

**PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN
In₂O₃' ün ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ**

Hakan BAL
Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Ağustos – 2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hakan BAL'ın "Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen In_2O_3 'ün Elektriksel Özellikleri" başlıklı **Katıhal Fiziği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 31.07.2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. MUHSİN ZOR
Üye	: Yard. Doç. Dr. SALİH KÖSE
Üye	: Yard. Doç. Dr. METİN KUL

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN In₂O₃' ün ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

Hakan BAL

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muhsin ZOR

2006, 78 sayfa

Bu çalışmada, In₂O₃ yarıiletken filmleri püskürtme yöntemiyle, 350°C, 380°C ve 425°C taban sıcaklıklarında ve cam tabanlar üzerinde elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin X-ışınları kırınım desenlerinden filmlerin kristal yapısının polikristal oldukları ve kübik yapıda oluştuğu belirlenmiştir. Filmlerin absorpsiyon spektrumlarından yasak enerji aralıklarının 3,71eV ve 3,74eV aralığında değiştiği ve direkt bant geçişli oldukları görülmüştür. Filmler n-tipi elektriksel iletim özelliği göstermiştir. Elde edilen In₂O₃ filmlerin, oda sıcaklığında ve karanlık ortamda akım-voltaj ölçümleri alınmış ve filmlerin ohmik iletim mekanizmasına sahip oldukları belirlenmiştir. Yapılan ölçümlerden filmlerin özdirenç değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan özdirenç değerleri 1,54x10⁻³ ile 4,86x10⁻³ ohm.cm arasında değişmektedir.

Anahtar Kelimeler: Geçirgen iletken oksitler, spray pyrolysis, optik absorpsiyon, ohmik iletim, indiyum oksit

ABSTRACT**Master of Science Thesis****SOME ELECTRICAL PROPERTIES OF In₂O₃ FILMS
DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS****Hakan BAL****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Muhsin ZOR****2006, 78 pages**

In this study, In₂O₃ semiconductor films have been produced at 350°C, 380°C and 425°C substrate temperature on to the glass substrates by the spray pyrolysis method. X-ray diffraction spectra of the films have shown that the films so formed are polycrystalline and cubic structure. In₂O₃ films have been determined to have direct band gap characteristics with the band gap values lying in the range between 3,71 and 3,74 eV by using optical method. The type of the electrical conductivity of all films have been determined to be n-type characteristic by using hot probe method. The ohmic conduction mechanisms have been observed in the current-voltage characteristics of the films. The calculated values of the resistivity of the films have been found to lie between $1,54 \times 10^{-3}$ and $4,86 \times 10^{-3}$ ohm.cm.

Keywords: Transparent conducting oxides, spray pyrolysis, optical absorption, ohmic conduction, indium oxide

TEŞEKKÜR

Öğrencisi olmaktan büyük onur ve mutluluk duyduğum değerli hocam, Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Ana Bilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Muhsin ZOR' a; başta beni öğrencisi olarak kabul ettiği ve her zaman bilgi birikimi ve bilimsel deneyimlerini bana açtığı için; öğrenmeyi öğrenmenin ne demek olduğunu kendisi örnek olarak öğrettiği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman hoşgörü sahibi olan ve bilimsel hiçbir talebimi veya sorumu geri çevirmeyen, çalışmam sürecince desteklerini hiçbir şekilde çekmeyen, bilimsel araştırmalarımda bana her zaman örnek teşkil edecek olan değerli hocalarım Yard. Doç. Dr. Metin KUL ve Öğr. Gör. Dr. Şenol AYBEK' e, yine her zaman destek göstermiş olan Araş. Gör. Evren TURAN'a ve Araş. Gör. Fatma GÖDE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Katıhal Fiziği ile ilgili ilk bilgilerimi edindiğim değerli hocam Yard. Doç. Dr. Salih KÖSE 'ye çok teşekkür ederim.

Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı ve Yard. Doç. Dr. Turgay TAY 'a optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine yardım ettiği için ve Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Araş. Gör. Ayşe KALEMTAŞ ve Tekniker Havva ÜNLÜCE 'ye X-ışınları kırınım desenlerinin çekilmesine yardım ettikleri için teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans süresince beni yalnız bırakmayan Fizikçi Sinan IRMAK' a; bana çok yardımcı olan, Önder KILIÇKAYA, Didem ALTAŞ ve kuzenim Şeref Göksel ÖNDER 'e; yine bana her zaman destek olan kardeşlerim Hakime BAL, Bahar BAL ve Fatma BAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Beni destekleyen ve oğulları olmaktan büyük mutluluk duyduğum sevgili annem ve sevgili babama her şey için çok teşekkür ederim.

Hakan Bal
Ağustos 2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Geçirgen İletken Oksitler.....	2
1.3. In ₂ O ₃ Bileşiğinin Özellikleri.....	4
1.4. Amaç	7
2. YARIİLETKENLER.....	8
2.1. Giriş.....	8
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı	9
2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler	12
2.4. Katkılı Yarıiletkenler.....	18
2.4.1. n-tipi yarıiletkenler	18
2.4.2. p-tipi yarıiletkenler	20
2.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite	24
3. FİMLERİN ELDE EDİLMESİ	28
3.1. Giriş.....	28
3.2. Püskürtme Yöntemi.....	28
3.3. Püskürtme Yöntemi ile In ₂ O ₃ Filmlerinin Elde Edilmesi	30
3.3.1. Püskürtme kabini	32
3.3.2. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü.....	32
3.3.3. Püskürtme başlığı	33

3.3.4. Püskürtme basıncı.....	34
3.3.5. Çözelti akış hızı	34
3.3.6. Çözeltilerin hazırlanması	35
3.4. Deneyin Yapılışı	35
3.5. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları.....	37
4. In₂O₃ FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIMI DESENLERİ.....	39
4.1. Giriş.....	39
4.2. X-Işını Kırınımı	39
4.3. In ₂ O ₃ Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri	42
5. In₂O₃ FİMLERİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI.....	48
5.1. Giriş	48
5.2. Temel Absorpsiyon Olayı.....	49
5.2.1. Direkt bant geçişi	51
5.2.2. İndirekt bant geçişi.....	53
5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi.....	55
5.4. In ₂ O ₃ Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları	55
6. In₂O₃ FİMLERİNİN DC İLETKENLİĞİ	61
6.1. Giriş.....	61
6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar	61
6.3. In ₂ O ₃ Filmlerde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması.....	66
6.4. Ohmik İletim ve Elde Edilen Katkısız In ₂ O ₃ Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri	67
7. TARTIŞMA ve SONUÇ	73
KAYNAKLAR.....	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. TCO materyallerin geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimi (Lane 2001)	3
1.2. (a) In_2O_3 kristalinin birim hücresi (b) birim hücrenin [001] doğrultusundaki görünüşü (Kong ve Wang 2003).....	6
2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu (McKelvey 1966).....	10
2.2. İzole atomlar bir kristalde bir araya getirilirken ayrı atomik enerji düzeylerinin bantlara yarılmasının şematik gösterimi (McKelvey 1966)	11
2.3. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler (McKelvey 1966)	12
2.4. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Streetman 1980).....	13
2.5. Bir yarıiletkende $m_e^* = m_h^*$ durumunda	
a) İletim ve valans bantları	
b) Dağılım fonksiyonu ile elektron ve hollerin durum yoğunluğu (Omar 1975)	14
2.6. Has yarıiletkenlerde ($m_e^* = m_h^*$) Fermi enerji seviyesi.....	17
2.7. Arsenik katkı atomunun iyonlaşmasıyla serbest elektron ortaya çıkışı (McKelvey 1966)	19
2.8. n-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K'de	
b) $T > 0$ K sıcaklıkta enerji bant diyagramı (Allison 1990)	20
2.9. İn katkı atomunun iyonlaşmasıyla serbest hol ortaya çıkışı (McKelvey 1966).	21
2.10. p-tipi bir yarıiletkenin (a) 0K'de	
(b) yüksek sıcaklıklarda bant yapısı (Allison 1990)	21
2.11. (a) n-tipi (b) p-tipi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri.....	23
3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri (Siefert, 1984)	29
3.2. Püskürtme deney seti.....	31
3.3. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve aerodinamiğinin şematik gösterimi.....	33
4.1. d mesafesiyle ayrılmış, belirli bir örgü düzlemleri ailesinden bir Bragg yansıması (Ashcroft ve Mermin 1987).....	40

4.2. 350±5°C taban sıcaklığında elde edilen In ₂ O ₃ filmin x-ışını kırınım deseni	45
4.3. 380±5°C taban sıcaklığında elde edilen In ₂ O ₃ filmin x-ışını kırınım deseni	46
4.4. 425±5°C taban sıcaklığında elde edilen In ₂ O ₃ filmin x-ışını kırınım deseni	47
5.1. Yarıiletkenin temel absorpsiyon spektrumu	50
5.2. Direkt bant geçişi	51
5.3. İndirekt bant geçişi	53
5.4. Bir yarıiletkenin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ ye göre değişim grafiği ve yasak enerji aralığının belirlenmesi	55
5.5. 350±5°C taban sıcaklığında elde edilen In ₂ O ₃ filmin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi	58
5.6. 380±5°C taban sıcaklığında elde edilen In ₂ O ₃ filmin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi	59
5.7. 425±5°C taban sıcaklığında elde edilen In ₂ O ₃ filmin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi	60
6.1. Metal- n tipi yarıiletken kontaklarının enerji bant diyagramı ($\phi_m < \phi_s$)	63
6.2. Metal- n tipi yarıiletken ohmik kontaklarının enerji bant diyagramı ($\phi_s > \phi_m$)	63
6.3. a) Donör tipi yüzey durumlarının b) akseptör tipi yüzey durumlarının metal-(n-tipi) yarıiletken kontaklarındaki enerji-bant yapısına etkisi	65
6.4. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapının şematik görünüşü	66
6.5. Ohmik iletim için akım-voltaj karakteristiği	67
6.6. 350±5°C taban sıcaklığında elde edilen In ₂ O ₃ yarıiletken filmin akım voltaj karakteristiği	70
6.7. 380±5°C taban sıcaklığında elde edilen In ₂ O ₃ yarıiletken filmin akım voltaj karakteristiği	71
6.8. 425±5°C taban sıcaklığında elde edilen In ₂ O ₃ yarıiletken filmin akım voltaj karakteristiği	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Farklı tekniklerle üretilen ITO filmlerin özdirenç ve optik geçirgenlikleri (Lane 2001).....	3
3.1. Filmlerin elde edilme özellikleri.....	37
3.2. Elde edilen In_2O_3 filmlerin kalınlıkları ve yoğunlukları	38
6.1. Bazı metallerin iş fonksiyonları(Lide 1998).....	61
6.2. Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda ℓ , d' ve w değerleri	67
6.3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen In_2O_3 yarıiletkenleriyle oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılarda iletkenlik ve özdirenç değerleri	68

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- a : Kristalografik örgü parametresi
 c : Işık hızı
 d : Kristal düzlemleri arası uzaklık
 d' : Kontaklar arası mesafe
 e : Temel yük
 E : Enerji
 E_a : Katkılı yarıiletkende akseptör enerji seviyesi
 E_F : Fermi enerji seviyesi
 E_c : İletim bandı enerji seviyesi
 E_d : Katkılı yarıiletkende donör enerji seviyesi
 E_{F_i} : Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi
 E_f : Fonon enerjisi
 E_g : Yasak enerji aralığı
 E_H : Hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisi
 E_V : Valans bandı enerji seviyesi
 $F(E)$: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
 $g_c(E)$: İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu fonksiyonu
 $g_v(E)$: Valans bandındaki hol durum yoğunluğu fonksiyonu
 h : Planck sabiti ($\hbar = h/2\pi$)
 I : Işın şiddeti
 I_0 : Materyale gelen ışının şiddeti
 J : Elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu
 k : Boltzman sabiti
 ℓ : Elektrot boyutu
 $L(h\nu)$: ışık şiddeti
 m_e^* : İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
 m_h^* : Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi
 n : İletim bandındaki elektronların yoğunluğu
 n_0 : Kırılma indisi

n'	: Kırınım olayında yansıma mertebesi
N_a	: katkılı yarıiletkende akseptör yoğunluğu
N_c	: İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu
N_d	: katkılı yarıiletkende donör yoğunluğu
$n_i(T)$: Has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu
N_v	: Valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğu
p	: Valans bandındaki hollerin yoğunluğu
S	: Cam tabanın yüzey alanı
T	: Sıcaklık
v	: Elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende taşıyıcıların sürüklenme hızı
w	: Kaplanan yarıiletken filmin kalınlığı
x	: Absorpsiyona uğrayan materyalin kalınlığı
α	: Lineer absorpsiyon katsayısı
Δm	: Filmin kütlesi
ϵ_r	: Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti
Φ	: İş fonksiyonu
λ_g	: Gelen fotonun dalgaboyu
μ	: Mobilite
ρ_{fl}	: Filmin yoğunluğu
σ	: Elektriksel iletkenlik
ρ	: Elektriksel özdirenç
τ	: Taşıyıcıların çarpışmaları arasında geçen süre
θ	: Bragg açısı
ν	: Işığın frekansı
TCO	: Transparent Conducting Oxide
ITO	: Indium Tin Oxide

Alt ve üst indisler

a	: Akseptör
e	: Elektron
d	: Donör

fl	: Film
f	: Fonon
h	: Hol
i	: Has (intrinsic)
k	: Katkılı
m	: Metal
s	: Yarıiletken
t	: Toplam
*	: Etkin
abs	: Absorpsiyon
em	: Emisyon

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

19. yüzyıldan bu yana birçok metotla üretilen ince katı filmler, teknolojinin ve bilimin bugünkü seviyeye gelmesinde önemli bir yer tutmuştur. Başlarda metal ince filmler cam ve seramik üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılmıştır. Daha sonraları gümüş tuzları kullanılarak cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir (Zor, 1982). İlk metal filmler 1838’ de elektroliz yöntemi ile elde edilmiştir. Daha sonra, 1852’ de Grove “glowe-discharge sputtering” yöntemi ile elde edilmiş, 1857 yılında Faraday ise asal gaz içerisinde buharlaştırma yöntemi ile elde etmiştir. 1887’ de Nahrwald vakum oluşturmak için “Joule ısıtması” kullanarak platin ince filmleri elde etmiş ve Kundt bir yıl sonra aynı yöntemle ince filmler elde etmiştir (Özbaş 1993).

Teknolojinin gelişmesiyle beraber günümüzde bazı modern cihazlar yapılmıştır. Bu modern cihazların kullanılmasıyla çeşitli ince katı filmler elde edilmiş, elde edilen filmlerin optiksel ve elektriksel özellikleri araştırılmaya başlanmıştır. İnce filmlerin kullanım alanları gelişen teknolojiyle beraber çok çeşitlenmektedir (Aybek ve Kul 1996). İnce filmler elektronik ve optoelektronik endüstrisinin belkemiğini oluşturmuştur. Bu alanlarda kullanılan diyotlar ve diğer birçok cihaz yarıiletkenlerin ya da elektroluminesans özelliği gösteren maddelerin ince tabakalarından oluşturulmuştur. Böylece, bilgisayarlardan cep telefonlarına kadar günlük hayatımızda sıkça kullandığımız cihazların yapımında ince filmler önemli bir yere sahip olmuşlardır. İnce filmler ayrıca, medikal, askeri ve daha birçok amaç için kullanılan sensörlerin de temelidir (Soriaga ve ark. 2002).

Yarıiletken ince filmler üç temel yöntemle elde edilmektedirler.

- 1) Tek katlı epitaksiyel (homoepitaksiyel) filmler; aynı cins taban üzerine tek kristal formunda büyütülür.
- 2) Çok katlı epitaksiyel (heteroepitaksiyel) filmler; farklı cins tek kristal taban üzerine büyütülürler.
- 3) Polikristal filmler; genellikle amorf (cam, mika vs.) tabanlar üzerine büyütülürler.

Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek filmlerdir. Birçok çalışmada bu yüzden daha düşük maliyetli ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir. Polikristal filmler optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken dedektör gibi birçok uygulama alanı olan basit ve farklı yöntemlerle elde edilen yarıiletken materyallerdir. Yapılan çalışmalarda kalınlığı 1 μm 'den küçük olan filmler ince film (thin film), büyük olanlar ise kalın film (thick film) olarak adlandırılır.

1.2. Geçirgen İletken Oksitler

Yarıiletkenlerin bir sınıfı olan geçirgen iletken oksitlerin (TCO), karakteristik özellikleri; iletkenliklerinin yüksek ve görünür ışığa karşı geçirgenliklerinin oldukça iyi olmasıdır. Bunun yanında, TCO' ların, sertlik, kararlılık ve düşük sürtünme katsayısına sahip olmaları, TCO' ları, LCD ekranlar, ısı yansıtıcılar ve daha birçok uygulamada değerli kılmaktadır. Süregelen birçok araştırmada TCO materyallerinin, iletkenlik ve geçirgenliği artırılmaya çalışılmaktadır (Lane 2001).

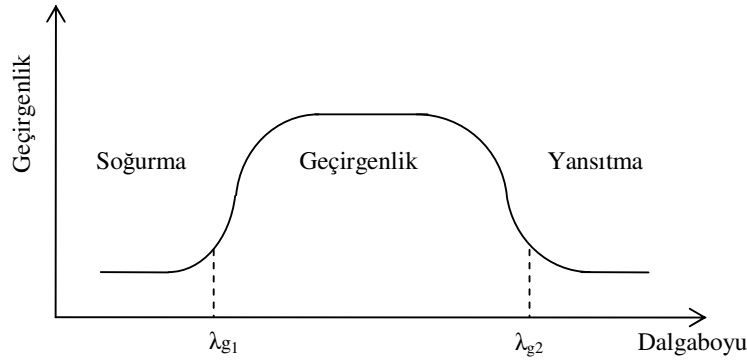
İlk TCO filmleri altın gibi soy metallerin ince filmleri olarak üretilmiştir. Bu filmler %50 gibi düşük bir geçirgenliğe sahipti. Günümüzde ise TCO materyalleri; geçirgenlikleri %90 ve üzerinde ve iletkenlikleri 10^3 - 10^4 (ohm.cm)⁻¹ mertebesinde olan oksit materyallerden elde edilmektedir. Bir karşılaştırma yapılması gerekirse, bakırın 300K sıcaklıktaki iletkenliği $1,7 \times 10^6$ (ohm.cm)⁻¹ 'dır (Lane 2001).

Günümüzde kullanılan TCO materyallerinden büyük bir kısmı In_2O_3 tabanlıdır. In_2O_3 yarıiletkeni bir III-VI bileşiği olup gövde merkezli kübik yapıda kristalleşir ve yasak enerji aralığı 3,6-3,78 eV aralığında değişmektedir (Prince ve ark. 2001; Korotcenkov ve ark. 2004b). Zn, Cd, Sn ve Ga elementleri In_2O_3 bileşiğine katılarak değişik elektriksel ve optiksel özellikler sağlanır (Ni 2005). En çok kullanılan TCO materyali, kalay katkılı indiyum oksit yarı iletken bileşiğidir. In_2O_3 , SnO_2 , Cd_2SnO_4 , CdIn_2O_4 ve ZnO diğer yaygın TCO materyalleridir (Lane 2001).

TCO materyallerinin elektriksel özelliklerini araştırmak bu materyallerin iletim mekanizmalarını anlamayı sağlar. İletkenlik ve akım-voltaj değişimi gibi elektriksel karakterizasyon yöntemleri, bu materyallerin elde edilme süreçlerindeki en iyi parametreleri bulmak için elverişlidir. Ortaya çıkan sonuçlar taban, büyütme hızı, film kalınlığı, katkı konsantrasyonu gibi parametrelerden etkilenir (Lane 2001).

TCO materyallerin yüksek iletkenlikleri esasen sitokiyometrik olmamalarından yani oksijen eksikliklerinin donör olarak davranmasından kaynaklanır (Lane 2001). Örneğin; In_2O_3 bileşiği hazırlanırken genellikle sitokiyometrik değildir ($\text{In}_2\text{O}_{3-\delta}$, $\delta \sim 0,01$). (Ni 2005). Bazen, kimyasal buharlaştırma tekniklerinde istenmeden yapılan klor gibi katkılar TCO materyallerinin iletkenliğinin artmasında etkili olabilmektedir. Elektriksel iletkenliği artırmak için tipik olarak metal iyonları kullanılır (Lane 2001).

TCO materyallerinin bir diğer önemli özelliği de görünür ışığa karşı geçirgenlik özellikleridir. TCO materyaller, tipik olarak dalga boyları morötesi bölgede olan radyasyonu soğururlar, görünür bölgedeki radyasyona karşı geçirgendirler ve kızılötesi radyasyonu yansıtırlar. Şekil 1.1.' de radyasyonun dalga boyuyla TCO materyallerin geçirgenliğinin değişimi verilmiştir.



Şekil 1.1. TCO materyallerinin geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimi (Lane 2001).

Şekil 1.1. incelendiğinde, λ_{g1} dalgaboyundan düşük dalgaboyları için, TCO materyallerinin soğurucu özellik gösterdiği görölür. Bunun sebebi, λ_{g1}

dalgaboyundaki ışığın enerjisi materyalin yasak enerji aralığına eşit olup daha düşük dalgaboylu (morötesi) radyasyonun enerjisinin, yasak enerji aralığından büyük olmasıdır. TCO materyallerinin optik özellikleri, taşıyıcı yoğunluğundan direkt olarak etkilenir (Lane 2001).

TCO filmler elde etmek için birçok kristal büyütme tekniği kullanılır. Çizelge 1.1.'de Sn katkılı In_2O_3 (ITO) filminin farklı tekniklerle üretilmesinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 1.1. Farklı tekniklerle üretilen ITO filmlerinin özdirenç ve optik geçirgenlikleri (Lane 2001).

Teknik	Özdirenç (ohm.cm)	Geçirgenlik (%)
Chemical Vapour Deposition	$1,7 \times 10^{-4}$	90
Püskürtme	$8,6 \times 10^{-4}$	88
Sputtering	$6,8 \times 10^{-4}$	86
Evaporation	$1,0 \times 10^{-4}$	80

Çizelge 1.1. incelendiğinde farklı teknikler kullanıldığında elde edilen sonuçların birbirinden çok farklı olmadığı görülür.

