

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ni-KATKILI ZnO NANOKRİSTAL FİMLERİN
ELEKTRİKSEL İLETİM ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

Bayram KAYHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR
AĞUSTOS 2011

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ni-KATKILI ZnO NANOKRİSTAL FİLMLEİN
ELEKTRİKSEL İLETİM ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

Bayram KAYHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Abdullah YILDIZ

KIRŞEHİR
AĞUSTOS 2011

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan(İmza)
Akademik Ünvanı, Adı-Soyadı

Üye.....(İmza)
Akademik Ünvanı, Adı-Soyadı

Üye.....(İmza)
Akademik Ünvanı, Adı-Soyadı

Üye.....(İmza)
Akademik Ünvanı, Adı-Soyadı

Üye.....(İmza)
Akademik Ünvan, Adı-Soyadı

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../20..

(İmza Yeri)
Akademik Ünvan, Adı-Soyadı
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada spin-coating metodu ile elde edilen katkısız ve Ni-katkılı ZnO nanokristal ince filmlerinin elektriksel iletkenlik davranışı sıcaklığın fonksiyonu olarak araştırıldı. XRD ve XPS ölçümlerinden ZnO örgüye nikelin Ni^{+2} ve Ni^{+3} olarak girdiği görüldü. İncelenen filmlerin polikristal yapıya sahip oldukları bulundu. Ni katkısı ile örgü sabitlerinin ve grain boyutlarının küçüldüğü, öte yandan örgüdeki kusurların arttırdığı belirlendi. Artan Ni konsantrasyonu ile filmlerin elektriksel iletkenliklerinin önemli derecede azaldığı görüldü. Bu davranış, arayüzey bölgelerindeki elektron tuzaklanmasını gözönünde tutan grain sınır iletkenlik modeli ile açıklandı. Artan Ni konsantrasyonu ile filmlerde yüzey tuzak yoğunluğunun arttığı ve bu nedenle elektriksel iletkenliğin azaldığı sonucuna varıldı.

ABSTRACT

In this work, the electrical conductivity behavior of undoped and Ni-doped ZnO nanocrystalline thin films prepared by spin-coating method was investigated as a function of temperature. XRD and XPS studies evidenced that Ni entered in ZnO lattice as Ni^{+2} and also as Ni^{+3} . The films were found to have polycrystalline structure. It was determined that lattice parameters and grain sizes of the films decrease but the defects in lattice increase with the higher percentage of Ni in ZnO. Also, the electrical conductivity of the films decreases with the Ni concentration increases. The observed behavior was well explained by the grain boundary conduction model that takes into account electron trapping in surface sites. It was observed that by increasing the Ni-doping level the surface trap density increases and implicitly the conductivity decreases.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen, büyük yardımlarını gördüğüm bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım çalışmanın her safhasında desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi sayın Yrd. Doç. Dr. Abdullah YILDIZ'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım. Tez çalışmamızda kullandığımız numunelerin hazırlanması ve ölçümlerinin yapılmasında buldukları katkılardan dolayı Alexandru Ioan Cuza (Romanya) Üniversitesi fizik bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Felicia IACOMI'e, Ahi Evran Üniversitesi Fizik Bölümünün değerli öğretim üyelerine ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmam süresince sabırla yanımda bulunan aileme de teşekkürü bir borç bilirim. Bu çalışma, manevi olarak her zaman yanımda hissettiğim babam Ruhi KAYHAN 'a ithaf edilmiştir.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----------|
| TABLolar..... | vii |
| ŞEKİLLER | viii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | x |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI..... | 3 |
| 2.1. ZnO’NUN YAPISAL ÖZELLİKLERİ | 3 |
| 2.2. ZnO’NUN OPTİKSEL ÖZELLİKLER | 4 |
| 2.3. ZnO’NUN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER..... | 5 |
| 2.4. ZnO’NUN MATERYAL PARAMETRELERİ | 6 |
| 2.4.1. Yasak Enerji Aralığı | 6 |
| 2.4.2. Etkin Kütle..... | 8 |
| 2.4.3. Dielektrik Sabiti..... | 10 |
| 2.5. ZnO’NUN UYGULAMALARI | 12 |
| 3. MATERYAL VE METOT | 17 |
| 3.1. SPİN COATING TEKNİĞİ İLE İNCE FİLM KAPLANMASI | 17 |
| 3.2. XRD ÖLÇÜMLERİ | 18 |
| 3.3. XPS ÖLÇÜMLERİ | 20 |
| 3.4. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ..... | 22 |
| 3.5. POLİKRİSTALLERDE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK | 26 |
| 3.5.1. Katıların Yapısı | 26 |
| 3.5.2. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik | 27 |
| 3.5.2.1. Özgün iletkenlik | 28 |
| 3.5.2.2. Katkılı iletkenlik | 30 |
| 3.5.3. Grain Sınır Elektriksel İletkenlik Modeli..... | 35 |

| | |
|--|-----------|
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 40 |
| 4.1. GİRİŞ | 40 |
| 4.2. XRD ANALİZLERİ | 41 |
| 4.3. XPS ANALİZLERİ | 43 |
| 4.4. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ANALİZLERİ | 45 |
| | |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER | 52 |
| | |
| 6. KAYNAKLAR | 53 |
| | |
| EKLER | 61 |

TABLÖLAR

Tablo 2.1. ZnO'nun bazı önemli parametreleri

Tablo 2.2. Bazı materyallerin etkin kütleleri

Tablo 2.3. Bazı materyallerin dielektrik sabitleri

Tablo 4.1. İncelenen filmlerin XRD analizi ile belirlenen yapısal parametreleri

Tablo 4.2. Arrhenius formülünden belirlenen aktivasyon enerji değerleri ve fitlerdeki standart sapma değerleri

Tablo 4.3. İncelenen filmler için E_b , N_D , l_2 , N_t değerleri

ŞEKİLLER

- Şekil 2.1. Wurtzite yapıda kristalleşen ZnO
- Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum
- Şekil 2.3. Direkt bant aralıklı materyaller
- Şekil 2.4. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbon enerji-bant diyagramı
- Şekil 2.5. Bir yarıiletkenin şematik enerji-bant diyagramı
- Şekil 2.6. Bir paralel plaka kapasitör
- Şekil 2.7. ZnO LED'ler
- Şekil 2.8. ZnO lazer
- Şekil 2.9. OLED
- Şekil 2.10. Fotodedektör
- Şekil 2.11. Gaz sensörleri
- Şekil 2.12. Güneş pilleri
- Şekil 3.1. Spin coating yöntemi ile ince filmlerin kaplanması
- Şekil 3.2. Bragg kırınımı
- Şekil 3.3. Shimadzu LabX XRD-6000
- Şekil 3.4. XPS Specs Phoibos 150 MCD
- Şekil 3.5. İki nokta tekniği ile bir çubuk malzemenin direnç ölçümü
- Şekil 3.6. Katıların kristal yapısı
- Şekil 3.7. Özgün yarıiletkenlerde elektronik konfigürasyon
- Şekil 3.8. Özgün durumda elektron ve deşiklerin hareketi

- Şekil 3.9. *n*-tipi katkılı yarıiletkenlerde elektronik konfigürasyon
- Şekil 3.10. *n*-tipi yarıiletkenin atomik ölçekte gösterimi
- Şekil 3.11. *p*-tipi katkılı yarıiletkenlerde elektronik konfigürasyon
- Şekil 3.12. *p*-tipi yarıiletkenin atomik ölçekte gösterimi
- Şekil 3.13. $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ *n* katkılı *n*-tipi Si için taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağlılığı
- Şekil 3.14. ZnO'da elektriksel iletkenlik mekanizmaları
- Şekil 4.1. İncelenen filmler için XRD ölçüm sonuçları
- Şekil 4.2. İncelenen filmlerin 2p XPS spektrumları
- Şekil 4.3. İncelenen filmlerin Ni 2p XPS spektrumları
- Şekil 4.4. İncelenen filmlerin O 1s XPS spektrumları
- Şekil 4.5. İncelenen filmler için $\ln(\sigma) - 1000/T$ (Arrhenius) grafikleri
- Şekil 4.6. İncelenen filmlerin oda sıcaklığında elektriksel iletkenlik değerlerinin Ni konsantrasyonuna bağlı değişimi
- Şekil 4.7. İncelenen filmler için $\ln(\sigma T^{1/2}) - 1000/T$ grafikleri

