BAZI İKİLİ YARIİLETKENLERDE KONTAK ÇALIŞMALARI

Betül CEVİZ ŞAKAR

Yüksek Lisans Tezi Fizik Anabilim Dalı Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM 2013 Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI İKİLİ YARI İLETKENLERDE KONTAK ÇALIŞMALARI

Betül CEVİZ ŞAKAR

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM 2013

Her hakkı saklıdır



T.C. ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

BAZI İKİLİ YARI İLETKENLERDE KONTAK ÇALIŞMALARI

Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM danışmanlığında, **Betül CEVİZ ŞAKAR** tarafından hazırlanan bu çalışma 17/01/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğü (..../...)** ile kabul edilmiştir.

Mundo Inclas Başkan : Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM Üye : .Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI Üye : Doç. Dr. Tevhit KARACALI

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI İKİLİ YARI İLETKENLERDE KONTAK ÇALIŞMALARI

Betül CEVİZ ŞAKAR

Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

Geçirgen iletken oksit malzemelerden olan ZnO ve CdO ince filmler, optoelektronik ve fotovoltaik aygıt teknolojisindeki potansiyel uygulamalarından dolayı çok önemli malzemelerdir. ZnO ve CdO ince filmler, Ardışık İyonik Tabakanın yüzeye tutunması ve Reaksiyonu (SILAR) tekniği ve sol-jel tekniği kullanılarak cam taban malzemeler üzerine oda sıcaklığında büyütüldü. Filmlerin yapısal ve optik özellikleri farklı analiz teknikleri ile araştırıldı. X-ışını kırınımı ölçümleri filmlerin polikristal yapıda olduğunu gösterdi. Optik soğurma ölçümleri yardımıyla, filmlerin yasak enerji aralığı değerlerine bakıldı. Bu ince filmler üzerine Leybold Heraeus buharlaştırma sistemi ile Al(Alüminyum), Cu(Bakır), Fe(Demir), Ag(Gümüş), In(Indiyum) buharlaştırıldı. Bu örneklerin I-V ölçümleri yapılarak özellikleri araştırıldı. Kontaklar Omik olarak bulundu.

2013, 80 sayfa

Anahtar Kelimeler: ZnO, CdO, İnce Film, SILAR, Sol-gel, Omik Kontak

ABSTRACT

MS Thesis

CONTACT STUDIES IN THE SOME BINARY SEMICONDUCTORS

Betül CEVİZ ŞAKAR

Atatürk University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

Transparent conducting oxides, such as ZnO and CdO thin films are very important materials because of their potential applications in optoelectronic and photovoltaic device technology. ZnO and CdO thin films were grown on glass substrates using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) and sol-gel technique at room temperature. The structural and optical properties of the films were investgated with different analysis techniques. The X-ray diffraction (XRD) measurements showed that the films have polycrystalline structure. Energy band gap of the films were determined through optical absorption measurements. The metal contacts made on these thin films with Ag (Silver), Al (Aluminium), were In(Indium),Cu(Copper), Fe(Iron) by Leybold Heraeus Evaporation system. The contact properties of these films were investigated by I-V measurements. The contact types were found to be ohmic.

2013, 80 pages

Keywords: ZnO, CdO, Thin Film, SILAR, Sol-gel, Ohmic Contact

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM' a teşekkürlerimi sunarım.

Başta Sayın Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK olmak üzere görüş, öneri ve bilgilerini esirgemeyen hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine imkân sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünün değerli öğretim üyelerine, eşim Arş. Gör. Erdem ŞAKAR'a ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

Betül CEVİZ ŞAKAR Ocak 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. ZnO Yarıiletken İnce Film	3
1.2. CdO Yarıiletken İnce Filmi	7
2. KURAMSAL TEMELLER	11
2.1. İnce Filmler	11
2.1.1. İnce film büyütme işlemi	12
2.2. Metal /Yariiletken Kontaklar	14
2.2.1. Omik kontaklar	15
2.2.1.a. Metal/n-tipi yarıiletken omik kontaklar	15
2.2.1.b. Omik kontak elde etme yolları	17
2.2.2. Metal/n-tipi yariiletken doğrultucu (Schottky) kontaklar	20
3. MATERYAL ve YÖNTEM	23
3.1 İnce Film Büyütme Teknikleri	23
3.1.1. Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) Tekniğ	ji23
3.2. SILAR Tekniğinde İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler	27
3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu	27
3.2.2. Çözeltilerin pH değeri	
3.2.3. SILAR döngü sayısı	
3.3. SOL-JEL Tekniği	29
3.4. SOL-JEL Kaplama Yöntemi	
3.4.1.b. İkinci adım	31
3.4.1.c. Üçüncü adım	

3.4.1.d. Dördüncü adım	32
3.5. Sol-Jel Uygulamaları	34
3.6. Soğurma Ölçümlerinin Alınması	34
3.7. X-Işını Kırınımı Tekniği	35
3.8. İki Nokta Uç Yöntemi ile Akım-Voltaj Ölçümü	39
3.9. SILAR Metoduyla ZnO ve CdO nun Büyütülmesi	40
3.9.1. Altlıkların hazırlaması	40
3.9.2. ZnO ince filmlerinin SILAR metoduyla büyütülmesi	41
3.9.3. CdO ince filmlerinin SILAR metoduyla büyütülmesi	42
3.10. SOL-JEL Metoduyla ZnO ve CdO ince filmlerin büyütülmesi	44
3.10.1. Altlıkların hazırlanması	44
3.10.2. ZnO ince filmlerinin SOL-JEL metoduyla büyütülmesi	44
3.10.3. CdO ince filmlerinin SOL-JEL metoduyla büyütülmesi	45
3.11. Kontakların Hazırlanması	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	46
4.1. Yapısal Karakterizasyon	46
4.1.1. İnce filmlerin X-ışını kırınım ölçüleri	46
4.1.1.a. ZnO ince filmler	47
4.1.1.b. CdO ince filmler	50
4.2. Optik Karakterizasyon	53
4.2.1. İnce filmlerin optik soğurma ölçüleri	53
4.2.1.a. ZnO ince filmler	53
4.2.1.b. CdO ince filmler	56
4.3. Isısal Buharlaştırma İle Yapılan Kontakların I-V Özellikleri	59
4.3.1.a. ZnO İnce Filmler	59
4.3.1.b. CdO ince filmler	62
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	66
5.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçülerinin Değerlendirilmesi	68
5.1.1. ZnO ince filmler	68
5.1.1.a. SILAR tekniği ile büyütülmüş ZnO ince film	68
5.1.1.b. SOL-JEL tekniği ile büyütülmüş ZnO ince film	69

5.1.2. CdO ince filmler	71
5.1.2.a. SILAR tekniği ile büyütülmüş CdO İnce film	71
5.1.2.b. SOL-JEL tekniği ile büyütülmüş CdO ince film	72
5.2. Optik Soğurma Ölçülerinin Değerlendirilmesi	74
5.2.1. ZnO ince filmler	74
5.2.2. CdO ince filmler	75
5.3. Kontakların Akım-Voltaj Ölçülerinin Değerlendirilmesi	75
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	81

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
⁰ C	Santigrad Derece
c	Işık Hızı
cm	Santimetre
D	Tane Boyutu
d	Kristal Düzlemler Arası Mesafe
d_0	Filmin Başlangıç Kalınlığı
D_n	Elektron Difüzyon Sabiti
Ea	Akseptör Enerji Seviyesi
E _C	İletkenlik Bant Enerjisi
E _d	Donor Enerji Seviyesi
$E_{\rm F}$	Fermi Enerjisi
E_{fm}	Metalin Fermi Enerjisi
E_{fs}	Yarıiletkenin Fermi Enerjisi
Eg	Yasak Enerji Aralığı
E_{H}	Hidrojen Atomunun İyonlaşma Enerjisi
E_i	Asal Fermi Enerjisi
eV	Elektron Volt
EV	Valans Bant Enerjisi
ϕ_m	Metalin İş Fonksiyonu
ϕ_s	Yarıiletkenin İş Fonkskiyonu
h	Planck Sabiti
Ι	Akım
Κ	Kelvin Sıcaklığı
k	Boltzman Sabiti
Μ	Molarite
μm	Mikrometre

n	Taşıyıcı Konsantrasyonu
nm	Nanometre
θ	Saçılma Açısı
r	Yoğunluk
R _H	Hall Sabiti
rpm	Spin Coaterde Numunenin Dönme Hızı
S	Kesit Alanı
Т	Mutlak Sıcaklık
Та	Tavlama Sıcaklığı
t	Zaman
TC	Tercihli Yönelme Katsayısı
V	Gerilim
W	Açısal Frekans
W	Direnç
Z	Filmin kalınlığı
δ	Dislokasyon Yoğunluğu
η	Viskozite
λ	Dalga Boyu
μH	Taşıyıcı Mobilitesi
β	Yarı Pik Genişliği

Kısaltmalar

AFM	Atomik Güç Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Sıralı İyonik Tabaka Adsorption ve Reaksiyonu
TEP	Termal Elektromotor Kuvveti
XRD	X-ışını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 ZnO' in kristal yapısı
Şekil 2.1. Temel büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi , (b) tabaka (layer) tipi ve
(c) karışık (Stranski – Krastanov) tip (Chopra 1983)14
Şekil 2.2. $\phi_m < \phi_s$ durumu için metal/ <i>n</i> -tipi yarıiletken omik kontağa ait enerji bant
diyagramı a) kontaktan önce, b) kontaktan sonra, c) düz beslem altında,
d) ters beslem altında17
Şekil 2.3. Düşük Schottky engel yükseklikli omik kontak
Şekil 2.4. <i>n</i> -tipi Silisyum'da tünelleme ile omik kontak oluşumu19
Şekil 2.5. Termal difüzyon ile oluşan omik kontak
Şekil 2.6. Kontaktan önce metal ve <i>n</i> -tipi yarıiletkene ait enerji-bant diyagramları21
Şekil 2.7. Kontaktan sonra termal denge durumunda oluşan enerji-bant diyagramı21
Şekil 3.1. SILAR büyütme tekniğinin şematik gösterimi
Şekil 3.2. SOL-JEL sürecinin şematik gösterimi
Şekil 3.3. Solüsyonun spin-coater üzerine damlatılması
Şekil 3.4. Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülmesi
Şekil 3.5. Spin kaplamada çözeltinin yüksek hızlarda döndürülmesi
Şekil 3.6. Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülerek jelleşmenin
sağlanması
Şekil 3.7. Soğurma ölçümünün blok şematik gösterimi
Şekil 3.8. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınıma uğratılması
Şekil 3.9. İki nokta uç yöntemiyle özdirenç ölçme devresi
Şekil 3.10. ZnO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması
Şekil 3.11. CdO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması
Şekil 4.1. SILAR metodu ile büyütülmüş B1 ZnO ince filminin X-ışını kırınım
deseni
Şekil 4.2. SOL-GEL ile büyütülmüş B2 ZnO ince filminin X-ışını kırınım deseni48
Şekil 4.3. SOL-JEL ile büyütülmüş B3 ZnO ince filminin X ışını kırınım deseni48
Şekil 4.4. SOL-JEL ile büyütülmüş B4 ZnO ince filminin X ışını kırınım deseni49
Şekil 4.5. SOL-JEL ile büyütülmüş B5 ZnO ince filminin X ışını kırınım deseni49

ix

Şekil 4.6. SILAR ile büyütülmüş E1 CdO ince filminin X-ışını kırınım deseni	50
Şekil 4.7. SOL-JEL ile büyütülmüş E2 Cd(OH) ₂ -CdO iki faza sahip ince filminin	
X-ışını kırınım deseni	51
Şekil 4.8. SOL-JEL ile büyütülmüş E3 CdO ince filminin X-ışını kırınım deseni	51
Şekil 4.9. SOL-JEL ile büyütülmüş E4 CdO ince filminin X-ışını kırınım deseni	52
Şekil 4.10. SOL-JEL ile büyütülmüş E5 CdO ince filminin X-ışını kırınım deseni	52
Şekil 4.11. SILAR metoduyla büyütülmüş B1 ZnO ince filminin soğurma spektru	mu.53
Şekil 4.12. SOL-JEL metoduyla büyütülmüş B1 ZnO ince filminin soğurma spekt	rumu
	54
Şekil 4.13. SOL-JEL metoduyla büyütülmüş B3 ZnO ince filminin soğurma	
spektrumu	54
Şekil 4.14.SOL-GEL metoduyla büyütülmüş B4 ZnO ince filminin soğurma	
spektrumu	55
Şekil 4.15.SOL-GEL metoduyla büyütülmüş B5 ZnO ince filminin soğurma	
spektrumu	55
Şekil 4.16. SILAR metoduyla büyütülmüş E1 CdO ince filminin soğurma	
spektrumu	56
Şekil 4.17. SOL-JEL metoduyla büyütülmüş E2 CdO ince filminin soğurma	
spektrumu	57
Şekil 4.18. SOL-JEL metoduyla büyütülmüş E3 CdO ince filminin soğurma	
spektrumu	57
Şekil 4.19. SOL-JEL metoduyla büyütülmüş E4 CdO ince filminin soğurma	
spektrumu	58
Şekil 4.20. SOL-JEL metoduyla büyütülmüş E5 CdO ince filminin soğurma	
spektrumu	58
Şekil 4.21. İki nokta uç yöntemiyle direnç ölçümü için deney düzeneği	59
Şekil 4.22. B1 ZnO ince filminde akım-voltaj değişimi	60
Şekil 4.23. B2 ZnO ince filminde akım-voltaj değişimi	60
Şekil 4.24. B3 ZnO ince filminde akım-voltaj değişimi	61
Şekil 4.25. B4 ZnO ince filminde akım-voltaj değişimi	61
Şekil 4.26. B5 ZnO ince filminde akım-voltaj değişimi	62

Şekil 4.27. E1 CdO ince filminde akım-voltaj değişimi	63
Şekil 4.28. E2 CdO ince filminde akım-voltaj değişimi	63
Şekil 4.29. E3 CdO ince filminde akım-voltaj değişimi	64
Şekil 4.30. E4 CdO ince filminde akım-voltaj değişimi	64
Şekil 4.31. E5 CdO ince filminde akım-voltaj değişimi	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Kontaklar ve kısaltmaları	.46
Çizelge 5.1. SILAR Tekniği ile büyütülen B1 ZnO ince filminin düzlemler arası	
mesafe değerleri	. 69
Çizelge 5.2. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen B2 ZnO ince filminin düzlemler arası	
mesafe değerleri	.70
Çizelge 5.3. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen B3 ZnO ince filminin düzlemler arası	
mesafe değerleri	.70
Çizelge 5.4. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen B4 ZnO ince filminin düzlemler arası	
mesafe değerleri	.71
Çizelge 5.5. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen B5 ZnO ince filminin düzlemler arası	
mesafe değerleri	.71
Çizelge 5.6. SILAR Tekniği ile büyütülen E1 CdO ince filminin düzlemler arası	
mesafe değerleri	.72
Çizelge 5.7. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen E2 CdO ince filminin düzlemler arası	
mesafe değerleri	.73
Çizelge 5.8. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen E3 CdO ince filminin düzlemler arası	
mesafe değerleri	.73
Çizelge 5.9. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen E4 CdO ince filminin düzlemler arası	
mesafe değerleri	.74
Çizelge 5.10. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen E5 CdO ince filminin düzlemler arası	
mesafe değerleri	.74
Çizelge 5.11. Metal buharlaştırılan numunelerin direnç değerleri	.76

1. GİRİŞ

Teknolojik uygulamalarda yarıiletkenlerin önemi oldukça büyüktür. İlerleyen bilim ve gelişen teknoloji ile yeni malzemelerin üretilmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır. Yarıiletkenlerin özelliklerinin gün geçtikçe daha iyi bilinmesiyle elektronik ve bilgisayar teknolojisinde ilerlemeler olmuştur. Ayrıca bu gelişmelerin tamamı yeni bileşik yarıiletkenlerin büyütülmesiyle de paralel olarak gerçekleşmiştir. Bu sebeple her geçen gün daha fazla araştırmacı bu konu üzerinde çalışmaya başlamıştır.

İlk yarıiletken ince film 1838 yılında elektroliz yoluyla elde edilmiştir. Daha sonra 1852 yılında Bunsen kimyasal tepkime ve yine aynı yıl Groveglow discharge sputtering yöntemi ile metal filmleri büyütmeyi başarmışlardır. Bu gelişmeleri izleyen çalışmalar şu şekilde özetlenebilir: 1857'de Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma ile ilk metal filmi, 1887'de Nahrwold Joule ısıtması ile Pt ince filmleri ve 1888'de Kundt yine aynı yöntemi kullanarak değişik metal filmleri büyütmüşlerdir. Vakum cihazlarının gelişmesine kadar, buharlaştırılan ince filmler akademik araştırmalar olarak kalmış ve bilimsel çekiciliğini korumuştur (Zor 1982).