Püskürtme yöntemi geniş alanlarda kaliteli ve ucuz olarak oksit filmler üretmeyi mümkün kılmıştır. Püskürtme yöntemi birçok parametreyi içermektedir. Optoelektronik özelliklerin kesin kontrolü bütün parametrelerin film üzerindeki etkileri araştırılarak gerçekleştirilebilir. Bu yöntem fotovoltaik güneş pilleri ve geçirgen elektrotlar gibi cihazların geliştirilmesinde kullanışlı olan TCO materyaller hazırlamaya yardım eder (Prince ve ark. 2001).

ITO bileşiği çok iyi elektriksel ve optiksel özellikler gösterir. Ancak, indiyumun maliyeti oldukça yüksek olduğundan dolayı farklı TCO sistemleri araştırılmaktadır (Lane 2001).

1.3. In₂O₃ Bileşiminin Özellikleri

In₂O₃, teknolojik olarak önemli olan, geçirgen iletken oksitlerdendir ve fotovoltaiik cihazlar, düz panel uygulamaları, gaz sensörleri, yansıtmayan kaplamalar, geçirgen elektrotlar gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır (Prince ve ark. 2001; Korotcenkov ve ark. 2004b; Brinzari ve ark. 2004).

In₂O₃ yarıiletken filmleri, kimyasal buharlaştırma, vakumda buharlaştırma, püskürtme, sputtering, reactive ion planting, sol-gel gibi birçok yöntemle elde edilmiştir (Prince ve ark. 2001; Girtan ve ark. 2003).

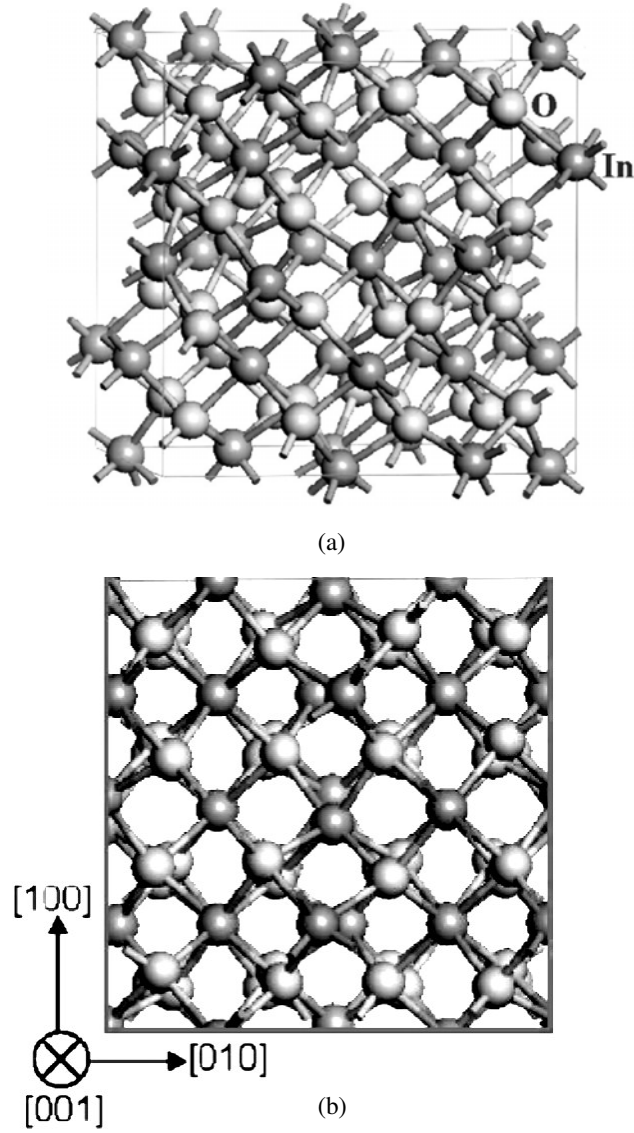
In₂O₃ filminin direkt bant geçişli olduğu bilinmektedir. Oda sıcaklığındaki yasak enerji aralığı 3,6-3,78 eV aralığında değişmektedir (Prince ve ark. 2001; Korotcenkov ve ark. 2004b).

In₂O₃ yarıiletken filmleri, n-tipi iletkenlik gösterir. In₂O₃ yarıiletken filmlerinin iletkenlikleri yüksektir. Özdirenç değerleri 10⁻³ohm.cm mertebesindedir (Prince ve ark. 2001).

Benzer bir araştırmada spray pyrolyis yöntemiyle, 380⁰C sıcaklıkta elde edilen In₂O₃ yarıiletken filmlerin oda sıcaklığında serbest taşıyıcı yoğunlu 1,5x10²⁰ cm⁻³, taşıyıcı mobilitesi 42,6 cm²/Vs ve özdirençleri 1,28x10⁻³ Ω.cm olarak bulunmuştur. In₂O₃ filminin elektriksel özellikleri polikristalin parçacık boyutundan etkilenir. Fakat yapılan çalışmalarda farklı parametreler kullanılmasına karşın elektriksel özelliklerinin değişmediği görülmüştür. Bu demektir ki, hazırlanma şartları uygun olduğunda parçacık boyutu yöntem parametrelerinden çok etkilenmeyecektir (Prince ve ark. 2001).

Birçok çalışmada, In₂O₃ filmlerinin düşük sıcaklıklarda elde edilen x-ışınları kırınım desenlerinde (400) düzleminden elde edilen pikin daha şiddetli olduğu ve tercihli yönelimin [100] doğrultusunda olduğu, taban sıcaklığı arttıkça (222) düzlemine ait pikin daha şiddetli olduğu ve tercihli yönelimin [222] doğrultusuna kaydığı görülmüştür. In₂O₃ yarıiletkenin yapısının, örgü sabiti a=10,12Å olan kübik yapıda olduğu bildirilmiştir (Prince ve ark. 2001; Korotcenkov ve ark. 2002; Korotcenkov ve ark. 2004a; Korotcenkov ve ark. 2004b; Girtan ve ark. 2003; Brinzari ve ark. 2004).

In₂O₃ kristali, birim hücreinde 48'i oksijen ve 32'si indiyum olmak üzere 80 atom bulunan bixbyite kübik yapıdadır (Yaglioglu ve ark. 2003).



Şekil 1.2. a) In_2O_3 kristalinin birim hücresi, b) birim hücrenin $[001]$ doğrultusunda görünüşü (Kong ve Wang 2003).

Şekil 1.2.'de bu yapının birim hücresi görülmektedir. Koyu renkte gösterilenler indiyum, daha açık renkte olanlar oksijen atomlarını göstermektedir.

1.4. Amaç

Bu çalışmadaki amaç, ekonomik ve pratik bir teknik olan püskürtme yöntemi ile In_2O_3 ince filmlerini elde etmek, daha sonra bu filmlerin optik, yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemektir. Elde edilen yarıiletken filmlerin oda sıcaklığındaki optik absorpsiyonlarından yasak enerji aralıkları, X-ışını kırınım desenlerinden kristal yapısı ve akım-voltaj karakteristiklerinden yararlanılarak elektriksel özellikleri gibi fiziksel niceliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Katılar; iletkenler, yalıtkanlar ve yarı iletkenler olmak üzere üç sınıfta toplanabilirler. Bunlardan yarıiletkenler teknolojik açıdan en ilginç ve en önemli olanıdır. Yarıiletkenler ile 1920'li yıllardan beri çalışılıyor olmasına karşın, aslında 1940'larda transistörün icat edilmesiyle hayatımıza etkin olarak girmiş ve teknolojinin gelişimini oldukça hızlandırmıştır. Yarıiletkenler diyot, transistör ve tümeşik devreler gibi devre bileşenlerinin yanı sıra, anahtar, fotovoltaik pil, dedektör, termistör gibi aygıtların yapımında kullanılması ile günümüz teknolojisinin merkezinde bulunurlar.

Yarıiletkenlerde iletkenlerin tersine, sıcaklık ve yabancı madde yoğunluğu arttıkça özdirenç azalır. İletkenlerde sıcaklık artışıyla özdirenç artarken yarı iletkenlerde sıcaklık artışıyla özdirençin azalması yarı iletkenleri iletkenlerden ayıran en belirgin özelliktir. Yarıiletkenlerin özdirençleri oda sıcaklığında 10^{-2} 'den 10^9 ohm.cm'ye kadar değişmektedir. Özdirençleri 10^{14} ohm.cm'den büyük olan maddelere yalıtkan dersek, mutlak sıfırda saf yarıiletkenlerin hepsi yalıtkan olurlar (Kittel 1996). Ancak yarıiletkenler ısıl uyarılma ile elektriksel iletkenlik gösterirler. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça, elektronlar valans bandından iletim bandına ısıl uyarılma yoluyla geçerler. Hem iletkenlik bandındaki elektronlar hem de elektronların valans bandında bıraktıkları boşluklar (holler) elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar.

Periyodik tablonun IV. grup elementleri olan silisyum ve germanyum özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletken elementlerdir. Yine bu gruptaki elementlerden karbon, elmas yapıda iken yalıtkan; kalay da gri kalay yapısında iken yarıiletken özellik gösterirler. IV. Grup elementleri kovalent kristallerdir ve atomlar kovalent bağlanma ile bir arada bulunurlar. Yarıiletkenlerin diğer bir sınıfını da III-V ikili bileşikleri oluşturur. III-V ikili bileşikleri periyodik tablonun III. grubundan bir elementle V. grubundan bir elementin bir araya gelmesiyle oluşan bileşiklerdir. Buna örnek olarak; GaAs,

GaP, InSb, InAs sayılabilir. III-V bileşikleri kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. III-V bileşiklerindeki bağlanma tipi de ağırlıklı olarak kovalenttir.

II-VI bileşiklerinde ise bağlanma iyonik ve kovalenttir. Bu bileşikler hem kübik (sphalerite) hem de hegzagonal (wurtzie) yapıda kristallenirler. Bu grubun önemli bileşikleri CdS, CdZnS, ZnS, CdSSe bileşikleridir (Omar 1975; Durlu 1992).

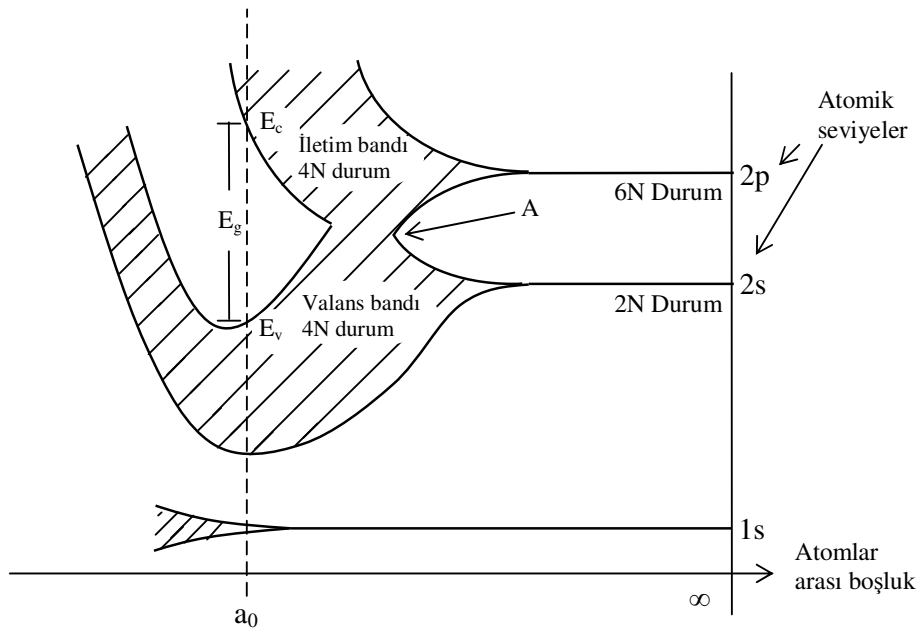
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

Atomlar birbirlerinden çok uzakta iken elektron dalga fonksiyonları birbirlerinden bağımsız durumdadır. Elektronlar atomun sahip olduğu enerji seviyelerine Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler. Ancak atomlar katı bir maddeyi oluşturacak şekilde yaklaştıklarında bu durum değişir. Serbest haldeki atomlar kristal yapıyı oluşturacak şekilde yaklaştığında, elektron dalga fonksiyonları en dış yörüngelerden başlayarak üst üste biner. Pauli dışarlama ilkesinden dolayı bu elektronların aynı kuantum sayılarına sahip olması imkansızdır. Pauli dışarlama ilkesini sağlamak için, tüm spin-çiftlenimli elektronların durumları, izole atomdaki değerlerinden biraz farklı enerjiler elde ederler. Böylece eğer N atom bir etkileşim menziline bir araya gelirse, aynı orbitalin 2N elektronu 2N farklı durumu işgal edebilir (Pankove 1971). Bu enerji durumları arasındaki fark 10^{-19} eV gibi çok küçük bir değerdir. Bu nedenle, enerji bölgesi sürekli bir yapı gibi değerlendirilerek enerji bandı adı verilir.

Enerji seviyelerinin dağılımı atomlar arası mesafeye kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Karbon (elmas), germanyum ve silisyum gibi elmas yapıda kristalleşen kovalent yarıiletkenlerde elektron ve boşluk (hole) iletiminin fiziksel mekanizması Şekil 2.1.'den anlaşılabilir.

Şekil. 2.1. elmasın hesaplanmış enerji bant yapısının atomlar arası mesafeye karşı çizilmiş grafiğini gösterir. N tane izole edilmiş atom, bir kristalde bir araya getirildiğinde, 2s ve 2p atomik seviyeleri önce enerji bantlarına genişler; atomlar arası mesafe azaldığında bu bantlar daha da genişler ve sonunda üst üste gelirler. Atomlar arası mesafe küçülmeye devam ederken, aslında 2s ve 2p olan durumların sürekliliği bir kez daha 2 banda yarılr. Bu iki bandın her biri, bu durumda tam olarak 4N durum içerirler. Atomlar arası denge mesafesinde (a_0), bu

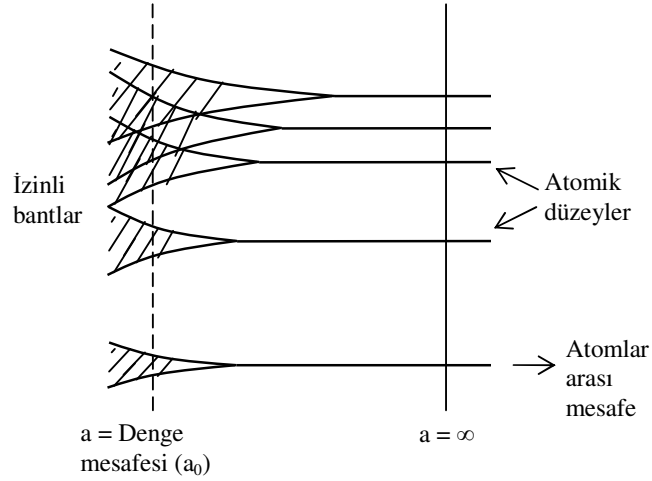
bantlar E_g genişliğinde bir “enerji aralığı” ya da yasak bölge ile ikiye ayrılır. Karbonun elektronik yapısı $1s^2 2s^2 2p^2$ olduğundan 4N değerlik elektronu vardır. Bu iki banttan daha alçak olan bant elektronlar kadar durum içerir. Bu değerlik elektronları iki bandın daha alçak olmasını doldurmaya tam yeterli gelir ve kristalin valans bandını oluşturur. Valans bandı tamamen elektronlarla dolu olması gerçeğiyle karakterize edilir. Durumların elektron içermeyen üstteki bandına iletim bandı denir (McKelvey 1966; Pankove 1971).



Şekil. 2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu (McKelvey 1966)

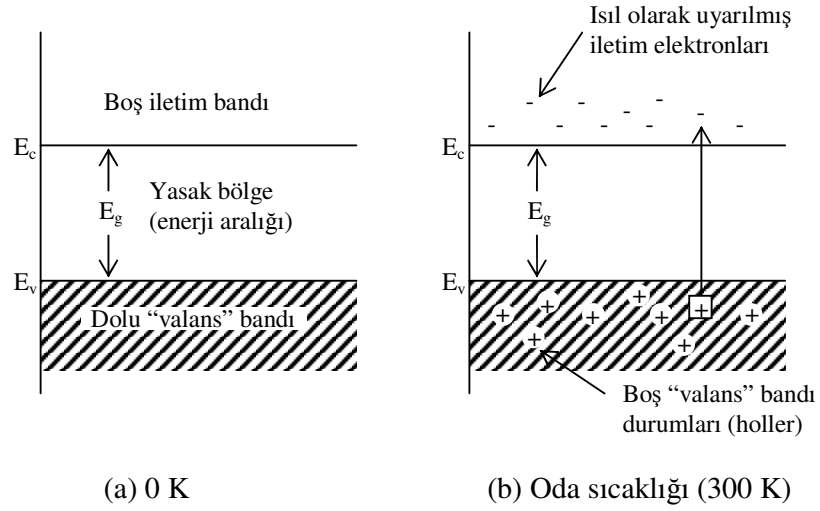
Yasak enerji bölgesinin genişliği normal koşullar altında, elmasta 7 eV, silisyumda 1,2 eV, germanyumda 0,7 eV’luk genişliğe sahiptir. Örgünün ısı genişlemesinden dolayı, bu “enerji aralığı” sıcaklığa zayıf olarak bağlıdır. Kristal genişirken enerji aralığının azalacağı şekilden açıkça görülmektedir. Bu diyagramdan ayrıca, E_g yasak enerji aralığının basıncın bir fonksiyonu olacağı ve hidrostatik ya da başka yollarla basınç uygulanarak atomlar arası mesafe azaltılırken, E_g yasak enerji aralığının daha büyük olacağı bellidir. a_0 noktasının ötesinde, Şekil 2.2.’de, 1s ve 2s bantlarının üst üste geldiği elektronik durumların

s ve p karakterleri kaybolmuştur; yarıiletkenin valans bandında, o nedenle, elektron dalga fonksiyonları s ve p dalga fonksiyonlarının bir karışımıdır (McKelvey 1966).



Şekil 2.2. İzole atomlar bir kristalde bir araya getirilirken ayrı atomik enerji düzeylerinin bantlara yarılmalarının şematik gösterimi (McKelvey 1966).

Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı, sıfır sıcaklıkta tamamen dolu elektronik durumlardan oluşan bir valans bandı, mutlak sıfırda tamamen boş bir iletim bandı ve bu iki bant arasında dar bir yasak enerji aralığı şeklindedir. Yarıiletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında iletim bandında hiç elektron bulunmayıp valans bandı da tam dolu olduğundan dolayı mükemmel bir yalıtıcıdır (Şekil 2.3.a). Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda, valans bandından birkaç elektron en az yasak enerji aralığına eşit ısı enerjisi temin ederek daha önce boş olan iletim bandına geçebilir (Şekil 2.3.b). Valans bandında kalan, hol adını verdiğimiz pozitif yüklü boş durumlar da iletkenliğe katkıda bulunurlar. Artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektronların ve hollerin sayısı artacağından dolayı elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olur (McKelvey 1966).



Şekil. 2.3. Saf (intrinsic) bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler (McKelvey 1966).

2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde elektron ve holler iletkenliği sağladığından onlara genellikle serbest taşıyıcı ya da taşıyıcı denir.

Birim hacimdeki taşıyıcıların yoğunluğu, yarıiletkenin önemli bir özelliğidir ve yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirler. Taşıyıcıların sayısını belirlemek için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonundan yararlanır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

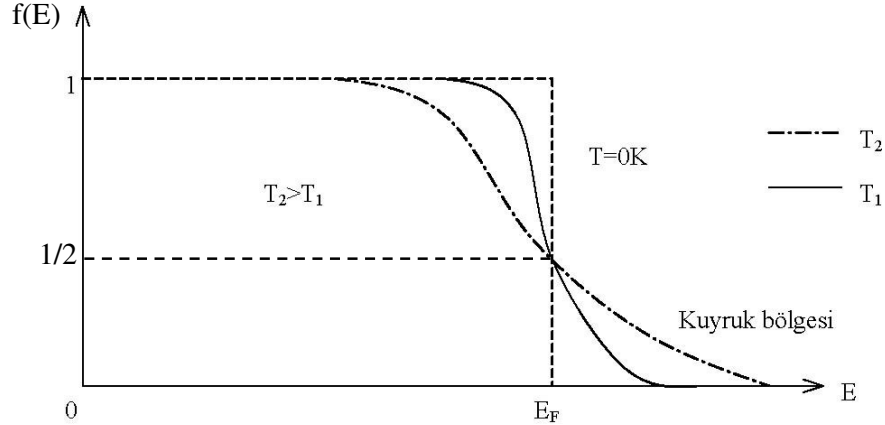
$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

E_F , Fermi enerji seviyesi,

k , Boltzman sabitidir.

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, elektronun T sıcaklığında E enerji seviyesinde bulunma olasılığını verir. Bu fonksiyonun E enerjisine göre değişimi Şekil 2.4'te gösterildiği gibidir.



Şekil 2.4. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Streetman 1980).

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu incelenirse; $T \rightarrow 0$ K iken, $E < E_F$ için $(E - E_F)/kT \rightarrow -\infty$ ve $E > E_F$ için de $(E - E_F)/kT \rightarrow \infty$ olur. Böylece $f(E < E_F) = 1$ ve $f(E > E_F) = 0$ elde edilir. Buna göre $T = 0$ K iken E_F 'nin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu ve E_F 'nin üstündeki tüm enerji seviyeleri boştur. $T > 0$ K ve $E = E_F$ için $f(E) = 1/2$ olur. Yani Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı $1/2$ ' dir.