SİMGELER VE KISALTMALAR

| Kısaltma | Açıklaması |
|----------------------|---|
| MBE | Moleküler Demet Epitaksi |
| RF | Radyo Frekans |
| ITO | Tabaka Alternatif Yapılar |
| PLD | Lazer Atmalı Depolama |
| CVD | Kimyasal Buhar Biriktirme |
| ESCA | Elektron Spektroskopisi |
| XLAD-cell | Parameter Refinement |
| FWHM | Yarı genişlikteki yükseklik |
| MOCVD | Metal-Organik Kimyasal Buhar Biriktirme |
| XPS | X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi |
| XRD | X-ışınları Difraktometresi |
| GB | Grain Sınırı |
| DMS | Dilute Magnetik Yarıiletkenler |
| Simge | Açıklaması |
| a | Örgü sabitleri |
| k_B | Boltzmann sabiti |
| T | Sıcaklık |
| E_g | Yasak enerji aralığı |
| ε | Malzemenin dielektrik sabiti |
| ε_0 | Boşluğun dielektrik sabiti |
| B | Manyetik Alan |
| A | Plakaların alanı |
| C_0 | Zıt Yüklü Plakanın Oluşturduğu Kapasitans |
| d | Plakalar arası mesafe |
| ε_s | Statik dielektrik sabiti |
| $\varepsilon_{opt.}$ | Yüksek frekans dielektrik sabiti |

| | |
|-----------|--|
| ν_c | Dolanım frekansı |
| m_e^* | Elektronun etkin kütlesi |
| B | Kırınım pikinin FWHM' deki genişliği |
| n | Taşıyıcı konsantrasyonu |
| α | Soğurma katsayısı |
| J | Akım yoğunluğu |
| I | Akım |
| V | Gerilim |
| R | Direnç |
| σ | İletkenlik |
| m | Elektronun kütlesi |
| e | Elektronun yükü |
| ρ | Özdirenç |
| μ | Mobilite |
| N_D | Verici konsantrasyonu |
| N_A | Alıcı konsantrasyonu |
| E_a | Aktivasyon enerjisi |
| L_D | Debye perdeleme uzunluğu |
| L | Grain boyutu |
| N_D^* | Safsızlık konsantrasyonu |
| ν_c | Toplanma hızı |
| N_c | İletkenlik bandındaki etkin durumların yoğunluğu |
| h | Planck sabiti |
| E_b | Bariyer potansiyel enerjisi |
| λ | Dalga boyu |
| R^2 | Regression |
| l_2 | Grain tüketim bölgesi genişliği |
| N_t | Yüzey tuzak yoğunluğu |

1. GİRİŞ

Geçmiş yıllarda çinko oksit (ZnO) üzerine yapılan araştırmalar, ZnO'nun en ilginç yarıiletken materyallerden birisi olduğunu gösterir. ZnO, geniş direkt yasak enerji bantlı ($E_g = 3.3\text{eV}$), transparan ve genelde hegzagonal wurtzite yapıda kristalleşen bir materyaldir. ZnO üzerine yapılan araştırmalar 1930'larda başlamış, 1970'lerin sonlarında bu araştırmaların sayısı en yüksek değerine ulaşmıştır. Fakat, ZnO'nun optoelektronik uygulamalar için gerekli olan *n*-tipi ve *p*-tipi katkılanmasının neredeyse imkansız olması 1980'lerde bu materyal üzerine yapılan araştırmaların azalmasına yol açtı.

1990'ların ortalarında epitaksiyel büyüme yöntemlerinin yaygınlaşmaya başlaması ile ZnO üzerine yapılan araştırmalar tekrar artmaya başladı. ZnO'yu tamamen büyütebilmek için, erime sıcaklığı [1,2], vakum [3,4] ve buhar durumu kontrol edilmelidir. İlk deneylerde ZnO ince filmler, magretron püskürtme tekniğı [5,6] ile ve kimyasal buhar depolama [7] ile de polikristal formda elde edildiler. Daha sonra yüksek kaliteli tek kristal ZnO ince filmler elde etmek için moleküler demet epitaksi (MBE) [8-9], RF magretron püskürtme [10,11], metal organik kimyasal buhar depolama (MOCVO) [12,13] ve lazer atmalı depolama (PLD) [14,15] gibi yöntemler kullanıldı. Böylece elektronikte ve optoelektronikte, UV dedektörler [16,17], LED'ler [18,19], ince film transistörler [20,21], güneş hücreleri [22,23], spintronik (spin + elektronik) uygulamalar [24,25], ses dalgası cihazları [26], piezoelektrik yapılar [27], ITO tabaka alternatif yapılar [28] ve gaz sensörleri [29,30] gibi pek çok uygulamalarda ZnO kullanıldı. ZnO kendine has özellikleri ile önemli uygulamalarda öncü bir materyal haline geldi. Transparan olması gaz sensörü olarak tercih edilmesine yol açar. Ayrıca yüksek yasak enerji aralığından dolayı fotodedektörlerde UV bölgesinde kullanılır.

Ferromanyetik ZnO: x (x=Mn, Co, Fe gibi, ZnO'ya katkılanır.) manyetik bilgi depolamada kullanılır [31]. Son on yılda ZnO üzerine yapılan araştırmalar, ohmik/Schottky kontak ilişkileri ve katkılama süreci ile ilgilidir. Bununla beraber *p*-tipi ZnO'yu elde etmekteki zorluktan dolayı ZnO uygulamaları geri kalmıştır. Bu

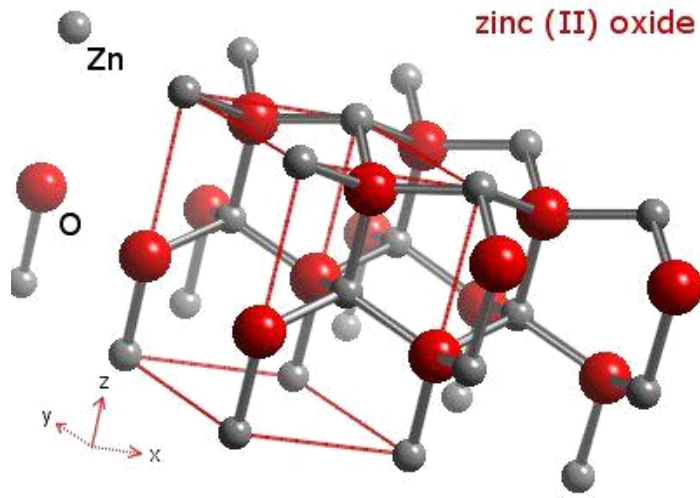
zorluğu aşmak için birçok grup çeşitli V. grup elementlerini (N, P, As ve Sb), ZnO'ya katkılayarak kaliteli *p*-tipi ZnO'yu elde etmeyi başarmışlardır [32]. Bunu yaparken *n*-tipi katkılama etkisi minimize edilmiştir. ZnO örgüdeki oksijen boşlukları ve çinko atomlarının yol açtığı kusurlar katkısız ZnO'nun *n*-tipi iletkenlik sergilemesine yol açar [33].

Bu çalışmada sping-coating yöntemiyle elde edilen katkısız ve Ni katkılı ZnO polikristal ince filmlerinin elektriksel iletim mekanizmaları araştırıldı. Ayrıca Ni katkısının ZnO'nun elektriksel iletkenliği üzerine etkisi tartışıldı. Bu tez çalışması aşağıdaki gibi düzenlendi. İkinci bölümde, ZnO'nun temel özellikleri ve uygulamaları hakkında bilgi verildi. Üçüncü bölümde numunelerin elde edilmeleri ve çeşitli karakterizasyon yöntemleri (X-ışınları difraktometresi (XRD), X-ışınları foto elektron spektroskopisi (XPS) ve sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri) ile gerçekleştirilen deneysel ölçümleri içeren materyaller anlatıldı. Üçüncü bölümde, ayrıca polikristal materyaller için geçerli olan elektriksel iletim mekanizmaları tartışıldı. Dördüncü bölümde XRD, XPS ve elektriksel iletim ölçümlerden elde edilen sonuçlar tartışıldı ve bir önceki bölümde tartışılan iletim mekanizmaları numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik verilerine uygulandı.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. ZnO'NUN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

ZnO bir mol oksijen ve bir mol çinko atomundan oluşmuş bileşik bir yarıiletken [34]. Genellikle wurtzite hegzogonal yapıda kristalleşen ZnO, $a = 0,332$ nm ve $c = 0,519$ nm örgü sabiti değerine sahiptir. Wurtzite yapıda kristalleşen ZnO'nun kristal yapısı şekil 2.1. 'deki gibidir.