İnce filmler, kalınlıkları 100 Å ile birkaç µm arasında değişen kaplamalardır. İnce filmler, atomların ya da moleküllerin kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmesi ile hazırlanmaktadır. Bu filmlerin en çok uygulama alanı ise yarıiletken sanayisidir. En yaygın kullanım alanları arasında; transistörler, ledler (ışık yayan diyotlar), entegre devreleri, ekranlar, lazerler, güneş pilleri, gece görüş dürbünleri, optik ve manyetik kayıt cihazları ve daha birçok alandır. İnce filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında onlara tek başına sağlayamadıkları birçok özellik kattıklarından dolayı optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler.

İnce filmlerin hacimli malzemelere göre üstünlükleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Hacimli malzemelerde olmayan ölçüde saf malzemelerin elde edilmesi,
- Atomik büyütme, dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerinin elde edilmesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi,

• Küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi, homojenliğin kontrol edilebilmesi,

• Ardışık işlemlere imkân vermesi, böylece çok katlı ve çok değişik özelliklerde filmlerin elde edilebilmesi,

• Kalınlık, kristal yönelimi ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi,

- Kaliteli malzemeden tasarruf sağlanması,
- Hızlı, kolay kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir teknik olması (Yıldırım vd 2010)

Yarilletken ince filmler üc farklı yöntem ile elde edilirler. Bunlar; tek katlı epitaxial (homoepitaxial) filmler, çok katlı epitaxial (heteroepitaxial) filmler ve polikristal filmlerdir. Bunlar arasından en çok kullanılan polikristal filmlerdir. Çünkü bu filmlerin elde edildiği yöntemlerin bölümümüzdeki imkânlar da göz önünde bulundurulduğunda maliyeti daha düşüktür. Homoepitaxial ve heteroepitaxial yöntemleriyle elde edilen filmler ileri teknoloji gerektirdiğinden maliyetleri daha fazladır. Ayrıca büyütme yapılırken büyütme yönteminin pratik olması, fazla zaman kaybına sebep olmaması gibi parametreler de göz önünde bulundurulmuştur. Bunlara ilaveten, polikristal ince filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilirler ve elektrik, optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken foto dedektörler gibi birçok uygulama alanı vardır. Bu parametreler doğrultusunda uygun büyütme yöntemi belirlendikten sonra teknolojik açıdan önemli olan yarıiletken ince filmler büyütülmüştür. Bunlar dışında güneş pilleri sürekli bir enerji kaynağı olarak ifade edilir ve teknoloji açısından büyük önem arz etmektedirler. Bu pillerin yapımında, Si, Ge, GaAs gibi tek kristallerin yanı sıra ZnO, CdO, CdS, CdTe, Cu₂S, CuInSe₂ ve Cd_{1-x}Zn_xS gibi polikristal yarıiletken ince filmler de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Farklı elementlerden oluşan en önemli ikili yarıiletken bileşiklerden biriside II-VI grup yarıiletken bileşiklerdir. II-VI grup bileşikleri; Zn, Cd ve Hg gibi periyodik tablonun II B grubu elementleri ve O, S, Se ve Te gibi VIA grubu elementleridir. Bu elementlerle toplamda 12 tane ikili bileşik oluşturulabilir (Nag 1980).

1.1. ZnO Yarıiletken İnce Film

Yasak enerji aralıkları geniş olan yarıiletkenler, mor ötesi (UV) bölgede çalışan lazer diyot (LED), ışık yayan diyot ve yüksek kapasitede veri saklama ihtiyacına cevap verebilmektedir. Yasak enerji aralığı geniş olan yarıiletkenler genellikle II ve VI grubuna ait bileşik yarıiletkenlerdir. Bunlar Wurtize kristal yapısına sahiptirler. Bu yapının birim hücresinde dört atom vardır. Bu atomların ikisi Zn diğer ikisi ise O atomudur (Kobayası et al. 1983). Saf ZnO, n-tipi geniş bant aralığına sahip (3,4 eV) hekzagonal Wurtzite (Şekil 1.1) yapısında bir yarı iletkendir. Normal koşullar altında direnci yüksektir. ZnO'in optik ve elektriksel özelliklerini geliştirmek için genellikle grup III elementleri (B, In veya Al) katkılaması yapılır. Katkılamanın diğer bir olumlu etkisi filmi yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıya getirmesidir (Minami et al. 1985). Ayrıca bu film direkt bant yapısına ve 3,2-3,4 eV aralığında değişen yasak enerji ZnO'in bağ yapısı oldukça kuvvetlidir ve bu yüksek sıcaklıklarda aralığına sahiptir. çalışılabilen yüksek güç transistörlerinde de kullanılmasına olanak sağlar (Yıldırım vd 2010). Bunlar dışında ZnO yüksek kalitede ve düşük kusur konsantrasyonlu olarak büyütülebilir. ZnO yüksek bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir. Eksitonlarından dolayı oda sıcaklığında çok güçlü mor ışık yayınlayabilir.



Şekil 1.1 ZnO' in kristal yapısı

ZnO film hazırlamak için günümüzde pek çok teknik kullanılmaktadır (Gao et al. 2004; Wang et al. 2005). Bunlar Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR), Chemical Vapor Deposition (CVD), Chemical Bath Deposition (CBD), Pulsed Laser Deposition (PLD), Molecular Beam Epitaxy (MBE), Electrochemical Deposition (ECD) v.s gibi tekniklerdir. Ayrıca yakın yıllarda SOL-JEL yöntemi çeşitli fonksiyonel oksit film türlerinin üretiminde ve ZnO ince filmlerinin kaplanmasında büyük ölçüde kullanılır. Gao et al. (2004), gözenekli ZnO filmler SILAR tekniği ile çinko-amonyak kompleksi kullanılarak cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Tavlanmış ve tavlanmamış filmlerin kristalliği, mikroyapıları, optik özellikleri analiz edilmiştir. Deneysel parametrelerin ve ısı etkisinin yapısal ve optik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak, tavlanmamış ZnO filmi (002) düzleminde tercihli yönelimi ile yüksek kristalliğe sahip olduğu gözlenmiştir. 400 °C'de tavlama ile tercihli yönelimi (100) düzlemine kaymıştır. Fotolüminesans ölçümleri ZnO filmlerin çok iyi optik kaliteye sahip olduklarını göstermiştir. Shinde et al. (2005), ZnO ince filmler CBD tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Bu filmler 623K sıcaklıkta 2 saat hava ortamında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde tavlama işleminin etkisi incelenmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri ile tavlanmamış ZnO filminin hekzagonal yapıda kristalleştiği, (002) düzleminde oldukça yüksek tercihli yönelime sahip olduğu ve Zn(OH)₂ fazının gözlenmediği belirlenmiştir. Zn(OH)2 fazının gözlenmemesinin nedeni, bu fazın amorf yapıda olabileceğinden veya tane sınırları buyunca yerleşmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Tavlama işlemi ile (002) tercihli yönelimin aynı kaldığı fakat pik

siddetinin azaldığı gözlenmiştir. Filmlerin yüzey görüntülerinden, taban malzeme yüzeyinde yoğun bir tabakalaşmanın olduğu ve çok iyi büyümüş hekzagonal yapıda konilerin (ZnO cones) varlığı tespit edilmiştir. Tavlama işlemi ile bu yapıların taban malzeme yüzeyinde sıkışık bir şekilde dizildiği gözlenmiştir. Optik soğurma ölçümleri yardımıyla filmin bant aralığının tavlama sıcaklığı ile 3,7 eV'dan 3,2 eV'ta azaldığı gözlenmiştir. Bu azalmanın sebebi, tavlama işlemi ile morfolojik değişimlere ve tane sınırları boyunca yerleşmiş olan hidroksit fazının azalmasına atfedilmiştir. Elektriksel özdirenç ölçümleri yardımıyla, ZnO filminin özdirenç değeri oda sıcaklığında $10^4 \Omega$ -cm iken tavlama işlemi ile $10^3 \Omega$ -cm değerine düşmüştür. Bu azalma, ZnO taneleri arasındaki elektriksel iletkenliğe karşı bir direnç gösteren Zn(OH)₂ fazının tavlama ile azalması ile açıklanmıştır. Shinde et al. (2007), ZnO ince filmler SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Tur sayısının ve reaksiyon süresinin film kalınlığı üzerindeki etkisi incelemiştir. Tur sayısındaki artış ile film kalınlığının arttığı gözlenmiştir. Fakat 50 turdan sonra kalınlıkta artma olmamıştır. Cünkü 50 turdan sonra film yüzeyinden ZnO tabaka ayrılmaktadır. Bu tabakanın büyük bir kısmı toz halindedir. Taban malzemesinin çözelti içerisinde kalma süresi 20 s olduğunda büyüme oranı, 30 ve 40 saniyelere göre daha hızlıdır. Çünkü taban malzemesinden toz halindeki parçacıkların ve zayıf bağlı taneciklerin atılması sürenin artması ile daha fazla olmaktadır. Vargas-Hernandez et al. (2008), ZnO ince filmler SILAR tekniği ile oda sıcaklığında cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Büyütme işleminde ZnSO₄, Zn(NO₃)₂, NH₃ ve NH₄OH çözeltileri kullanılarak bu çözeltilerin filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde etkisi incelenmiştir. Büyütme boyunca üç farklı SILAR işlemi gerçekleştirilmiştir. Birinci SILAR işlemi (S1): 0,1M ZnSO₄ ve %25'lik NH₃ çözeltileri 1:10 oranında alınarak çinko-amonyak kompleksi hazırlanmıştır. Tabana malzemesi sırasıyla kompleks içerisinde 15 s ve kaynamak üzere olan sıcak su içerisinde 7 s daldırıldıktan sonra havada kurutulmuştur. 10 SILAR turu sonunda işlem sonlandırılmıştır. İkinci SILAR işlemi (S2): 0,1M ZnSO4 ve NH4OH karışımı hazırlanmıştır. Farklı olarak taban malzemesi bu işlemde sıcak su içerisinde 2 s bekletilmiştir. 100 SILAR turu sonunda işlem sonlandırılmıştır. Üçüncü SILAR işlemi (S3): ikinci işlem (S2) ile aynı fakat 0,1M Zn(NO₃)₂ ve %25 NH₃ çözeltileri kullanılmıştır. Büyütme işleminden sonra bütün filmler 200°C'de 15 dakika tavlanmıştır. Üç faklı işlem ile büyütülen filmler arasında karşılaştırma XRD, optik

6

soğurma ve mikro Raman ölçümleri kullanılarak yapılmıştır. XRD ölçümleri ile filmlerin hekzagonal yapıda kristalleştiği, (002) tercihli yönelime sahip olduğu ve S3 ile elde edilen filmlerin kristalliğinin en iyi olduğu belirlenmiştir. Optik soğurma ölçümleri sonucunda filmlerin bant aralığının 3,30 eV (S1), 3,22 eV(S2) ve 3,14 eV (S3) olduğu bulunmuştur. Ghosh et al. (2009), ZnO ince filmler SILAR tekniği ile oda sıcaklığında cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Büyütme işleminde katyonik çözelti olarak 0,1M ZnSO₄ ve anyonik çözelti olarak H₂O₂ çözeltileri kullanılmıştır. ZnO filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde tavlama işleminin etkisini incelemek için filmler 350°C, 400°C, 450°C ve 500°C 'de 2 saat hava ortamında tavlanmıştır. XRD ölçümleri ile filmlerin polikristal ve hekzagonal yapıda kristalleştiği belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığının artması ile pik şiddetlerinde önemli derecede artış gözlenmiştir. Filmlerin tane büyüklüğü değeri tavlama ile 8,65 nm'den 18,39 nm'ye yükselmiştir. Optik soğurma ölçümleri sonucunda filmler direk bant aralığına sahip olduğu ve tavlama sıcaklığı ile 3,24 eV'tan 3,14 eV'ta azaldığı bulunmuştur. Bu azalmanın nedeni tavlama işlemi ile Zn(OH)₂ fazının ZnO fazına tamamen dönüşmesine, tane büyüklüğündeki artışa ve/veya kusur seviyelerinin varlığına atfedilmiştir. Bu sonuçlar fotolüminesans ölçümler ile de desteklenmektedir. Sonuç olarak, tavlama işlemi ile filmlerin fiziksel özelliklerinin iyileştiği ve optimum tavlama sıcaklığının 450°C olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların ZnO filmi için aygıt uygulamalarında önemli olduğu vurgulanmıştır. Şener vd (2006), Sol-Jel daldırma Yöntemiyle ZnO büyütmüş ve bu filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini incelemiştir. Numuneyi büyütmek için 8,78 gr çinko asetat (ZnAc),100ml ethanol (C₂H₅OH) içinde ısıtılarak çözüldükten sonra içine uygun miktarda laktik asit eklemiştir. Çözeltiyi 2 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıp 1 gün bekletmiştir. Pişirme sürecini ve sıcaklığı 300°C de 5 dk olarak belirlemiş ve en son 500°C de tavlamıştır. Farklı daldırma sayılarında 3 tane numune büyütmüştür. Numunenin pişirilmeden önceki soğurma kenarının dalga boyunun 342 nm, 300°C de 5 dk pişirdikten sonra ise bunu 425 nm olarak hesaplamış ve 500°C de 1 saat tavlama sonunda ise 460 nm olarak hesaplamıştır. Bu çalışmada birinci çözelti için Al $Zn=4,0x10^{-2}$ oranında AlCl₃, ikinci çözelti için Sb $Zn=10^{-2}$ oranında SbCl₃ kullanarak katkılama işlemi yapmıştır ve optiksel özelliklerini incelemiştir. Bunun sonunda katkılanan filmlerin optiksel özelliklerinin arttığını görmüştür. Burada 500°C de 1 saat tavlanmış ZnO, ZnO:Sb ve ZnO:Al filmlerin bant aralıklarını sırasıyla 3,27

eV, 3,3 eV ve 3,8 eV olarak hesaplamıştır. Katkılama sonunda filmlerin enerji bant aralıklarında artış olmuştur. İletkenliklerine bakmak için "İki Nokta Yöntemi"ni kullanmıştır. Sonuç olarak bu çalışmasında; iletkenlerin sıcaklık değişimlerine bakmış ve artan sıcaklıkla iletkenliğin arttığı görülmüştür. Daldırma sayısı arttıkça aktivasyon enerjisinin azaldığı, iletkenliğin arttığı görülmüştür. Tavlama sıcaklığı arttıkça da XRD piklerinde artış olmuştur ve AFM ölçümlerinde düzelme olmuştur.

1.2. CdO Yarıiletken İnce Filmi

Kadmiyum oksit (CdO) yarıiletken bileşiği periyodik tablonun II. grup elementlerinden olan Cd ve VI. grup elementlerinden olan O'den oluşan II-VI grup bileşiğidir. CdO yarıiletken filmi n-tipi yarıiletken olup 2,2-2,8 eV arasında yasak enerji aralığına sahiptir. Diğer TCO'lar ile karşılaştırıldığında CdO'in yasak enerji aralığı daha dardır ve beş ile on kat daha fazla yüksek elektron mobilitesine sahiptir. Yüksek elektriksel iletkenliğe ve görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenliğe sahiptir. Bu yüksek elektriksel iletkenliğe ve taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olması, doğasında var olan stokiyometrik olmama özelliğine bağlıdır. Mobilitesi 64 cm²/Vs, özdirenci 4,87x10⁻⁴ ohm-cm'dir (Li *et al.* 2001; Ma *et al.* 2003).

Son yıllarda yarıiletken filmlerden heteroeklem güneş pilleri yapılmaktadır. Bunların arasında en dikkat çekicileri CdO/CdTe, CdO/ZnO, CdO/CuInSe₂ dir. CdO filmi bu pillerde çok sık kullanılan bir yarıiletken bileşiktir. CdO yarıiletken filmi optoelektronik devrelerde yasak enerji aralığı 3,3 eV ve eksiton enerjisi 60 meV olan ZnO bileşiğiyle heteroeklem yapılmaktadır. Böyle devrelerde istenilen verim daha da artırılmış olmaktadır (Ma *et al.* 2003).