$(E - E_F) \gg kT$ olması durumunda ise $e^{\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$ değeri 1' den çok büyük olacağından 1 sayısı ihmal edilebilir ve denklem (2.1) Maxwell-Boltzman dağılım fonksiyonuna dönüşür. Bu fonksiyon,

$$f(E) = e^{-\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (2.2)$$

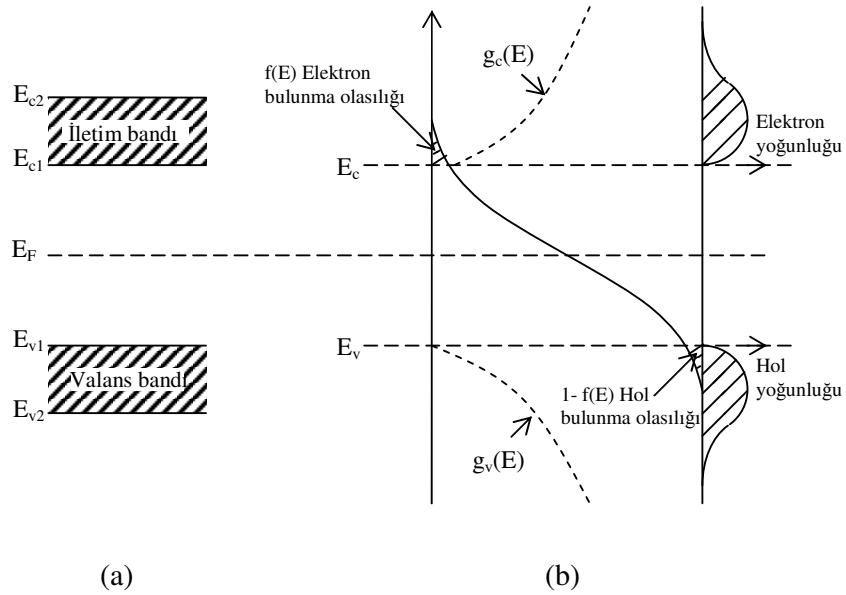
şeklindedir. Buna göre iletim bandındaki elektronların yoğunluğu hesaplanabilir. $(E, E + dE)$ enerji aralığı bölgesindeki durumların sayısı $g_c(E)dE$ 'ye eşit olur. Burada $g_c(E)$ elektron durum yoğunluğudur. Bu durumların her birinin işgal edilme olasılığı $f(E)$ ise, bu enerji aralığı bölgesinde bulunan elektronların yoğunluğu $f(E)g_c(E)dE$ olur. İletim bandındaki elektronların yoğunluğu n ,

$$n = \int_{E_{c1}}^{E_{c2}} f(E)g_c(E)dE \quad (2.3)$$

bağıntısı ile verilir. Burada,

E_{c1} ve E_{c2} , iletim bandının sırasıyla alt ve üst enerji değerleridir.

Şekil 2.5.'te dağılım fonksiyonu ve durum yoğunluğunun enerjiye göre değişimi verilmiştir.



Şekil 2.5. Bir yarıiletkende $m_c^* = m_h^*$ durumunda

a) İletim ve valans bantları

b) Dağılım fonksiyonu ile elektron ve hollerin durum yoğunluğu (Omar 1975).

İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu $g_c(E)$,

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

m_c^* , iletim bandındaki elektronların etkin kütesidir.

Eğer $E < E_g$ ise $g_c(E)$ sıfıra gider. $E_g < E$ ise $g_c(E)$ sonludur. Valans bandının üst sınırını sıfır enerji kabul edip (2.3)'teki E_{c1} ve E_{c2} sınırları yerine, sırasıyla E_g ve ∞ değerlerini kullanarak (2.4)'ü (2.3)'te yerine yazarsak,

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_F/kT} \int_{E_g}^{\infty} (E - E_g)^{1/2} e^{-E/kT} dE \quad (2.5)$$

elde edilir. İntegral sınır değerlerine göre alınarak elektron yoğunluğu n ,

$$n = 2 \left(\frac{m_c^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right)}$$

olur ve N_C

$$N_C = 2 \left(\frac{m_c^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

olarak alınırsa

$$n = N_C e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right)} \quad (2.6)$$

olarak bulunur. Burada,

N_C , iletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğudur.

Bu ifadede üstel olmayan terim üstel olan terime göre sıcaklıkla daha yavaş bir şekilde değişir (Nag 1980; Omar 1975).

Aynı şekilde valans bandında hol yoğunluğu p ise

$$p = \int_{E_{v1}}^{E_{v2}} (1 - f(e)) g_v(E) dE \quad (2.7)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

$g_v(E)$, valans bandındaki hol durum yoğunluğu

$g_v(E)dE$, holler için $(E, E+dE)$ enerji bölgesindeki durumların sayısı

E_{v1} ve E_{v2} , valans bandının alt ve üst sınır değerleridir.

Bu durumların her biri işgal edilme olasılığı $(1 - f(E))$ 'ye sahip olduğu için, bu enerji bölgesinde bulunan hollerin yoğunluğu $(1 - f(e))g_v(E)d(E)$ 'ye eşittir. Böylece valans bandında hol yoğunluğu p ,

$$p = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{(E_F - E_v)}{kT}}$$

olar ve N_v

$$N_v = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

olarak alınır

$$p = N_v e^{-\frac{(E_F - E_v)}{kT}} \quad (2.8)$$

olarak bulunur. Burada;

N_v , valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğu,

m_h^* , holün etkin kütesini göstermektedir (McKelvey 1966; Omar 1975).

Eğer yarıiletken, has bir yarıiletken ise elektron yoğunluğu ile hol yoğunluğu birbirine eşit olmalıdır. Çünkü valans bandındaki bir elektron, ısı uyarılmayla iletim bandına çıkarsa valans bandında bu elektrona karşılık sadece bir tane hol oluşur. Bu nedenle iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n), valans bandındaki hol yoğunluğu (p)'ye eşit ve çarpımları sabit olup

$$n=p \quad (2.9)$$

$$np=n_i^2(T) \quad (2.10)$$

ile verilir ve bu eşitliğe mass-action yasası denir. Burada;

$n_i(T)$, has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğudur.

Elektron ve hollerin taşıyıcı yoğunlukları için bulunan bağıntıları denklem (2.9)'da yerine yazarsak, taşıyıcı yoğunluğu $n_i(T)$,

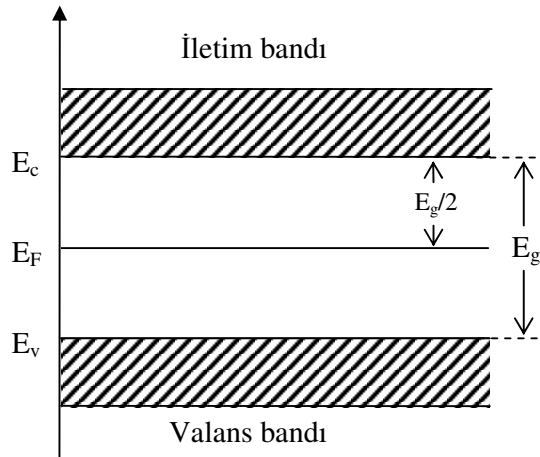
$$n_i(T) = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.11)$$

bağıntısı ile verilir. Verilen bir yarıiletkende yasak enerji aralığı ve etkin kütleler belli ise taşıyıcı yoğunluğu yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonu olacaktır.

Mutlak sıfır sıcaklıkta bir katının elektronlarının Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki seviyeye E_F Fermi enerji seviyesi denir. Has yarıiletkenlerde elektron ve hol konsantrasyonları eşit olacağından, (2.6) ve (2.8), (2.9)'de yerine yazılırsa Fermi enerji seviyesi E_{F_i} ,

$$E_{F_i} = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.12)$$

ile verilir. Has yarıiletkenlerde, elektron ve hol etkin kütleleri birbirine eşit alındığında ($m_h^* = m_e^*$) Fermi enerji seviyesi Şekil 2.6'da görüldüğü gibi yasak enerji aralığının tam ortasında olur.



Şekil 2.6. Has yarıiletkenlerde ($m_e^* = m_h^*$) Fermi enerji seviyesi

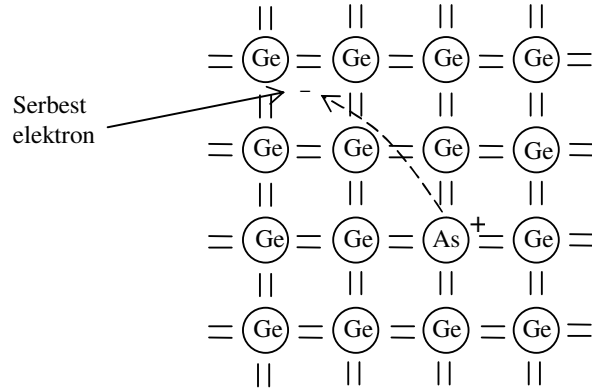
2.4. Katkılı Yarıiletkenler

Has bir yarıiletkende elektron ve hol konsantrasyonları birbirine eşittir. Çünkü bir elektron valans bandından iletim bandına ısıl uyarılma ile çıkarılırken geride daima bir hol bırakır. Pratikte önemli olan birçok uygulamada, bir tek taşıyıcı tipinin etkin olacağı örneklere ihtiyaç vardır. Bir yarıiletken uygun katkı elementleri ile katkılıandığında çoğunluk taşıyıcıları holler ya da elektronlar olan numuneler elde edilebilir. Bu katkılama ve örgü bozuklukları yarıiletkenin elektriksel özelliğini önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir. Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n-tipi veya p-tipi özellik gösterirler. (Omar 1975; Kittel 1996).

2.4.1. n-tipi yarıiletkenler

Saf yarıiletken olan silisyum ve germanyum kristallerine katkı atomları katkılıandığında bu yapıların özelliklerini değiştirir. Silisyum ve germanyum elmas yapısında kristalleşir ve IV. grup elementlerindedir. Her atom komşu dört atomla kovalent bağlı olup değeri dörttür. Değeri beş olan fosfor, arsenik veya antimon gibi bir katkı elementi, örgüdeki normal bir atomla yer değiştirirse, dört kovalent bağı tamamladıktan sonra geriye bir valans elektronu kalır. Böylece, bir katkı maddesi örgüyü en az bozacak şekilde yerleşmiş olur (Kittel, 1996). Şekil 2.7’de germanyum kristaline arsenik atomunun katkılanması görülmektedir. Kristal içersinde arsenik atomunun beş değerlik elektronundan dördü, germanyum atomunun dört değerlik elektronu ile kovalent bağ yapar. Arsenik atomunun beşinci elektronu arsenik atomuna zayıf bir kuvvetle bağlıdır. Bu beşinci elektron ortamdan temin edeceği ısıl enerji ile kolayca iyonlaşabilir ve bir ekstra iletim elektronu ortaya çıkar. Arsenik atomu ise dört komşu germanyum atomu tarafından sıkı bir bağla bağlı olduğu için hareketsizdir.

Elektron yoğunluğunun, hol yoğunluğundan fazla olduğu yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken adı verilir. Kristale katkılanan atomlara elektron verici anlamında donör ve katkılanan atomların bulunduğu enerji seviyesine de donör enerji seviyesi denir.



Şekil 2.7. Arsenik katkı atomunun iyonlaşmasıyla serbest elektron ortaya çıkışı (McKelvey 1966).

Donörün iyonlaşma enerjisi Bohr atom modeli kullanılarak hesaplanır. Hidrojen atomunun birinci iyonizasyon enerjisi $-13,6$ eV'dur. Buna göre katkı yarıiletkeninde donör enerji seviyesi E_d ,

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_c^*}{m_c} \right) E_H \quad (2.13)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

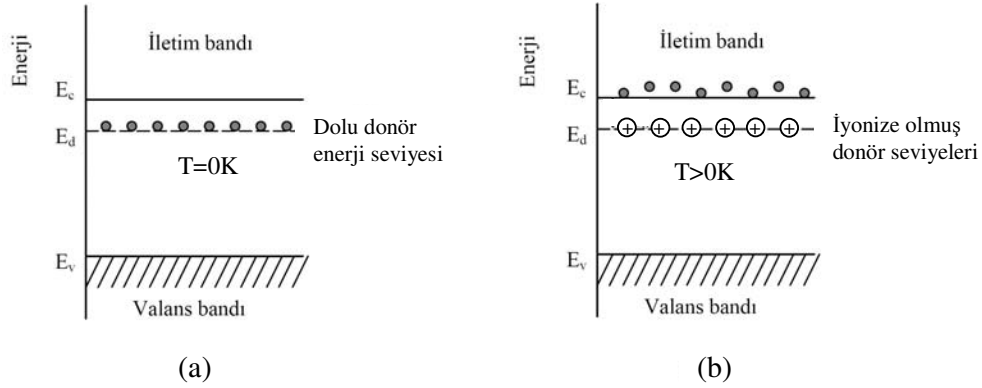
ϵ_r , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti,

E_H , hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisidir.

n-tipi yarıiletkenlerde donör atomunun iyonlaşması ile donör enerji seviyesinden iletim bandına çıkan elektronlara karşılık valans bandında holler oluşmaz. Donör yoğunluğuna bağlı olarak, n-tipi yarıiletken materyallerde elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan büyük olacağından, elektriksel iletkenliğe elektronlardan gelen katkı daha fazla olacaktır. Bu nedenle, n-tipi yarıiletkenlerde elektronlara çoğunluk taşıyıcıları, hollere ise azınlık taşıyıcıları denir (Smith 1990).

Donörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve iletim bandının biraz aşağısında bulunur (Şekil 2.8). Bununla birlikte n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak iletim bandına

doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar. Bundan sayede, küçük bir enerjiyle donör atomlarının iyonlaşmasıyla birlikte donör elektronları iletim bandına geçerler. Bu enerjiye katkılanan atomun iyonlaşma enerjisi denir (Omar, 1975).



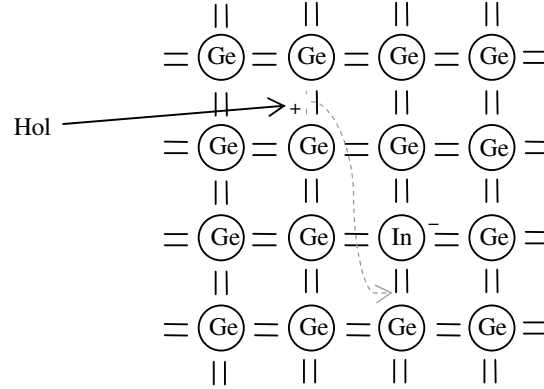
Şekil 2.8. n-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K'de b) $T>0$ K sıcaklıkta enerji bant diyagramı (Allison, 1990).

Silisyuma katkılanan, beş değerlikli başlıca donörlerin iyonizasyon enerjileri, P için 0,045eV, As için 0,049eV ve Sb için ise 0,039eV'tur. Germanyuma katkılanan donörlerin iyonizasyon enerjileri, P için 0,012eV, As için 0,0127eV ve Sb için ise 0,0096eV tur (Kittel, 1996).

2.4.2. p-tipi yarıiletkenler

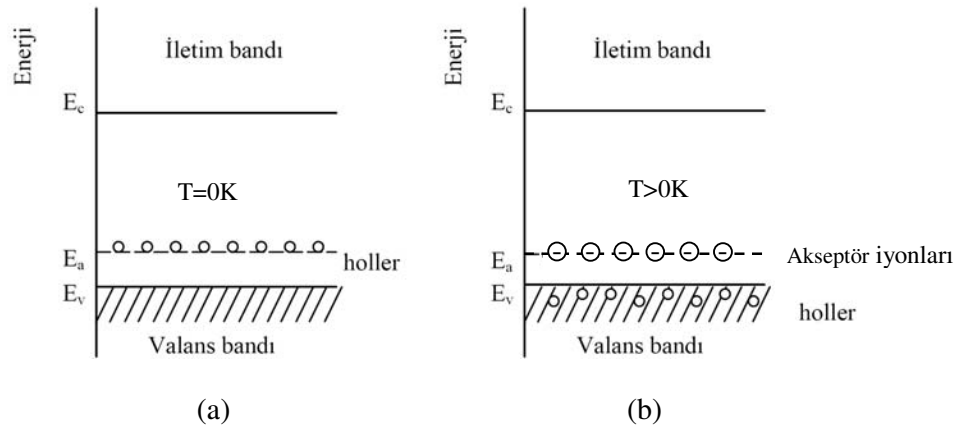
Periyodik tablonun dördüncü grubunda yer alan silisyum ve germanyum elementlerine periyodik tablonun üçüncü grubunda yer alan bor, alüminyum, galyum ve indiyum gibi bir element katkılanabilir. Germanyum kristaline indiyum atomu katkılanması durumunu göz önüne alalım. İndiyum atomu üç tane değerlik elektronuna sahiptir ve germanyum kristaline katkıldığında elektron bağlarından biri boş kalır (Şekil 2.9). Bu boşluk yani hol bir diğer bağlanmadan kapılan bir elektronla doldurulabilir ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket etmiş olur. B, Al, Ga ve In gibi üç değerlikli katkı atomları, komşu atomlarla kovalent bağı tamamlayabilmek için komşu atomdan elektron alıp komşu atomun valans bandında bir boşluk bıraktıkları için kabul

edici anlamında akseptör olarak adlandırılırlar ve buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir.



Şekil 2.9. In katkı atomunun iyonlaşmasıyla serbest holun ortaya çıkışı (McKelvey 1966).

Bir akseptörün iyonlaşarak boşluğun serbest kalması için enerji verilmesi gerekir. Enerji bant diyagramında görüldüğü gibi bir elektron enerji aldığında bandın üst tarafına çıkar, boşluk ise enerji aldığında aşağı iner. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi akseptör enerji seviyeleri yasak enerji aralığında yer alır ve valans bandına yakındır. Ayrıca p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak valans bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar.



Şekil 2.10. p-tipi bir yarıiletkenin (a) 0K'de (b) yüksek sıcaklıklarda bant yapısı (Allison, 1990).

Akseptör iyonlaşma enerjisi, akseptör tarafından bir elektronun yakalanarak valans bandında bir holün oluşması için gerekli enerjiye eşittir. Akseptör iyonlaştığında, yani, bir elektron valans bandından holün bulunduğu yeri dolduracak şekilde uyarıldığında, hole valans bandının en üst enerji seviyesine düşer ve serbest bir taşıyıcı haline gelir. Bu yüzden iyonlaşma olayı, enerji diyagramında elektronun yukarıya doğru çıkışı, holün ise aşağıya inişi olarak temsil edilebilir (Dikici, 1993).

Donör enerji seviyelerine benzer olarak akseptör enerji seviyeleri E_a ,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h} \right) E_H \quad (2.14)$$

bağıntısı ile verilir.

Silisyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0,045eV, Al için 0,057eV, Ga için 0,065 ve In için ise 0,157eV'tur. Germanyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0,0104eV, Al için 0,0102eV, Ga için 0,0108 ve In için ise 0,0112eV'tur (Kittel, 1996).

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi has durumdakinden farklıdır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişir. n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına yakındır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi,

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

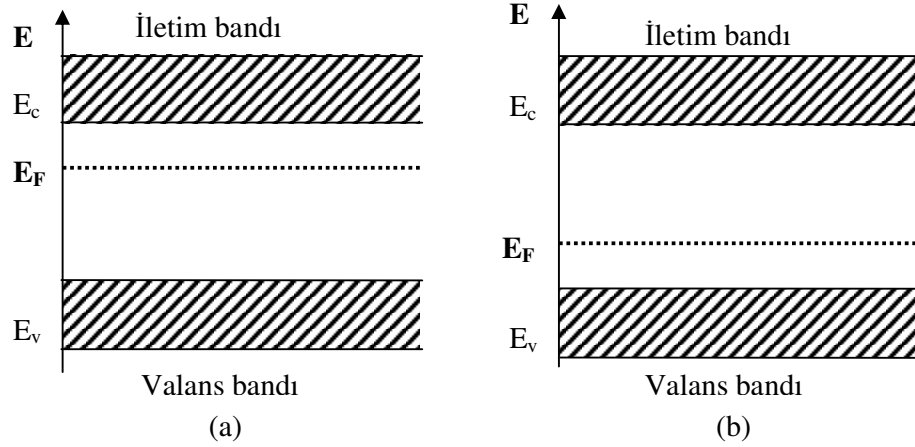
bağıntısı ile verilir. Burada;

N_D , donör yoğunluğu,

N_A , akseptör yoğunluğu,

E_{F_i} , has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesidir.

Bu bağıntıdaki, $(N_D - N_A)$ net katkı yoğunluğuna bağlı olarak, katkıli yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, n-tipi yarıiletkenlerde iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına daha yakındır. Katkıli yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri Şekil 2.11.'de görülmektedir.



Şekil 2.11. (a) n-tipi, (b) p-tipi katkıli yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri

Katkılı yarıiletkenlerde de aynı yarıiletken materyal için, n-tipi veya p-tipi durumuna göre, taşıyıcı yoğunlukları arasında,

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2(T) \quad (2.16)$$

bağıntısı vardır. Bu bağıntı belirli bir sıcaklıkta, elektron ve hol yoğunluklarının çarpımının sabit, toplamalarının farklı olacağını ifade eder. Taşıyıcıların yoğunluğu uygun katkılama yapılarak birbirlerine göre artırılabilir veya azaltılabilir (Omar 1975).

Bu çalışmada elde edilmiş olan In_2O_3 yarıiletken filmlerinin iletkenlik tipini belirlemek için "sıcak uç" (hot-probe) yöntemi kullanılmıştır. Sıcak uç yöntemi, oldukça pratik ve basittir. Bu yöntemde yarıiletken materyal yüzeyine aralarında belli bir mesafe bulunacak şekilde iki metal uç (probe) dokundurularak ve

uçlardan biri ısıtılırken diğer uç oda sıcaklığında bırakılır. Isıtılan bölgedeki serbest yük taşıyıcıları kazandıkları kinetik enerjiyle soğuk olan bölgelere hareket ederler. Uçlara bir voltmetre bağlanır ve pozitif uç ısıtıldığında voltmetrenin pozitif yönde saptması yarıiletkenin n-tipi olduğunu, negatif yönde saptması yarıiletkenin p-tipi olduğunu gösterir (Pierret 1996). Bu çalışmada elde edilen tüm filmlerin iletkenlik tipi bu yöntemle n-tipi olarak bulunmuştur. Bu sonuç literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içerisindedir (Prince ve ark. 2001).

2.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Yarıiletkenlerde elektrik akımına hem iletim bandındaki elektronlar, hem de valans bandındaki holler katkıda bulunur. Elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu, taşıyıcıların yükleriyle hızlarının çarpımlarıdır. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} ;

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_h \quad (2.17)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

-e, n, \vec{v}_e sırasıyla, iletim elektronlarının yüklerini, yoğunluklarını ve sürüklenme hızlarını, e, p, \vec{v}_h sırasıyla hollerin yüklerini, yoğunluklarını ve sürüklenme hızlarını

göstermektedir.