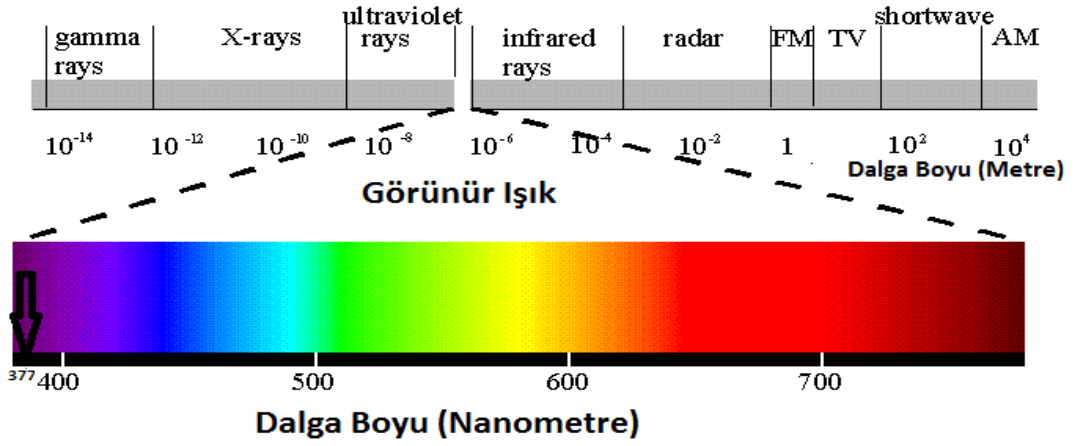


Şekil 2.1. Wurtzite yapıda kristalleşen ZnO [35]

Bu çalışmada incelenen ZnO numuneler wurtzite yapıda kristalleşirler. Bu yapı biri diğerinden 3-katlı C eksenini boyunca bir miktar kaydırılmış, her biri sadece bir tip atom grubunu (Zn veya O) içeren iç içe girmiş iki sıkı paketli hegzogonal örgülerden oluşmuştur. İlkel hücre iki anyon ve iki kation olmak üzere dört tane iyon içerir. Bunlar $(0, 0, 0)$, $(\sqrt{3}, 0, c/2)$ kationlar için ve $(a/\sqrt{3}, 0, c/8)$, $(0, 0, 5c/8)$ anyonlar için temel vektörlerdir. İdeal bir hegzogonal örgüde $c/a=1,6$ ile bu değere çok yakındır. Çoğu II-VI bileşik yarıiletkenlerde olduğu gibi Zn-O bağı iyoniktir ve bu yüzden piezoelektriksel özellik sergiler.

2.2. ZnO'NUN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ

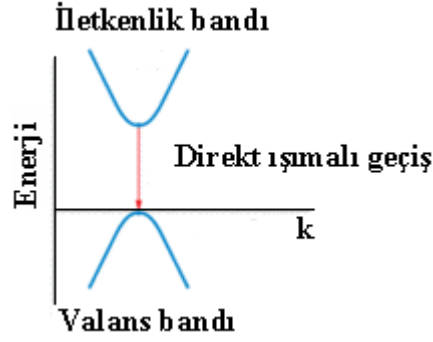
Optoelektronik cihazlarda yüksek performansı sağlamak için ZnO'nun optiksel özelliklerinin araştırılması gerekir. Çeşitli tekniklerle (optiksel absorpsiyon, elipsometri ve fotoluminsans gibi) ZnO'nun optik özellikleri deneysel olarak belirlenebilir. Katkısız ZnO *n*-tipi iletkenlik sergiler, yasak enerji aralığı 3.3 eV civarındadır (katkılı durumda bu enerji aralığı değiştirilebilir). 3.3 eV enerji aralığı 377 nm dalga boyuna karşılık gelir ve bu elektromanyetik spektrumda mor renk ışık demektir.



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum

Oda sıcaklığında optiksel olarak UV bölgesinde foton salınımı olur [36]. ZnO Transparan iletken oksit bir materyaldir ve görünür bölgede yüksek transmittans sergiler. Bu özelliği ile güneş hücrelerinde tercih edilir [37].

ZnO'nun kırılma indisi $n = 2$ civarında ölçüldü. Artan alttaş sıcaklığı ile ZnO'nun kırılma indisinin çok az arttığı gözlemlendi [38]. ZnO direkt bant aralıklı bir yarıiletkendir. Bu özelliği ile LED ve lazer gibi optoelektronik cihazlarda tercih edilen yüksek bant aralıklı yarıiletkendir.



Şekil 2.3. Direkt bant aralıklı materyaller [39].

2.3. ZnO'NUN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

Katkısız ZnO, *n*-tipi iletkenlik sergiler, bunun nedeni örgüdeki oksijen eksikliği ile veya sitokiyometriden sapmalarla açıklanır. 3. grup elementleri (Al, Ga, B, In ...) ZnO'ya katkılanarak da *n*-tipi iletkenlik elde edilir. Ayrıca VII. gruptaki elementler [Cl, F, Br, I ...) ZnO'ya katkılanarak ve bu elementlerin örgüdeki oksijen atomları yerine yerleşmesiyle de *n*-tipi iletkenlik elde edilir. Ga katkılı *n*-tipi ZnO oda sıcaklığında $6,31 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ mertebesinde taşıyıcı konsantrasyonu değerine sahiptir. Al katkısı ile ZnO'nun yasak enerji aralığının genişlediği gözlemlendi. Bu durumda oda sıcaklığında $1,83 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ mertebesinde taşıyıcı konsantrasyonu elde edildi.

ZnO'nun *p*-tipi katkılanması gelişen büyütme tekniklerine rağmen halen büyük bir problemdir. Bunun nedeni ZnO örgüdeki oksijen boşluklarının varlığı ve çinko atomlarının yol açtığı kusurların *n*-tipi iletkenliğe yol açması ve bunun sonucunda kristaldeki verici atomlarının sayısının artması ile açıklanır. Vericilerin varlığı, alıcıların etkinliğini azaltır, bu yüzden *p*-tipi iletkenlik elde etmek zordur. ZnO'nun I. gruptaki elementlerle (Li, Na, K, Cu, Ag...) veya V. gruptaki elementlerle (N, P, Sb, As.) katkılanması ile *p*-tipi iletkenlik elde edilir. I. gruptaki elementler örgüde Zn atomlarının yerine, V. gruptaki elementler ise O atomlarının yerini alırlar. Bununla beraber V. gruptaki elementleri katkılayarak daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. En iyi sonuçlar N katkısı ile gözlemlenmiştir. N katkılı *p*-tipi

ZnO'nun oda sıcaklığındaki taşıyıcı konsantrasyonu $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ve özdirenci 11,7 $\Omega \cdot \text{cm}$ olarak bulunmuştur.

ZnO'nun özdirenci oda sıcaklığında $0,04 \Omega \cdot \text{cm} - 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ aralığında değişir. Genel olarak oda sıcaklığında taşıyıcı konsantrasyonu $10^{16} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ aralığındadır. $n > 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ olduğunda elektronların dalga fonksiyonları overlap olur ve yarıiletken fazdan metalik faza (dejenere yarıiletken) bir geçiş olur. ZnO'nun oda sıcaklığında elektron mobilitesi $200 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ dır. Bununla beraber deşiklerin mobilitesi yüksek etkin kütlelerinden dolayı ve valans bandındaki yarılmalardan kaynaklanan bantlar arası saçılma mekanizmalarının baskın olmasından ötürü çok küçüktür. Mobilite sıcaklık grafiği III-V yarıiletkenlerinkine benzerdir. Artan sıcaklıkla safsızlıkların baskın olduğu bölgede mobilite önce sıcaklıkla artar, fakat daha sonra fononların baskın olduğu bölgede artan sıcaklıkla azalır.

2.4. ZnO'NUN MATERYAL PARAMETRELERİ

Wurtzite kristal yapıdaki ZnO'nun bazı önemli materyal parametreleri Tablo 2.1. 'de verildi. Bu parametrelerden bazıları tartışıldı.