CdO film hazırlamak için günümüzde pek çok teknik kullanılmaktadır. Bunlar; Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) (Salunkhe and Lokhande 2008), Spray Pyrolysis, Sputtering, Chemical Bath Deposition (CBD), Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), Chemical Vapor Deposition (CVD), SOL-JEL gibi tekniklerdir (Ma *et al.* 2003). Santoz-Cruz *et al.* (2005), basit bir öncül çözelti kullanılarak, Sol-gel tekniği ile büyütülen katkılanmamış CdO ince filmlerinin yapısal,

elektriksel ve optik özellikleri üzerinde, tavlama sıcaklığının (Ta) etkisi çalışılmıştır. 200°C'den 450°C'ye kadar tavlanan tüm CdO filmleri, (111) tercihsel yönelimli polikristaldirler ve Ta arttıkça tane boyutunun arttığı gözlenmiştir. Atomik güç mikroskobu (AFM) ile elde edilen görüntüler, Ta arttıkça kümelenme boyutunda (tanecik kümelerinin) açıkça belli olan artış gözlenmiştir. 500 nm'nin üzerinde dalga boyları için %85'in üzerinde yüksek optik geçirgenlik göstermişlerdir. Ta artması ile filmin bant aralığı 2,79 eV'dan 2,50 eV'a azaldığı gözlenmiştir. Ta=350°C için elektriksel özdirenç, $6x10^{-4}$ Ω -cm değerine ulaşana kadar, Ta sıcaklığındaki yükselmeyle özdirençte bir düşme gerçekleşmiştir. Daha yüksek sıcaklık değerleri için özdirenç, hafif bir artış göstermiştir. Taşıyıcı konsantrasyonu tavlama sıcaklığının 350° C'ye kadar artması ile 2,6x10²⁰ cm⁻³ değerinden 8x10¹⁹ cm⁻³ değerine azalmıştır. Bu azalma sıcaklıkla gliserinin yapıdan atılması ile açıklanmıştır. Daha yüksek tavlama sıcaklıklarında taşıyıcı konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Bu artışın ise sıcaklıkla cam taban malzemesinden yapıya kirliliklerin difüzyonu ile açıklanmıştır. Carballeda-Galicia et al. (2000), CdO ince filmler Sol-Jel tekniği ile cam taban malzemeler üzerine, Cd(OOCCH₃)₂-2H₂O, etilen glikol, gliserol ve trietilamin dayanan yeni bir çözeltiden büyütülmüştür. Filmler, 200°C'de açık havada tavlanmış ve atomik güç mikroskobu (AFM), X-ışını kırınımı (XRD) ve UV-VIS mikroskobu yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Büyütülen CdO ince filmlerin yüksek kalitede polikristal oldukları ve hatta 600 nm dalga boyunda %95, 700 nm'den 1100 nm' ye kadar ise neredeyse %100'e yükselen bir geçirgenlik gösterdikleri tespit edilmiştir. İndirek ve direk bant aralığı enerji değerleri sırasıyla 2,06 ve 2,59 eV olarak bulunmuştur. Filmlerin özdirenç değeri $2x10^{-2} \Omega$ -cm olarak bulunmuştur. Bhosale *et al.* (2005), CdO ince filmler Spray Pyrolysis tekniği ile amorf ve flor katkılı kalay oksit (FTO) cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Kadmiyumun öncüllerini içeren sulu çözelti, en uygun hazırlık parametrelerinde, iyi kalitede ürünler elde etmek için kullanılmıştır. Filmler, X-ışını kırınım, optiksel soğurma, elektriksel özdirenç ve termal elektromotor kuvveti (TEP) ölçümleri gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. XRD çalışması, filmlerin kübik yapıya sahip polikristal yapıda olduğunu ve (111), (200), (220),(311), (222), (331) ve (420) kristal düzlemlerin varlığını göstermiştir. Optik soğurma calışmaları soğurma sabiti değerinin 10^4 cm⁻¹ mertebesinde olduğunu göstermiştir, bu 10⁴ cm⁻¹ değeri 2,26 eV bant aralığı enerjili, doğrudan banttan banda geçişi gösterir.

2,26 eV enerji değeri ise kadmiyum oksidin katkısız bant aralığı enerji değerine (2,2 eV) yakındır. Elektriksel karakterizasyon, elektriksel özdirencin $10^{-3}\Omega$ -cm mertebesinde olduğunu göstermiştir ve sıcaklıktaki artışla birlikte özdirençteki bu azalma, örneklerin doğada yarıiletken olarak bulunduğunu kanıtlar. Aktivasyon enerji değeri 0,077 eV olarak bulunmuştur. TEP ölçümleri CdO filmleri için termoelektrik voltajının, sıcak uçlara doğru pozitif olduğunu göstermiştir. Sıcak uçlara doğru pozitif olma durumu, örneğin n-tipi olduğunu ispatlar. Termovoltaj değeri sıcaklıktaki artışla artmıştır. Bu artış, sıcaklıktaki artış ile taşıyıcı konsantrasyonunda ki ve taşıyıcı yüklerin mobilitelerindeki artıştan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Hall etkisi ölçümlerinden, taşıyıcı konsantrasyonunun (n), Hall sabitlerinin (R_H) ve taşıyıcı mobilitesinin (μ H) sırasıyla 10^{23} cm⁻³, 10^{-8} cm³/C ve 10^{-4} cm⁻²/Vs değerlerinde olduğu görülmüstür. Dhawale et al. (2008), CdO nano çubuklarının üretimi için bir kimyasal sentez işlemi tanımlanmıştır. Bu çalışmada, saydam ve iletken CdO filmler CBD tekniği ile oda sıcaklığında cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Bu filmler, 623K'de tavlanmıştır ve yapısal, morfolojik, optiksel ve elektriksel özellikleri, XRD, SEM, optik ve elektiksel özdirenç ölçümleri ile karakterize edilmiştir. XRD analizleri, büyütülmüş amorfun tavlamadan sonra polikristal yapıya dönüşebileceğini göstermiştir. Tavlanmış filmlerin NaCl yapıda kristalleştiği belirlenmiştir. SEM analizleri, tavlanmış filmlerin oldukça düz ve homojen olduğunu göstermiştir. Tavlanmış CdO nanoçubukları, 60-65 nm çapında ve 2,5'ten 3 µm'ye kadar uzunlukta elde edilmiştir. Optik özellikler, sırasıyla 2,42 ve 2,04 eV enerjili direk ve indirek bant aralığının varlığını açığa çıkarmıştır. Elektriksel özdirenç ölçümü, tavlanmamış CdO filminin özdirenç değerinin 10^7 Ω -cm olduğunu, tavlama ile bu değerin 10^{-3} Ω -cm'ye azaldığını göstermiştir. Tavlanmamış filmin özdirenç değerinin yüksek olması amorf Cd(OH)₂ fazından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Özdirenç ölçümü ile yarıiletken davranışı gösterdiği ve termal elektromotor kuvveti ölçümü ile filmin n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur. Salunkhe et al. (2009), CdO ince filmler SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Filmler 623K'de 2 saat hava ortamında tavlanmış ve yapısal, elektriksel ve optik özellikler üzerinde tavlamanın etkisi incelenmiştir. XRD ölçümleri ile, büyütülen filmin Cd(O₂)_{0.88}(OH)_{0.24} (kadmiyum oksit-hidroksit) fazında olduğu ve tavlama işlemi ile filmin yapısından H2O'nun buharlaşması sonucunda saf kübik CdO elde edildiği belirlenmiştir. Tavlanmamış

filmin ortalama kristal boyutunun 20-25 nm olduğu, tavlama islemi ile bu değerin 40-50 nm'ye arttığı gözlenmiştir. SEM ölçümleri, tavlanmamış filmin nano kristal tanelerin taban malzeme yüzevine homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Tavlama işlemi ile tane boyutunun arttığı fakat yüzeyde çatlakların olduğu görülmüştür. Elektriksel özdirenç ölçümü ile yarıiletken davranış sergilediği görülmüş ve özdirenç değeri tavlama ile $10^{-2} \Omega$ -cm'den. $10^{-3} \Omega$ -cm'ye azaldığı belirlenmiştir. Optik ölçümler, filmin bant aralığı değerinin tavlama işlemi ile 3,3 eV'tan 2,7 eV'ta azaldığı ve bu azalmanın H₂O'nun buharlaşması ve kusur seviyelerinin yok olması ile açıklanmıştır. Yıldırım vd (2010), ZnO ve CdO ince filmleri, Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) Tekniği ile cam ve n-tipi Si (100) taban malzemeler üzerine büyütmüş ve yapısal, morfolojik optik ve elektrokimyasal karakterizasyonlarını, bu filmlerin sandviç devre elemanı yapımında kullanılmasını ve karakteristik parametrelerinin incelenmesini göz önüne almıştır. Büyütme işleminde ZnO için 0,1M ZnCl₂ ve %25-28 NH₃ cözeltilerini [10:1] oranında karıştırmıştır. CdO için ise 0,1M CdCl₂ ve %25-28 NH₃ çözeltilerini [10:1] oranında karıştırmıştır. CdO ve ZnO filmlerin tavlama etkisinin fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelemek için filmleri 200°C, 300°C, 400°C ve 500°C de 30 dk oksijen ortamında tavlamıştır. Bunun sonucunda farklı farklı şiddet ve yönelme sahip XRD pikleri elde etmiş ve buda bu filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermiştir. Tavlama sıcaklığı 400°C ye kadar arttıkça şiddetlerinde düzelme olduğu ancak 500°C'de tavlanan filmde pik şiddetlerinde önemli derecede azalma olduğu, yarı pik genişliklerinde ise artma olduğu görülmüştür. 500°C 'de tavlanan filmde kristallik bozulmuş ve film amorflaşmıştır. SEM görüntülerinden de aynı şekilde tavlanma sıcaklığı 400°C'ye kadar arttıkça yüzey pürüzlülüğünün azaldığı daha homojen ve düzgün bir tabakalaşmanın olduğu görülmüştür. Ancak 500°C'de tavlanan film yüzeyinde bozulmalar olmuş, tabakalaşmalar artarak boşlukların arttığı görülmüştür. Soğurma ölçümlerinde tavlama sıcaklığı ile ZnO nun yasak enerji aralıklarının 3,21 eV'dan 2,97 eV'a azaldığı görülmüştür. CdO için ise yasak enerji aralığının 3,59 eV'dan 2,13 eV'a azaldığı görülmüştür. Akım-voltaj ölçümlerinden tavlama sıcaklığı ile numuneden geçen akım değerleri artmıştır, özdirenç değerleri ise azalmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. İnce Filmler

Alt tabaka olarak katı bir malzeme üzerine malzemenin temel özeliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir.

İnce film depolama teknikleri iki ana kategoriye ayrılabilir:

- 1. Buhar halde katkılama
- 2. Sıvı/çözelti halde katkılama

Burada üzerinde durulması gereken, filmin önemli bir özelliği ve filmin özelliklerini sınırlayan parametre olan, küçük film kalınlığının ölçülmesinin basit olmadığıdır. Bir alt tabaka üzerine doğrudan dağıtılarak ya da yapıştırılarak oluşturulan filmler kalınlıklarından dolayı kalın filmler olarak adlandırılır ve bunların özellikleri önemli ölçüde ince filmlerden farklıdır.

İnce filmler küçük kalınlıkları, geniş yüzeye karşı hacim oranı ve büyütme tekniklerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapı oluştururlar. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar başlar. Değişik ortam koşullarında; ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde oldukça fazla çalışma yapılmaktadır (Chopra 1983).

2.1.1. İnce film büyütme işlemi

Herhangi bir ince film katkılama işlemi üç ana basamak içerir:

- 1. Uygun atomik, moleküler ya da iyonik türlerin üretimi
- 2. Bunların alt tabakaya geçişini sağlayacak bir ortam
- 3. Alt tabaka üzerine yoğunlaştırma

İnce filmin oluşumu genel olarak basamak basamak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyütme işlemlerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan maddenin hızı alt tabakada normale düşürülür (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde soğurulurlar.

2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede değildirler ve alt tabakanın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece yapı daha büyük kümeleri oluşturur.

3. Kümeler ya da çekirdek olarak isimlendirilen yapı termodinamik olarak kararlı değildir ve katkılama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katkılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme ile yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yapıyorsa, kümenin büyüklüğü artmaya başlar. Belli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya başlar ve çekirdek sınırlarına ulaşıldığı söylenir. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik-büyüklüklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılır.

4. Kritik çekirdek, bir çekirdek doyurma yoğunluğuna ulaşıncaya kadar sayısı kadar büyüklüğü bakımından da büyür. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısısal difüzyon, sıcaklık ve alt yapının kimyasal doğası gibi parametrelere bağlıdır. Bir çekirdek hem alt tabaka yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi alt tabakaya dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır.

5. Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi "topluluk" olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirir. Örnek olarak alt tabaka sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.

6. Daha büyük adalar kaplanmamış alt tabakaların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir. Büyütme işlemi çekirdeğin bir istatiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film vermesi için bunun en sonunda doldurulması olarak özetlenebilir (Yıldırım vd 2010).

Katkılanmanın ve alt tabaka yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak büyüme;

- a. adacık (island) tipi
- b. tabaka (layer) tipi
- c. karışık (Stranski-Krastanov) tip olarak, üç grupta toplanabilir.

Bu evreler Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşturur.



Şekil 2.1. Temel büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi , (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karışık (Stranski –Krastanov) tip (Chopra 1983)

Özel durumların dışında kristolografik düzenlenim ve farklı adaların topokrafiksel ayrıntıları rastgele dağıtılmıştır. Böylece büyütme esnasında adaların birbirine temas etmesi, geometriksel şekillenimlerin ve kristolografik düzenlenimlerin yanlış eşlenmesinden dolayı tane sınırları, çeşitli nokta ve çizgi bozuklukları oluşur. Eğer taneler rastgele düzenlenirse, bir halka tipi kırınım örneği gösterir ve buna polikristal denir. Ancak, eğer tane genişliği 20 Å'dan küçükse, bu filmlerin kırınım desenleri halo tipi (ışık halkası) olan çok fazla düzensiz yani amorf (kristal olmayan) yapıya benzer. Eğer farklı adaların düzenlenimleri uygun tek kristalli alt tabaka üzerinde özel katkılama içererek aynı devam ediyorsa, bu filmin bir tek kristali içermeyeceği sonucunu doğurur. Bunun yanında tek kristal filmini oluşturan taneler birbirlerine paralel olarak yerleşirler ve birbirlerine düşük açılı tane sınırlarıyla bağlanırlar. Bu filmlerin kırınım desenleri tek kristalin kırınım desenleri tek kristali film olarak adlandırılır.

2.2. Metal /Yarıiletken Kontaklar

Doğrultma işlemi kısaca; alternatif akımı doğru akıma çevirme işlemidir. Metal/yarıiletken kontaklarda meydana gelen doğrultma işlemi yarıiletkenin eklem tarafındaki deplasyon tabakası tarafından sağlanır (Schottky 1938). Günlük hayatta kullandığımız, elektrikle çalışan cihazların büyük çoğunluğu doğru akımla çalıştıkları için böyle bir işleme gerek duyulur.

Metal/yarıiletken kontaklar bütün yarıiletken tabanlı devre elemanlarının oluşumunda yer aldıkları için büyük bir öneme sahiptirler. Bu kontaklar metal-yarıiletken ara yüzeyin karakterine bağlı olarak Schottky (doğrultucu) veya omik kontak olarak davranırlar. İki metal arasında yapılan kontak durumunda, bu dipol tabakası kontağın her iki tarafındaki yüzey yükleri nedeniyle meydana gelir. Oluşan bu kontak, elektronların her iki yönde serbestçe hareket edebilmeleri nedeniyle omik kontak olarak adlandırılır. Şayet, kontağı oluşturan maddelerden biri metal diğeri yarıiletken ise oluşacak kontak omik ya da doğrultucu olabilir. Doğrultucu kontak durumunda elektronlar bir yönde kolayca hareket ederken ters yöndeki geçişleri, kontak bölgesinde oluşan potansiyel engeli nedeniyle zorlaşır.

2.2.1. Omik kontaklar

Omik kontakların yarıiletkenlerde en yaygın kullanım amacı, minimum dirençle yarıiletkene akım vermek veya yarıiletkenden akım almaktır. Omik kontakların sahip olması gereken en önemli karakteristiği, devre elemanının aktif bölgesinde düşen potansiyelle kıyaslandığında kontak üzerindeki düşmenin ihmal edilebilir mertebede olmasıdır. Omik kontak, uygulanan gerilimin polaritesinden bağımsız olarak her iki yönde de akım akışına minimum direnç gösteren kontaklardır. Akım-voltaj ilişkisi Ohm Kanunu ile verilen kontaklar omik bir davranış sergilerler. Kontak direncinin değeri ise omik kontağın kalitesini belirler.

2.2.1.a. Metal/n-tipi yarıiletken omik kontaklar

 $\Phi_m < \Phi_s$ durumunda, bir metalle bir *n*-tipi yarıiletken kontak halinde olsunlar. Kontaktan önceki durumda yarıiletkenin Fermi seviyesi metalin Fermi seviyesinden (Φ_s - Φ_m) kadar aşağıdadır. Metal ve yarıiletkenin kontaktan önceki enerji-bant diyagramları Şekil 2.2.a'da görülmektedir. Kontaktan sonra termal denge durumunda, elektronlar metalden yarıiletkene doğru geride pozitif boşluklar bırakarak geçerler ve bu durumda yarıiletken yüzeyin *n*-tipliliği artar. Yarıiletken yüzeydeki bu fazla elektronlar bir negatif yüzey yükü tabakası meydana getirirler. Yine metalden ayrılan elektronlar geride bir yüzey yükü tabakası (pozitif yük dağılımı) meydana getirirler ve böylece kontak bölgesinde bir dipol tabakası oluşur. Bu durum Şekil 2.2.b'de görülmektedir. Şayet metal tarafına pozitif bir +V gerilimi uygulanırsa bu durumda yarıiletkenden metale doğru akan elektronlar için bir engel yoktur ve elektronlar bu yönde kolayca hareket edebilirler (Şekil 2.2.c).