Bir yarıiletkene elektrik alan uygulandığı zaman, elektronlar elektrik alanla zıt yönde, holler ise elektrik alanla aynı yönde hareket ederler. Elektronların ve hollerin sahip olduğu sürüklenme hızları, uygulanan elektrik alanın büyüklüğü ile orantılı olacaktır. Bu orantı sabitine mobilite denir. Mobilite birim elektrik alan başına yüklü parçacıkların hızıdır. \vec{E} elektrik alanı uygulandığında elektron ve hol mobilitelerinin büyüklükleri sırasıyla

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} = \frac{|\vec{v}_e|}{E} \quad (2.18)$$

$$\mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*} = \frac{|\vec{v}_h|}{E} \quad (2.19)$$

ile verilir. Burada;

μ_e , elektronun mobilitesi,

μ_h , hol mobilitesi,

τ_e , elektronlar için çarpışmalar arasında geçen süre,

τ_h , holler için çarpışmalar arasında geçen süreyi

göstermektedir.

Mobilite, yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır. İyonize katkı atomlarının ve fononların bulunması, serbest yüklerin ortalama serbest yollarını küçültür ve çarpışma sayısını artırır. Bu durum mobilitenin azalmasına neden olur (Omar 1975).

\vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} , mobilite cinsinden ifade edilirse

$$\vec{J} = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (2.20)$$

olur. Elektriksel iletkenlik σ , birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanır ve

$$\sigma = \frac{|\vec{J}|}{|\vec{E}|} \quad (2.21)$$

denklemi ile verilir. Bu denklemde, (2.17) akım yoğunluğu ifadesi yerine yazılırsa, elektronların ve hollerin oluşturduğu elektriksel iletkenlik σ ,

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2.22)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadeye göre iletkenlik yük taşıyıcılarının yoğunluğuna ve mobilitesine bağlıdır.

Has yarıiletken materyallerde taşıyıcı yoğunlukları birbirine eşit ($n=p=n_i$) olduğundan has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad (2.23)$$

şeklinde dir. Bu denklemde, (2.11)'de verilen n_i ifadesi yerine yazılırsa,

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.24)$$

elde edilir. Bu denklemde, üstel terimin dışındaki terimler σ_{oi} ile gösterilirse iletkenlik ifadesi

$$\sigma_i = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.25)$$

şeklinde yazılabilir.

Katkılı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik σ_k ,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (2.26)$$

olarak verilir. Burada;

E_k , katkı atomların enerji seviyesi,

σ_{ok} , katkılı yarıiletkene bağlı bir sabittir.

Herhangi bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ_t ,

$$\sigma_t = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2kT}} + \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (2.27)$$

bağıntısı ile verilir. Burada E_g ve E_k , farklı sıcaklık bölgelerinde farklı büyüklüklere sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda (2.27)'nin sağ tarafındaki birinci terim etkin olur ve yarıiletken has yarıiletken özelliğindedir. Düşük sıcaklıklarda ise (2.27)'nin sağ tarafındaki ikinci terim etkin olur ve yarıiletken katkılı yarıiletken özelliği gösterir (Mott ve Davis 1971; Omar 1975).

3. FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

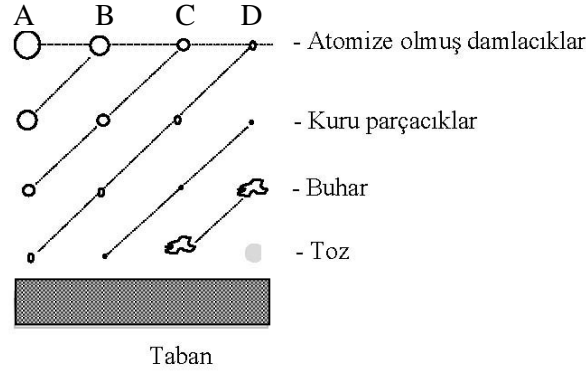
Bir çok yarıiletken ince film elde etme yöntemi mevcuttur. Ancak püskürtme yöntemi bu teknikler arasında en ekonomik ve pratik olanlarından. Püskürtme yöntemi ile film elde etme çalışmaları 1940'lı yıllara dayanmaktadır. Mochel 1951 yılında hava yardımıyla SnCl_2 çözeltisini püskürterek SnO_2 filmlerini elde etmiştir. 1960'lı yıllarda Chamberlin ve Skarman püskürtme yöntemiyle geniş yüzeyli CdS ve CdSe filmlerini elde etmiştir. Bazı yarıiletken filmlerin ışığa duyarlı olması, bunların güneş pili olarak üretilmesini gündeme getirmiş ve Ma, Fahrenburch ve Bube tarafından püskürtme yöntemi ile ilk güneş pilleri CdS/CdTe yapılmıştır (Fahrenbuch 1977; Zor 1982). 1970 yılından itibaren ise bu yöntemle üçlü, dördü ve beşli yarıiletken filmler elde edilmeye başlanmıştır.

3.2. Püskürtme Yöntemi

Püskürtme yöntemi kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme ya da sıcak püskürtme yöntemi olarak da adlandırılır. Bu yöntem, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılması ve sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesi şeklinde uygulanır.

Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri bazı parametrelere bağlıdır. Bunlar taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı, taban ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe, püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği, taşıyıcı gaz ve püskürtme işleminden sonraki soğutma hızıdır.

Çözelti damlacıklarının film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaştırılmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Bununla beraber damlacıkların oluşumunda uniform bir damlacık boyutu elde edilemeyebilir. Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşamaması onların kütlelerine bağlıdır. Damlacıkların boyutlarının farklı olmasından dolayı farklı depozisyon yöntemleri vardır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri (Siefert 1984).

Şekil 3.1’de A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları oldukça büyüktür. Bu durumda damlacıkların çevresinden absorpladığı ısı tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yeterli olmayacaktır. Damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak tamamen buharlaşır ve filmi oluşturacak kimyasal reaksiyon oluşmaz. Damlacığın taban üzerinde belirli bir yere buharlaşması sonucu tabanın sıcaklığı düşer. Böylece yüzeyi pürüzlü ve kötü bir film oluşur ve iletim önemli derecede azalır.

B sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu A sürecindekilere göre daha küçüktür ve damlacık tabana ulaşmadan içerisindeki su buharlaşır ve tabana ulaşan damlacıkların bazıları da yoğunlaşır. Damlacıkların buharlaşması için gerekli ısı azdır. Bu süreçte oluşan filmlerin yüzeylerinde delik ve çatlaklar oluşur.

C sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları A ve B sürecindekilere göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Damlacıklar tabana ulaşmadan önce tamamen buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir. Bu heterojen reaksiyonlar:

- yüzeyde oluşan reaksiyon moleküllerinin tabana diffüzyonu,
- yüzeyde bir veya birden çok molekülün absorbe ve desorbe olması,
- molekülün örgü içerisinde birleşmesi,
- tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşması gibi fiziksel ve

kimyasal olayları içerir.

e) buhar durumunda, yüzeyde meydana gelen moleküllerin difüzyonudur.

D sürecinde, damlacıkların boyutları öyle küçüktür ki damlacık tabandan uzakta tabana ulaşmadan erir ve buharlaşırlar. Kimyasal reaksiyon buhar fazında meydana gelir. Bu homojen bir reaksiyondur. Çünkü bütün reaksiyon ve ürün molekülleri buhar fazındadır. Moleküller tabana toz halinde tutunurlar. Moleküller tabana toz halinde tutunduğundan film oluşumunu bozarlar ve bu süreçte de iyi bir film oluşamaz.

Bu süreçlerin hepsinde de polikristal film elde edilir, ancak en ideal film C sürecinde oluşmaktadır. Doğal olarak bir deneyde C durumu için kesin olarak koşullardan emin olmak mümkün değildir. Burada homojen reaksiyondan heterojen reaksiyona bir geçiş vardır. Çünkü uniform damlacık boyutu atomizasyonla kazanılamaz. Damlacıkların çoğu yüksek bir depozisyon verimine erişmek için C durumuna maruz kalmalıdır (Siefert 1984).

Püskürtme yönteminde, üzerinde film oluşturmak üzere başta silisyumlu camlar olmak üzere çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metal tabanlar kullanılmaktadır. Ayrıca payreks cam, seramik, plastik ve polimer tabanlar da kullanılmaktadır. Bu çalışmada taban olarak mikroskop camları kullanılmıştır.

Püskürtme yöntemi ile film elde etmenin diğer yöntemlere göre bazı dezavantajları olmasına karşın ekonomik ve kolay bir yöntem olduğu için tercih edilmektedir. Ayrıca film elde etmek için püskürtülmek üzere hazırlanan çözeltiliye istenen miktarda katkı yaparak filmin fiziksel özelliklerini kolaylıkla değiştirebilmek gibi avantajları vardır.

3.3. Püskürtme Yöntemi ile In_2O_3 Filmlerinin Elde Edilmesi

In_2O_3 ince filmleri Şekil 3.2'de gösterilen püskürtme deney setinde elde edilmiştir.

Burada (1) çözeltili kabını, (2) püskürtme odasını, (3) ayarlanabilir flowmetreyi, (4) elektrik lambasını, (5) ultrasonik püskürtme başlığını, (6) azot gazı ve püskürtme basıncı göstergelerini, (7) püskürtme başlarken ve sona

3.3.1. Püskürtme kabini

Şekil 3.2’de görülen püskürtme kabini $80 \times 80 \times 80 \text{ cm}^3$ ebatlarında 2 cm kalınlığında suntadan yapılmış ve çelik masa üzerine sabitlenmiştir. Ön yüzünde açılıp kapanabilen iki kanatlı bir pencere vardır. Püskürtme kabinin tabanında bulunan bir lavabo ve buna bağlanan aspiratör ile püskürtme sırasındaki atık gazlar dışarıya atılmaktadır.

Çözelti ve azot gazını taşıyan hortumlar ile elektrik lambasının kablosu kabinin üst yüzeyinden, termokupl uçları sol yüzeyinden, sürgülü kap ve elektrik bağlantısı sağ yüzeyinden kabinin içine girmektedir. Püskürtme odasının içerisinden dışarıya ısı kaybını azaltmak için kabinin içi alüminyum folyo ile tamamen kaplanmıştır.

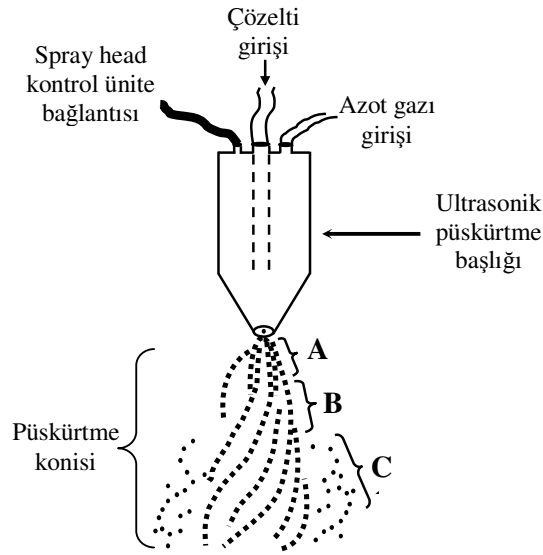
3.3.2. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü

Isıtıcı olarak muhafazalı direnç teli ve 5kW’lık ayarlanabilen bir varyak kullanılmıştır. Direnç telini muhafaza etmek için ytong bloklar kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlamak için $15 \times 15 \times 1,5 \text{ cm}^3$ boyutlarında yüzeyi düz bakır blok kullanılmıştır.

Cam tabanların yüzey sıcaklığını ölçmek için demir-konstantan termokupl kullanılmıştır. Cam taban ile termokupl arasındaki temas indiyum ile sağlanmıştır. Termokuplun cam tabana daha iyi temas etmesini sağlayan metal tutturucunun üstü yanmaz teflon bant ile tamamen kapatılmış ve üzerine küçük bir mikroskop camı konulmuştur. Püskürtme işlemi esnasında taban sıcaklığına karşılık gelen gerilim değerleri, bu termokuplun çıkış uçlarına bağlanmış olan Thurlby 1905a model dijital multimetre ile okunmuştur. Demir-konstantan termokupla ait gerilim-sıcaklık tablosundan yararlanılarak gerilim değerlerine karşılık gelen taban sıcaklıkları belirlenmiştir. Termokuplun uçlarının referans sıcaklığı buzlu su ve civadan oluşan bir sistemle $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de tutulmuştur. Bu sistemde termokupl uçları, buzlu su içerisindeki deney tüplerinde bulunan civaya batırılmış ve bu iki deney tüpünden çıkan başka uçlarla da dijital multimetreye bağlantı yapılmıştır.

3.3.3. Püskürtme başlığı

Püskürtme başlığı püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılmaktadır. Püskürtme başlığı, püskürtme işlemi sırasında püskürtme gazının yardımıyla, ucunda oluşan vakumla, çözeltinin atomize edilmesini sağlar. Püskürtme yönteminde cam veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlıkları kullanılabilir. Bu çalışmada paslanmaz çelikten yapılmış ultrasonik püskürtme başlığı kullanılmıştır. Şekil 3.3'te paslanmaz çelikten yapılmış Lechler Ultrasonik Atomizer US1 marka püskürtme başlığı ve püskürtücüden çıkan damlacıkların sıcak cam tabanlara ulaşınca kadar geçtiği değişik aşamalar gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı (ultrasonic spray-head) ve aerodinamiğinin şematik gösterimi.

A bölgesinde; çözelti, taşıyıcı gaz (N_2) tarafından püskürtücünün ucundan ivmelendirilir. Bu bölgede akış girdaplı ve koni şeklindedir. Çözelti damlacıkları sıkışık haldedir.

B bölgesinde; taşıyıcı gaz girdaplı akış yapan çözeltiyi kesme kuvvetleri uygular ve sonuçta atomize damlacıklar oluşur. Damlacıklar birbirlerinden

uzaklaşarak sıcak tabana doğru hareket ederler. Damlacıkların hızı, A bölgesindekilere göre düşüktür. Akış püskürtücünün ucundan B bölgesinin sonuna kadar bir helis görünümündedir.

C bölgesi tabana çok yakın olduğu için gerçekte istenmeyen bir durumdur. Bu bölgenin oluşumu püskürtücü ucundaki mekanik aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortuların akışı bozarak düşük hızlı damlacıklara neden olmasından kaynaklanmaktadır. Tortuları önlemek için her püskürtme işlemi sonunda püskürtücüden saf su geçirilerek püskürtücü temizlenmelidir. Bölgedeki damlacıkların hızı A ve B bölgelerindeki damlacıkların hızlarından daha düşüktür. Bu nedenle, çözelti geniş bir yüzeye dağılmaktadır ve daha küçük parçalara ayrılmaktadır.

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

In₂O₃ yarıiletken filmleri elde edilirken, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe 25 cm olarak seçilmiştir.

3.3.4. Püskürtme basıncı

Çözelti, basıncı 0.2 kg/cm² olan azot (N₂) gazı yardımıyla atomize edilmiştir. Azot gazı basıncı, azot tüpü üzerinde bağlantılı ve el ile kontrol edilebilen (0-1) kg/cm² aralıklı bir manometre yardımı ile istenilen değerde sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı da, azot tüpü ile bağlantılı olan (0-300) kg/cm² aralıklı diğer bir manometreden kontrol edilmiştir. Basınç değerlerinin arttırılması cam tabanların hızlı soğumasına ve sıcaklığın sabit değerde tutulamamasına neden olmaktadır. Basınç değerlerinin azaltılması da püskürtülen çözeltinin atomize edilemeyerek bozuk film oluşumuna sebep olmaktadır.

3.3.5. Çözelti akış hızı

Çözelti akış hızı elde edilecek filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Çözelti akış hızının uygun değerden yüksek olması gözenekli filmlerin oluşmasına, düşük olması da enerji ve zaman kaybına neden olmaktadır.

Püskürtülecek çözeltilerin akış hızını belirlemek için akış ölçer (flowmeter) kullanılmıştır. In_2O_3 filmlerinin üretiminde, yapılan araştırmalar sonucunda en uygun akış hızı 2,5 ml/dak olarak belirlenmiştir.

3.3.6. Çözeltilerin hazırlanması

In_2O_3 filmlerini elde etmek için In kaynağı olarak %98'lik InCl_3 tuzu kullanılmıştır. InCl_3 tuzunun formül tartısı $221,176 \text{ gmol}^{-1}$ olup, sıcak suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0,01 M konsantrasyonda ve 500 ml deiyonize su içerisinde 1,1286 g InCl_3 tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

Hidroksit oluşumunu engellemek için çözeltilere birkaç damla HCl damlatılmıştır. Bunun sonucunda çözelti daha berrak olmuştur.

Çözeltiler temizlenmiş şişelere süzgeç kağıdından geçirilerek konmuştur. Hazırlanan çözeltide renk değişimi veya çökelmenin olup olmadığına bakmak için, istenen konsantrasyonda hazırlanan çözeltiler cam şişelerde bir gün bekletilmiştir. Çözeltilerde herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

3.4. Deneyin Yapılışı

In_2O_3 filmleri elde etmek için $11 \times 13 \text{ mm}^2$ ebatlarında düzgün olarak kesilmiş Objektträger marka 1 mm kalınlığında mikroskop camları kullanılmıştır. Bu camlar istenilen boyutlarda kesildikten ve kenarları zımparalandıktan sonra deterjanlı saf su ile kaynatılmış ve deiyonize su ile durulanmıştır. Durulanan cam tabanlar son olarak birer birer asetondan geçirilmiş ve kurutularak temiz hale getirilmiştir. Temizlenen camlar maksimum 220g tartabilen 0,0001g hassasiyetli SHIMADZU AY 220 model elektronik terazi ile tek tek tartılarak numaralanmıştır.

Her püskürtme işleminden önce cam tabanların konulduğu bakır blok zımparalanıp alkol ile temizlenmiştir. Bakır blok yerine yerleştirildikten sonra püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe istenilen değere ayarlanmış ve bir şakül yardımı ile merkezlenmiştir. Deney setindeki çözelti kabına deiyonize su konmuş ve sistemden geçirilerek sürgülü kaptaki behere boşalması sağlanmıştır. Hava yardımıyla çözeltinin geldiği boruda kalan damlacıklar temizlenmiştir.

Püskürtme başlığından çıkan damlacıkların tam olarak cam tabanların üzerine düşmesi için denemek amacıyla bir püskürtme işlemi yapılmıştır. Bu deneme yapılırken bakır blok ile aynı boyutlarda merkezi belli olan bir kâğıt, blok üzerine yerleştirilmiştir. Kâğıt üzerine biriken çözeltinin konumundan damlacıkların merkeze düşüp düşmedikleri kontrol edilmiştir. Eğer damlacıkların konumunda merkezden bir sapma varsa bakır bloğun konumu değiştirilerek tekrar ayarlanmıştır.

Püskürtme başlığının ucunda kalan su damlacıklarının cam tabanlara düşmesini önlemek için sürgülü kap püskürtme başlığının tam altına gelecek şekilde sürülmüştür. Daha sonra püskürtme için hazırlanan 64 adet cam taban bakır bloğun merkezinde olacak şekilde yaklaşık 90cm^2 'lik bir alana aralıksız olarak dizilmiştir. Bu işlemler bittikten sonra püskürtme kabininin penceresi kapatılarak sistem deney için hazır hale getirilmiştir. Önceden hazırlanmış olan çözeltiler çözelti kabına konmuş ve püskürtme kabininden daha yüksek bir konuma yerleştirilmiştir.

Sıcaklık kontrolü için 0°C referans sıcaklığı buzlu su ile sağlanmıştır. Buzlu suyun bulunduğu kabın içine, içi cıva dolu iki deney tüpü, her bir deney tüpünün içine de termokuplun referans uçları cıva ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu deney tüplerinden başka kablolar da dijital multimetreye bağlanmıştır.

Bütün hazırlıklar tamamlandıktan sonra ısıtıcının anahtarı açılıp, sıcaklık multimetreden kontrol edilmeye başlanmıştır. Taban sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşmaya kadar, ısıtma işlemine devam edilmiştir. Püskürtme sırasında azot gazı sıcaklığı biraz düşüreceğinden dolayı taban sıcaklığı istenilen değerden yaklaşık 20°C daha yüksek bir değere getirilmiştir. Püskürtme işlemi süresince sıcaklık, varyak yardımı ile dengede tutulmaya çalışılmıştır. Ancak $\pm 5^\circ\text{C}$ derecelik sapmalara engel olunamamıştır.

İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra azot gazının basıncı 0.2kg/cm^2 değerine ayarlanmış ve çözelti çıkış anahtarı açılıp çözelti akış hızı flowmetreden $2,5\text{ml/dak}$ değerine ayarlanmıştır.

Püskürtme başlığı altındaki sürgülü kap geri çekilerek deneye başlanmıştır. Püskürtme boyunca atık gazları dışarı atılabilmesi için aspiratör açık tutulmuştur. Püskürtme işlemi boyunca azot gazı basıncı, çözelti akış hızı, taban sıcaklığı ve 0°C referans sıcaklığı sürekli kontrol edilmiştir. Filmlerin elde edilme özellikleri (Çizelge 3.1’de) verilmiştir.

Püskürtme işlemi bittiğinde, önce çözeltinin anahtarı kapatılmış, sonra ısıtıcı devre dışı bırakılıp, sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirilmiştir. Daha sonra azot gazı kapatılmış ve son olarak da püskürtücü kontrol ünitesi devre dışı bırakılmıştır. Elde edilen filmler bu halde birkaç saat soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sırasında da atık gazların dışarıya çıkması için aspiratör bir müddet açık bırakılmıştır. Soğutma işlemi bittikten sonra elde edilen filmlerden homojen görünümlü olanlar seçilip, ayrılmıştır.

Bu çalışmada In_2O_3 yarıiletken filmleri, 350°C, 380°C ve 425°C sıcaklıkta elde edilmiştir Filmlerin elde edilme özellikleri çizelge 3.1.’ de verilmiştir.

Çizelge.3.1. Filmlerin elde edilme özellikleri

Filmler	Taban Sıcaklığı (°C)	Azot Basıncı (kg/cm ²)	Çözelti Akış Hızı (ml/dak)	Püskürtme Yüksekliği (cm)	Püskürtme Süresi (dak)
In_2O_3	350	0,2	2,5	25	60
In_2O_3	380	0,2	2,5	25	60
In_2O_3	425	0,2	2,5	25	60

3.5. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerine elde edilen filmlerinin kalınlıkları tartı metodu ile bulunmuştur. Cam tabanlar, üzerine film oluşturulduktan sonra tekrar tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam taban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıklarını (w) hesaplamak için,

$$w = \Delta m / S \cdot \rho_{fi}$$

formülü kullanılmıştır. Burada;

Δm , filmin kütlesi

ρ_n , filmin yoğunluğu

S, cam tabanın yüzey alanını

göstermektedir. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu ve yoğunluklarının bulk değerine eşit olduğu kabul edilmiştir.