Tablo 2.1. ZnO'nun Bazı Önemli Parametreleri

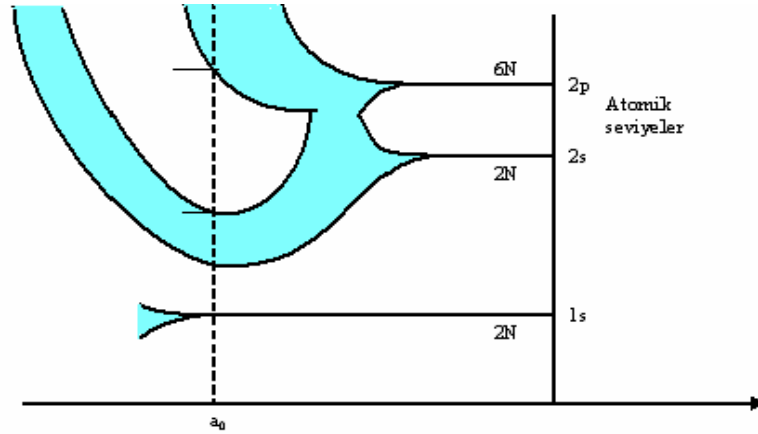
| | |
|-----------------------------|---|
| Yasak enerji aralığı | Direkt, 300 K de 3.2 eV |
| Kristal yapısı | Wurtzite |
| Örgü Sabitleri | $a = 0.324 \text{ nm}$, $c = 0.519 \text{ nm}$ $c/a = 1.6$ |
| Ekin kütle | $m_e^* = 0.3 m_0$ $m_h^* = 1.8 m_0$ |
| Dielektrik sabiti | 8.5 |
| Dalga Boyu | 370 nm |
| Yasak Enerji Aralığı | 3.3 eV |

2.4.1. Yasak Enerji Aralığı

Katılardaki enerji bantları birçok atomun bir araya gelmesi sonucu oluşur. Birbirlerinden sonsuz uzaklıkta bulunan atomlar bağımsızdırlar ve her bir atomun

kendine ait bir enerji seviyesi vardır. Bu enerji seviyelerindeki elektronlar, Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler. Örneğin karbon (C) atomunun 6 elektronu vardır. Karbon atomu için elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. En dış yörüngede s durumunda 2 tane ve p durumunda 2 tane olmak üzere 4 tane valans elektronu bulunmaktadır.

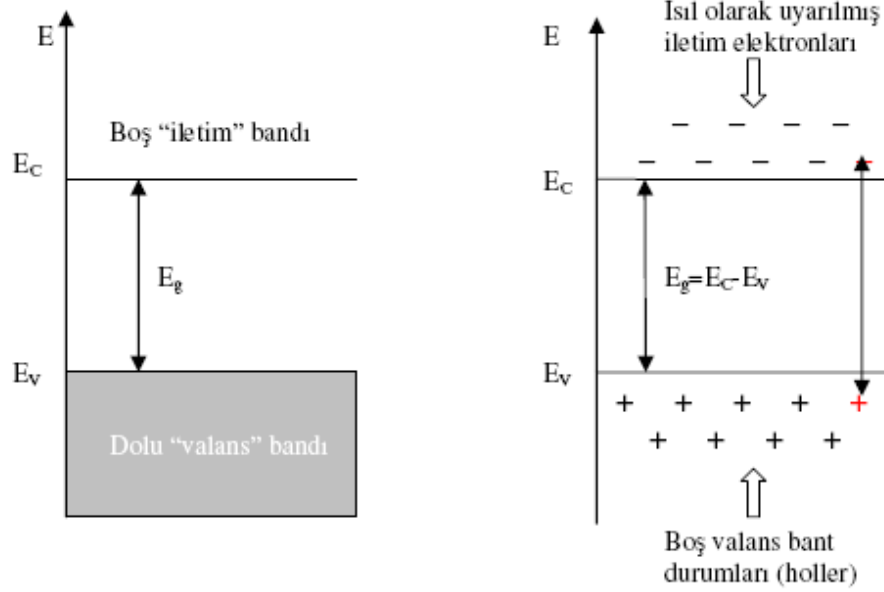
Serbest haldeki atomlar kristali oluşturmak için birbirlerine yaklaştığında, en dış yörüngelerden başlayarak elektronların dalga fonksiyonları üst üste biner. Elektronlar aynı anda iki atoma birden ait olur. Böyle bir durum Pauli dışarlama ilkesine aykırı olduğundan elektronlardan birinin kuantum durumlarının farklı olması gerekir. Böylece başlangıçta bağımsız olan atomların elektron enerji seviyeleri, birbirlerine yaklaştığında yarılmalara uğrar. Yarılmış olan enerji seviyeleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır. Bu uzaklığın çok küçük olması nedeniyle, yarılmış olan seviyelerin oluşturduğu enerji aralığı sürekli bir yapı olarak kabul edilerek enerji bandı adını alır. Elektron durumlarının enerji dağılımı, atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Sekil 2.4. 'de karbon kristali için bant yapısının oluşumu gösterilmiştir.



Sekil 2.4. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı

Mutlak sıcaklıkta ($T = 0$ K), bir yarıiletken, elektronik durumları tamamen dolu valans bandı ile bu banttan yasak enerji aralığı kadar yukarıda tamamen boş bir iletim bandı vardır. $T = 0$ K'de yarıiletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranır. Çünkü bu sıcaklıkta yarıiletkenin bütün elektronları valans bandında bulunduğu için

iletim gözlenmez (Sekil 2.5.a). Sıcaklık $T = 0$ K'den itibaren yükseltirse, en az yasak enerji aralığı kadar ısıl enerji kazanan elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler (Sekil 2.5.b). İletim bandına geçen elektronlar valans bandında deşik adı verilen boşluklar bırakırlar. Deşikler valans bandında boş kuantum durumları meydana getirirler. Bu boş kuantum durumları valans bandındaki başka elektronlar tarafından doldurulurlar ve bu elektronlar geldikleri yerlerde yeni deşikler oluştururlar. Deşikler ile elektronlar yer değiştirmiş olurlar. Böylece valans bandında deşikler hareket etmiş olurlar. Bu durum devam ettikçe valans bandındaki deşikler ile iletim bandındaki elektronlar serbest taşıyıcı gibi hareket ederek iletme katkıda bulunurlar. Yani elektriksel iletkenliğe hem elektronlar hem de deşikler katkıda bulunmuş olur [40].



(a) $T = 0$ K de

(b) $T > 0$ K de

Şekil 2.5. Bir yarıiletkenin şematik enerji bant diyagramı

2.4.2. Etkin Kütle

Bir yarıiletken kristalde elektronun kütlesi nedir? Muhakkak ki serbest elektronun kütlesi ile aynıdır. Fakat bazı deneyler , bize elektronların yarıiletken içinde serbest elektronun kütlesinden farklı hareket ettiğini göstermektedir. Mesela , düzgün bir manyetik alan B , içerisinde elektronun hareketini göz önüne alalım.

Teori bize elektronun aşağıda verilen frekansta dairesel bir yörüngede hareket ettiğini verir

$$v_c = \frac{Be}{2\pi m} \quad (2.1)$$

Burada v_c dolanım frekansıdır. Her ne kadar bu netice serbest elektron için geçerli olsada genelde yarı iletkenlerde ölçülen dolanım frekansı denklem (2.1)'de verilen netice ile uyum içerisinde değildir.

Burada sorun katı içerisinde elektronun diğer kuvvetlerin etkisi altında (iyonların ve diğer valans elektronlarının etkisi) olmasıdır. Dolayısıyla serbest elektronun manyetik alana gösterdiği tepkiyi gösteremez. Böylece eğer elektronun kütlesinden daha farklı olduğunu kabul edersek denklem (2.1) ile uyumlu hale getirebiliriz.

Kristal içerisinde elektronun kütlesi, serbest elektronun kütlesinden farklı değildir, fakat elektron farklı kütleymiş gibi davranır. Diğer bir deyişle, elektronu kristalden dışarı alırsak kütlesi diğer serbest elektronlarla aynıdır, fakat kristale bir manyetik alan uyguladığımızda kristaldeki diğer kuvvetlerle birleşen bu alanın net etkisini m_e^* ile gösterilen bir etkin kütlesinin varlığını kabul ederek tanımlayabiliriz. Benzer durum diğerler için de geçerlidir. Böylece kristal içerisinde bir elektronun dolanım frekansı;

$$v_c = \frac{Be}{2\pi m^*} \quad (2.2)$$

ile verilir.