Şayet yarıiletken tarafına pozitif bir +V gerilimi uygulanırsa, elektronların karşılaşacakları engel yüksekliği yine çok küçük olacaktır ve elektronlar kolayca metalden yarıiletkene doğru akacaklardır (Şekil 2.2.d).

Sonuç olarak böyle bir kontakta, elektronlar her iki yönde de kolayca hareket edebilirler. Omik kontağa bir +V gerilimi uygulandığında, potansiyel bütün yarıiletken gövde boyunca dağılacaktır. Metale negatif bir (-V) gerilim uygulandığında, metalden yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron geçişi olmasından dolayı bu kontaklara enjeksiyon kontakları da denir (Ziel 1968).



Şekil 2.2. $\phi_m < \phi_s$ durumu için metal/*n*-tipi yarıiletken omik kontağa ait enerji bant diyagramı a) kontaktan önce, b) kontaktan sonra, c) düz bɛ σ lem altında, d) ters beslem altında

2.2.1.b. Omik kontak elde etme yolları

Omik kontak elde etmenin üç genel şekli vardır:

 Schottky engel yüksekliği düşük olan bir eklem oluşturmak suretiyle elektronların her iki yönde de geçiş yapabileceği bir kontak (non-rectifying barrier) oluşturulur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Düşük Schottky engel yükseklikli omik kontak

2. Schottky engel yüksekliği büyük olsa dahi elektronların tünelleme yapabileceği dar potansiyel engeli oluşturmaktır (tunelling barrier). Bu tünelleme engeli, yarıiletken yüzeyini aşırı tiplilik (n++ veya p++) gösterecek şekilde katkılamak suretiyle, yüksek engel yüksekliğine sahip, ancak taşıyıcıların her iki yönde de tünelleme yapabilmesine izin verecek kadar dar potansiyel engeli oluşturmak mümkündür. Katkılama işlemi termal difüzyon, iyon ekme (ion implatation), ya da epitaksiyel büyütme tekniklerinden biri kullanılarak başarılabilir (Neamen 1992).

Bir doğrultucu kontağın uzay yükü bölgesinin genişliği (deplasyon bölgesi), yarıiletkene katkılanan kirlilik atomlarına ait konsantrasyonun karekökünün tersiyle orantılıdır. Bundan dolayı uzay yükü bölgesinin genişliği, katkı atomlarının konsantrasyonunun artmasıyla azalır ve aşağıdaki ifade ile verilir;

$$w = \sqrt{\left(\frac{2\varepsilon_s}{qN_d}\right)} \left(\phi_b - (E_c - E_f) - V - \frac{kT}{q}\right)$$
(2.1)

Bu durumda katkı konsantrasyonu arttıkça, potansiyel engel genişliği azalacak ve taşıyıcıların her iki yönde de tünelleme yapma ihtimaliyeti artacaktır. Bu yüzden tünelleme ile omik kontak oluşturmada yarıiletken yüzeyin aşırı tiplilik gösterecek seviyede katkılanması gerekmektedir. Tünelleme ile omik kontak oluşumuna iyi bir örnek olarak *n*-tipi silisyumu verebiliriz. *n*-Si omik kontak oluşturmak için Au-Sb ötektik (eutectic) alaşımı kullanılır. Burada termal yolla difüze edilen Sb atomları, kristal yüzeyinde n^{++} bölge oluşturarak tünellemeye imkan vermektedir (Şekil 2.4). Tünelleme her iki yönde de olacağından yapı omik özellik göstermektedir (Brillson 1993).

Metal ile yarıiletken arasında termal difüzyonu başlatmak için ısıl işlem gerekmektedir. Isıl işlem esnasında, yarıiletken malzemenin bir kısmı kontak oluşumu için harcanacağından reaksiyonun derecesi ve yarıiletkenin kalınlığı devre elemanının davranışını etkiler. Bu yüzden düşük sıcaklık ve kısa zamanlı işlemler gerektiren yapılarda buna dikkat edilmelidir.



Şekil 2.4. *n*-tipi Silisyum'da tünelleme ile omik kontak oluşumu

3. Termal difüzyonla dar bant aralıklı ve taban malzeme ile benzer özellikte bir alaşım tabakası oluşturmak suretiyle omik kontak oluşturmaktır. GaAs yarıiletkeni üzerine In metali tavlanırsa elektronların tünelleme ile geçebileceği dar bant aralıklı InGaAs alaşımı meydana gelir (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Termal difüzyon ile oluşan omik kontak

2.2.2. Metal/n-tipi yarıiletken doğrultucu (Schottky) kontaklar

İki iletken, kontak haline getirildiğinde aralarındaki yük alışverişinden sonra, yeni denge durumu meydana gelir ve her iki maddenin Fermi enerji seviyeleri eşitlenir. Bu kural sadece iki iletken arasındaki kontak durumunda değil, bir iletken ve bir yarıiletken (*n*-tipi ya da *p*-tipi) arasındaki kontak durumunda da meydana gelir. Doğrultucu kontak durumunda elektronlar bir yönde kolayca hareket ederken ters yöndeki geçişleri, kontak bölgesinde oluşan potansiyel engeli nedeniyle zorlaşır. Bu olayı açıklamak için bir metal ve bir n-tipi yarıiletken dikkate alalım. Oda sıcaklığında yarıiletken içindeki bütün donorlar iyonize olmuş olsunlar. Metalin iş fonksiyonu Φ_m , yarıiletkenin iş fonksiyonu Φ_s , yarıiletkenin elektron ilgisi χ_s ve $\Phi_m > \Phi_s$ olsun. Kontaktan önceki durumda, Şekil.2.6'da görüldüğü gibi yarıiletkenin Fermi seviyesi metalin Fermi seviyesinden Φ_m - Φ_s kadar yukarıdadır. Kontaktan sonra yarıiletken yüzeyden metale elektronlar geçerken, geride iyonize olmuş donorlar bırakırlar. Yük mübadelesi tamamlandıktan sonra her iki tarafın Fermi seviyeleri eşitlenir. Yani yarıiletkenin enerji seviyeleri Şekil 2.7'de görüldüğü gibi (Φ_m - Φ_s) kadar alçalmıştır. Sonuç olarak, kontakta oluşan dipol tabakası nedeniyle eklem üzerinde bir potansiyel engeli meydana gelir. Bu engelin yarıiletken tarafındaki yüksekliği ($\Phi_m - \Phi_s$) ve metal tarafındaki yüksekliği ise Φ_m - χ_s kadardır (Ziel 1968; Rhoderick 1988).

Bu engel yüksekliği difüzyon potansiyeli cinsinden $eV_{dif} = \Phi_m - \Phi_s$ şeklinde ifade edilebilir. Yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronlar metale geçerken bu engelle karşılaşırlar. Kontağın yarıiletken tarafındaki pozitif yüklere, sayısı metal tarafındaki iyonize olmuş yük yoğunluğundan çok daha az olan iyonize olmuş donorların neden olduğu ve bunların yarıiletken içinde hareketsiz olmalarından dolayı bunlara yüzey yükü olarak değil, bir uzay yükü olarak bakmak gerekir. Kontaktaki potansiyel engelden dolayı, yüzey tabakası engel tabakası olarak bilinir. Bu tabakanın kalınlığı iyonize olmuş donorların konsantrasyonuna ve difüzyon potansiyelinin değerine bağlıdır. Metal ve yarıiletken içindeki bazı elektronların termal yolla kazandıkları enerji, elektronun potansiyel engelini aşmasına yetebilecek büyüklükte olduğu zaman, kontaktan eşit ve zıt yönde bir I_0 sızıntı akımı geçer. Şayet yarıiletkene bir -V gerilimi uygulanırsa metalden yarıiletkene geçecek elektronlar için engel yüksekliği değişmez ve bu nedenle bu elektronların oluşturacakları akım da değişmez. Fakat yarıiletken tarafında, iletkenlik bandı eV kadar yükseleceği için yarıiletkenden metale geçecek elektronlar için engel yüksekliği eV kadar azalacaktır. Dolayısıyla metalden yarıiletkene doğru akan akım exp (eV/kT) faktörü kadar artacaktır.



Şekil 2.6. Kontaktan önce metal ve *n*-tipi yarıiletkene ait enerji-bant diyagramları



Şekil 2.7. Kontaktan sonra termal denge durumunda oluşan enerji-bant diyagramı

Bu durumda oluşan net akım,
$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \tag{2.2}$$

ile verilir (Ziel 1968; Rhoderick 1988). *I* akımı pozitiftir. Bu beslem durumuna (V >> kT/e) düz beslem durumu denir. Yarıiletken tarafına +V gerilimi uygulandığında iletkenlik bandı eV kadar alçalır ve yarıiletken tarafındaki engel yüksekliği eV kadar artar. Oluşan net akım $-I_0$ değerine yaklaşır. Bu beslem durumuna (V << -kT/e) ters beslem durumu denir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 İnce Film Büyütme Teknikleri

İnce film büyütmek için kullanılan çeşitli teknikler vardır. Bu teknikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- 1) Kimyasal Banyo Büyütmesi (CBD)
- 2) Ardışık İyonik Tabakanın yüzeye tutunması ve Reaksiyonu (SILAR)
- 3) Vakum Buharlaşma
- 4) Püskürtme
- 5) Sprey Polariz (SP)
- 6) Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)
- 7) Moleküler Işın Epitaksi (MBE)
- 8) Elektrostatik Sprey Destekli Buhar Biriktirme (ESAVD)
- 9) Daldırma tekniği
- 10) Fiziksel Buhar Büyütme (Pvt)
- 11) Sıcak Yüzeye Biriktirme
- 12) Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD)
- 13) SOL-JEL

ZnO ve CdO ince filmlerini büyütmek için bölümümüzde sahip olduğumuz imkânlar dâhilinde SILAR ve SOL-JEL metotları kullanılmıştır.

3.1.1. Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) Tekniği

İnce filmlerin oluşumunda en yeni çözelti tekniklerinden birisi, SILAR tekniğidir. SILAR, taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki ardışık reaksiyonları içeren sulu çözelti tekniğidir. İnce filmlerin, her bir türün iyonlarını içeren sulu çözeltiler içerisine taban malzemenin belli bir sıra ile batırılarak, taban malzeme üzerinde çökelmesi ile oluşmasını sağlayan basit bir tekniktir. SILAR tekniği ucuz, basit ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda ve çözeltileri kaplayan basınç altında gerçekleştirildiği için yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı (polyester gibi) çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Bir düşük sıcaklık işlemi olduğu için taban malzemenin oksidasyonu ve korozyonu da önlenir. SILAR tekniği ile iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, öncüllerin konsantrasyonu, karşıt iyonları, öncül çözeltilerin pH'sı ve yüzeye tutunma, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir.

Înce film oluşumu için en yeni çözüm metotlarından bir tanesi olan SILAR tekniği, basitliğine rağmen birçok avantaja sahiptir: Bunlar;

(i) Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılamak için, sadece onu katyonik çözeltinin bazı formlarına katmak yeterlidir ve bu oldukça kolay bir yoldur.

(ii) Vakum altında buharlaştırma tekniklerinden farklı olarak SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya altlık, ne de herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir ki bu durum tekniğin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlar.

(iii) Çökeltme oranı ve filmin kalınlığı, çökeltme döngüsünü değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir.

(iv) Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, daha sağlıklı malzemeler üzerine film büyütülebilir.

(v) Yüksek enerjili tekniklerden farklı olarak çökeltilen materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz.

(vi) Altlık malzeme, boyutlar ve yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur. Bundan başka diğerlerine göre ucuz, basit ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlıdır.

(vii) Cam beherler içerisinde gerçekleştirilebilir. Başlangıç malzemeleri çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı çok çeşitli altlıklar kullanılabilir. Böylece çözeltinin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey çökeltme için uygun altlık olacaktır. Stokiyometrik çökeltme kolaylıkla elde edilebilir. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir, en iyi yönelim ve tanecik yapısı elde edilebilir (Pathan *et al.* 2004).

SILAR tekniği, oldukça yeni bir tekniktir. İlk defa 1985'de Ristov *et al.* tarafından bildirilmiştir. Bu teknikte SILAR ismi Nicolau tarafından 1985 yılında atfedilmiş, Nicolau *et al.* (1988) ve meslektaşları tarafından ZnS, CdZnS ve CdS ile ilgili yapılan çalışmada tartışılmıştır. SILAR tekniği I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI, ikili ve I-III-VI, II-III-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü sülfürlü, oksitli ve muhtelif filmleri büyütmek için kullanışlı bir tekniktir.

SILAR tekniği ile bir ince film tabakası oluşumu aşamaları şu şekildedir: Örneğin K_mA_n bileşiği için gerekli olan katyonik ve anyonik çözeltileri sırasıyla $[KL_p]^{n+}$ ve $[AL'_q]^{m-}$ şeklinde olsun. $[KL_p]^{n+}$ katyonu ve $[AL'_q]^{m-}$ anyonu reaksiyona girerek K_mA_n bileşiğini oluşturur. Toplam reaksiyon

 $m[KL_p]^{n+} + n[AL'_q]^{m-} \leftrightarrow \quad K_mA_n \downarrow + mpL + nqL'$

şeklinde verilir. SILAR tekniği ile büyütme Şekil 3.1'de görüldüğü gibi dört adımdan oluşur. i) adsorption, ii) rinsing 1 (çalkalama), iii) reaction (reaksiyon), iv) rinsing 2 (çalkalama).



Şekil 3.1. SILAR büyütme tekniğinin şematik gösterimi

Bir SILAR döngüsünün ilk adımı, taban malzemenin başlangıç katyonik çözeltisine [KL_p]ⁿ⁺ batırılması ve belli bir süre bekletildikten sonra taban malzeme yüzeyinde bir elektriksel çift tabaka oluşması ile sonuçlanır. Bu tabaka, daha iç (pozitif yüklü) ve daha dış (negatif yüklü) iki tabakadan oluşur. Pozitif tabaka katyonları (K⁺), negatif tabaka ise katyonların karşıt iyonlarını (L⁻) içerir. Taban malzemenin, saf su veya deiyonize su içerisinden geçirilmesi sonucunda zayıf bağlı ve reaksiyona girmemiş K⁺ ve L⁻iyonları difüzyon tabakasından uzaklaştırılır. Bu işlem çalkalama 1 adımında gerçekleştirilir. Böylece doygun bir elektriksel çift tabaka oluşur. Bu da SILAR döngüsünün ikinci adımıdır. Doygun bir elektriksel çift tabaka oluştuktan sonra taban malzeme başlangıç anyonik çözeltisine [AL'_a]^{m-} batırılır. Bu adım da kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmesinden dolayı reaksiyon fazı olarak da adlandırılır. K_mA_n katı malzemenin düşük çözünürlüğünden dolayı (K⁺A⁻) tabakası ara yüzeyde oluşur. Reaksiyon fazı, SILAR döngüsünün üçüncü adımıdır. Son adım ise taban malzemenin tekrar ayrı saf su veya deiyonize su içerisinden geçirilerek her iki başlangıç çözeltisindeki karşıt iyonları (L^{-}, L^{+}) ve zayıf bağlı A⁻ iyonları difüzyon tabakasından uzaklaştırılır. Bu adım çalkalama 2 adımı olarak adlandırılır. Bu dört adıma bir SILAR döngüsü adı verilir. Bu döngünün tekrarlanması sonucunda istenilen kalınlıkta K_mA_n ince filmi elde edilmiş olur. Dikkat edilmesi gereken önemli husus, her bir farklı malzeme için batırma süreleri farklıdır. Örneğin ZnS için katyon ve anyon çözeltilerinde 20 saniye, su içerisinde 100 saniyedir.

Yukarıda bahsedildiği gibi her bir SILAR döngüsünde film kalınlığındaki maksimum artış teorik olarak bir tek tabakadır. Ölçülen toplam film kalınlığı SILAR döngü

sayısına bölünürse, döngü başına büyüme oranı belirlenir (Nicolau and Menard 1988). Bu, verilen şartlar altında büyüme oranı için sayısal bir değer verir. Eğer ölçülen büyüme oranı, malzemenin örgü sabitini aşarsa çözeltide homojen bir çökelme vuku bulur. Pratikte, yine de kalınlık artışı tipik olarak bir tabakadan daha azdır.

3.2. SILAR Tekniğinde İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler

SILAR tekniğinde ince film büyümesine etki eden bazı önemli parametreleri; kullanılan çözeltilerin konsantrasyonları (molarite), pH değerleri, SILAR döngü sayısı ve daldırma ve çalkalama süresi şeklinde ifade edebiliriz.