Yapılan deneylerde aynı bölgelerden alınmış filmlerin kalınlıkları ve yoğunlukları çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Elde edilen In_2O_3 filmlerinin kalınlıkları ve yoğunlukları

Filmler	Taban Sıcaklığı (°C)	Filmlerin Yoğunlukları (g/cm ³)	Filmlerin Kalınlıkları (µm)
In_2O_3	350	7,19	0,506
In_2O_3	380	7,19	0,478
In_2O_3	425	7,19	0,599

4. In₂O₃ FİLMLERİNİN X-IŞINI KIRINIMI DESENLERİ

4.1. Giriş

Kristal yapı, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atomların ortaya koydukları yerleşim düzeninin üç boyutta tekrarı ile oluşur. Katıların kristal yapısı, katıyı oluşturan atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesi ile oluşur. (Cullity 1978; Durlu 1992).

Kristalin içyapısı hakkında bilgiler elde etmek için görünür ışık kullanılamaz. Çünkü görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki boşluklardan oldukça büyüktür. Kristal yapısını incelemek için dalga boyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan foton, nötron ve elektronların kırınımı yoluyla incelenir. Fakat en fazla kullanılan yöntem x-ışını kırınım desenleridir (Kittel 1996; Blakemore 1985).

Bir kristalin yapısı, atomla etkileşen dalgaların kırınım desenleri incelenerek tayin edilir. Kırınım doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, kırınımdan sorumlu kristal yapı ile ilgili bilgi elde edilir.

X-ışınlarının kristaller aracılığıyla kırınımının mümkün olduğunu ilk olarak 1912'de Alman fizikçi Max Van Laue göstermiştir. Laue'nin yaptığı deneyler hem x-ışınlarının dalga yapısını, hem de atomların bir kristal içerisinde periyodik düzende olduğunu ispatlamıştır. Bu deneyleri inceleyen İngiliz fizikçi W.L. Bragg yine 1912 yılında Laue deneyini başarılı bir şekilde analiz etmiş ve kırınım için gerekli koşulları Van Laue tarafından kullanılandan daha basit bir matematiksel formda ifade edebilmiştir. Sonraki yıllarda da bazı kristal yapıları ilk olarak eksiksiz analiz etmiştir (Cullity 1978).

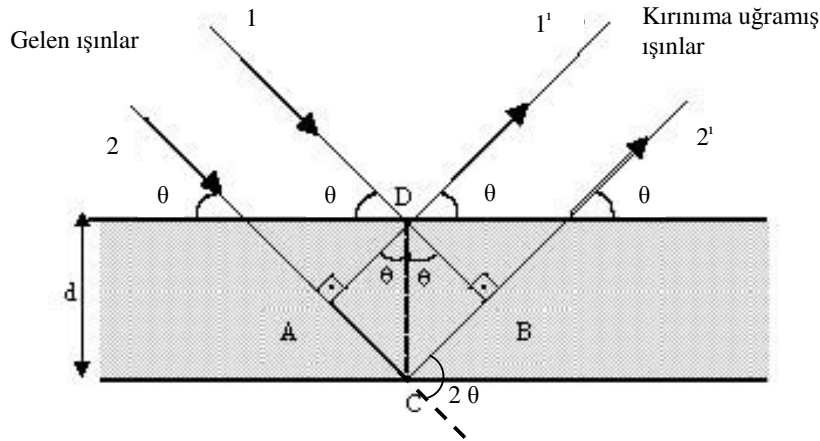
4.2. X-Işını Kırınımı

Katıların kristal yapıları ile ilgili araştırmalarda x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. Bir x-ışınının enerjisi, dalga boyu ile ters orantılıdır ve enerjisi $E=hc/\lambda$ 'dır, dalga boyu ise 0.1Å ile 100Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında

0,2 Å ile 2,5 Å arasındaki dalga boylu x-ışınları kullanılır. Bu çalışmada dalga boyu 1,541 Å olan $\text{Cu}_{K\alpha}$ olan tek dalga boylu x-ışınları kullanılmıştır.

X-ışınlarının kristalde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. Bir kristale x-ışını gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Böylece, kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyunda ışın yayınlılar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Aynı frekansta ışına yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışınlar bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışınlar yapıcı ve yıkıcı girişim yaparlar.

Kırınım olayı Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlem tabakalarından yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Kristal yapının incelenmesinde Bragg yasasından yararlanır. Kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelen tek dalga boylu x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, kristale giren x-ışınları düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır. Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler. Girişim yapıcı ise 1 nolu ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır.



Şekil 4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması (Kittel 1996).

$$\text{Yol Farkı} = \overline{AC} + \overline{CB} = d \sin \theta + d \sin \theta$$

ile verilir. Buradan,

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

yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerektiği görülür. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada,

- d, kristal düzlemleri arası uzaklığı,
- n', bir tam sayı olmak üzere yansıma mertebesini,
- λ , ışının dalga boyunu göstermektedir.

Bir kristalde X-ışınları kırınımı Bragg yasası sınırları içinde meydana gelir. Bragg yasasının koşullarını sağlanarak üç farklı yöntemle X-ışınları kırınımından veri elde edilebilir. Bunlar, Laue, döner kristal ve toz yöntemidir.

Laue yönteminde kristal sabit tutularak değişen dalga boylarında x-ışınları gönderilerek difraksiyon koşulları sağlanır. X-ışınları demeti heterojen olarak kullanılır yani beyaz ışınım söz konusudur. Bu yöntem iki farklı şekilde uygulanır. İlk yöntemde x-ışınları kristal üzerine gönderilir ve kristal tarafından difraksiyona uğrayan ışınlar kristali kat ederek film plağı üzerine düşer, ikinci yöntemde ortasından bir delik açılarak hazırlanmış film plağı x-ışınları kaynağı ile kristal arasına konur ve difraksiyona uğrayan ışınlar film plağı üzerine düşer. Sonuçta, kristaldeki her bir düzlem takımı için Bragg şartını sağlayacak, bir beyaz ışınım dalga boyu olacaktır. Film plakalarından kristalin yönelmesi, içerisindeki kusurları gibi özellikler Laue desenleri yardımı ile bulunabilir. Numune olarak yaklaşık 1 mm boyutlarında tek (single) kristal kullanılır.

Döner kristal yönteminde monokromatik x-ışınları kullanılırken kristal belirlenmiş bir eksen etrafında döndürülerek Bragg yasasını gerçekleyen açılarda difraksiyon meydana gelmesi sağlanır. Bir tek kristal monokromatik x-ışını demetine dik olarak yerleştirilir ve silindirik bir film kristalin etrafına sarılır. Kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülürken filmin ekseni kristal ekseni ile çakışmalıdır. Difraksiyonun gerçekleşmesiyle film üzerinde düzenli lekeler meydana gelecektir. Bu metodun sağladığı en büyük avantaj, ortaya çıkan yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımalarının birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir. Dezavantaj ise, kristal yapıya ait eksenlerden birinin

bilinmesi gerekliliğidir. Eğer kristal yapısı bilinmeyen bir numune üzerinde çalışılıyorsa, eksenlerden birini belirlemek uzun zaman alabilir.

Toz yönteminde incelenecek kristal çok ince toz haline getirilir ve monokromatik x-ışınları içine yerleştirilir. Her bir toz parçası gelen demete göre keyfi bir şekilde yönlendirilmiş küçük bir kristaldir. Bu durumda Bragg koşulunu sağlayan örgü düzlemlerinde difraksiyon meydana gelir. Toz örnek, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüp içine konulur. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme eksenini ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir. Çok büyük sayılardaki küçük kristal taneleri tüpte rasgele yönelmiş olduğundan, hemen her zaman, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Tüpün içindeki örnek tüple beraber tüpün eksenini etrafında döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Tozun tamamı ele alındığında, bir eksen etrafında değil fakat bütün mümkün eksenler etrafında döndürülen bir tek kristale denktir. Kristal yapı önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilir (Dikici 1993).

Toz yönteminin en büyük avantajı polikristallerde de kırınım desenlerini bulmayı mümkün kılmasıdır. Püskürtme yöntemiyle elde edilen In_2O_3 filmlerin kristal yapıları, toz yöntemi kullanılarak elde edilen x-ışını kırınım desenlerinden elde edilmiştir.

4.3. In_2O_3 Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri

In_2O_3 filmlerinin X-ışını kırınım desenleri bilgisayar kontrollü RIGAKU RINT 2000 Series X-Ray Diffractometer cihazı ile $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ dalga boylu $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin kırınım desenleri $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ açı aralıklarında elde edilmiştir. Açı değerleri $0,02^\circ$ lik adımlarla artırılmıştır. Kırınım desenlerinin incelenmesi ile filmlerin kristal yapısı hakkında bilgi elde edilebilir.

Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetlerinin büyük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin küçük olması kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelir. Pik şiddetlerinin küçük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin geniş olması ise materyalin amorf yapıya daha yakın olması anlamına gelir. Bu çalışmada elde

edilen filmlerin X-ışını kırınım desenlerinde piklerin üzerinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri verilmiştir.

Şekil 4.2’de $350\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninde kübik yapıda In_2O_3 kristaline ait pikler tespit edilmiştir. En şiddetli pikler (222) ve (400) düzlemlerine ait olanlardır. Bu taban sıcaklığında In_2O_3 , [222] ve [400] doğrultularında kristalize olmuştur. Bu kırınım deseninde bazı piklerin hangi düzlemlere ait olduğu anlaşılamamıştır.

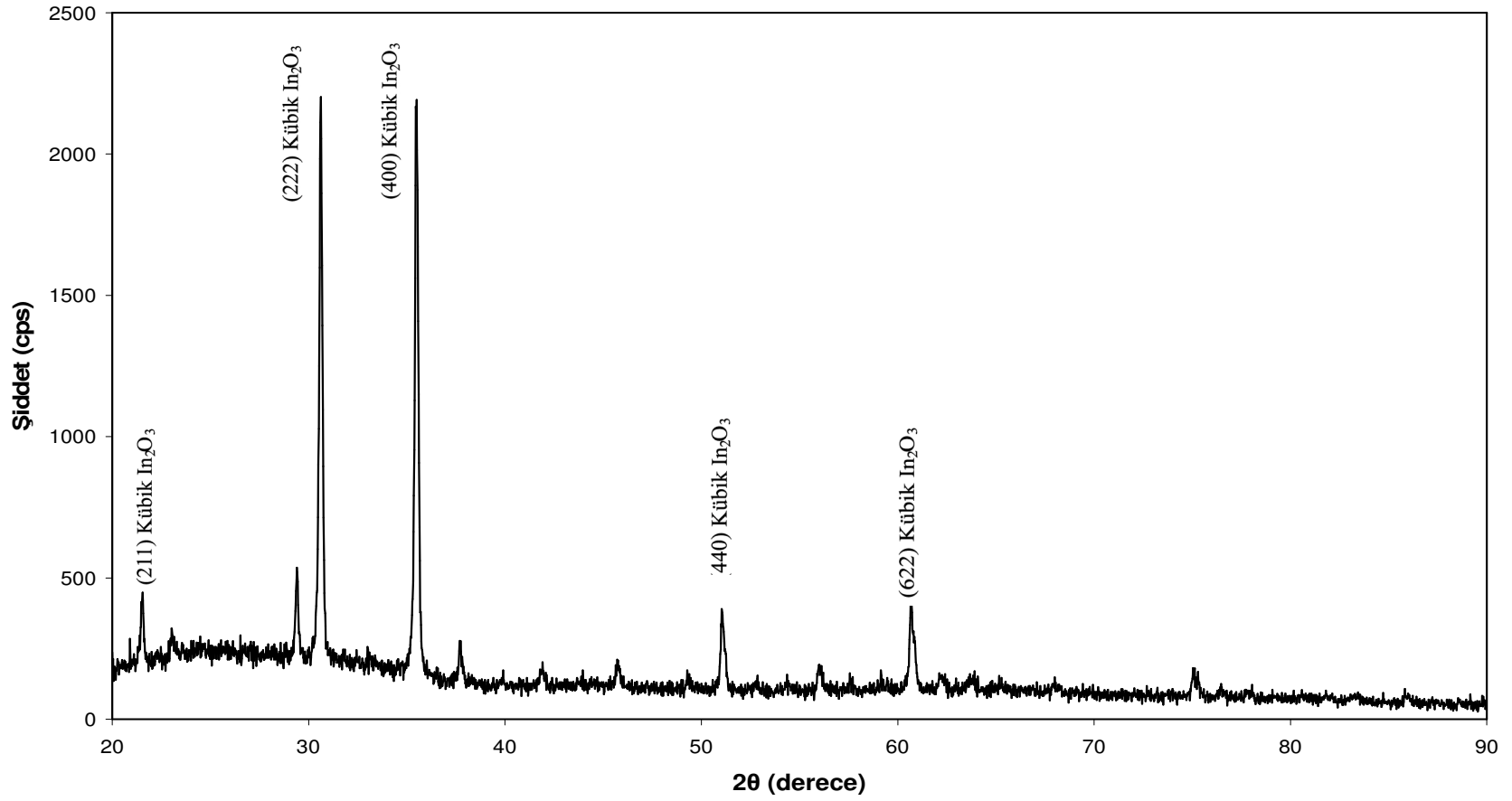
Şekil 4.3’te $380\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninde kübik yapıda In_2O_3 bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir. Bu taban sıcaklığında, In_2O_3 kristalinin (222) düzlemine ait pik daha şiddetlidir ve buradan kristalin tercihli yöneliminin (222) düzlemi boyunca olduğu görülmektedir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’teki kırınım desenleri karşılaştırılırsa Şekil 4.2’teki piklerin şiddetlerinin daha büyük olduğu görülmektedir.

Şekil 4.4’te $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninde kübik yapıda In_2O_3 bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir. $380\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen filmin kırınım deseni ile karşılaştırıldığında $380\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 filmin kırınım desenindeki pik şiddetlerinden (222) düzlemine ait pikin şiddetinin arttığı ve (400) düzlemine ait pikin şiddetinin azaldığı görülmüştür. Bu sıcaklıkta tercihli yönelimin (222) düzlemi boyunca olduğu görülmektedir. Püskürtme yöntemiyle yapılan benzer çalışmalarda [222] doğrultusunda tercihli yönelme olduğu görülmüştür (Prince ve ark. 2001; Korotcenkov ve ark. 2004a; Korotcenkov ve ark. 2004b.).

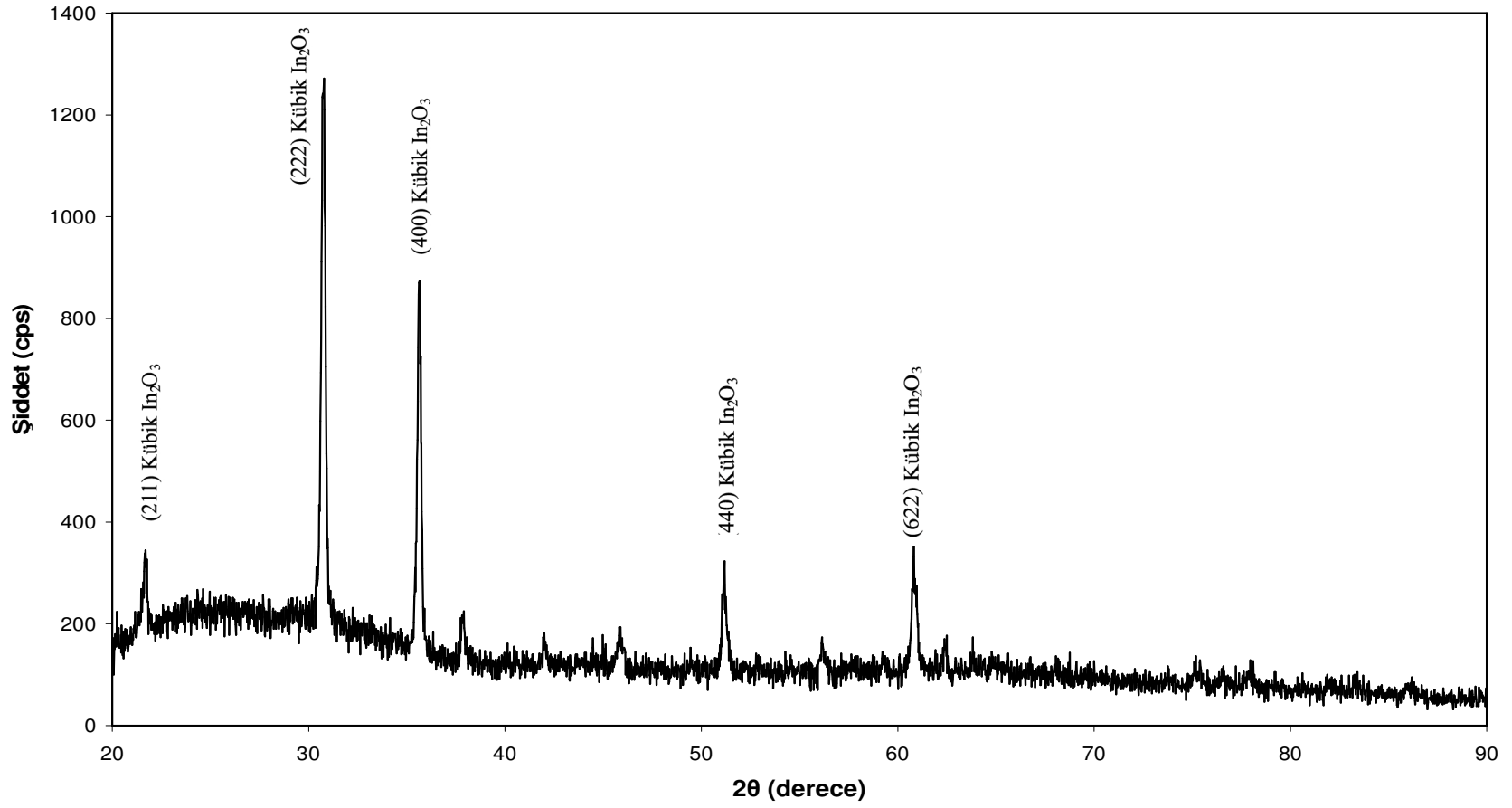
Üç farklı taban sıcaklığında elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde genellikle (222) düzlemine ait pikin en şiddetli olduğu gözlenir. Sıcaklık arttıkça (400) düzlemine ait pik şiddeti azalmıştır. 350°C de elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmin kırınım desenindeki pik şiddetleri genellikle daha büyüktür. Ayrıca bu kırınım deseninde diğer taban sıcaklıklarında görülmeyen ve hangi düzleme ait olduğu anlaşılamayan pikler de görülmüştür.

Kırınım desenlerinde pik şiddetlerinin büyük ve pik yarı genişliklerinin dar olması filmlerde kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelir.

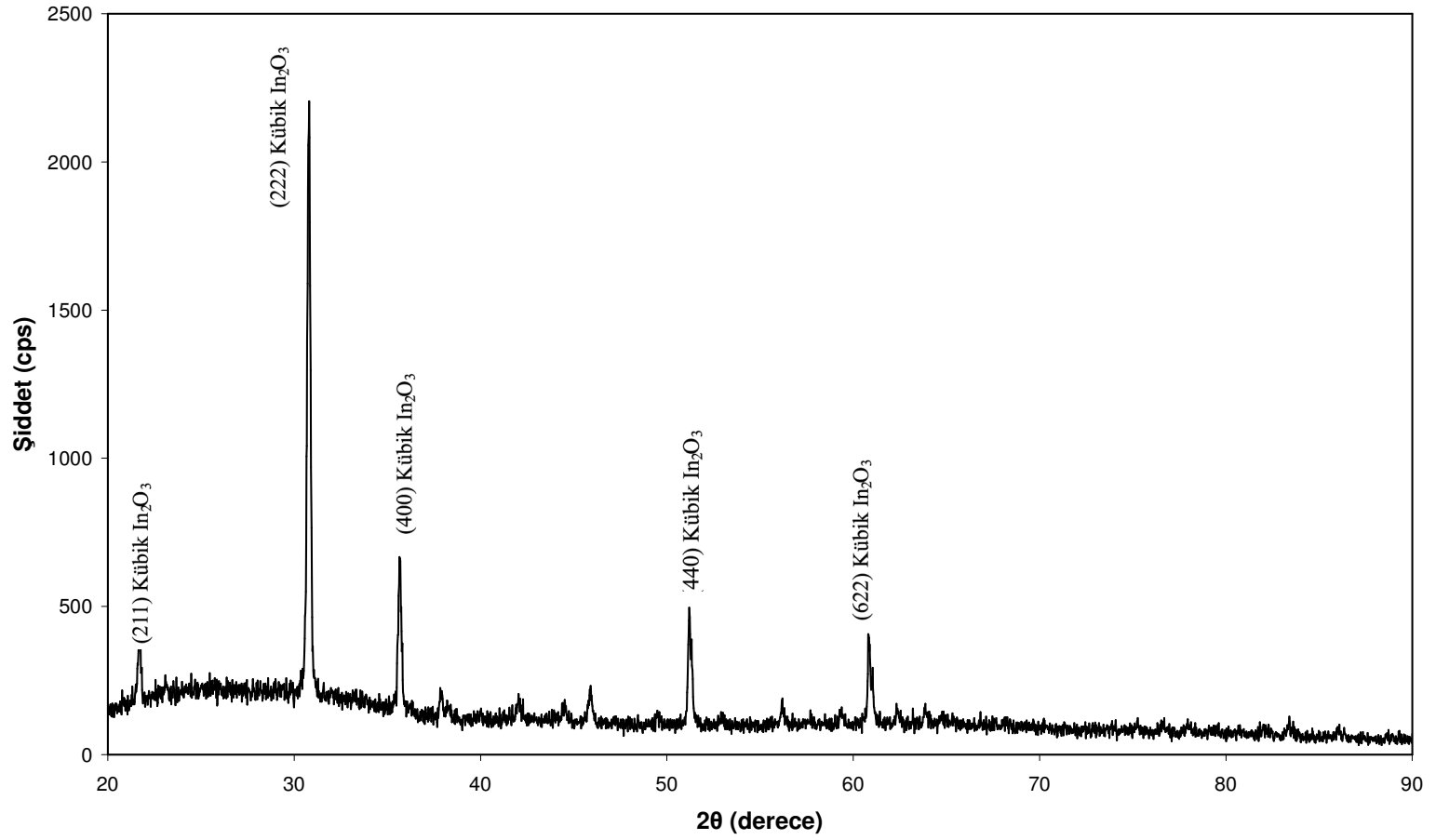
Püskürtme tekniğiyle elde edilen In_2O_3 yarıiletken kristallerin örgü sabiti Bragg yasası uyarınca, $a=10,11\text{\AA}$ olarak hesaplanmıştır. Literatürde bu değer $a=10,12\text{\AA}$ olarak rapor edilmiştir (Prince ve ark. 2001).