Tablo 2.2. Bazı Materyallerin Etkin Kütleleri

| Materyal | m_e^*/m_0 | m_h^*/m_0 |
|-----------------|--------------|-------------|
| InSb | 0.014 | 0.4 |
| InAs | 0.022 | 0.4 |
| Ge | 0.60 | 0.28 |
| Si | 0.43 | 0.54 |
| GaAs | 0.065 | 0.5 |
| Na | 1.2 | - |
| Cu | 0.99 | - |
| ZnO | 0.3 | 1.8 |

Tablo 2.2. 'den görüleceği gibi ZnO'da elektronların etkin kütlesi $\sim 0,3m_0$ civarındadır. Böyle küçük bir etkin kütle değeri, verici atomlar için etkin Bohr yarıçapının $\sim 1,5$ nm değerine sahip olmasına yol açar. ZnO büyük yasak enerji aralığı ve küçük bir Bohr yarıçapından ötürü, ancak çok yüksek sıcaklıklarda ($T > 300$ K) bant iletkenliği sergiler. Yani bir verici enerji seviyesinden elektronların iletkenlik bandına uyarılması ile elektriksel iletkenliğe katkı ancak böyle yüksek sıcaklık değerlerinde olur. Daha düşük sıcaklıklarda bu yüzden iletim özellikleri safsızlık bandı iletkenliği etkileri ile iletkenlik bandına girmeksizin elektronların iyonize bir seviyeden nötral bir seviyeye sıçraması ile gerçekleşir.

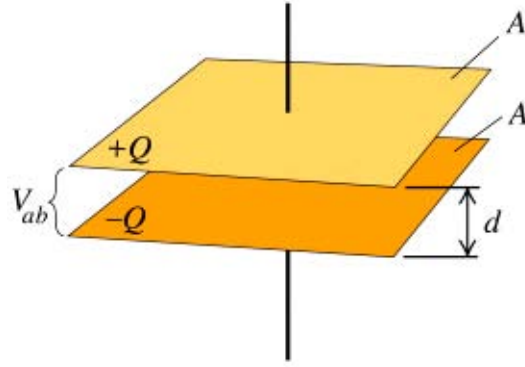
2.4.3. Dielektrik Sabiti

Bir malzemenin dielektrik sabiti iki plaka arasına bu malzemenin yerleştirilmesi ile kapasitans ölçümlerinden makroskobik olarak belirlenir.

İletken aynı büyüklükte fakat farklı işaretli iki yüzlü plakanın oluşturduğu sistemin kapasitansı ;

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.3)$$

ile verilir.



Şekil 2.6 Bir paralel plaka kapasitör

Burada ϵ_0 boşluğun geçirgenliği, A plakaların alanı, d ise plakalar arası mesafedir. Plakalar arasında dielektrik malzeme varsa bu durumda sistemin kapasitansı ;

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (2.4)$$

İle verilir. Burada ϵ araya konulan materyalin dielektrik sabitidir. Denklem (2.3) ve (2.4) den dielektrik sabiti ;

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad (2.5)$$

bulunur. Dielektrik sabitinin değeri arttıkça malzemeler daha fazla yalıtkanı özellikler sergilerler.

Dielektrik malzemelere elektrik alan uygulandığında elektronların atomlarda negatif yükün kütle merkezi pozitif yükün kütle merkezi ile çakışması olmaz. Bu durumda dipol moment oluşur. Elektrik alan yokken çekirdeğin kütle merkezi ile elektronların kütle merkezi çakışmıştır ve dipol moment sıfırdır. ($P = q.d$ bu durumda $P = 0$). Elektrik alan uygularsak elektronların kütle merkezi çekirdeğin kütle merkezi ile çakışık olmaz. Sonuç olarak dipol moment oluşur. Bu durumda dielektrik sabitini ikiye ayırmak uygun olur. Statik dielektrik sabiti (ϵ_s) ve yüksek frekans dielektrik sabiti ($\epsilon_{opt.}$) bazı malzemelerin dielektrik sabitleri tablo 2.3. 'de verilmiştir. Tablo 2.3. 'de görüldüğü gibi çoğu malzeme için optik frekanslarda ki dielektrik sabit ($\epsilon_{opt.}$) statik dielektrik sabitten (ϵ_s) oldukça küçüktür. Bu netice, değişen bir elektrik alanda farklı polarizasyon mekanizmaları ne kadar hızla etki ettiği göz önüne alınarak açıklanabilir. İndüklenmiş polarizasyon elektronun hareketinden kaynaklanır. Böylece elektron, harici elektrik alandaki herhangi bir değişikliğe hızlıca tepki gösterir, bu mekanizmaların optik frekanslarda da devam etmesini bekleriz [41].

Tablo 2.3. Bazı Materyallerin Dielektrik Sabitleri

| Malzeme | ϵ_s | $\epsilon_{opt.}$ |
|------------------|--------------|-------------------|
| Elmas | 5.68 | 5.66 |
| NaCl | 5.90 | 2.34 |
| LiCl | 11.95 | 2.78 |
| TiO ₂ | 94 | 6.8 |
| ZnO | 8.5 | 3.75 |

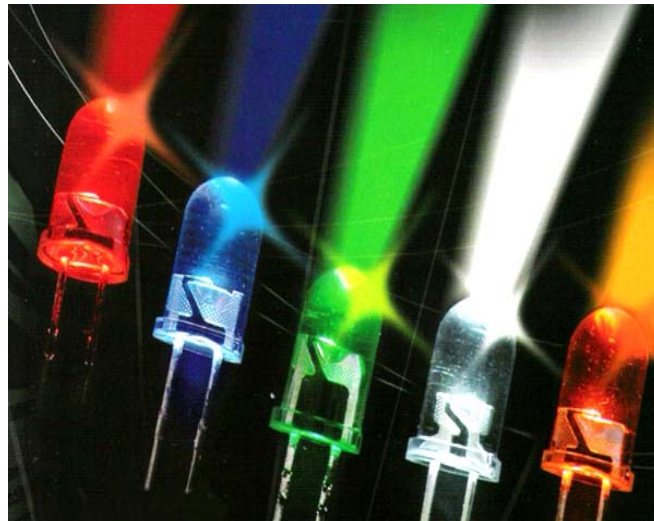
2.5. ZnO'NUN UYGULAMALARI

Direkt bant aralığı ve yüksek enerji aralığından dolayı ZnO yüksek frekans ve yüksek enerji gerektiren elektronik ve optoelektronik uygulamalarda kendisine yer bulur.

ZnO, ışık yayan diyot (LED), lazer, organik ışık yayan diyot (OLED), fotodedektörler, gaz sensörleri ve güneş pilleri de kullanılır. ZnO ile GaN kıyaslandığında ZnO yüksek enerjili radyasyona daha dayanıklıdır. Bilgi depolamada ve algılama sistemlerinde de tercih edilir bir hale gelmiştir. Ayrıca ZnO'nun elektronik olmayan uygulamaları da vardır. Bunlar: Araba tekeri kauçuğunda katkı maddesi, betonun suya karşı dayanıklılığının geliştirilmesi, insan ve hayvan yiyeceklerinde katkı maddesi olarak kullanılması, güneş losyonunda UV koruyucusu vs dir.

Şimdi ZnO'nun yukarıda bahsedilen elektronik uygulamalarına kısaca deyinelim.

LED'ler optoelektronikte en çok kullanılan ışık yayan yarı iletken devre elemanlarıdır. Bir *p-n* ekleminden oluşur ve yapımında kullanılan yarı iletken materyalin yasak enerji aralığına bağlı olarak ışık yayarlar. ZnO LED'ler UV bölgede ışık yayarlar. *p*-tipi elde etmekteki zorluk burada da karşımıza çıkar ZnO LED'ler 350-850 nm dalga boyu arasında ışık yayarlar. Normal ampullerle kıyaslandığında çok daha uygun ömürlü ve daha ekonomiktir [42].