3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu

SILAR tekniğinde en önemli parametrelerden birisi kullanılan çözeltilerin konsantrasyonudur. Kullanılan anyonik ve katyonik çözeltilerin uygun konsantrasyonda olması çok önemlidir. Eğer kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerden düşük olursa bu durumda filmler istenilen kalitede büyümeyebilirler. Bu da kristal yapıda film değil de amorf yapıda ince filmlerin elde edilmesi demektir. Çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça iyonlarında konsantrasyonu artmaktadır. Böylece film büyümesi daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu durumda daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri pek mümkün olamamaktadır. Çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır ve böylece özdirencin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Çözelti konsantrasyonun çok yüksek olması da uygun olmamaktadır. Çözelti konsantrasyonunun aşırı olması durumunda da filmler aşırı büyümekte ve yine kristal yapıda filmler yerine amorf yapıda filmler elde edilmektedir. Filmler taban malzeme üzerine asırı birikmekte ve taban malzeme yüzeyinde tortu oluşturmaktadırlar.

3.2.2. Çözeltilerin pH değeri

Bilindiği gibi pH bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden bir ölçü birimidir. pH=-log [H⁺] olup çözelti içerisindeki hidrojen iyonun eksi logaritması olarak verilir. pH [H⁺] iyonu ile [OH⁻] iyonlarının konsantrasyonlarının doğrudan oranına bağlıdır. Eğer H⁺ konsantrasyonu OH⁻ konsantrasyonundan fazla ise çözelti asidik; yani pH değeri 7'den düşüktür. Eğer OH derişimi H⁺ konsantrasyonundan fazla ise çözeltimiz bazik; yani pH değeri 7'den büyüktür. Eğer OH ve H⁺ iyonlarından eşit miktarlarda mevcutsa, madde 7 pH değerine sahip olmak üzere nötürdür. Asit ve bazlar her biri serbest hidrojen ve hidroksil iyonlarına sahiptirler. Belli koşullarda ve belli bir çözeltide hidrojen ve hidroksil iyonlarının ilişkileri sabit olduğu için, birini tesbit etmek diğerini bilmek ile mümkündür. SILAR tekniğinde kullanılan katyonik çözeltiler asidik, anyonik çözeltiler bazik özellik göstermek zorundadır. Çözeltileri hazırlarken pH değerleri en uygun seviyesine ayarlanmalıdır. Çözeltilerin pH'sı ayarlanırken eklenen çözeltilerin özgün çözeltinin konsantrasyonunu değiştirmemesine dikkat edilmelidir. Uygun pH seçimi film büyümesinde son derece önemlidir. Metallerin hidroksil iyonuna karsı ilgisi olup, pH arttıkça yani cözelti bazik özellik kazandıkça metallerinin hidroksil iyonuna karşı olan ilgileri artacak ve hidroksil iyonu ile birleşip çökelebilecektir. Bu ilginin artması ile bu metal iyonların taban malzemeye olan ilgilerinin azalması ve dolayısıyla taban malzeme üzerine tutunmamalarına neden olacak, bu da filmlerin büyümemesi anlamına gelecektir. Anyonik çözeltide de (örneğin Na₂S çözeltisi) bazik pH önemlidir. Çünkü pH azaldıkça yani çözelti asidik özellik kazandıkça Na₂S çözeltisinde bulunan sülfür iyonlarının H₂S şeklinde çözeltiden uzaklaşma ihtimali çok yüksektir. Bu durum, filmlerde sülfür eksikliğinden kaynaklanan kusurların oluşmasına neden olacaktır. Katyonik çözeltilerin çok fazla asidik ve anyonik çözeltilerin çok fazla bazik özellik göstermemesine dikkat edilmelidir.

3.2.3. SILAR döngü sayısı

SILAR tekniğinde kontrol edilebilen parametrelerden birisi de SILAR döngü sayısıdır. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Her döngü sayısı başına film kalınlığı daha da artmaktadır. Eğer döngü sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince olacağından dolayı amorf yapıda filmler elde edilecektir. Döngü sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmelerine izin verilmez. Film kalınlığı arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır. Böylece daha kaliteli ince filmler elde edilebilir. Yüksek SILAR döngü sayısı da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşınca bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacaklar ve böylece filmlerin kalitesi kötüleşecektir.

3.3. SOL-JEL Tekniği

SOL-JEL yöntemi seramik ve cam malzemeler yapmak için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Genellikle SOL-JEL süresince sistem sıva fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar; ince film kaplamalar, seramik fiberler, oldukça saf ve küresel biçimli tozlar gibi malzemelerdir. "Sol" için başlangıç malzemeleri inorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenlerdir. Tipik bir SOL-JEL sürecinde ana malzeme çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile koloidal bir yapı olan "sol" e dönüşür. Koloidal yapılar heterojen ile homojen yapılar arasındadır. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da çökme meydana gelmez çözücüden ayrılmazlar. "Sol" üzerinde devam eden süreçler sonunda farklı formlarda seramik malzemeler üretilebilir. İnce filmler ise bir alt tabaka üzerine "Sol" ün döndürme, püskürtme, daldırma kaplama yöntemleri ile kaplanmasıyla üretilir. "Sol" bu alt tabaka üzerine kaplandığında ıslak jel(xerojel) haline dönüşecektir. Daha sonra sıcaklık uygulanması ve kurutma ile yoğun jel haline geçerek ince film meydana gelecektir.



Şekil 3.2. SOL-JEL sürecinin şematik gösterimi

SOL-JEL Yöntemini diğer film kaplama yöntemleri ile kıyaslandığı zaman birçok avantajları vardır.

- Kaplanan filmin mikro yapısının kolaylıkla kontrol edilmesine olanak sağlar.
- Gerekli alet ve malzeme çok basittir.
- Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlık elde edilebilir.
- Saf kaplama elde edilebilir.
- Düşük işleme ısısı gerektirir.
- Hava kirliliğine sebep olmaz.
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Hazırlanan ortamla etkileşmede bulunmaz.
- Yeni malzemelerin bulunabilmesi için uygun bir yöntemdir.
- Gözenekli yapı oluşur.
- Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilir.

Yöntemin Dezavantajları

- Malzeme maliyeti fazladır.
- Yüksek kalitede ince film elde etmek diğer metotlara göre daha az idealdir.
- Film kalınlığını kontrol altında tutmak daha zordur.

3.4. SOL-JEL Kaplama Yöntemi

SOL-JEL kaplama yöntemleri üç tanedir. Bunlar; daldırarak kaplama (dip coating), spin kaplama (spin coating) ve püskürterek kaplama (Spray Pyrolysis) yöntemleridir.

3.4.1. Spin kaplama

Spin-kaplamada birkaç damla solüsyon taban üzerine damlatılır. Taban 3000–4000 rpm'ye varan hızlarda döndürülür. Taban dönerken solüsyon tabakaya yayılır ve solvent

buharlaşmaya başlar. Solventin büyük bir kısmı buharlaştıktan sonra ince film elde edilir. Tabanda kalan solventi buharlaştırmak için düşük sıcaklıklarda (~100–200°C) ısıtılır. Bu işlem birkaç kez tekrar edilir. Elde edilen film kalan organikleri buharlaştırmak için yüksek sıcaklıklarda (~300–600°C) firinlanır. Spin kaplama yöntemi aşağıdaki şekilde adım adım incelenebilir.

3.4.1.a. Birinci adım

Solüsyonun bir taban üzerine damlatılmasıdır. Bu adımda önemli olan solüsyonun büyük partiküllerden arındırılmış olması ve yüzeye yapışabilir bir özellik göstermesidir.



Şekil 3.3. Solüsyonun spin-coater üzerine damlatılması.

3.4.1.b. İkinci adım

Solüsyonun tabana yayılması ve fazla solüsyonun atılarak ince filmin oluşması için tabanı ivmelendirilmesidir. Bu aşamada hız <500 rpm'dir.



Şekil 3.4. Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülmesi

3.4.1.c. Üçüncü adım

Bu adımda taban sabit bir hızla döner ve solüsyondaki viskoz kuvvetleri akışkanın daha çok incelmesine engel olur. Hız ~2000–4000 rpm'dir.



Şekil 3.5. Spin kaplamada çözeltinin yüksek hızlarda döndürülmesi

3.4.1.d. Dördüncü adım

Bu adımda film inceldiğinden viskoz kuvvetlerinin etkisinin yerini buharlaşma alır ve jel oluşumu gerçekleşir. Hız ~500 rpm'dir.



Şekil 3.6. Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülerek jelleşmenin sağlanması

Spin kaplamada genelde spin hızının yükseltilmesi filmin homojen kaplanmasını arttırır. ~2000 rpm'den düşük hızlarda homojen film oluşmamaktadır. Oluşan filmin kalınlığı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

$$z = \frac{d_0}{\sqrt{1 + \frac{4\omega\rho d_o t}{3\eta}}}$$
(3.1)

Burada;

- z: filmin kalınlığı
- do: filmin başlangıç kalınlığı

p: yoğunluk

- ω: açısal hız
- t: zaman
- η: denge durumundaki viskozite'yi göstermektedir.

3.5. Sol-Jel Uygulamaları

Sol jel yönteminin kullanıldığı bazı uygulamalar aşağıdaki gibi verilebilir.

- Mikro devre üretiminde fotoresistleri kaplamada.
- Magnetik disk kaplamalarında.
- Düz ekran display kaplamalarında- Antireflection kaplamalarında.
- Kompak Disklerde-DVD, CD ROM, v.b.
- Televizyon tüpü fosforu kaplamada.
- Kimyasal veya termal koruyucu katmanlarda.
- Optik amaçlı filtre kaplamalarında.
- Sol-Jel cam elde etmede.
- İnce seramik tozları elde etmede.

3.6. Soğurma Ölçümlerinin Alınması

Soğurma ölçümleri bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için en kullanılan metotlardan birisidir. Yapılan bu ölçümler neticesinde numune zarar görmediği için oldukça tercih edilmektedir. Şekil 3.7'de soğurma ölçümünün blok şematik diyagramı verilmektedir. Kaynaktan gelen ışın monokromatörden geçerek ışın bölücüye gelmekte, ışın bölücü de birisi referans diğeri numune hücrelerine gönderilmek üzere ikiye ayrılmakta ve aynalar vasıtasıyla bu hücrelere gönderilmektedir. İnce filmlerde tamamen filmden gelen soğurmayı ölçmek için spektrometrenin referans gözüne üzerine film büyütülen taban malzemenin konulması gerekir, böylece soğurulduktan sonra her iki fotodedektöre gelen ışınlar fark yükseltecinde kıyaslanarak bilgisayara gönderilir filmden gelen soğurma bilgisayardaki uygun yazılım sonucunda ölçülür (Kundakçı 2007).



Şekil 3.7. Soğurma ölçümünün blok şematik gösterimi (Gürbulak et al. 2007).

3.7. X-Işını Kırınımı Tekniği

Katı kristallerin kristal yapılarının incelenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden birisi X-ışınları kırınımı (XRD) tekniğidir. XRD ile analizde kullanılacak malzeme tahrip olmaz ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. XRD ile elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için faklı bir kırınım deseni elde edilir. Bu özellik aynen insanda parmak izinin belirleyici bir özellik olmasına benzer. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri baz alınarak filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi edinilebilir.

Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur. Kristal yapıların analizinde X-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınları, uygun şartlarda kristal içerisinde kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu; kristalin birim hücresinin şekli ve boyutları hakkında, bu ışınların şiddeti ise; birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir. Bir X-ışınının enerjisi, dalga boyuyla ters orantılıdır ve enerjisi $E = hc / \lambda$ şeklindedir. Dalga boyları, görünür ışığın dalga boylarından daha küçük olup 0,1 Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal yapılarıyla ilgili çalışmalarda, dalga boyları 0,2 Å ile 2,5 Å arasında olan Xışınları kullanılır. Bu çalışmada dalga boyu $\lambda = 1,5405$ Å olan CuK α ışını kullanılmıştır. X-ışınlarının kristal içerisinde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekir. Bir kristal materyale, tek dalga boylu elektromanyetik dalgalar olan X-ışınları gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Bu nedenle kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyuna sahip ışın yayınlarlar. Böylece kristaldeki her atomun bütün elektronları, X-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışıma yaparlar. Bu durumda, kristal içinde örgü noktalarındaki atomların her biri aynı faz ve frekansta ışıma yapan birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışımalar atomların olmalarından düzenli bir biçimde dizili dolayı, bazı yönlerde birbirini kuvvetlendirirken, bazı yönlerde ise birbirini zayıflatırlar. Yani bu ışımalar bazı yönlerde yapıcı, bazı yönlerde ise yıkıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, bir fotoğraf filmi üzerinde desen oluşturarak görünür hale getirilebilirler. Kuvvetlenmenin olduğu yönlerin bağlı bulunduğu kurallar Bragg yasası ile verilir.



Şekil 3.8. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınıma uğratılması

Bir kristalde kırınım olayının açıklanması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Bu yasayı açıklamak için Şekil 3.8'de gösterildiği gibi aralarındaki mesafe d olan birbirine paralel bir düzlemler takımı ele alalım. Bu paralel düzlemlere λ dalga boylu X-ışınları θ açısında gelsinler. Ancak X-ışınlarının kırılmadığını kabul edelim. Bu durumda, her düzlemdeki atomlardan; X-ışınları, düzlemle θ açısı yapacak şekilde Snell yasasına (geliş açısı ile yansıma açısı birbirine eşittir) göre yansırlar. Bu ışınlar, yol farkından

dolayı birbirini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkilerler. Kuvvetlendirici girişimi düzlemden yansıyan aynı fazdaki ışınlar meydana getirir. Bu şartın sağlanabilmesi için Şekil 3.8'de görülebileceği gibi gelen ışınlar arasındaki yol farkının λ dalga boyunun tam katları olmasıdır. Böylece gelen ışınlar arasındaki yol farkı,

$$2d\sin\theta = n\lambda \ (n=1,2,3,...)$$
 (3.2)

elde edilir ve bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada, d; kristal düzlemleri arasındaki mesafe, n; 1,2,3... değerlerini alabilen yansıma mertebesi, λ ; gelen ışının dalga boyu ve θ ise; kristal düzlemleri üzerine düşen ışınların düzlemlerle yaptıkları açıdır. Bu ifadeye göre gelen ışınlar arasındaki yol farkı ancak gelen ışının bazı açılarında dalga boyunun tam katları olur. Bu açıya Bragg açısı denir. X-ışını kristalografisinde genellikle birinci mertebe ile çalışılır (n=1). Çünkü kırınıma uğrayan ışının şiddeti hızla azalır. Deneysel bakımdan Bragg yasasından iki şekilde faydalanılır. λ dalga boyu bilinen X-ışınını kullanarak, Bragg açısı θ 'nın ölçülmesiyle kristal içindeki paralel düzlemler arası mesafe 'd' bulunabilir. Buna ilave olarak, kristal içindeki atom koordinatlarını veren Bragg yansımalarının şiddeti ölçülerek kristal yapı analizi gerçekleştirilir. Buna, X-ışınları kristal yapı analizi denir.

Birçok malzeme kendisinin karakteristik bir özelliği olarak tercihli yönelim gösterebilir. Genelde toz kırınımı verilerinde tercihli yönelim, analiz edilen fazlar için deneysel difraktometre verilerinin ideal şiddet desenlerinden sapma göstermesine neden olur. Bileşimi bilinen bir malzemede tercihli yönelimi karakterize etmenin en yaygın yolu, tercihli yönelim gösteren malzemenin kırınım şiddetlerini malzeme için hesaplanan desenlerdekilerle karşılaştırmaktır. Bu çalışmada tercihli yönelimleri belirlemek amacıyla tercihli yönelme katsayısı TC_(hkl) kullanılır. Tercihli yönelme katsayısı TC_(hkl),

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{o(hkl)}}{\frac{1}{n} (\sum_{i=1}^{n} I_{(hkl)} / I_{o(hkl)})}$$
(3.3)

denklemi ile verilir. Burada $I_{o(hkl)}$, (hkl) düzleminin standart şiddetini ve $I_{(hkl)}$ ise aynı düzlemin gözlenen şiddetini ifade eder. Tercihli bir yönelme için $TC_{(hkl)}$ değeri birden büyük olmalıdır (Barrett and Massalski 1980).

Bir malzemedeki deformasyon iki tip kırınım etkisine neden olabilir. Eğer deformasyon düzgün ise (çekme veya sıkışma) makro gerilme olarak adlandırılır ve desendeki kırınım piklerinde kaymaya neden olur. Bu durumda birim hücre mesafeleri daha büyük ya da daha küçük olacaktır. Makro gerilme örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalara neden olur.