Şekil 4.2. 350±5°C taban sıcaklığında elde edilen In₂O₃ filmin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.3. 380±5°C taban sıcaklığında elde edilen In₂O₃ filmin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.4. 425±5°C taban sıcaklığında elde edilen In₂O₃ filmin x-ışını kırınım deseni

5. In₂O₃ FİLMLEİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

5.1. Giriş

Yarıiletkenlerin bant yapılarının belirlenmesinde en çok kullanılan yöntem optik absorpsiyon yöntemidir. Bu yöntemle yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi edinilebilmektedir. Absorpsiyon yarıiletkene gelen elektromagnetik dalgaların materyalden geçerken soğurulması olayıdır. Bir foton bir elektronla etkileştiğinde eğer fotonun enerjisi, elektronun daha üstteki bir enerji seviyesine geçmek için ihtiyacı olan enerjiye eşitse elektron fotonu soğurarak üst enerji seviyelerine uyarılabilir. Yani kullanılan ışığın frekansı elektron geçişleri için uygun olduğunda absorpsiyon daha fazla olacaktır. Böylece, absorpsiyon spektrumuna bakılarak yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi edinilebilir. Yarıiletkenin örgüsündeki kristal kusurlarını dikkate almazsak, ışığın absorplanmasının en belirgin nedenleri şunlardır;

- 1) Kristalde titreşimlerin olması,
- 2) İzinli bantlardaki elektron ve hollerin uyarılması (uyarılmalar yasak enerji aralığından daha küçük enerjiye sahip olabilir),
- 3) Eksiton oluşturulması,
- 4) Yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması,
- 5) Valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılması (Mott ve Davis 1971).

Kalınlığı x olan materyale I_0 şiddetli ışın gönderilirse, bu ışın I şiddeti ile materyali geçecektir. Böylece I_0 ile I arasında eksponansiyel olarak,

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

bağıntısı mevcuttur. Burada;

I_0 : materyale gelen ışının şiddeti

I : materyali geçen ışının şiddeti

α : lineer absorpsiyon katsayısı

x : materyalin kalınlığı

olarak tanımlanır.

Absorpsiyon katsayısı, kullanılan elektromanyetik dalganın dalga boyuna ve materyalin yapısına bağlıdır. Absorpsiyon katsayısının artması materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini azaltacaktır (Cullity 1966; Omar 1975).

Bir yarıiletken materyalde ise yarıiletkenlerin bant yapıları gereği absorpsiyon olayı farklı şekillerde gerçekleşebilmektedir. Yarıiletkenlerde gelen ışının absorplanması şu şekillerde meydana gelmektedir:

- a) temel absorpsiyon olayı,
- b) eksitonların absorpsiyonu,
- c) serbest taşıyıcıların absorpsiyonu,
- d) katkı atomlarının (impurity) absorpsiyonu,
- e) sıcak elektron (hot electron) yardımıyla absorpsiyon,
- f) eş elektronik tuzaklara (isoelectronic trap) bağlı absorpsiyon,
- g) akseptör-donör arası geçişler,
- h) bant içi (intraband) geçişler,
- i) örgü absorpsiyonudur.

Bu absorpsiyon olaylarından bazıları bir yarıiletken materyalde aynı anda birlikte gerçekleşebilir.

5.2. Temel Absorpsiyon Olayı

Temel absorpsiyon bir yarıiletkenin, valans bandındaki bir elektronun materyale gelen ışıdan bir foton absorplayarak iletim bandına geçmesi olarak adlandırılabilir. Bunun için yarıiletken üzerine düşen fotonun enerjisinin en az yasak enerji aralığına eşit veya yasak enerji aralığından büyük olması gerekir. Bu durumda gelen fotonun frekansı ν ,

$$\nu \geq E_g/h \quad (5.2)$$

şeklinde yazılabilir. Gelen fotonun dalga boyu λ_g

$$\lambda_g \leq hc/E_g \quad (5.3)$$

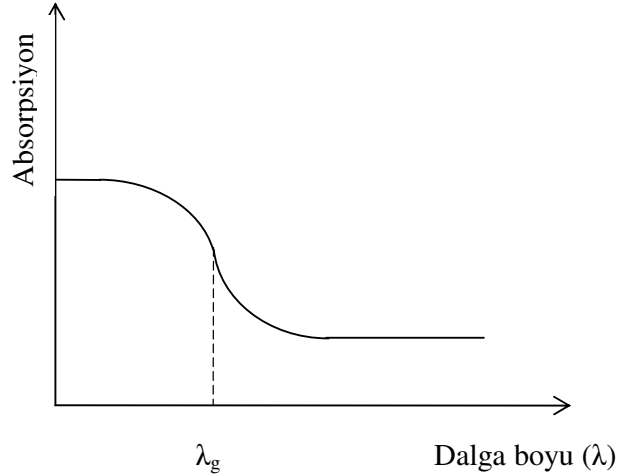
dir. Burada;

h: Planck sabitini

c: ışık hızını

göstermektedir.

Şekil 5.1’de görülen bir yarıiletkenin temel absorpsiyon spektrumunda λ_g dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış gözlenir ve λ_g ’den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir absorplayıcı, λ_g dalga boyundan büyük dalga boylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.



Şekil 5.1. Yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu

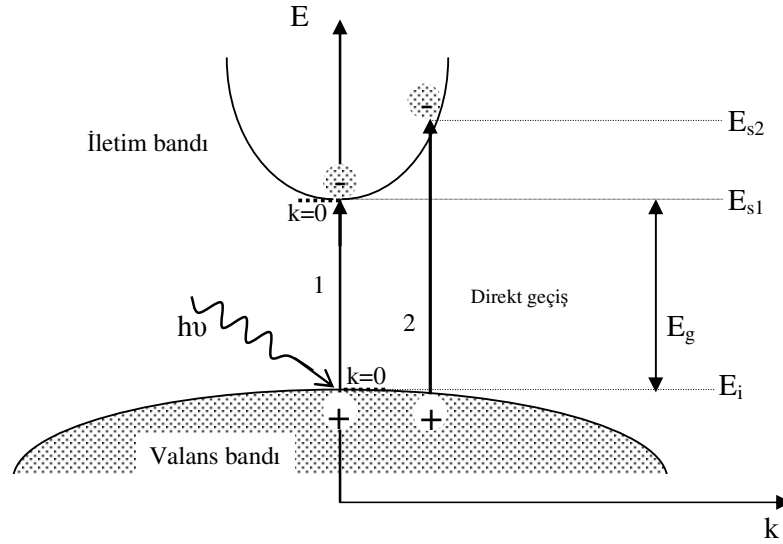
Bir yarıiletkenin temel absorpsiyon sınırında,

- a) direkt bant geçişi
- b) indirekt bant geçişi

olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır. Ayrıca bant kuyrukları (tail) arasında da geçişler olabilir.

5.2.1. Direkt bant geçişi

Bir yarıiletken materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \bar{k} değerine sahip olabilir ($\Delta\bar{k} = 0$). Bu tür bantlara direkt bant denir. Böyle bir materyalde valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi direkt geçiş olarak adlandırılır. Direkt bant geçişi gelen fotonun enerjisi, yarıiletkenin enerji aralığına eřiť ise Őekil 5.2' de 1 geçişi olarak; gelen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin enerji aralığından büyük ise Őekil 5.2' de 2 geçişi olarak görülür.



Şekil 5.2. Direkt bant geçişi

E_{ilk} ilk durum, E_{son} son durum enerji seviyesi ise,

$$E_{son} = h\nu - E_{ilk} \quad (5.4)$$

olarak ifade edilir.

Parabolik bantlarda, son durum enerji seviyesi ile yasak enerji aralığı arasındaki fark alınarak ilk enerji seviyesi elektronlar için,

$$E_{\text{son}} - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5.5)$$

holler için

$$E_{\text{ilk}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5.6)$$

ile verilir. Burada

m_e^* : elektronun etkin kütesini

m_h^* : holün etkin kütesini göstermektedir.

E_{son} ve E_{ilk} değerleri (5.4)'de yerine yazıldığında,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5.7)$$

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

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (5.8)$$

eşitliğiyle bağlıdır. Burada A^* ,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{(m_h^* + m_e^*)} \right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (5.9)$$

ifadesiyle verilen bir sabittir. Direkt bant geçişinde absorpsiyon katsayısı ile fotonun enerjisi arasındaki bağıntı

$$n_0 \alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (5.10)$$

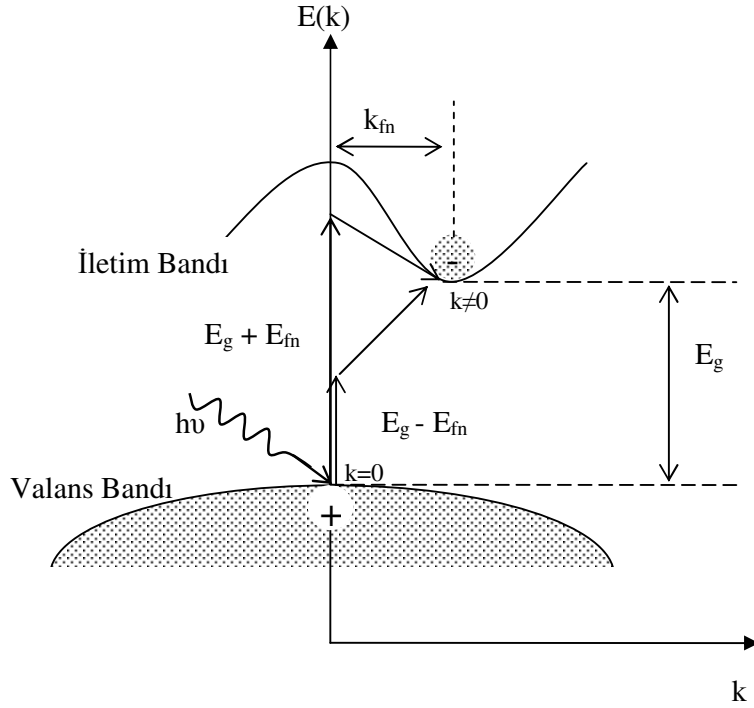
ile verilir. Burada,

n , bir sabit,
 n_o , kırılma indisidir.

Bu denklemde n izinli direkt geçişler için $1/2$, izinsiz direkt geçişler için $3/2$ değerini alabilir (Mott ve Davis 1971).

5.2.2. İndirekt bant geçişi

Yarıiletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine karşılık gelmiyorlarsa ($\Delta\vec{k} \neq 0$) bu tür bantlara indirekt bant denilmektedir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. İndirekt bant geçişi

İndirekt bantlar arasında geçişlere indirekt bant geçişi denir. İndirekt bant geçişlerinde enerji korunur, fakat momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir. Bu iki geçiş

$$h\nu_{em} = E_{son} - E_{ilk} + E_f \quad (\text{fonon emisyonu için}) \quad (5.11)$$

$$h\nu_{\text{abs}} = E_s - E_i - E_f \quad (\text{fonon absorpsiyonu için}) \quad (5.12)$$

ile verilir. Burada,

E_f , fononun enerjisidir.

Fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı ($h\nu > E_g - E_f$ için)

$$\alpha_{\text{abs}}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{kT}\right) - 1} \quad (5.13)$$

ile verilir.

Fonon emisyonlu geçişler için absorpsiyon katsayısı ($h\nu > E_g + E_f$ için)

$$\alpha_{\text{em}}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)} \quad (5.14)$$

ile verilir. Burada n, izinli indirekt geçişler için 2, izinsiz indirekt geçişler için 3 değerlerini alabilen bir sabittir.

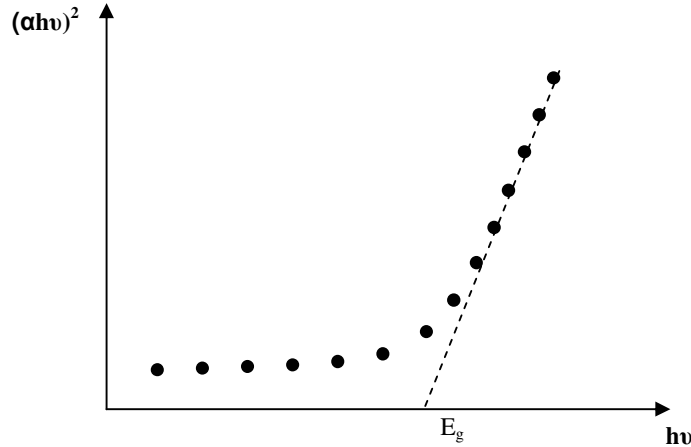
Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonun olması durumunda absorpsiyon katsayısı (α) ile frekans (ν) arasındaki bağıntı,

$$n_0 \alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)} \quad (5.15)$$

ile verilir (Pankove 1975; Mott ve Davis 1971; Dewar ve ark. 1990).

5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

In_2O_3 filmlerin ve yasad enerji aralığının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Optik absorpsiyon yöntemi, yarıiletkenlerin yasad enerji aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra bant yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılır. Absorpsiyon yöntemiyle materyalin yasad enerji aralığını bulmak için $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişimi grafiği çizilir (Şekil 5.4.). Değişimin lineer olduğu kısmına karşı gelen doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasad enerji aralığını verir.



Şekil 5.4. Bir yarıiletkende $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ ye göre değişim grafiği ve yasad enerji aralığının belirlenmesi

5.5. In_2O_3 Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasad Enerji Aralıkları

Püskürtme yöntemiyle elde edilen In_2O_3 filmlerin temel absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV – 2450 Spectrophotometer cihazı ile 200 – 800 nm dalga boyu aralığında elde edilmiştir.

Filmlerin elde edilen temel absorpsiyon spektrumu verilerinden yararlanarak İzinli direkt ($n=1/2$), izinsiz direkt ($n=3/2$), izinli indirekt ($n=2$) ve izinsiz indirekt ($n=3$) değerleri için $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişimi grafiği çizilmiştir. En

uygun grafikler $n=1/2$ değerinde elde edildiğinden geçişler izinli direkt bant geçişleridir.

$(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ ' ye göre değişim grafiğinde direkt geçişlerin gözlemlendiği yerler lineer bir doğru oluşturur. Yarıiletken direkt geçişli bant yapısına sahip ve geçişler izinli ise grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ' da kestiği noktanın yasak enerji aralığını vermesi beklenir.

Şekil 5.6'da $350\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filminin oda sıcaklığında alınmış temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans değeri 300nm dalgaboyu civarında yüksek olup materyal bu dalga boyu için soğurucu özellik göstermiştir. Absorbans 350nm dalgaboyuna doğru hızla düşmüş ve 350nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboyları için materyal iyi geçirgen özelliği göstermiştir. Şekil 5.6.(b)' deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ' da kestiği noktanın yasak enerji aralığını vermesi beklenir. Bu değer 3,71 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.7'de $380\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filminin oda sıcaklığında alınmış temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans değeri 280nm dalgaboyu civarında yüksek olup materyal bu dalga boyu için soğurucu özellik göstermiştir. Absorbans 350nm dalgaboyuna doğru hızla düşmüş ve 350nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboyları için materyal iyi geçirgen özelliği göstermiştir. Şekil 5.7.(b)' deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ' da kestiği noktanın yasak enerji aralığını vermesi beklenir. Bu değer 3,73 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.8'de $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filminin oda sıcaklığında alınmış temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede de $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans değeri 295nm dalgaboyu civarında yüksek olup materyal bu dalga boyu için soğurucu özellik göstermiştir. Absorbans 350nm dalgaboyuna doğru hızla düşmüş ve 350nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboyları için materyal iyi geçirgen özelliği göstermiştir. Şekil 5.8.(b)' deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$

eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ' da kestiği noktanın yasak enerji aralığını vermesi beklenir. Bu değer 3,74 eV olarak hesaplanmıştır.

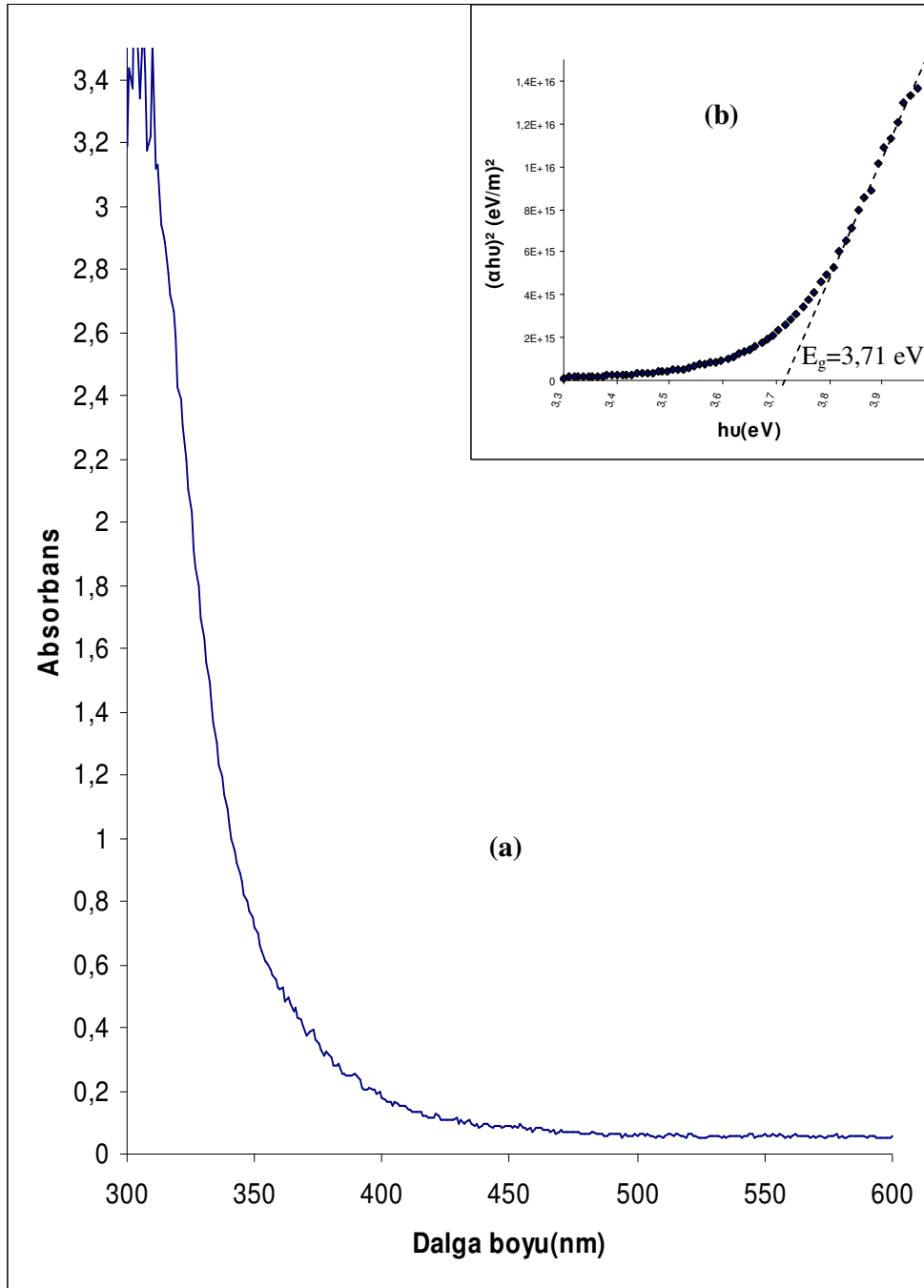
Çizelge 5.1 de farklı sıcaklıklarda elde edilen In_2O_3 filmleri için bulunan yasak enerji aralıkları verilmiştir.

Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen In_2O_3 filmlerinin oda sıcaklığında alınmış temel absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında, 380°C taban sıcaklığı için absorbansın maksimum değerinin diğer taban sıcaklıklarına göre az olduğu, görünür bölge için ise absorbansın diğer taban sıcaklıklarına göre daha fazla olduğu görülür.

In_2O_3 yarıiletkeninin temel absorpsiyon spektrumundan yararlanılarak oluşturulan çizelge 5.1.' e bakıldığında taban sıcaklığı arttığında yasak enerji aralığı değerlerinin arttığı gözlenir. In_2O_3 yarıiletken filmleri için bulunan yasak enerji aralığı değerleri literatürdeki sonuçlarla uyum içerisindedir (Korotcenkov ve ark. 2004b; Prince ve ark. 2001).