Şekil 2.7. ZnO LED'ler [43]

Optoelektronik sistemlerde ZnO lazerler uzaklık ve yükseklik ölçüm sistemlerinde tıp iletişimde ve haberleşme sistemlerinde kullanılmaktadırlar. Yarı iletken lazerlerde yayılan ışığın spektrumu kullanılan materyale bağlıdır. Çok yüksek çalışma hızına sahiptirler. Bu yüzden diğer yarı iletken çeşitlerine göre daha çok tercih edilirler [44].



Şekil 2.8. ZnO lazer [45]

Iechi ve arkadaşları *n*-tipi ZnO filmler kullanarak OLED ile statik indüklemeli transistorün bir birleşimi olan yeni bir organik ışık yayan transistör elde ettiler [46]. Bu cihaz oldukça büyük lüminesans gösterdi ve 1 volt gibi bir kapı voltajında bile kontrol altında tutulabiliyordu.



Şekil 2.9. OLED [47]

Yarıiletken tabanlı UV fotodedektörler ozon tabakası gözlemleri ve uzay araştırmaları içeren çeşitli ticari ve askeri uygulamalara sahiptir. Geniş bant aralıklı GaN ve ZnS tabanlı fotodedektörlerle kıyaslandığında kaliteli ZnO tabanlı fotodedektörlerin daha yüksek dolum hızına sahip oldukları gözlemlendi [48].



Şekil 2.10. Fotodedektör [49]

Geniş bant aralıklı yarıiletkenler yüksek sıcaklıklara dayanıklılıklarından dolayı gaz sensörü uygulamalarında tercih edilirler. Otomobiller, uçak yangın

dedektörleri, gaz sızıntısı ve hava kirliliğine yol açan gazların tespit edilmesi ZnO ince filmler kullanılarak elde edilen gaz sensörleri ile mümkündür.



Şekil 2.11. ZnO Gaz Sensörleri [50]

Yarı iletkenlerin güneş pili olarak çalışması için $p-n$ eklemının önce bölgesinde fotovoltaiik dönüşümünün sağlanması gerekir. Bunun için önce eklem bölgesine uygun dalga boyunda ışık düşürerek elektron deşik çiftleri oluşturulur, sonra bu çiftler elektrik alan yardımıyla birbirinden ayrılır. Sürekli ve kesintisiz enerji alması, bakım maliyetlerinin düşük olması nedeniyle güneş pilleri, ev aydınlatmalarında GSM baz istasyonlarında ve hava gözlem istasyonlarında tercih edilirler. Al katkılı ZnO geçirgen iletken oksit tabaka olarak güneş pillerinde kullanılmaktadır [51].

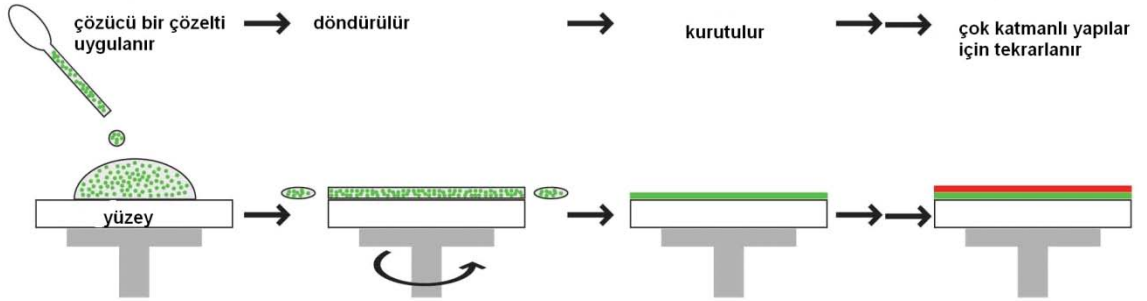


Şekil 2.12. Güneş pilleri [52]

3. MATERYAL VE METOT

3.1. SPİN COATING TEKNİĞİ İLE İNCE FİMLERİN KAPLANMASI

Döndürme kaplama ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tipik olarak süreç bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında (tipik olarak 3000 dev/dak) döndürülmesi esasına dayanır. Merkezi hızlandırma fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma) bağlıdır. Tipik olarak kaplama işlemi üç adımdan oluşur. Şekilde şematik olarak gösterilmiştir. Hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatılması ile başlayan işlem yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücünün uzaklaşması ve çözeltinin yayılması ve sonra kurutma ile çözeltinin buharlaştırma ile jelleştirme ile kaplama işlemi tamamlanır [53].



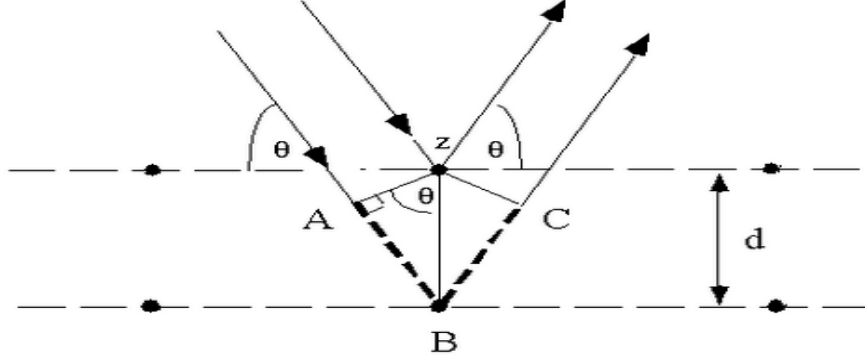
Şekil 3.1. Spin coating yöntemi ile ince filmlerin kaplanması [54]

Bu çalışmada katkısız ve Ni katkılı ZnO ince filmler spin-coating tekniği ile elde edildiler. N-N dimethylformamide içerisinde Zn asetat ve Ni asetat çözeltileri, Ni/ (Zn+Ni) oranları 0, 0.044 ve 0.006 olacak şekilde karıştırıldı. Kullanılan tüm kimyasalların oranları uygun şekilde ayarlandı. İnce filmlerin kaplanması için $1.6 \times 1.6 \times 0.1 \text{ cm}^3$ boyutlarında mikroskop camları alttaş olarak kullanıldılar. Kaplama süreci 3000 dev/ dak. alttaş dönme hızını ve bir cam alttaş üzerine bir miktar çözeltinin biriktirilmesini gerektirir. Dönme işleminden sonra filmler 10 dk. için 373

K sıcaklıkta tavlandılar. Bu süreç 14 kez tekrarlandı. Sonuç olarak oksit nano ince filmler bulmak için ve artık çözeltiyi buharlaştırmak için filmler 720 K'de 1 saat boyunca tavlandılar. İnce film kalınlıkları 1 DEKTAK profilometre kullanılarak ölçüldü ve 200 nm civarında bulundu.

3.2 XRD ÖLÇÜMLERİ

Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık d ile kırınım açısı θ arasındaki ilişkiyi Bragg Kanunu verir (Şekil 3.2). Burada θ tanımı olarak, saçılan elektron demeti ile kristal düzlemleri arasındaki açıdır. Yapıcı girişimin oluşması için farklı düzlemlerden saçılmalar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Gelen demet doğrultusu ile saçılan demet arasındaki açı Şekil 3.2'den de görüldüğü üzere 2θ dır. Deneysel olarak ölçülen açı budur (deneyde kırınım deseninin çapı D ölçüleceğinden $D/2X$ oranından 2θ 'lık açı ölçülmüş olur).



Şekil 3.2. Bragg Kırınımı [55]

Şekil 3.2. 'den 1 ve 2 numaralı ışınlar arasındaki yol farkı;

$$\text{Yol farkı} = \Delta X = AB + BC \quad (3.1)$$

$$= d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

dır. Yapıcı girişimin (aydınlık maksimumların) oluşması için bu yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.3)$$

Burada $n= 1,2,3,\dots$ Bragg Kırınım şartı [56].