Mikro gerilmeler çekme ve sıkışma kuvvetlerinin bir dağılımı ile oluşur ve kırınım piklerinde genişlemeye neden olur. Tanelerdeki mikro gerilme dislokasyonlar, boşluklar ve kesilmiş düzlemlerden kaynaklanabilir. Bu etki, gerilme olmamış pik pozisyonu etrafında dağılmış pikler ve kırınım desenindeki piklerde bir genişleme şeklinde görülür. Büyük boyutlu taneler (örneğin binlerce birim hücre) için kırınım Bragg açısının tam ve kesin değerlerinde kırınım pikleri verecektir. Bunun nedeni, büyük kristal yapısındaki örgü düzlemleriyle olan diğer açılardaki koherent olmayan saçılmayla kırınımların yok olmasıdır. Parçacık boyutu küçük ise (öyle ki Bragg açısına yakın açılardaki tüm koherent saçılmaları yok edecek kadar örgü düzlemi yok) net sonuç, Bragg açısı etrafında kırınım piklerinin genişlemesidir. Küçük tanelerde Bragg açısında olan küçük sapmaların birbirini tam yok edememesi ile ilgili olan kırınım piklerindeki bu genişleme "parçacık boyutu genişlemesi" olarak bilinir. Bu kavram, cihaza bağlı etkilerden kaynaklanan genişlemeden farklıdır. Çoğu durumda, parçacık boyutu genişlemesi 1 μm'den büyük tane boyutları için gözlenemeyecektir. Bir kırınım pikinin genişlemesi (β), ortalama tane boyutuna (D) Scherrer formülü ile bağlıdır.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{3.4}$$

Burada D tane boyutu, β ilgili kristal yönü için yarı pik genişliği ve θ Bragg açısıdır (Cullity and Stock 2001).

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

$$\delta = \frac{n}{D^2} \tag{3.5}$$

ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Minimum δ değeri için n=1 alınır. Küçük δ değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Callister 1997).

3.8. İki Nokta Uç Yöntemi ile Akım-Voltaj Ölçümü

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki uçlu, dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken belli bir bölgedeki elektriksel potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemin temelidir. İki uçlu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir. İki uçlu yöntemde kullanılan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alana sahip olmalıdırlar. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde akım için kullanılan omik kontaklar bulunmalıdır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. İki nokta uç yöntemiyle özdirenç ölçme devresi

Gerilim ölçümleri (V_{34}) için, akım çizgileri üzerine 3 ve 4 küçük alanlı, birbirinden l uzaklıkta omik kontaklar yapılmaktadır. Homojen bir örnekte özdirencin değeri şu şekilde verilir:

$$\rho = \frac{S}{l} \frac{V_{34}}{I_{12}} \tag{3.6}$$

Burada I₁₂ 1 ve 2 numaralı kontaklardan geçen sabit akım, V_{34} 3 ve 4 kontakları arasında oluşan gerilim, S=ab akımın yönüne dik olan örneğin kesit alanı, *l* ise 3 ve 4 gerilim uçları arasındaki uzaklıktır.

Akımın birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarının birimi santimetre olduğu zaman (3.5) formülüyle hesaplanan özdirencin birimi ohm-cm (Ω -cm) olur. Özdirenç ölçümlerinde kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için yüksek iç dirençli voltmetreler kullanılmaktadır.

3.9. SILAR Metoduyla ZnO ve CdO nun Büyütülmesi

3.9.1. Altlıkların hazırlaması

Taban malzemesinin (substrate) belirlenmesi için cam, safir, kuartz, ITO ve bant kullanılarak çeşitli denemeler yapılmış ve en iyi filmlerin bant üzerinde elde edilmesi nedeniyle bir yüzeyi bant ile kaplanmış, kalınlığı 1mm ve kenar uzunlukları yaklaşık olarak 2cm ve 1cm olan mikroskop camları (lam) taban malzemesi olarak kullanılmıştır. Mikroskop camları, öncelikle yağlardan arındırılmak için sabunlu suda iyice yıkandıktan sonra aseton içinde 10 dakika daha sonra da bire bir (1:1) etanol su karışım içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlenmiştir. Temizlenmiş mikroskop camları kurutulduktan sonra de iyonize su ile tekrar temizlenmiştir ve tekrar kurutulmuştur.

3.9.2. ZnO ince filmlerinin SILAR metoduyla büyütülmesi

ZnO ince filmlerinin üretimi için ($[Zn(NH_3)_4]^{2+}$) çinko-amonyak kompleksi kullanılır. Çinko-amonyak kompleksini hazırlamak için 0,1M ZnCl₂ (pH \approx 5,5) ve %25-28 NH₃ çözeltileri [10:1] oranında karıştırılır. ZnO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması Şekil 3.10'da şematik olarak gösterilmiştir. Büyüme aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:

 $ZnCl_{2} + 2NH_{4}OH \leftrightarrow Zn(OH)_{2} + 2NH_{4}^{+} + 2Cl^{-}$ $Zn(OH)_{2} + 4NH_{4}^{+} \leftrightarrow [Zn(NH_{3})_{4}]^{2+} + 2H_{2}O + 2H^{+}$

 $ZnCl_2$ ve NH₃ çözeltileri karıştırıldığında yukarıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ (pH \approx 10) kompleksi oluşur. Taban malzemesi 90°C deki su içerisine batırıldığında ise aşağıdaki reaksiyonları gerçekleşir ve ZnO ince filmi taban malzemesi üzerinde oluşur.

 $\begin{aligned} \left[Zn(NH_3)_4 \right]^{2+} + 4H_2O &\rightarrow Zn(OH)_2(s) + 4NH_4^+ + 2OH^- \\ Zn(OH)_2(s) &\rightarrow ZnO(s) + H_2O \end{aligned}$

Taban malzemesi $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ çözeltisi içerisinde 15 saniye bekletilir ve $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ kompleksini içeren bir sulu ince film tabakası taban malzeme yüzeyine kaplanır. Taban malzemesi çözelti içerisinden çıkarılır ve 90°C sıcaklığındaki saf su içerisinde 7 saniye bekletilir. Burada amaç, $Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO$ dönüşümünü sağlamaktır.



Şekil 3.10. ZnO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması

Taban malzemesi 90°C sıcaklığındaki saf su içerisinden çıkartılarak 60 saniye boyunca hava ortamında kurutulur. Son olarak taban malzemesi oda sıcaklığındaki saf su içerinde 30 saniye çalkalanır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı bir ZnO tabakası elde edilir. Döngü sayısını artırarak istenilen kalınlıkta filmler elde edilir. Bu SILAR döngüsünü 60 kez (cam taban için) tekrarlayarak ZnO ince filmler elde edildi. Film büyütüldükten sonra 450°C de ısıtılmış fırında 1 saat tavlanır ve ZnO ince filmimiz büyümüştür.

3.9.3. CdO ince filmlerinin SILAR metoduyla büyütülmesi

CdO ince filmlerinin üretimi için ($[Cd(NH_3)_4]^{2+}$) kadmiyum-amonyak kompleksi kullanılır. Kadmiyum-amonyak kompleksini hazırlamak için 0,1M CdCl₂ (pH \approx 5,5) ve %25-28 NH₃ çözeltileri [10:1] oranında karıştırılır. CdO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması Şekil 3.11'de şematik olarak gösterilmiştir. Büyüme aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:

 $CdCl_{2} + 2NH_{4}OH \leftrightarrow Cd(OH)_{2} + 2NH_{4}^{+} + 2Cl^{-}$ $Cd(OH)_{2} + 4NH_{4}^{+} \leftrightarrow [Cd(NH_{3})_{4}]^{2+} + 2H_{2}O + 2H^{+}$

 $CdCl_2$ ve NH_3 çözeltileri karıştırıldığında yukarıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ (pH \approx 10) kompleksi oluşur. Taban malzemesi 90°C deki su içerisine batırıldığında ise;

$$\left[\operatorname{Cd}(\operatorname{NH}_3)_4\right]^{2+} + 4\operatorname{H}_2\operatorname{O} \to \operatorname{Cd}(\operatorname{OH})_2(s) + 4\operatorname{NH}_4^+ + 2\operatorname{OH}^-$$
$$\operatorname{Cd}(\operatorname{OH})_2(s) \to \operatorname{CdO}(s) + \operatorname{H}_2\operatorname{O}$$

reaksiyonları gerçekleşir ve CdO ince filmi taban malzemesi üzerinde oluşur.



Şekil 3.11. CdO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması

Taban malzemesi $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ çözeltisi içerisinde 20 saniye bekletilir ve $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ kompleksini içeren bir sulu ince film tabakası taban malzeme yüzeyine kaplanır. Taban malzemesi çözelti içerisinden çıkarılır ve 90°C sıcaklığındaki saf su içerisinde 7 saniye bekletilir. Burada amaç, $Cd(OH)_2(s) \rightarrow CdO(s)$ dönüşümünü sağlamaktır. Taban malzemesi 90°C sıcaklığındaki saf su içerisinden çıkartılarak 60 saniye boyunca hava ortamında kurutulur. Son olarak taban malzemesi oda sıcaklığındaki saf su içerinde 30 saniye çalkalanır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı bir CdO tabakası elde edilir. Döngü sayısını artırarak istenilen kalınlıkta filmler elde edilir. Bu SILAR döngüsünü 30 kez tekrarlanarak (cam taban için) CdO ince filmler elde edildi. Elde edilen CdO ince filmi oksijen ortamında 400°C de 1 saat tavlanmıştır.

3.10. SOL-JEL Metoduyla ZnO ve CdO ince filmlerin büyütülmesi

3.10.1. Altlıkların hazırlanması

Taban malzeme (sabstrate) için cam, safir, kuartz, ITO ve bant kullanılarak çeşitli denemeler yapılmış ve en iyi filmlerin bant üzerinde elde edilmesi nedeniyle bir yüzeyi bant ile kaplanmış, kalınlığı 1mm ve kenar uzunlukları yaklaşık olarak 1.5 cm ve 2.5 cm olan mikroskop camları (lam) taban malzemesi olarak kullanılmıştır. Mikroskop camları, öncelikle yağlardan arındırılmak için sabunlu suda iyice yıkandıktan sonra aseton içinde 5 dakika, deiyonize su içinde 5 dakika, methanol içinde 5 dakika daha sonra da yine deiyonize su içinde 5 dakika ultrasonik olarak temizlenmiştir ve azot ortamında kurutulmuştur.

3.10.2. ZnO ince filmlerinin SOL-JEL metoduyla büyütülmesi

ZnO ince filmlerin üretimi için {Zn(CH₃COOH)₂.2H₂O)} çinko asetat di hidrat 1M olarak 10 ml'lik balon joje içine konulur ve içine oran [1:1] olacak şekilde 1M Monoethanolamine ilave edilir. Daha sonra 10 ml tamamlanıncaya kadar çözücü olarak 2-Methoxyethanol ilave edilir. Daha sonrasında manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırıldıktan sonra homojen bir solüsyon elde edildi. Büyütme işlemi için SOL-JEL metodunun Spin Kaplama (Spin Coating) yöntemi kullanıldı. Burada ilk adım olarak altlık malzeme (adi cam) spin coating üzerine konuldu ve üzerine hazırlanan solüsyon 60 µm olarak cam üzerine damlatıldı. Solüsyonun tabana yayılması ve fazla solüsyonun atılarak ince filmin oluşması için taban 3000 rpm hızda 25 sn döndürüldü. Daha sonra film buharlaşma başlar ve jel oluşumu gerçekleşir. Spin coaterden alınan film 250°C de ısıtılmış fırında 10 dakika pişirilir ve çözeltinin kurutulması sağlanır. Bu işlem toplam 10 defa tekrar edilir.10 döngünün sonunda oluşan film kusurların yok olması açısında 450°C de ısıtılmış fırında 1 saat tavlanır ve ZnO ince filmimiz büyümüştür.

3.10.3. CdO ince filmlerinin SOL-JEL metoduyla büyütülmesi

CdO ince filmlerin üretimi için {Cd(CH₃COOH)2.2H₂O)} kadmiyum asetat di hidrat 0.5 M olarak 10ml lik balon joje içine konulur ve içine oran [1:1] olacak şekilde 0.5 M Monoethanolamine ilave edilir. Daha sonra 10 ml tamamlanıncaya kadar çözücü olarak 2-Methoxyethanol ilave edilir. Daha sonrasında manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırıldıktan sonra homojen bir solüsyon elde edildi.

Büyütme işlemi için SOL-JEL metodunun Spin Kaplama (Spin Coating) yöntemi kullanıldı. Burada ilk adım olarak altlık malzeme (adi cam) spin coating üzerine konuldu ve üzerine hazırlanan solüsyon 60 µm olarak cam üzerine damlatıldı. Solüsyonun tabana yayılması ve fazla solüsyonun atılarak ince filmin oluşması için taban 3000 rpm hızda 25 sn döndürüldü. Daha sonra film buharlaşma başlar ve jel oluşumu gerçekleşir. Spin coaterden alınan film 200°C de ısıtılmış fırında 10 dakika pişirilir ve çözeltinin kurutulması sağlanır. Bu işlem toplam 5 defa tekrar edilir.5 döngünün sonunda oluşan film kusurların yok olması açısında 400°C de ısıtılmış fırında 1 saat tavlanır ve CdO ince filmimiz büyümüştür.

3.11. Kontakların Hazırlanması

Kontak yapmak için Leybold Heraeus buharlaşma ünitesi kullanıldı. Kontak için kullandığımız molibden ısıtıcı %10 HCl ile yıkanıp, deiyonize su ile iyice yıkandıktan sonra kurutularak vakum cihazındaki yerine yerleştirildi ve kirliliklerden arındırmak için üzerinden yüksek akım geçmesi sağlanarak yakıldı ve temizlendi. Numunenin kontak yapılacak tarafi önceden çalıştırılarak işlem yapmaya hazır hale getirilen vakum sistemi içine yerleştirildi. Vakum içindeki basınç yaklaşık olarak 4x10⁻⁶ torr değerine düşünce, kimyasal temizliği yapılmış ve ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş olan Alüminyum, demir, gümüş, indiyum ve bakır buharlaştırıldı. Kısa bir süre sonra vakum cihazına hava verilerek numune vakum cihazından çıkartılıp kimyasal olarak temizlenmiş quartz pota içine yerleştirildi. Elde edilen kontağın türünü anlamak için iki nokta uç yöntemiyle I-V ölçümü gerçekleştirildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışmasında yapılan kontaklar Çizelge 4.1'de belirtilen isimlerle kısaltılmıştır.

Numune	Buharlaştırılan Metal	Kısaltması
ZnO	Fe	B1
ZnO	Ag	B2
ZnO	Al	B3
ZnO	In	B4
ZnO	Cu	B5
CdO	Cu	E1
CdO	In	E2
CdO	Fe	E3
CdO	Ag	E4
CdO	Al	E5

Çizelge 4.1. Kontaklar ve kısaltmaları

4.1. Yapısal Karakterizasyon

4.1.1. İnce filmlerin X-ışını kırınım ölçüleri

SILAR ve SOLGEL tekniği ile büyütülen ince filmlerinin yapısal özelliklerini ve tavlama işleminin bu özellikler üzerinde etkisini incelemek amacıyla filmlerin XRD desenleri Rigaku 2200D/Max Difraktometre cihazında λ =1.5405 A^o dalgaboylu CuK_a ışını kullanılarak 20=20-80^o aralığında 0.1^o'lik adımlarla alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler

hesaplanarak filmlerin yapısal özellikleri analiz edilmiştir. Bu amaçla, XRD desenlerinden alınan kırınım açısı (2θ), yarı pik genişliği (FWHM) değerleri kullanılarak; düzlemler arası mesafe (d), hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla yapısal özellikler açıklanmaya çalışılmıştır. Elde edilen ZnO ve CdO filmlerinin X-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üzerine parantez içerisinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri belirtilmiştir.

Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve genişlikleri dar ise filmlerde kristalleşmenin iyi olduğu, piklerin şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük ise filmlerde kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Pik genişlikleri büyük olan filmlerin amorf yapıya yakın olduğu düşünülmektedir.

4.1.1.a. ZnO ince filmler

SILAR ve SOLGEL tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen ZnO ince filminin XRD desenleri sırası ile Şekil 4.1 ve Şekil 4.2-5'te verilmiştir. Büyütülen ince filmler 450°C'de 1 saat tavlanmıştır.



Şekil 4.1. SILAR metodu ile büyütülmüş B1 ZnO ince filminin X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.2. SOL-GEL ile büyütülmüş B2 ZnO ince filminin X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.3. SOL-JEL ile büyütülmüş B3 ZnO ince filminin X ışını kırınım deseni



Şekil 4.4. SOL-JEL ile büyütülmüş B4 ZnO ince filminin X ışını kırınım deseni



Şekil 4.5. SOL-JEL ile büyütülmüş B5 ZnO ince filminin X ışını kırınım deseni

4.1.1.b. CdO ince filmler

SILAR ve SOLGEL tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen tavlanmış CdO ince filmlerinin XRD desenleri sırası ile Şekil 4.6 ve Şekil 4.9-12'de verilmiştir. Cam taban malzeme üzerine büyütülen ince filmler 400°C'de 1 saat tavlanmıştır.