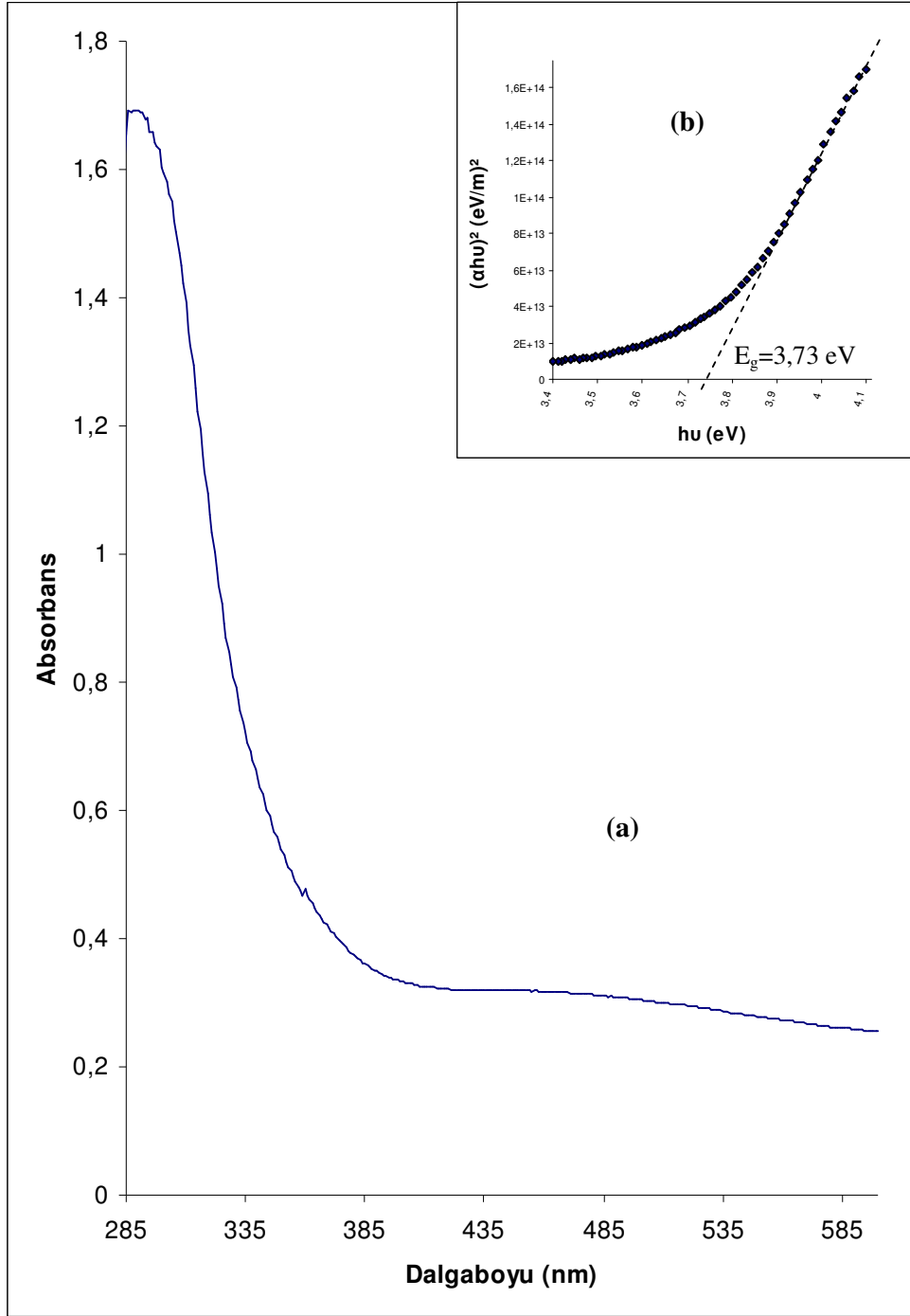
Çizelge 5.1. In_2O_3 yarıiletken filmlerin bulunan yasak enerji aralığı değerleri

Filmler	Taban Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Yasak Enerji Aralıkları E_g (eV)
In_2O_3	350	3,71
In_2O_3	380	3,73
In_2O_3	425	3,74

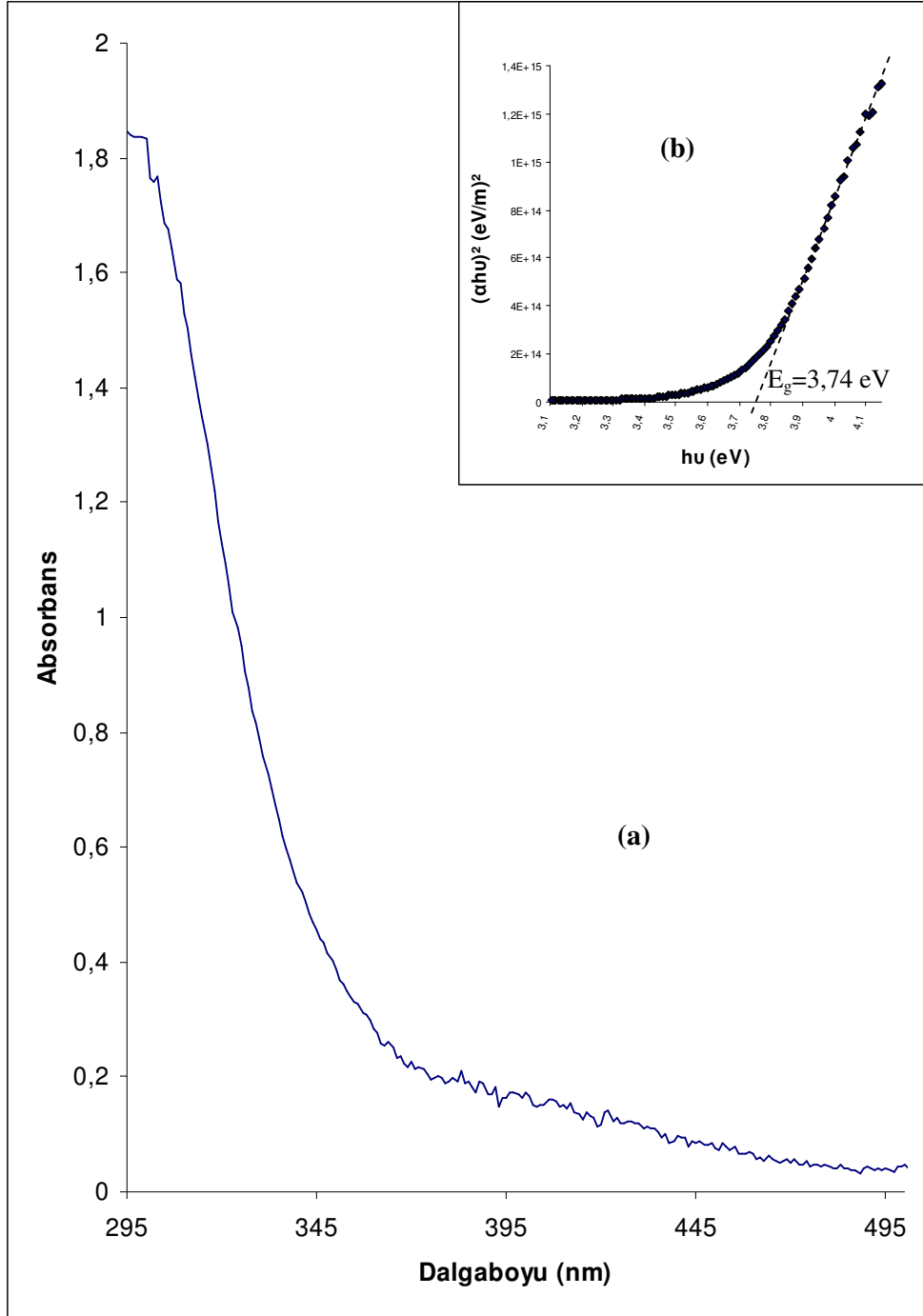


Şekil 5.5. 350±5°C taban sıcaklığında elde edilen In₂O₃ filmin oda sıcaklığında

(a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



Şekil 5.6. $380 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 filmin oda sıcaklığında
 (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi



Şekil 5.7. $425 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 filmin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi

6. In₂O₃ FİLMLERİNİN DC İLETKENLİĞİ

6.1. Giriş

Yarıiletken materyallerin akım voltaj karakteristiğinden yararlanılarak o materyalin elektriksel özellikleri hakkında bilgi elde etmek mümkündür. Bu amaçla metal kontaklar oluşturulmalıdır. Metal kontak olarak farklı iş fonksiyonlarına sahip altın, gümüş, bakır, indiyum gibi materyaller kullanılır. İş fonksiyonu, materyalden bir elektron koparabilmek için gerekli minimum enerji miktarıdır ve ϕ ile sembolize edilir (Sze 1981). Çizelge 6.1.' de bazı metallerin iş fonksiyonları verilmiştir.

Çizelge 6.1. Bazı metallerin iş fonksiyonları (Lide, 1998).

Metal	İş Fonksiyonu (eV)
Gümüş (Ag)	4,64
Altın (Au)	5,47
İndiyum (In)	4,09
Bakır (Cu)	5,10
Platin (Pt)	5,64
Alüminyum (Al)	4,20
Demir (Fe)	4,67

Yarıiletken materyallerin akım-voltaj karakteristikleri hakkında bilgi edinebilmek için metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulması gereklidir. Yarıiletken bir materyalin akım voltaj karakteristiği elde edilirse yarıiletkenin, ohmik, space charge limited, Poole-Frenkel, Schottky gibi iletim özelliklerinden hangisini gösterdiği belirlenebilir.

6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar

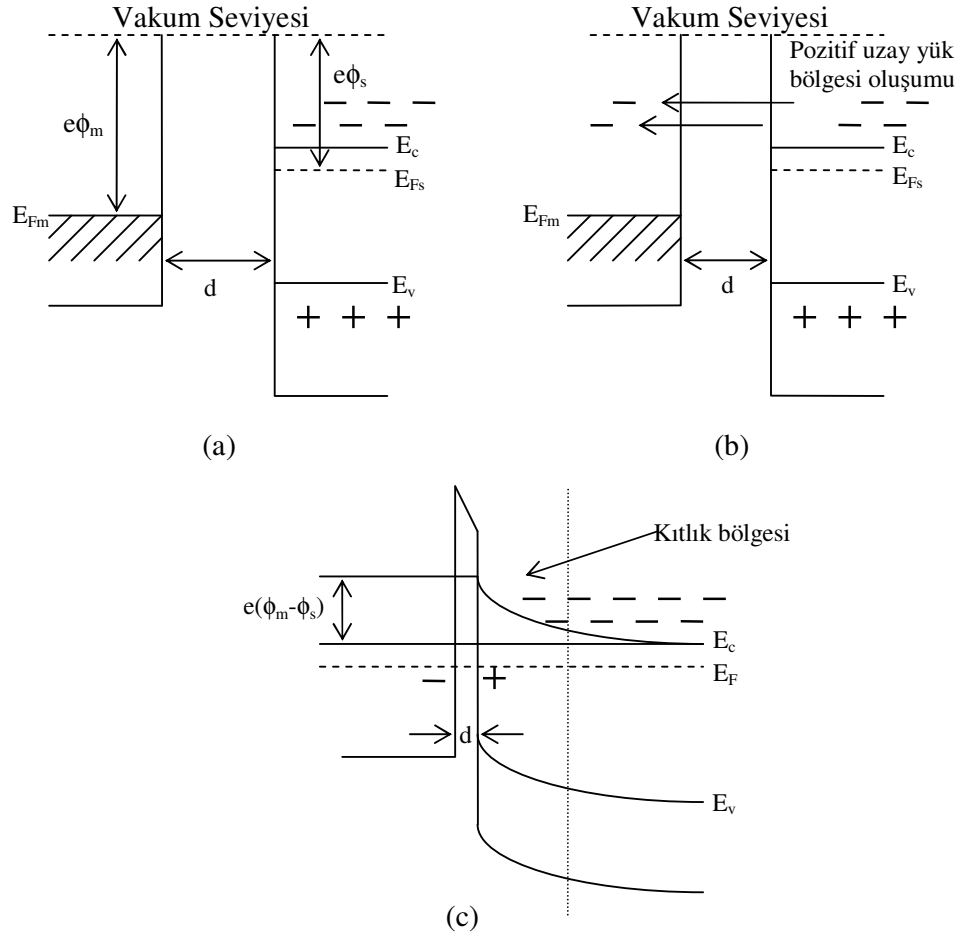
Metal-yarıiletken kontaklar, yarıiletkenin iş fonksiyonunun, metalin iş fonksiyonundan büyük veya küçük olmasına göre iki şekilde oluşur. Şekil 6.1'de

n-tipi yarıiletken ile bir metal arasındaki kontak görülmektedir. Burada metalin iş fonksiyonu ϕ_m , yarıiletkenin iş fonksiyonu ϕ_s 'den büyüktür.

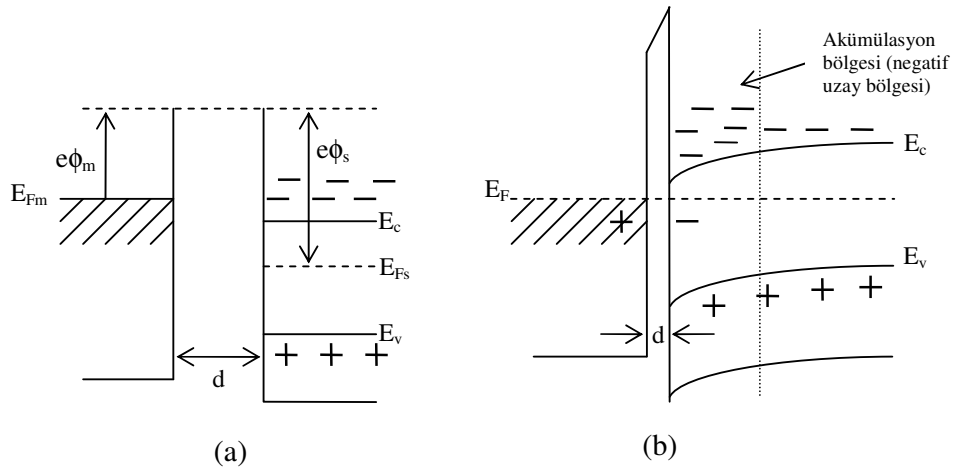
Şekil 6.1.(a)'da görüldüğü gibi başlangıçta elektron geçişi olmayacaktır. Çünkü iki materyal arasındaki uzaklık elektronların tünelleyerek geçmesine izin vermeyecek kadar büyüktür.

Şekil 6.1.(b)'den görüldüğü gibi, metal ile yarıiletken arasındaki uzaklık elektronların yarıiletkenden metale geçmesine yetecek kadar azaltılacak olursa elektronlar metale engelden tünelleyerek geçeceklerdir. Böylece yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi metalinkine bağlı olarak düşecek ve iki materyalin Fermi enerji seviyeleri eklem bölgesinde eşitlenecektir. Yarıiletkende kontak potansiyel farkından dolayı elektrik alan değeri artacaktır. Dolayısıyla yarıiletkenin iç kısımlarında, iletim bandının alt sınırında durgun olan bir elektronun potansiyel enerjisi yüzeydeki bir elektronun potansiyel enerjisinden $e(\phi_m - \phi_s)$ değeri kadar farklı olacak ve bu nedenle yarıiletkenin yüzeyindeki iletim ve valans bant sınırları Şekil 6.1.(c)'deki gibi Fermi enerji seviyesine göre kavis çizeceklerdir. Böylece materyallerin Fermi enerji seviyeleri çakıştığında yarıiletkenin ara yüzeyi yakınında net taşıyıcı yoğunluğu iç kısımlardaki değerine göre azalır ve bu bölgeye uzay-yük bölgesi (kıtlık bölgesi) adı verilir. Metal ve n-tipi yarıiletken ara yüzeyleri ise sırasıyla negatif ve pozitif olarak yüklenir (Bube 1970; Pierret 1996).

Şekil 6.2.'de metal ile n-tipi yarıiletken arasındaki ohmik kontak görülmektedir. Bir ohmik kontak, metal ile yarıiletken arasında ihmal edilebilir dirence sahip olan kontak ve yarıiletkenin akım-voltaj karakteristiğini bozamaz. Bu tür kontaklar, yarıiletkenin taşıyıcı tipine göre oluşturulmaktadır. Eğer ohmik kontak metal-(n-tipi)yarıiletken arasında ise, yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan büyüktür ($\phi_s > \phi_m$). Ohmik kontak metal-(p-tipi)yarıiletken arasında ise, metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyüktür ($\phi_m > \phi_s$).



Şekil 6.1. Metal- n tipi yarıiletken kontağının enerji bant diyagramı ($\phi_m < \phi_s$)



Şekil 6.2. Metal- n tipi yarıiletken ohmik kontağının enerji bant diyagramı ($\phi_s > \phi_m$).

Şekil 6.2. (a)'da metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan küçüktür. Metal ve yarıiletken arasındaki d mesafesi oldukça büyük olduğundan elektron geçişi olmaz ve bir akım gözlenmez.

Şekil 6.2. (b)'de iki materyal arasındaki d mesafesi elektronların metalden yarıiletkene geçmesine izin verecek kadar azaltılmıştır. Böylece metalden yarıiletkene elektron akışı meydana gelir ve yarıiletken tarafında elektron yoğunluğunun büyük olduğu yığılma (accumulation) bölgesi oluşur. Metal tarafında ise elektronların bıraktığı boşluklar nedeniyle pozitif yükler artar. Yarıiletken tarafındaki yığılma bölgesinde mevcut olan elektron deposu yarıiletkene ihtiyacı kadar yükü kolayca verebilir. Böyle özelliğe sahip kontak, ohmik kontak olarak adlandırılır. Ohmik kontak serbest taşıyıcılara bir engel oluşturmaz. Ohmik kontağı geçen taşıyıcılar, uygulanan voltajın büyük bir bölümünde Ohm kanununa uyarlar (Bar-Lev 1984; Bube 1970).

Düzlemsel olarak oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılarda lokalize durumlar, yüzeye yakın bölgede, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini etkilemektedir. Yarıiletken yüzeyinde yabancı atomlar veya oksit tabakası lokalize durumlarda artışa yol açar. Bunlar yüzey durumları olarak adlandırılmaktadır. Bu yüzey durumları elektron verebilir veya elektron yakalayabilirler. Elektron verici yüzey durumları donör tipi, elektron alıcı yüzey durumları akseptör tipi olarak adlandırılmaktadır (Many ve ark. 1971; Kao ve Hwang 1979).

Yüzey durumları metal-yarıiletken kontakların enerji-bant yapısını etkiler. Yüzey durumları, Fermi enerji seviyesine göre uygun bir yerde ise enerji bantları metal-yarıiletken kontağı oluşturulmadan önce de kıvrılacaktır. Şekil 6.3'te yüzey durumlarının metal-yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi gösterilmiştir.

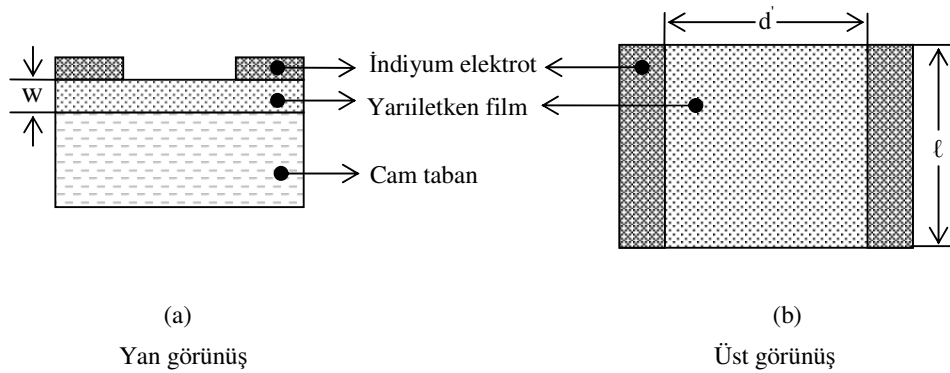
Şekil 6.3.(a)'da donör tipi yüzey durumlarının ve Şekil 6.3.(b)'de akseptör tipi yüzey durumlarının olduğu durum gösterilmiştir. Metal yarıiletken kontağı oluşurken ısıl denge sağlandığı ve metal ile yarıiletkenin Fermi enerji seviyeleri çakıştığı zaman yarıiletkenin enerji bantları biraz daha fazla kıvrılacaktır. Bu kıvrım, metalden yüzey durumlarına gelen elektronlardan kaynaklanmaktadır. Böylece kontak potansiyelinin neden olduğu elektrik alanı, uzay yüklerinden daha çok, yüzey durumlarında son bulur. Bu durum, yüzey durum yoğunluğunun

Metal-yarıiletken-metal kontaklarda iletim çoğunluk taşıyıcılarına bağlıdır. Yarıiletken bir materyalde belli voltaj ve sıcaklık bölgesinde farklı iletim olayları baskın olabilir. Bu çalışmada incelenen In_2O_3 filmlerde ohmik iletim gözlenmiştir.

6.3. In_2O_3 Filmlerde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması

Yarıiletken materyallerin DC iletkelik özellikleri hakkında bilgi elde edebilmek için metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulması gereklidir. Filmler üzerine metal elektrotlar Şekil 6.4'deki gibi düzlemsel formda, In kullanılarak oluşturulmuştur.

Şekil 6.4'de düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapının şematik görünüşü verilmiştir. Burada w cam taban üzerine kaplanan yarıiletken filmin kalınlığını, d' elektrotlar arasındaki mesafeyi ve ℓ elektrot boyunu göstermektedir.



Şekil 6.4. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapının şematik görünüşü

Metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulurken, İndiyum kullanılmıştır. İndiyum kontaklardan ölçü aletlerine bağlantı sağlamak için bakır elektrotlar silver paste ile metal elektrotlara tutturulmuştur. Ölçüm için hazır hale gelen materyaller kapalı kutulara konulmuştur. Çizelge 6.2'de elde edilen In- In_2O_3 -In yapılarının ℓ , d' ve w değerleri verilmiştir.

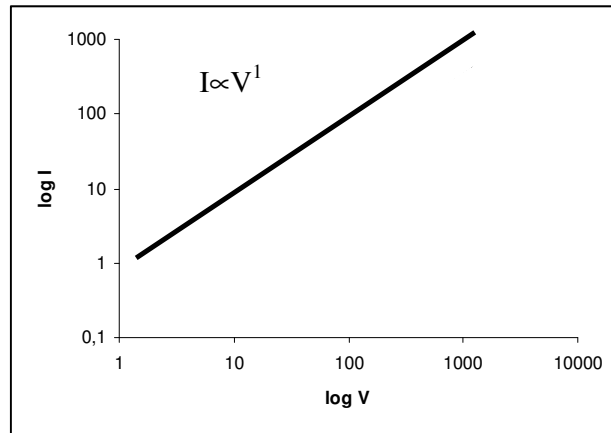
Çizelge 6.2. Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda ℓ , d' ve w değerleri

Materyal	Metal Kontaklar	ℓ (mm)	d' (mm)	w (μm)
In_2O_3	In-In	10,9	9,2	0,920
In_2O_3	In-In	11,3	9,4	0,396
In_2O_3	In-In	10,7	9,8	0,599

6.4. Ohmik İletim ve Elde Edilen Katkısız In_2O_3 Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri

Bir yarıiletkenin akım-voltaj karakteristiği $I \propto V^m$ şeklinde değişim gösterir. Eğer $m=1$ ise materyal ohmik iletim özelliğine sahiptir. Ohm kanununa uyan akımlar ohmik akımlar olarak adlandırılır.

Elde edilen In- In_2O_3 -In yapıların akım-voltaj değişimi ölçümleri Hawlet Packard 4140B model meter/DC voltaj Source ölçüm cihazı ve Vee One Lab 6.1 bilgisayar programı yardımıyla elde edilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında, karanlık ortamda ve atmosfer basıncı altında yapılmıştır. Cihazdan 0-100V aralığında uygulanan gerilime karşılık 10^{-2} - 10^{-15} A aralığındaki akım değerleri okunabilmektedir. Filmlerden elde edilen akım-voltaj değişimleri Şekil 6.6., Şekil 6.7. ve Şekil 6.8.' de gösterilmiştir.