X-ışını kırınımı kristal yüzeyine gelen ve alt tabakalardan yansıyan ışınların aldıkları yol dalga boyunun tam katına eşit olduğu zaman gerçekleşmektedir. Eğer alınan yol dalga boyunun tam katları değilse ışınlar birbirini sönmüleyerek kaybolacaktır. Kırınım demetlerinin şiddeti birim hücre içindeki atomların yerleri hakkında bilgi verir. Kırınım doğrultuları ise yalnız birim hücrenin şekli ve büyüklüğü ile belirlenir. İlk bakışta X-ışınlarının kristalden kırınımı ile görünür ışığın aynadan yansımaları çok benzer görünür. Çünkü her iki olayda da geliş açısı yansıma açısına eşittir. Fakat kırınım ve yansıma birbirinden oldukça farklı olaylardır. Görünür ışığın yansımaları herhangi bir geliş açısında olur ve yansıma hemen hemen yüzde yüz verimli olur. Bir kristalin kırınım demeti; gelen demetin yolu üzerinde bulunan bütün kristal atomlarının saçtığı ışınlar tarafından meydana gelmektedir. Kırınım uğramış X-ışını demetinin şiddeti, gelen demetin şiddetine göre çok zayıftır. Görünür ışığın yansımaları herhangi bir geliş açısında olur. Tek dalga boylu X-ışınlarının kırınımı yalnız Bragg yasasını ($2d \sin \theta = n\lambda$) sağlayan özel açılarda meydana gelir.

Bragg yasasını iki şekilde kullanılabilir. Birincisi dalga boyu bilinen bir monokromatik X-ışını kullanılarak bilinmeyen bir numune üzerinde kırınım meydana getirilir ve açıları ölçülerek bilinmeyen düzlemler arası mesafe hesaplanır. Böylece malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilmiş olur. İkincisi bilinmeyen bir malzemeye gönderilen X-ışını, bilinen bir kristalden geçirilerek belli açılarda kırınım uğramış dalga boyu saptanır. Bu sayede bilinmeyen numunedeki elementler kalitatif analizlerini gerçekleştirmiş olur.

Bu çalışmada incelenen filmlerin yapısal özellikleri, XRD tekniği ile $CuK\alpha$ radyasyon kaynaklı $\lambda = 0,05418$ nm dalga boylu X-ışınları kullanılarak Shimadzu LabX XRD-6000 cihazı ile ölçülerek araştırıldı (şekil3.3.).



Şekil 3.3. Shimadzu LabX XRD-6000 [57]

3.3. XPS ÖLÇÜMLERİ

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzey karakterizasyonlarında kullanılan kimyasal bir analiz için elektron spektroskopisi olarak adlandırılan önemli tekniklerden biridir. Elementel ve moleküler bir madde üzerine hızlandırılmış bir X-ışını çarptığında çekirdeğe yakın olan tabakadan elektron fırlar. Bu fırlayan fotoelektronun enerjisi kendisini oluşturan hızlı elektronun veya X-ışını fotonun enerjisine bağlıdır.

Netice itibariyle her atomun fotoelektronları kendine özgüdür denebilir. Bu fotoelektronların enerjisinin belirlenmesi ile kalitatif veya kantitatif yüzey analizi yapma yöntemine “X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi” (XPS) denir.

$$E_k = hv - E_b \quad (3.4)$$

Fotoelektronların enerjisi bağ elektronlarının durumuna göre bir miktar değişebilir. Bağ elektronları çekirdeğin etkin yükünü bir parça değiştirmesi nedeniyle *K* ve *L* tabakasında bulunan elektronlar üzerindeki çekim kuvvetini de etkiler. Bu sebeple fotoelektronun kinetik atomun bağ elektronlarının durumu ile alakalıdır. Atomun çekirdek yükü ne kadar fazla ise fotoelektronların kinetik enerjisi o kadar azalır.

Bu durum XPS'e diğer spektroskopisi dallarında olmayan bir özellik kazandırır. Bu özellik XPS'in türlenme yapabilmesidir. XPS ile katı yüzlerdeki birkaç nanometer kalınlığındaki filmlerin, yüzeydeki atomik bileşiminin % dağılımı, stokiyometrik oranları ve aynı zamanda yüzeyin atomik bileşimindeki değişim miktarı hakkında bilgi verilebilir [58].

İncelenen filmler için yüzey kompozisyon analizleri XPS, SPECS, PHOIBOS 150 MCD cihazı kullanılarak (*AlK α* kaynaklı, 1486,6 eV) gerçekleştirildi (şekil 3.4).



Şekil 3.4. XPS Specs Phoibos 150 MCD [59]

3.4. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

İnce filmlerin elektriksel iletkenleri Van-Der Pauw, dört kontak ve iki kontak gibi yöntemlerle ölçülür. Bu çalışmada iki kontak yöntemi kullanılarak incelenen filmlerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri ölçüldü. İki nokta ölçüm tekniği aşağıda detaylı olarak açıklandı.

Bir malzemenin özdirenci farklı sıcaklıklarda büyük ölçüde değişebilir. Genellikle metallerin özdirenci sıcaklık arttıkça artar, yarıiletkenlerin özdirenci ise genellikle sıcaklık arttıkça azalır. Bir malzemenin özdirenci uygulanan manyetik alana da bağlı olabilir [60].

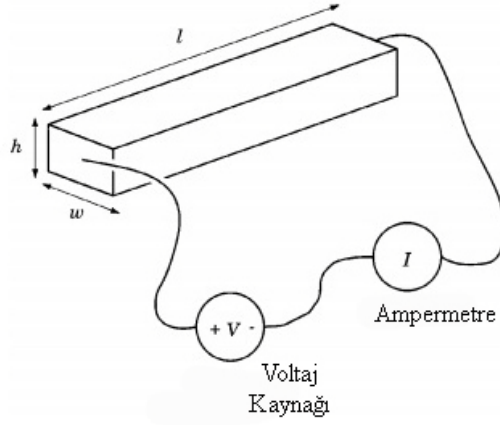
Genelde malzemenin homojen ve izotropik olduğu göz önünde tutulur. Homojen malzeme, özelliklerinin numunenin her yerinde aynı olduğu anlamına gelir. İzotropik malzeme ise, özelliklerinin tüm yönlerde aynı olduğu anlamına gelir. Bu her zaman geçerli bir varsayım değildir. Daha kesin bir özdirenç tanımı için, ilgili orantı katsayısı ρ ve uygulanan yerel bir elektrik alan ile ortaya çıkan akım yoğunluğu [60];

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \quad (3.5)$$

Burada E elektrik alan, J akım yoğunluğu ve ρ bir orantı katsayısıdır. Denklem (3.5) Ohm kanununun farklı bir formudur. E ve J 'nin vektör olduğunu ve ρ 'nun ise genel olarak bir tensör olduğunu unutmamak gerekir. Buda göstermektedir ki akım yönü, uygulanan elektrik alanının yönü ile aynı olmak zorunda değildir [60].

Şekil 3.5.'de gösterildiği gibi çubuk şeklinde bir örnek düşünelim. Elektrik alan, uygulanan voltajın (V) mesafeye (l) oranıdır.

$$E = \frac{V}{l} \quad (3.6)$$



Şekil 3.5. İki nokta tekniği ile bir çubuk malzemenin direnç ölçümü [60]

Akım yoğunluğu J , A kesit alanı ve verilen I akımı ile şu şekilde ifade edilir [60];

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.7)$$

Burada A şekil 3.5. 'den alanı verir ve genişlik (w) ile yükseklik (h)'ın çarpımına eşittir. (3.5), (3.6) ve (3.7) denklemleri yeniden düzenlenerek birleştirilirse [60];

$$V = \frac{I\rho l}{A} \quad (3.8)$$

elde edilir. Şimdi R direnci olarak adlandırılan yeni bir tanımlama yapalım [60];

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (3.9)$$

Denklem (3.8) ve (3.9) birleştirilirse [60];

$$I = \frac{V}{R} \quad (3.10)$$

elde edilir. I örnek içinden akan akım, V örnek üzerine uygulanan gerilim ve R çubuğun direnci. Denklem (3.10) Ohm kanununun başka bir formudur [60]. Özdirenç;

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (3.11)$$

formülü ile verilir. Burada m elektronun kütlesi, e elektronun yükü ve τ malzemenin sabit atomları ile elektron çarpışmaları arasında geçen ortalama süredir. Bir malzemenin özdirenci, direnci ve malzemenin fiziksel boyutları ölçülerek Şekil 3.5. 'de gösterildiği gibi elde edilebilir. Bu durumda, dikdörtgen çubuk şeklindeki malzemenin, uzunluğu l , yüksekliği h ve genişliği w olur. Bakır tel, çubuğun her iki ucuna bağlıdır. Teller iki noktada malzemeye bağlı olduğundan bu “iki nokta tekniği” olarak adlandırılır. Bir gerilim kaynağı çubuğun üzerinde V gerilimi uygulayarak çubuk üzerinden bir akım akmasına neden olur. Çubuk üzerinden akan I akımı miktarı ampermetre ile ölçülür. Ampermetre, çubuk ve gerilim kaynağına seri bağlıdır. Ampermetre üzerindeki gerilim düşümü ihmal edilebilir. Denklem (3.12) ile çubuğun R direnci şu şekilde verilir [60];

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.12)$$

burada R direnç, V voltaj ve I akımdır. Fiziksel boyutları uygun bir araç ile ölçülür. Malzemenin iki nokta özdirenci şu şekilde ifade edilir [60];

$$\rho = \frac{Rwh}{l} \quad (3.13)$$

Burada, ρ özdirenç, R ölçülen direnç ve w , h , ve l örnek çubuğun metre cinsinden ölçülen fiziksel boyutlarıdır [60].