Şekil 4.6. SILAR ile büyütülmüş E1 CdO ince filminin X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.7. SOL-JEL ile büyütülmüş E2 Cd(OH)₂-CdO iki faza sahip ince filminin Xışını kırınım deseni



Şekil 4.8. SOL-JEL ile büyütülmüş E3 CdO ince filminin X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.9. SOL-JEL ile büyütülmüş E4 CdO ince filminin X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.10. SOL-JEL ile büyütülmüş E5 CdO ince filminin X-ışını kırınım deseni

4.2. Optik Karakterizasyon

4.2.1. İnce filmlerin optik soğurma ölçüleri

SILAR ve SOLGEL tekniği ile büyütülen ince filmlerinin optik özelliklerini incelemek amacıyla filmlerin optik soğurma ölçümleri ± 0.3 nm hassasiyete sahip ve çalışma aralığı dalga boyu cinsinden 190-1100 nm olan Perkin Elmer UV/VS Lambda 2S spektrometresi ile alınmıştır. Oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak soğurma spekturumu çizilmiştir ve bu grafik kullanılarak yasak enerji aralığı incelenmiştir.

4.2.1.a. ZnO ince filmler

SILAR ve SOL-JEL tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen 450°C'de tavlanan ZnO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen soğurma spekturumu sırası ile Şekil 4.11 ve Şekil 4.12-15'te verilmiştir.



Şekil 4.11. SILAR metoduyla büyütülmüş B1 ZnO ince filminin soğurma spektrumu



Şekil 4.12. SOL-JEL metoduyla büyütülmüş B2 ZnO ince filminin soğurma spektrumu



Şekil 4.13. SOL-JEL metoduyla büyütülmüş B3 ZnO ince filminin soğurma spektrumu



Şekil 4.14.SOL-GEL metoduyla büyütülmüş B4 ZnO ince filminin soğurma spektrumu



Şekil 4.15.SOL-GEL metoduyla büyütülmüş B5 ZnO ince filminin soğurma spektrumu

4.2.1.b. CdO ince filmler

SILAR ve SOLGEL tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen ve 400°C'de tavlanan CdO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen soğurma spekturumu Şekil 4.16 ve Şekil 4.17-20'te verilmiştir.



Şekil 4.16. SILAR metoduyla büyütülmüş E1 CdO ince filminin soğurma spektrumu



Şekil 4.17. SOL-JEL metoduyla büyütülmüş E2 CdO ince filminin soğurma spektrumu



Şekil 4.18. SOL-JEL metoduyla büyütülmüş E3 CdO ince filminin soğurma spektrumu


Şekil 4.19. SOL-JEL metoduyla büyütülmüş E4 CdO ince filminin soğurma spektrumu



Şekil 4.20. SOL-JEL metoduyla büyütülmüş E5 CdO ince filminin soğurma spektrumu

4.3. Isısal Buharlaştırma İle Yapılan Kontakların I-V Özellikleri

SILAR ve SOLGEL teknikleriyle büyütülen ZnO ve CdO ince filmlerine Leybold Heraeus buharlaştırma ünitesi kullanılarak kenarlarına In, Ag, Fe, Al, Cu buharlaştırılarak kontaklar yapıldı. Sonra kontakların omik olup olmadığını anlamak için I-V ölçümü gerçekleştirildi Bu akım-voltaj ölçümleri iki nokta uç yöntemiyle gerçekleştirildi. Akım ölçme işlemi 0,000001µA hassasiyetine sahip Keithley 487 pikoampermetresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu akım-voltaj (*I-V*) değerleri kullanılarak akım-voltaj (*I-V*) grafikleri çizilmiştir. Buradan kontakların hangi tipte olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.21. İki nokta uç yöntemiyle direnç ölçümü için deney düzeneği

4.3.1.a. ZnO İnce Filmler

Hazırlanan kontakların oda sıcaklığında alınan akım-voltaj (*I-V*) ölçüleri kullanılarak çizilen akım-voltaj grafikleri sırası ile Şekil 4.22 ve Şekil 4.23-26'da verilmiştir. Numuneye 1-25 V arasında 1 V'luk adımlarla gerilim uygulamış buna karşılık numuneden geçen akım değerleri okunmuştur. Grafiklerden bulunan eğimlerle

malzemelere ait dirençler bulunmuştur.



Gerilim (Volt)

Şekil 4.22. B1 ZnO ince filminde akım-voltaj değişimi



Şekil 4.23. B2 ZnO ince filminde akım-voltaj değişimi



Şekil 4.24. B3 ZnO ince filminde akım-voltaj değişimi



Şekil 4.25. B4 ZnO ince filminde akım-voltaj değişimi



Şekil 4.26. B5 ZnO ince filminde akım-voltaj değişimi

4.3.1.b. CdO ince filmler

Hazırlanan kontakların oda sıcaklığında alınan akım-voltaj (*I-V*) değerleri kullanılarak çizilen akım-voltaj grafikleri sırası ile Şekil 4.27 ve Şekil 4.28-31'de verilmiştir. Numuneye 1-25 V arasında 1 V'luk adımlarla gerilim uygulamış buna karşılık numuneden geçen akım değerleri okunmuştur. Grafiklerden bulunan eğimlerle malzemelere ait dirençler bulunmuştur.



Şekil 4.27. E1 CdO ince filminde akım-voltaj değişimi



Şekil 4.28. E2 CdO ince filminde akım-voltaj değişimi



Şekil 4.29. E3 CdO ince filminde akım-voltaj değişimi



Şekil 4.30. E4 CdO ince filminde akım-voltaj değişimi



Şekil 4.31. E5 CdO ince filminde akım-voltaj değişimi

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, güneş pilleri alanında önemi giderek artan geçirgen iletken oksit malzemelerden olan ZnO ve CdO ince filmleri incelenmiştir. Bu ince filmler geniş yüzeylere film büyütme imkânı sağlayan, uygulanabilirliği kolay olan SILAR ve SOL-JEL teknikleri kullanılarak büyütülmüştür. Büyütme işleminde büyütme şartları ve kullanılacak çözeltilerin türlerinin, konsantrasyonunun ve karışma oranlarının en uygun değerleri için öncelikle SILAR ve SOL-JEL teknikleri olmak üzere bu konu ve bu ince filmler ile ilgili literatür çalmalarının detaylı incelenmesi yapılmış ve yapılan birçok deneysel çalışma sonucunda en uygun değerler belirlenmiştir:

Büyütme işlemi yapılırken kullanılan çözeltilerin türleri ve konsantrasyon değerleri kaliteli ince film büyütme işlemi için çok önemlidir. Çünkü; eğer çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerden düşük ise filmler kristal değil amorf yapıda elde edilirler (Salunkhe *et al.* 2008). Çözelti konsantrasyonu arttıkça iyon konsantrasyonu arttığı için film büyümesi kararlı bir şekilde gerçekleşir. Bu durumda dışarıdan yapı içerisine girmek isteyen yabancı atomlar kararlı yapıdan dolayı yapı içerisine giremezler. Ayrıca çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır ve böylece öz direncin daha da azaldığı kaliteli filmler elde edilebilir (Yıldırım vd 2010).

ZnO ve CdO ince filmlerinin SILAR tekniğiyle büyütülmesi işlemi dört aşamadan geçirilmiştir. Birinci aşamada taban malzemesi, ZnO ince filmi için [Zn(NH₃)₄]²⁺ çözeltisinde 15 saniye ve CdO ince filmi için [Cd(NH₃)₄]²⁺ çözeltisinde 20 saniye bekletilmiştir. İkinci aşamada taban malzemesi 90°C sıcaklığındaki su içerisinde her iki film içinde 7 saniye bekletilmiştir. Üçüncü aşamada taban malzemesi her iki film içinde hava ortamında 60 saniye bekletilerek taban malzeme yüzeyinde oluşan ZnO ve CdO sulu fazdaki ince filmlerin kuruması sağlanmıştır. Dördüncü aşamada ise taban malzemesi oda sıcaklığındaki saf su içerisinde 30 saniye çalkalanarak zayıf bağlı ZnO ve CdO parçacıklarının yüzeyden atılması sağlanmıştır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı ZnO ve CdO ince film tabakası elde edilmiştir. Buradaki sürelerin

olması gerektiğinden büyük ya da küçük olması istenilen özellik, kalite ve yapıda filmlerin elde edilememesine neden olmaktadır. Birinci aşamada reaksiyon süresinin kısa olması film için gerekli olan reaksiyonların gerçekleşmemesine dolayısıyla numuneninde büyümemesine neden olmaktadır. Sürenin olduğundan uzun olması ise filmin aşırı büyümesine, homojenlik ve kristalliğinin bozulmasına neden olmaktadır. İkinci aşamada sıcak su icinde numunenin olması gerekenden az sürede tutulmasında Zn(OH)₂ ve Cd(OH)₂ fazlarının sırasıyla ZnO ve CdO fazlarına dönüşümünün tam olarak sağlanamamasına ve ince filmlerin büyümemesine neden olmaktadır. Bu sürenin olması gerekenden uzun olması durumunda ise sıcak suyun taban malzeme yüzeyinde oluşan filmin yüzeyden ayrılmasına neden olmaktadır. Üçüncü aşamada ki kuruma süresinin olması gerekenden kısa olması durumunda sulu fazdaki ince filmlerin kurumamasına, sürenin uzun olması durumunda ise film yüzeyinde çatlakların oluşmasına neden olmaktadır. Bununla ilgili uygun değerler literatür (Gao *et al.* 2004; Salunkhe *et al.* 2009; Yıldırım vd. 2010;) de ve yapılan deneylerde belirlenmiştir.

SILAR döngü sayısı da film kalitesi açısından önemlidir. Eğer döngü sayısı az ise film kalınlığı oldukça ince olur, döngü sayısı fazla ise iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlar.

CdO için SILAR tekniğinde tavlama işlemi yapılmıştır. Tavlama işlemi oksijen ortamında yapılmıştır. Tavlama işleminin oksijen ortamında yapılması film için önemlidir. Çünkü oksijenin buharlaşma ısısı kadmiyum ile kıyaslandığında daha küçüktür.

ZnO ve CdO ince filmlerin SOL-JEL tekniği ile büyütülmesi işleminde uygun çözeltiler hazırlandıktan sonra büyütme işlemine başlanmıştır. Burada çözeltiler hazırlandıktan sonra ultrasonik karıştırıcıda en az 2 saat karıştırılmıştır. Burada bu süre çözeltinin homojenliği açısından önemlidir. Çözeltinin hazırlanmasından sonra filmin oluşturulması iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada numune Spin Coater'e yerleştirilir ve üzerine ZnO ve CdO için 60 µm olarak cam üzerine çözelti damlatılır. Bu değer numune üzerinde çözeltinin homojen olarak yayılması açısından önemlidir.

Bu değer olduğundan küçük olduğunda çözelti numune üzerini kaplayamaz ve homojen dağılım olmaz. Fazla olduğunda ise çözelti spin coaterin etrafına yayılır. Spin coater 3000 rpm hızla döndürülür. Bu hız olduğundan düşük olduğunda çözelti numune üzerinde homojen olarak dağılamaz, fazla olduğunda ise çözelti numune üzerinde kalmaz. Daha sonra ikinci aşama olarak spin coaterden alınan numune CdO ince film için 200°C'de ZnO ince film için 250°C 10 dk fırında pişirilir. Bu sıcaklık ve süre numuneler için önemlidir. Çünkü pişirme süresinin ve sıcaklığının olması gerekenden kısa olması durumunda sulu fazdaki ince filmlerin kurumamasına, sürenin uzun olması durumunda ise film yüzeyinde çatlakların oluşmasına neden olmaktadır. Bu şekilde bir SOL-JEL turu tamamlanır. Bu tur ZnO ince film için 10 tur, CdO ince film için 5 tur olarak seçilmiştir. Tur sayısı da numuneler için önemlidir. Çünkü eğer tur sayısı az ise film kalınlığı oldukça ince olur, tur sayısı fazla ise iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlar ve numune üzerinde çatlakları oluşur. En sonunda da numuneler için uygun olan tavlama sıcaklığında numuneler tavlanır.

5.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçülerinin Değerlendirilmesi

5.1.1. ZnO ince filmler

5.1.1.a. SILAR tekniği ile büyütülmüş ZnO ince film

SILAR tekniğiyle cam taban üzerine büyütülen ZnO ince filmin XRD görüntüsü şekil 4.1'de verilmiştir. Cam taban üzerine büyütülen ZnO ince filmin yapısal özelliği üzerinde durulmuştur. Kırınım deseni üzerinde bulunan farklı yönelimlere ve şiddetlere sahip piklerle filmin polikristal olduğu ve filmin hekzagonal wurtize yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir (Gao *et al.* 2004; Vargas *et al.* 2008; Yıldırım vd 2010). Bu pikler (100), (002), (101) ve (110) şeklindedir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve yarı pik genişlikleri dar olarak bulunmuştur. Buda filmin kaliteli olduğunu gösterir (Yıldırım vd 2010). Kırınım desenleri incelendiğinde Zn(OH)₂ fazına ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bunun üç farklı sebebi olabilir: Birincisi, büyütme işleminde Zn(OH)₂ fazının tamamıyla ZnO fazına dönüşümü sağlanmıştır. İkincisi,

filmin yapısında az miktarda bulunan $Zn(OH)_2$ fazının tane sınırları boyunca yerleşmesi sonucu tespit edilememiştir. Üçüncüsü ise, $Zn(OH)_2$ fazının amorf yapıda olduğu düşünülmüştür (Shinde *et al.* 2005).

X-ışını kırınım ölçüleri ve $2d=n\lambda \sin\theta$ ifadesi kullanılarak (hkl) yansıma düzlemlerine ait 20 açılarının ve düzlemler arası mesafe değerleri (d) Çizelge 5.1'de verilmiştir. Burada ölçülen düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Burada d değerlerinde çok küçük farklılıklar oluşmuştur. Bu farklılıklar, yapı içerisinde oluşan kusurlardan ve taban malzeme ile filmin termal genleşme katsayılarının farklı olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Çizelge 5.1. SILAR Tekniği ile büyütülen B1 ZnO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

İnaa	e (hkl)	Standart d (Å)	Deneysel	
Film			2 0 (der.)	d (Á)
	(100)	2,808	32,7	2,736
	(002)	2,597	35,4	2,533
	(101)	2,470	37,1	2,421
B1	(102)	1,906	48,4	1,879
	(110)	1,621	57,4	1,604
	(103)	1,473	63,6	1,462
	(112)	1,375	68,8	1,363

5.1.1.b. SOL-JEL tekniği ile büyütülmüş ZnO ince film

SOL-JEL tekniğiyle cam taban üzerine büyütülen ZnO ince filmin XRD görüntüsü Şekil 4.2 ve 4.3-5'te verilmiştir. Cam taban üzerine büyütülen ZnO ince filmin yapısal özelliği üzerinde durulmuştur. Kırınım deseni üzerinde bulunan farklı yönelimlere ve şiddetlere sahip piklerle filmin polikristal olduğu ve filmin hekzagonal wurtize yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir. (Gao *et al.* 2004;Vargas *et al.* 2008; Yıldırım vd 2010). Bu pikler (100), (002), (101) ve (110) şeklindedir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve yarı pik genişlikleri dar olarak bulunmuştur. Buda filmin kaliteli olduğunu gösterir (Yıldırım vd 2010). X-ışını kırınım ölçüleri ve 2d= $n\lambda \sin\theta$ ifadesi kullanılarak (hkl) yansıma düzlemlerine ait 20 açılarının ve düzlemler arası mesafe (d) Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3-5'de verilmiştir. Burada ölçülen düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Burada d değerlerinde çok küçük farklılıklar oluşmuştur. Bu farklılıklar, yapı içerisinde oluşan kusurlardan ve taban malzeme ile filmin termal genleşme katsayılarının farklı olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Çizelge 5.2. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen B2 ZnO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

İnco		Standart d (Å)	Deneysel	
Film	(hkl)		2 0 (der.)	d (Å)
	(100)	2,808	32,5	2,753
	(002)	2,597	35,3	2,540
	(101)	2,470	37,3	2,409
B2	(102)	1,906	48,4	1,879
	(110)	1,621	57,4	1,604
	(103)	1,473	63,9	1,456
	(112)	1,375	68,7	1,365

Çizelge 5.3. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen B3 ZnO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

İnce	(hkl)	Standart d (Å)	Deneysel	
Film			2 0 (der.)	d (Å)
	(100)	2,808	33,1	2,704
	(002)	2,597	35,6	2,520
	(101)	2,470	37,6	2,390
B3	(102)	1,906	48,6	1,872
	(110)	1,621	57,9	1,591
	(103)	1,473	63,8	1,458
	(112)	1,375	69,0	1,360

İnco	e (hkl)	Standart d (Å)	Deneysel	
Film			2 0 (der.)	d (Å)
	(100)	2,808	32,7	2,736
	(002)	2,597	35,4	2,533
	(101)	2,470	37,3	2,409
B4	(102)	1,906	48,4	1,879
	(110)	1,621	57,5	1,601
	(103)	1,473	63,8	1,458
	(112)	1,375	68,8	1,363

Çizelge 5.4. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen B4 ZnO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

Çizelge 5.5. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen B5 ZnO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

İnco		Standart	Deneysel	
Film	(hkl)	d (Å)	2 0 (der.)	d (Å)
	(100)	2,808	32,9	2,720
	(002)	2,597	35,6	2,520
	(101)	2,470	37,4	2,402
B5	(102)	1,906	48,8	1,865
	(110)	1,621	57,7	1,596
	(103)	1,473	63,9	1,456
	(112)	1,375	69,2	1,356

5.1.2. CdO ince filmler

5.1.2.a. SILAR tekniği ile büyütülmüş CdO İnce film

SILAR tekniğiyle cam taban üzerine büyütülen CdO ince filmin XRD görüntüsü Şekil 4.6'da verilmiştir. Cam taban üzerine büyütülen CdO ince filmin yapısal özelliği üzerinde durulmuştur. Kırınım deseni üzerinde bulunan farklı yönelimlere ve şiddetlere sahip piklerle filmin polikristal olduğu ve kübik yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir.