Şekil 6.5. Ohmik iletim için akım-voltaj karakteristiği

Elde edilen In_2O_3 filmlerde akım voltaj karakteristiğinin $I \propto V^1$ 'e göre değiştiği gözlenmiştir. Bu şekildeki akım voltaj değişimi ohmik iletim olarak adlandırılır. Filmlerin akım-voltaj karakteristiklerinden özdirenç ve iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen In_2O_3 yarıiletkenleriyle oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılarda iletkenlik ve özdirenç değerleri

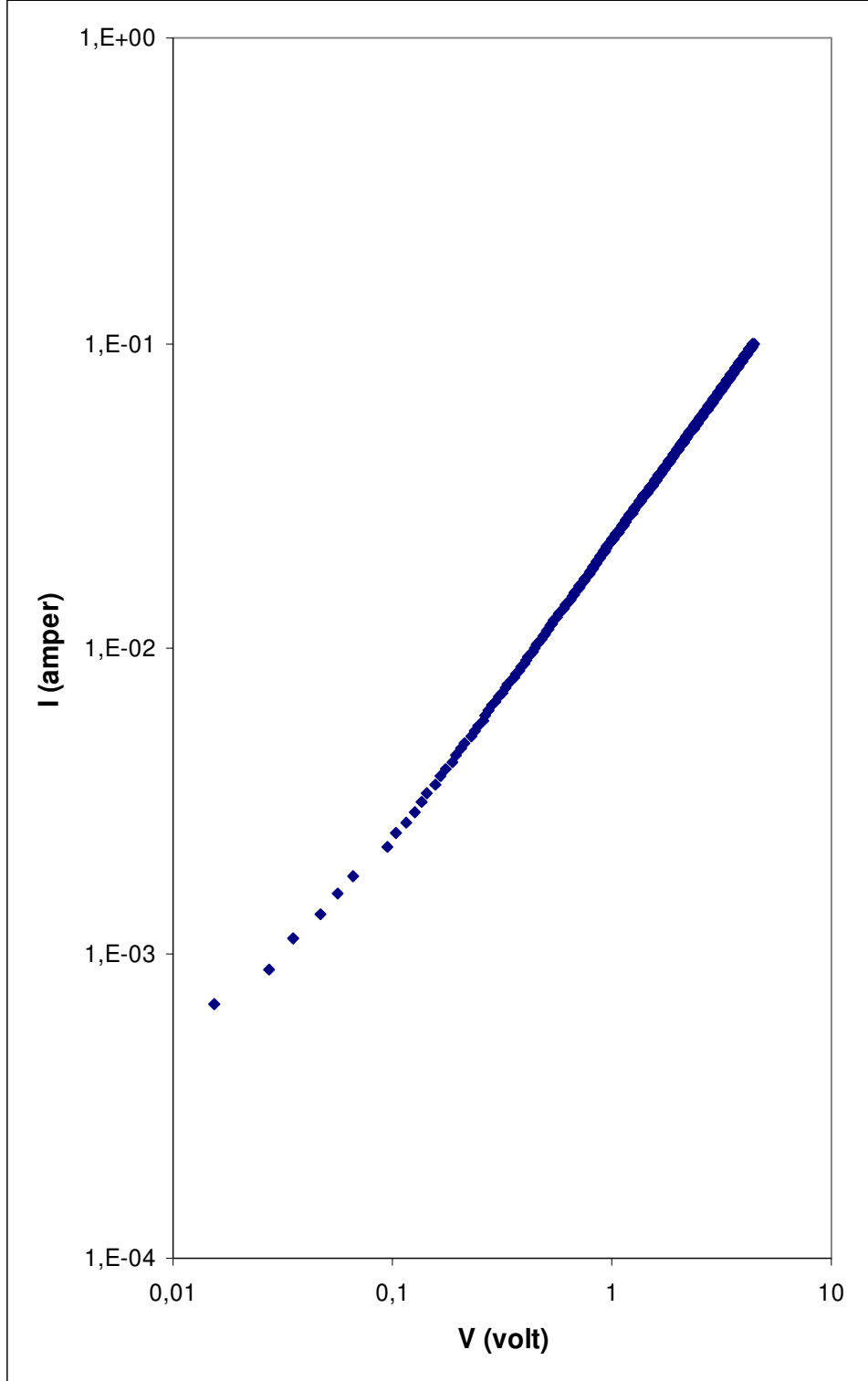
Materyal	Taban sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	σ (ohm.cm) ⁻¹
In_2O_3	350	$2,05 \times 10^2$
In_2O_3	380	$6,55 \times 10^2$
In_2O_3	425	$5,11 \times 10^2$

Şekil 6.6'da $350 \pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filminin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Akım-voltaj grafiği incelendiğinde akımla voltaj arasındaki bağıntının $I \sim V^{0,978}$ şeklinde değiştiği görülmüştür. Akım-voltaj değişiminin lineer olması nedeniyle elektriksel iletim tipi ohmiktir. Bu materyal için, iletkenlik değeri $\sigma = 2,05 \times 10^2$ (ohm.cm)⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

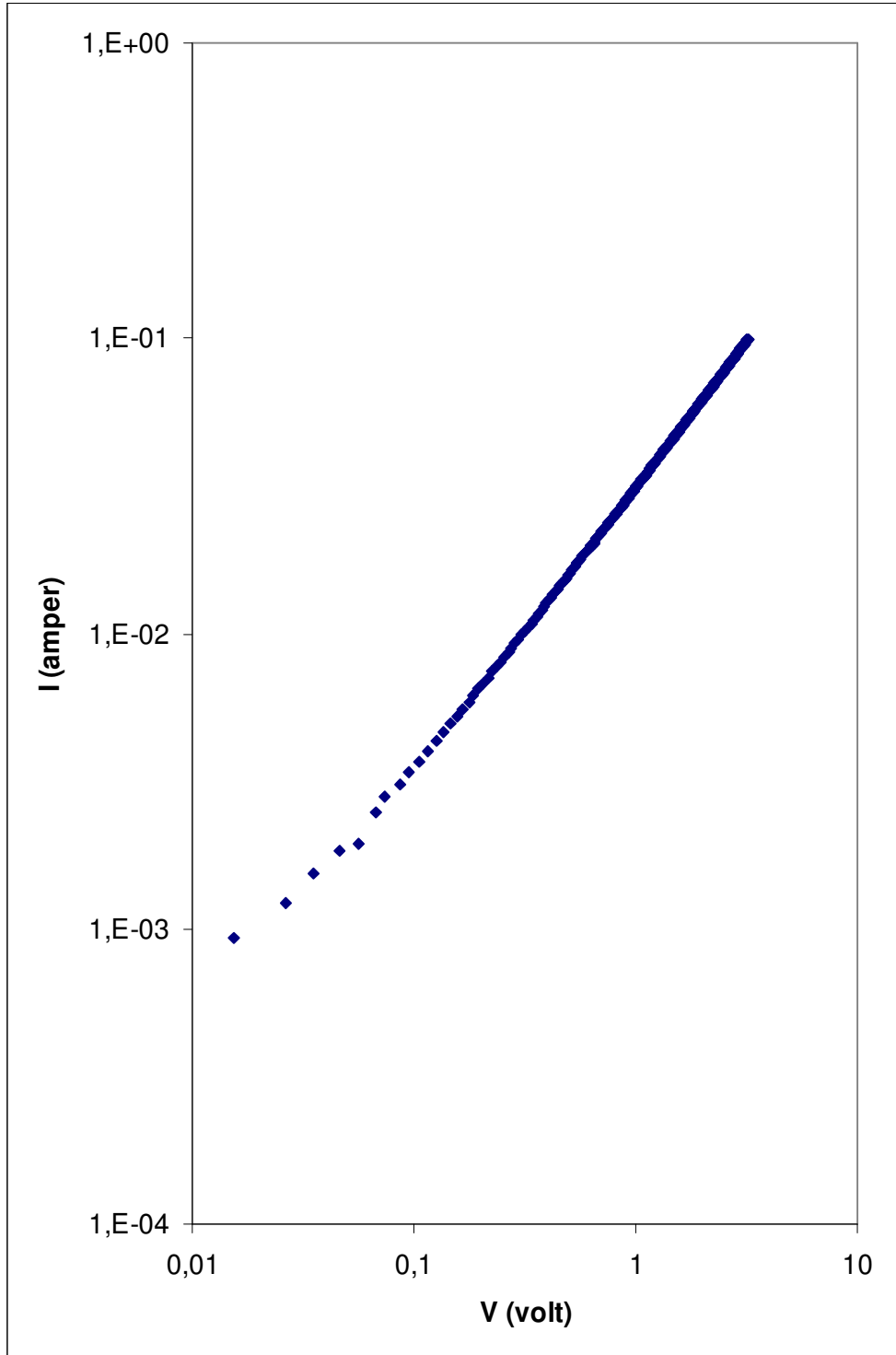
Şekil 6.7.'de $380 \pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filminin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Akım-voltaj karakteristiği incelendiğinde akımla voltaj arasındaki bağıntının $I \sim V^{0,940}$ şeklinde değiştiği gözlenir. Akım-voltaj değişiminin lineer olması nedeniyle elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir. Bu materyal için iletkenlik değeri $\sigma = 6,55 \times 10^2$ (ohm.cm)⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.8.'de $425 \pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filminin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Akım-voltaj karakteristiği incelendiğinde akımla voltaj arasındaki bağıntının $I \sim V^{0,983}$ şeklinde değiştiği söylenebilir. Akım-voltaj değişiminin lineer olması nedeniyle elektriksel iletim tipi ohmik iletimdir. Bu materyal için iletkenlik değeri $\sigma = 5,11 \times 10^2$ (ohm.cm)⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

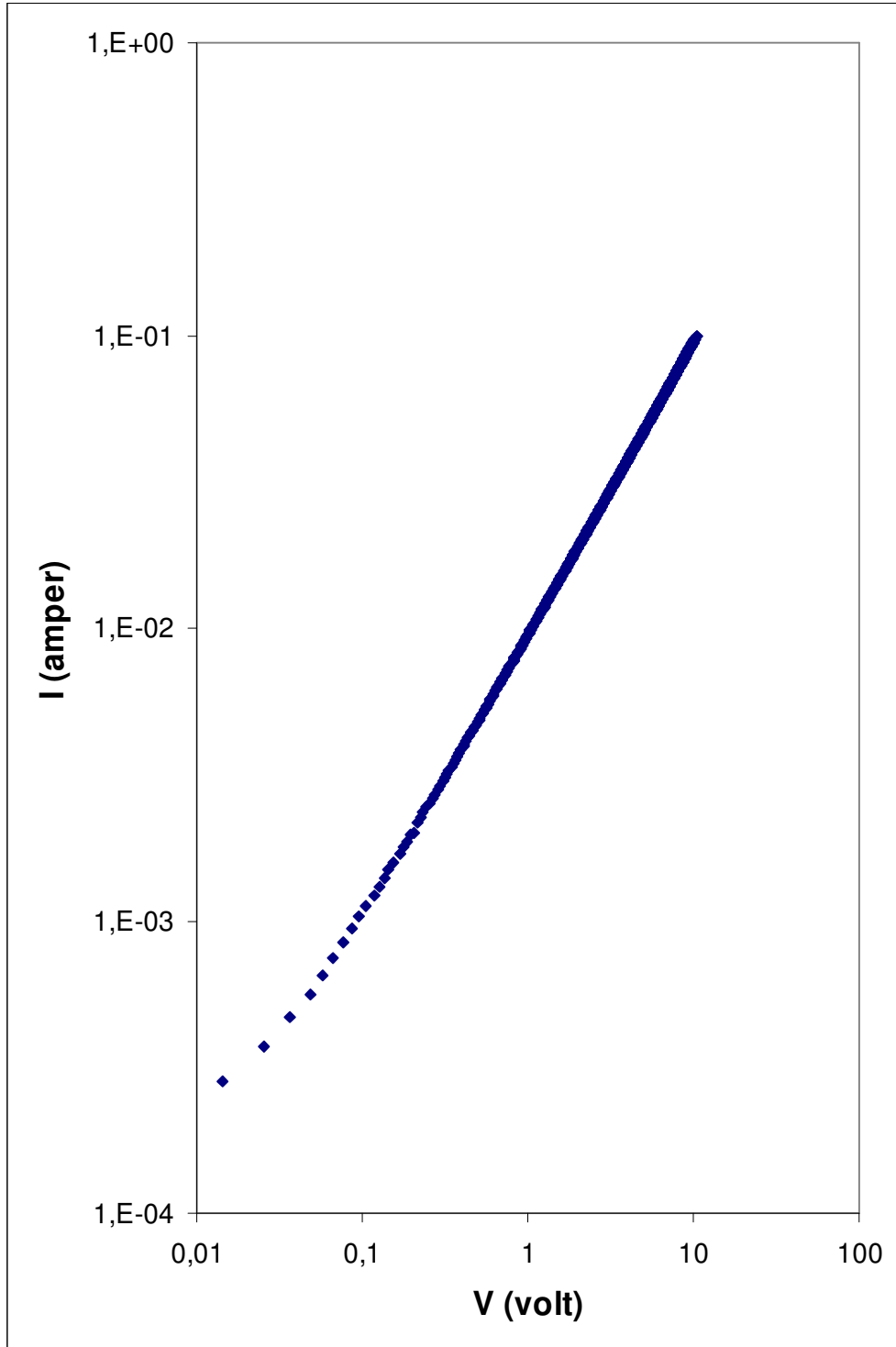
In_2O_3 filmler için elde edilen özdirenç değeri incelendiğinde 380°C de üretilen filmlerin en düşük özdirenç değerine sahip olduğu gözlenir. Diğer sıcaklıklarda iletkenliğin azalması yapılan benzer çalışmalarda, elde edilen In_2O_3 filmlerinin elektriksel özelliklerinin, polikristalin tanecik boyutundan etkilendiği şeklinde yorumlanmıştır (Prince ve ark. 2001). Elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmlerinin özdirenç değerleri daha önce yapılan diğer çalışmalarla uyum içerisindedir (Prince ve ark. 2001).



Şekil 6.6. $350 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmin akım-voltaj karakteristiği



Şekil 6.7. $380\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmin akım-voltaj karakteristiği



Şekil 6.8. $425\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmin akım-voltaj karakteristiği

7. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, püskürtme yöntemiyle In_2O_3 yarıiletken filmler, $350\pm 5^\circ\text{C}$, $380\pm 5^\circ\text{C}$ ve $425\pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında cam tabanlar üzerinde elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin optik özellikleri, kristal yapıları ve bazı elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen filmlerin kalınlıkları tartı metodu kullanılarak belirlenmiş ve $0,396\text{-}0,920\ \mu\text{m}$ arasında değiştiği görülmüştür.

In_2O_3 filmlerinin X-ışını kırınım desenlerinden yararlanarak kristal yapıları incelenmiştir. Filmlerin polikristal yapıda oldukları görülmüştür. Elde edilen X-ışını kırınım desenlerinde kübik yapıdaki In_2O_3 bileşiğine ait piklere rastlanmıştır. (400) düzlemine ait pik sıcaklık arttıkça azalmış diğer pikler belirginleşmiştir. Taban sıcaklığı artarken, tercihli yönelimin [222] doğrultusuna kaydığı görülmüştür. Bragg yasasından yararlanılarak elde edilen filmlerin örgü sabiti $a=10,11\text{Å}$ olarak hesaplanmıştır.

In_2O_3 yarıiletken filmlerin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumlarından, elde edilen filmlerin 350nm dalgaboyundan küçük dalgaboylarında soğurucu özellik gösterdiği ve 350nm ' den büyük dalgaboyunda, yani görünür bölgedeki radyasyon için iyi geçirgenlik özelliği gösterdiği görülmüştür. Temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimleri çizilmiştir. Bu değişimlerden filmlerin direkt bant geçişli olduğu ve yasak enerji aralıklarının $3,71 - 3,74\ \text{eV}$ arasında değişmekte olduğu hesaplanmıştır. Taban sıcaklığı arttığında yasak enerji aralıklarının arttığı görülmüştür.

Elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmlerin iletkenlik tipi, sıcak uç (hot-probe) yöntemi kullanılarak n-tipi iletkenlik olarak belirlenmiştir.

Elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmlerin dc iletkenliklerini ölçmek için indiyum metali kullanılmış ve düzlemsel formda $\text{In-In}_2\text{O}_3\text{-In}$ yapılar elde edilmiştir. Filmlerin akım-voltaj karakteristikleri incelendiğinde In_2O_3 yarıiletken filmlerinin ohm yasasına uyduğu ve iletim özelliğinin ohmik olduğu görülmüştür. In_2O_3 yarıiletken filmlerinin iletkenlik değerlerinin $2,05\times 10^2$ ile $6,55\times 10^2\ (\text{ohm.cm})^{-1}$ değerleri arasında değiştiği hesaplanmıştır.

Bulunan iletkenlik ve özdirenç değerlerinin daha önce yapılan benzer çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Allison, J., *Electronic Engineering Semiconductors and Devices*, McGraw-Hill Book Company, UK, 1990.
- Aybek, A.Ş., *Zn(In₂S₃)_s Yarıiletken Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1996.
- Bar-Lev, A., *Semiconductor and Electronic Devices*, Prentice Hall International, London, UK, 1984.
- Blakemore, J.S., *Solid State Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- Brinzari, V., Korotcenkov, G. ve Matolin, V., *Synchrotron Radiation Photoemission Study of Indium Oxide Surface Prepared by Spray Pyrolysis Method*, Applied Surface Science, 2004.
- Bube, R.H., *Photoconductivity of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons Inc., London, 1970.
- Cullity, B.D., *X-ışınlarının Difraksiyonu*, (Çeviri; A. SÜMER), İstanbul Teknik Üniv. Yayınları, İstanbul, 1966.
- Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing, Massachusetts, USA 1978.
- Dawar, A.L., Shishodia, P.K., Chauhan, G., Kumar, A. ve Mathur, P.C., *Growth of High-Mobility CdS Thin Films*, J. Vac.Sci.Technol., A5, (4),1556-1559, 1987.
- Dikici, M., *Katthal Fiziğine Giriş*, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, Türkiye 1993.
- Durlu, T.N., *Katthal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye 1992.
- Fahrenbuch, A.L., *II-VI Compounds in Solar Energy Conversion*, J. Cryst. Growth, **39**, 73-91, 1977.
- Girtan, M., Cachet, H. ve Rusu, G.I., *On The Physical Properties of Indium Oxide Thin Films Deposited by Pyrosol in Comparison With Films Deposited by Pneumatic Spray Pyrolysis*, Thin Solid Films, **427**, 406-410, 2003.

- Kao, K.C. ve Hwang, W., *Electrical Transport in Solids*, International Series in The Science of The Solid State, Pergamon Press, **14**, Manitoba, Canada, 1979.
- Kittel, C., *Katıhal Fiziğine Giriş*, (çev: B. Karaoğlu), Güven Yayınları, İstanbul, 1996.
- Kong, X.Y. ve Wang, Z.L., *Structures of Indium Oxide Nanobelts*, Solid State Communications, Pergamon Press, **128**, 1-4, 2003.
- Korotcenkov, G., Brinzari, V., Cerneavski, A., Cornet, A., Morante, J., Cabot, A. ve Arbiol, J., *Crystallographic Characterization of In₂O₃ Films Deposited by Spray Pyrolysis*, Sensors and Actuators, **B 84**, 37-42, 2002.
- Korotcenkov, G., Cerneavski, A., Brinzari, V., Vasiliev, A., Ivanov, M., Cornet, A., Morante, J., Cabot, A. ve Arbiol, J., *In₂O₃ Films Deposited by Spray Pyrolysis as a Material for Ozone Gas Sensors*, Sensors and Actuators, **B 99**, 297-303, 2004a.
- Korotcenkov, G., Brinzari, V., Ivanov, M., Cerneavski, A., Rodriguez, J., Cirera, A., Cornet, A. ve Morante, J., *Structural Stability of Indium Oxide Films Deposited by Spray Pyrolysis During Thermal Annealing*, Thin Solid Films, 2004b.
- Kul, M., *Cd(In₂S₃)_s Yarıiletken Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1996.
- Lane, M.A., *Charge Transport Properties of Thermoelectric and Transparent Conducting Oxide Materials*, PhD Thesis, Northwestern Univ., Illinois, USA, 2001.
- Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics 78th Edition*, CRC Pres., New York, 1998.
- Many, A., Goldstein, Y. ve Grover, N.B., *Semiconductor Surfaces*, North-Holland Publishing, Amsterdam, 1971.
- Mckelvey, J.P., *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper&Row Pres, New York (1966).
- Mott, N.F. ve Davis, E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London, 1971.

- Nag, B.R., *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- Ni, J., *Metal-Organic Chemical Vapour Deposition of Indium Oxide Based Transparent Conducting Oxide Thin Films: Precursor Synthesis, Film Growth and Characterization, and Their Application in Polymer Light-Emitting diode Devices*, PhD Thesis, Northwestern University, Illinois, USA, 2005.
- Omar, M.A., *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing, California, USA, 1975.
- Özbaş, Ö., *Spray-Pyrolysis Yöntemiyle Elde Edilen $Cd_{x}Se_{1-x}$ Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, 1993.
- Pankove, J.I., *Optical Process in Semiconductors*, Princeton Press, New Jersey, USA, 1971.
- Pierret, R.F., *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1996.
- Prince, J.J., Ramamurthy, S., Subramanian, B., Sanjeeviraja, C. ve Jayachandran, M., *Spray Pyrolysis Growth and Material Properties of In_2O_3 Films*, Journal of Crystal Growth, **240**, 142-151, 2002.
- Siefert, W., *Properties of thin In_2O_3 and SnO_2 films prepared by Corona spray-pyrolysis and discussion of the spray pyrolysis process*, Thin Solid Films, **121**, 275-282, 1984.
- Smith, W.T., *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill Inc., USA, 1990.
- Soriaga, M.P. ve ark., *Thin Films: Preparation, Characterization, Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, USA, 2002.
- Streetman, B.G., *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall Int., New Jersey, 1980.
- Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1981.

Yaglioglu, B., Yoem, H.Y., Chason, E. ve Paine, D.C., *A Structural Study of the Amorphous to Crystalline Transformation in In₂O₃ Thin Films*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, **147**, 2003.

Zor, M., *Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS₂ Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Ankara, Türkiye 1982.