(Gao *et al.* 2004; Vargas *et al.* 2008; Yıldırım vd 2010). Bu pikler (111), (200), (220) ve (311) şeklindedir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve yarı pik genişlikleri dar olarak bulunmuştur. Bu da filmin kaliteli olduğunu gösterir (Yıldırım vd 2010). Büyüttüğümüz filmin kalitesini arttırma ve kusurlarını mümkün mertebede azaltabilmek için ince filmimizi 450°C'de tavladık.

X-ışını kırınım ölçüleri ve $2d=n\lambda \sin\theta$ ifadesi kullanılarak (hkl) yansıma düzlemlerine ait 20 açılarının ve düzlemler arası mesafe (d) Çizelge 5.6' da verilmiştir. Burada ölçülen düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Burada d değerlerinde çok küçük farklılıklar oluşmuştur. Bu farklılıklar, yapı içerisinde oluşan kusurlardan ve taban malzeme ile filmin termal genleşme katsayılarının farklı olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

İnco	(hkl)	Standart	Den	eysel
Film		d (Å)	2 0 (der.)	d (Á)
	(111)	2,712	34,5	2,597
	(200)	2,349	39,7	2,268
E1	(220)	1,661	56,6	1,625
	(311)	1,416	66,8	1,399
	(222)	1,355	70,5	1,335

Çizelge 5.6. SILAR Tekniği ile büyütülen E1 CdO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

5.1.2.b. SOL-JEL tekniği ile büyütülmüş CdO ince film

SOL-JEL tekniğiyle cam taban üzerine büyütülen CdO ince filmin XRD görüntüsü şekil 4.7 ve 4.8-10 da verilmiştir. Kırınım deseni üzerinde bulunan farklı yönelimlere ve şiddetlere sahip piklerle filmin polikristal olduğu ve filmin kübik yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir (Gao *et al.* 2004; Vargas *et al.* 2008; Yıldırım vd 2010). Bu pikler (111), (200), (220) ve (311) şeklindedir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve yarı pik genişlikleri dar olarak bulunmuştur. Bu da filmin kaliteli olduğunu

gösterir (Yıldırım vd 2010). X-ışını kırınım ölçüleri ve 2d=nλsinθ ifadesi kullanılarak (hkl) yansıma düzlemlerine ait 2θ açılarının ve düzlemler arası mesafe (d) Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8-10'da verilmiştir. Burada ölçülen düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.7. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen E2 CdO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

İnaa		Standart	Den	eysel
Film	(hkl)	d (Å)	2 0 (der.)	d (Á)
	(111)	2,712	34,0	2,634
	(200)	2,349	39,0	2,307
E2	(220)	1,661	56,3	1,633
	(311)	1,416	66,8	1,399
	(222)	1,355	69,7	1,348

Çizelge 5.8. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen E3 CdO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

İnaa		Standart	Den	Deneysel	
Film	(hkl)	d (Å)	20 (der.)	d (Á)	
	(111)	2,712	32,7	2,736	
	(200)	2,349	37,9	2,372	
E3	(220)	1,661	55,1	1,665	
	(311)	1,416	65,8	1,418	
	(222)	1,355	69,1	1,358	

İnaa		Standart	Deneysel	
Film	(hkl)	d (Å)	2 0 (der.)	d (Á)
	(111)	2,712	32,7	2,736
	(200)	2,349	37,8	2,378
E4	(220)	1,661	55,4	1,657
	(311)	1,416	65,2	1,430
	(222)	1,355	-	-

Çizelge 5.9. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen E4 CdO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

Çizelge 5.10. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen E5 CdO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

İnaa		Standart	Deneysel	
Film	(hkl)	d (Å)	2 0 (der.)	d (Á)
	(111)	2,712	32,8	2,728
	(200)	2,349	38,0	2,363
E5	(220)	1,661	55,2	1,663
	(311)	1,416	65,5	1,424
	(222)	1,355	68,8	1,363

5.2. Optik Soğurma Ölçülerinin Değerlendirilmesi

5.2.1. ZnO ince filmler

SILAR ve SOL-JEL teknikleri ile cam taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO ince filmleri için oda sıcaklığında alınan soğurma grafikleri sırası ile Şekil 4.11 ve Şekil 4.12-15 de verilmiştir. Bu grafiklerde ZnO ince filminin yasak enerji aralığının değişimine baktığımızda, ZnO ince filminin yasak enerji aralığının değeri SILAR tekniğinde büyütülen film için (B1 filmi için) 2,91 eV, SOL-JEL tekniğinde büyütülen filmler için; B2 2.97 eV, B3 3.07 eV, B4 3.10 eV, B5 2.98 eV olarak bulunmuştur.

5.2.2. CdO ince filmler

SILAR tekniği ve SOL-JEL tekniği ile cam taban malzemesi üzerine büyütülen CdO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen grafikleri sırası ile Şekil 4.16 ve Şekil 4.17-20' de verilmiştir. Bu grafiklerde CdO ince filminin yasak enerji aralığının değişimine baktığımızda, CdO ince filminin yasak enerji aralığının değeri SILAR tekniğinde büyütülen E1 filmi için 1,67 eV, SOL-JEL tekniğinde büyütülen filmler için E2 1,77 eV, E3 2,1 3eV, E4 2,0 5eV ve E5 2,20 eV olarak bulunmuştur.

5.3. Kontakların Akım-Voltaj Ölçülerinin Değerlendirilmesi

SILAR ve SOL-JEL teknikleriyle büyütülen ZnO ve CdO ince filmlerine Leybold Heraeus buharlaştırma ünitesi kullanılarak kenarlarına In, Ag, Fe, Al, Cu buharlaştırılarak kontaklar yapıldı. Sonra kontakların omik olup olmadığını anlamak için I-V ölçümü gerçekleştirildi Bu akım-voltaj ölçümleri iki nokta uç yöntemiyle gerçekleştirildi. Akım ölçme işlemi 0,000001µA hassasiyetine sahip Keithley 487 pikoampermetresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu akım-voltaj (*I-V*) değerleri kullanılarak akım-voltaj (*I-V*) grafikleri çizilmiştir. Buradan kontakların hangi tipte olduğu belirlenmiştir. Daha sonra her bir malzeme için dirençler bulunarak çizelge 5.11'de gösterilmiştir.

Numune	Buharlaştırılan Metal	Direnç
ZnO (B1)	Fe	$4,72 \times 10^5$
ZnO (B2)	Ag	$1,80 \times 10^{6}$
ZnO (B3)	Al	$1,56 \times 10^5$
ZnO (B4)	In	$1,67 \times 10^5$
ZnO (B5)	Cu	$2,27 \times 10^5$
CdO (E1)	Cu	$2,49 \times 10^3$
CdO (E2)	In	$2,95 \times 10^3$
CdO (E3)	Fe	$1,06 \times 10^4$
CdO (E4)	Ag	$2,07 \times 10^3$
CdO(E5)	Al	$5,10 \times 10^2$

Çizelge 5.11. Metal buharlaştırılan numunelerin direnç değerleri

Direnç hesaplamalarına göre ZnO ince filmlerinin dirençleri yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni ince filmdeki çinko oranının artmasıdır. (Caglar *et al.* 2009).

Direnç hesaplamalarına göre CdO ince filmlerinin dirençleri düşük çıkmıştır. Bunun nedeni ince filmdeki Cd oranının artmasıdır.(Zheng *et al.* 2010).

Alüminyum, İndiyum, Demir, Bakır ile ZnO arasında arasında yapılan kontakta akım gerilim ile doğrusal bir biçimde değişmektedir. Bu durumda oluşan kontak omiktir. Yapılan kontakların omik oluşu literatüre uygundur. Ancak Gümüş ile yapılan kontak literatürde çoğunlukla Schottky kontak şeklindedir ama omik kontak oluşturan yapıların varlığı da söz konusudur. ZnO Nanotelleri ile minimum dirençli Ag (gümüş) kontaklarının omik davranış gösterdiği ve omik kontak oluşumuna neden olan metalçinko bağının metal-oksijen bağına göre baskın olduğu rapor edilmiştir (Tiong *et al.* 2008).

CdO filmi ve gümüş, indiyum, metali arsında yapılan kontakta akm gerilim ile doğrusal bir biçimde değişmektedir. Bu durumda oluşan kontak omiktir. Bu durum literatürede uymaktadır. CdO filmi ve demir, bakır, alüminyum, metali arasında yapılan kontakta akım gerilim ile doğrusal bir biçimde değişmektedir. Bu durumda oluşan kontak

omiktir. Literatüre göre bu tür kontaklar schottky olur fakat bizim ince filmimizde Cd fazlalığından dolayı omiktir.

KAYNAKLAR

- Barrett, C. S. and Massalski, T. B., 1980. Structure of Metals. Oxford: Pergamon, p. 204
- Bhosale, C. H., Kambale, A.V., Kokate, A.V., Rajpure, K. Y., 2005. Structural, Optical and Electrical Properties of Chemically Sprayed CdO Thin Films. Materials Science and Engineering B, 122, 67-71.
- Brillson, L. J., 1993. Contacts To Semiconductors, Noyes Publications, New Jersey.
- Caglar, M., Yakuphanoglu, F., 2009. Fabrication and electrical characterization of flower-like CdO/p-Si heterojunction diode. Journal of Physics D: Applied Physics, 42 (4), p.045102.
- Callister, W. D., 1997. Materials science and engineering-an introduction. New York: John Wiley and Sons.
- Carballeda-Galicia, D. M., Castanedo-Perez, R., Jimenezsandoval, O., Torres-Delgado, G., and Zuniga-Romero, C. I., 2000. High Transmittance CdO Thin Films Obtained by the Sol-gel Method. Thin Solid Films, 371,105-108.
- Chemical Bath Deposition (CBD) Method. Applied Surface Science, 254, 3269-3273.
- Chopra, K., Kaur, I., 1983. Thin Film Device Applications, Plenum Pres, New York, 244.
- Comparison of ZnO thin films deposited by three different SILAR processes. Microelectronics Journal, 39, 1349-1350.
- Cullity, B. D., Stock, S. R., 2001. Elements of X-Ray Diffraction. Third Ed. Prentice-Hall, New York.
- Dhawale, D. S., More, A. M., Latthe, S. S., Rajpure, K. Y., Lokhande, C. D., 2008. Room Temperature Synthesis and Characterization of CdO Nanowires by
- Gao, X. D., Xiao-Min Li,Wei-Dong Yu,Lei Li,Fang Peng,Can-Yun Zhang, 2004, Microstructure analysis and formation mechanism of ZnO nanoprous film via the ultrasonic mediated SILAR method.
- Gao, X. D., Li, X. M., Yu, W. D., 2004. Synthesis and optical properties of ZnO nanocluster porous films deposited by modified SILAR method. Applied Surface Science, 229, 275-281.
- Ghosh, A., Deshpande, N. G., Gudage, Y. G., Joshi, R. A., Sagade, A. A., Phase, D. M., Sharma, R., 2009. Effect of annealing on structural and optical properties of zinc oxide thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction technique. Journal of Alloys and Compounds, 469, 56-60.
- Gürbulak B., Kundakçı M., Ateş A. and Yıldırım M., 2007. Electric Field Influence on Exciton Absorption of Er Doped and Undoped InSe Single Crystals, Physica Scripta 75, 424-430.
- Kobayashi, A., Sankey, O.F., Voltz, S.M. and Dow, J.D. 1983a. Deep energy levels Defects in the wurtzite semiconductors AIN, CdS, CdSe, ZnS and ZnO. Physical Review B, 28(2), 945-956
- Kundakçı, M., 2007. In2S3, CdS ve In1-xCdxS yarıiletken ince filmlerinin SILAR metodu ile büyütülmesi ve karakterizasyonu. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Li, X., Gessert, T., Dehart, C., Barnes, T., Moutinho, H., Yan, Y., Young, D., Young, M., Perkins, J. and Coutts, T, 2001. A comparison of composite transparent

conducting oxides based on the binary compounds CdO and SnO2, Conference paper, To be presented at the NCPV Program Review Meeting Lakewood, Colorado, USA.

- Ma, D. ve Ye, Z. ve Wang, L., 2003. Deposition and characteristics of CdO films with absolutely (200)-preferred orientation. Materials Letters, 58, 128-131.
- Minami, T., Sato, H., Nanto, H., Takata, S., Group III impurity doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. Jpn. J. Applied Physics, 24, 781-784.
- Nag, B. R., 1980. Electron Transport in Compound Semiconductors. Springer Verlag, Germany.
- Neamen, D.A., 1992. Semiconductor Physics and Devices, Mc Graw Hill, USA.
- Nicolau, Y.F., Menard, J.C., 1988. Solution growth of ZnS, CdS and Zn1-*x*Cd*x*S thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism. Journal of Crystal Growth 92, 128–142
- Pahtan, H.M., Lokhande, C.D., 2004. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Bulletin of Materials Science, 27 (2), 85–111.
- Rhoderick, E.H. and Williams R.H., 1988. Metal Semiconductor Contacts. Oxford
- Salunkhe, R. R., Dhawale, D. S., Gujar, T. P., Lokhande, C. D., 2009. Structural, electrical and optical studies of SILAR deposited cadmium oxide thin films: Annealing effect. Materials Research Bulletin, 44, 364-368.
- Salunkhe, R. R., Shinde, V. R., Lokhande, C. D., 2008. Liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of nanocrystalline CdO thin films prepared by chemical route: Effect of molarities of precursor solution. Sensors and Actuators B: Chemical, 133, 296-301.
- Santos-Cruz, J., Torres-Delgado, G., Castanedo-Perez, R., Jimenez-Sandoval, S., Jimenez-Sandoval, O., Zunigaromero, C. I., Marquez Marin, J., Zelaya-Angel, O., 2005. Dependence of Electrical and Optical Properties of Sol-Gel Prepared Undoped Cadmium Oxide Thin Films on Annealing Temperature. Thin Solid Films, 493, 83-87.
- Schottky, W., 1938. The development of silicon crystal rectifiers for microwave radar receivers, Z. Phys., 113, 367-414.
- Shinde, V. R., Lokhande, C. D., Mane, R. S., Han, S., 2005. Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect. Applied Surface Science, 245, 407-413.
- Şener, D, 2006, SOL-GEL yöntemiyle hazırlanan metal oksit ince filmlerin elektriksel, optiksel ve yapısal özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tiong, T. Y., Yahaya, M., Dee, C. F., Salleh, M. M., Majlis, B. Y.,2008. Study of the contact properties of ZnO nanowires with Ag and Au/Ag, Semiconductor Electronics, 2008. ICSE 2008. IEEE International Conference on, 558 – 560.

University Press, 2nd edt., 124 p, New York, USA.

- Vargas-Hernandez, C., Jimenez-Garcia, F. N., Jurado, J. F., Henao Granada, V., 2008.
- Wang, Q., Wang G., Jie J., Han X., Xu Bo., Hou J. G., 2005. Annealing effect on optical properties of ZnO films fabricated by cathodic electrodeposition. Thin Solid Films, 492, 61-65.
- Yıldırım, M. A, 2010 SILAR tekniği ile büyütülen ZnO ve CdO ince filmlerin

karakterizasyonu ve sandviç yapılarda kullanılması. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Yıldırım, M. A., Ateş, A., 2010. Influence of films thickness and structure on the photoresponse of ZnO films. Optics Communications, 283, 1370-1377.
- Zhang, S. B., Wei, S. H., Zunger, A., 2001. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physical of ZnO. Physical Review B, 63(7), (075205-1)-0752057.
- Zheng, B.J., Lian, J.S., Zhao, L., Jiang, Q., 2010. Optical and electrical properties of Indoped CdO thin films fabricated by pulse laser deposition. Applied Surface Science, 256, 2910-2914.
- Ziel, A., 1968. Solid State Physical Electronics, Prentice-Hall International Inc., Minnesota, 108–144.
- Zor, M., 1982. Spray-Pyrolysis ile elde edilen AgInS2 bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri. Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İstanbul'da doğan Betül CEVİZ ŞAKAR ilk, orta ve lise eğitimini Erzurum'da tamamladı. 2004 yılında Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 2005 yılında Fen- Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümü'nde çift anadal programıyla eğitime başladı. 2008 yılında Fizik, 2009 yılında da Matematik bölümünden mezun oldu. 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. 2013 yılında yüksek lisansını bitirdi. Evli ve bir erkek çocuğu annesidir.