İki nokta tekniği ile özdirenç ölçerken bazı problemlerle karşılaşılabilir. Problemlerden birincisi, kontak telleri ile ilgilidir. Genellikle kontak telleri

ve malzeme arasında veya ölçüm cihazlarının kendi içinde bazı ek direnç değerleri görülür. Bu ek dirençler, malzemenin öz direnç ölçümünü olduğundan daha büyük yapmaktadır. İkinci bir olası sorun ise uygulanan akım nedeniyle numunenin öz direncinin modülasyonudur. Bu genellikle yarıiletken malzemeler için olası bir durumdur. Üçüncü problem ise ölçülecek yarıiletken numune ile metal elektrotlar arasındaki temas, numunenin gerçek öz direncinin yanlış belirlenmesine yol açar [60].

Yüzey direnç ölçümleri genellikle ince filmlerin, levhaların veya çeşitli malzemelerin öz dirençlerini ölçmek için gereklidir. Eğer materyal dikdörtgen bir formda ise, şekil 3.5. 'deki örneğe benzer şekilde öz direnci ölçülebilir [60];

$$\rho = \frac{Vwh}{Il} \quad (3.14)$$

Burada, ρ örneğin öz direnci, V voltmetre ile ölçülen gerilimdir. Bir kare filmin özel durumu için, genişliği w ve uzunluğu l birbirine eşittir. Denklem (3.15) şu şekilde olur [60];

$$\rho(\text{kare film}) = \frac{Vh}{I} \quad (3.15)$$

Bir kare film malzemenin öz direnci, malzemenin "yüzey öz direnci" olarak adlandırılır ve genellikle ρ_s sembolü tarafından temsil edilir. Levha direnci R_s ise şu şekilde tanımlanır [60];

$$R_s = R(\text{kare film}) = \frac{V}{I} \quad (3.16)$$

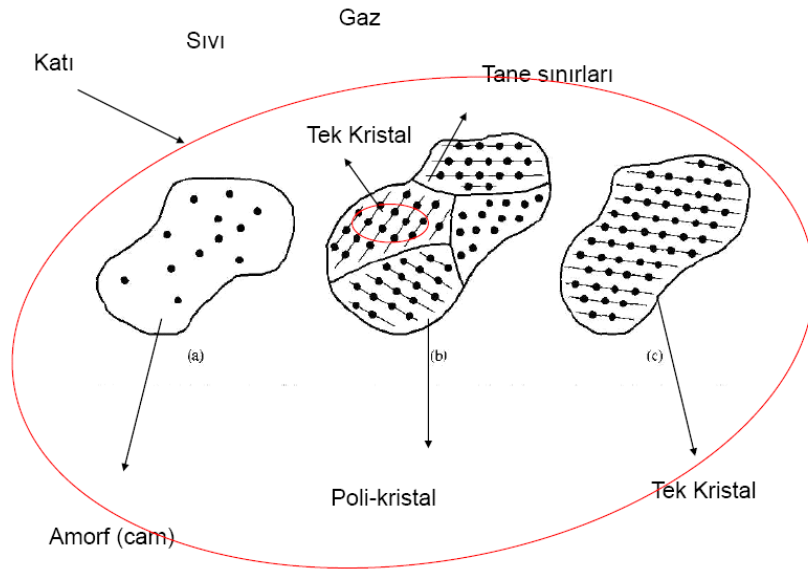
V voltmetre ile ölçülen gerilim, I ampermetre ile ölçülen örnek üzerinden akan akımdır. Kare bir malzemede ölçülen direnç, levha direncine sayısal olarak eşittir. Ölçülen levha direncinin karenin büyüklüğünden bağımsız olduğunu unutmamak gerekir ve levha direncini ölçmek için film kalınlığını bilmek gerekli değildir [60].

Bu çalışmada incelenen filmlerin elektriksel özdirençleri (iletkenlikleri) yukarıdaki süreç takip edilerek gerçekleştirildi. Deneysel ölçümler 300-425 K sıcaklık aralığında 5 K'lık sıcaklık adımlarında 27 farklı sıcaklık noktasındaki değerler ölçülerek yapıldı. Her bir sıcaklık adımında voltaj sabit tutularak bir ampermetre yardımıyla değişen akım değerleri ölçüldü. Böylece $I - T$ değerleri elde edildi. Denklem (3.14) kullanılarak w , h , l ve V değerlerinden her bir sıcaklık akımı için belirlenen I değeri yerine yazılarak $\rho - T$ ($\sigma - T$) grafikleri elde edildi.

3.5. POLİKRİSTALLERDE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

3.5.1. Katıların Yapısı

Katıların genel üç tipi amorf, polikristal ve tek kristaldir. Bunlar materyal içerisindeki düzenli bir bölgenin büyüklüğü ile karakterize edilirler. Düzenli bir bölge, atom veya moleküllerin düzenli bir geometrik düzene veya periyodikliğe sahip oldukları uzaysal bir hacimdir.



Şekil 3.6. Katıların kristal yapısı [62]

Amorf materyaller yalnızca birkaç atomik veya moleköl boyutlarında düzene sahiptirler. Bunun aksine polikristal materyaller çok sayıda atomik veya moleköl boyutlarda yüksek derecede bir düzene sahiptirler. Bu düzenli bölgelere (tek kristal bölgelere) grain denir. Bu bölgeler birbirine göre doğrultu ve büyüklükte farklılık sergilerler. Bu tek kristal bölgeler yani grainler birbirlerinden grain sınırları ile ayrılırlar [61].

Tek kristal materyaller ideal olarak materyalin tüm hacminde düzenli geometrik periyodikliğe veya yüksek derecede düzenliliğe sahip materyallerdir. Tek kristal materyallerin elektriksel özellikleri tek kristal olmayan materyallerinkinden (amorf ve polikristal) daha iyidir. Çünkü grain sınırları elektriksel karakteristikleri düşürme eğilimindedirler. Amorf, polikristal ve tek kristal materyallerin iki boyutlu temsili şekil 3.6. 'da gösterildi [61].

3.5.2. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik

Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Bir maddenin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük taşıyıcıların sayısı (n) ve bunların hareket yetenekleriyle (μ) yakından ilişkilidir. Bu ilişki, e elektron yükünü göstermek üzere;

$$\sigma = n\mu e \quad (3.17)$$

şeklinde verilir. Elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanda, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir denklemlerle şu şekilde verilir [63];

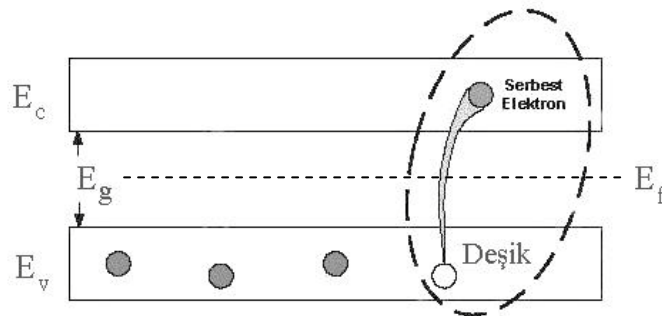
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3.18)$$

Yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda $T = 0\text{ K}$ 'de valans bandı tamamen dolu olup, bir yasak enerji aralığı ile (E_g) boş olan iletkenlik bandından ayrılır. Elektriksel iletkenlik için bir elektrik alanda elektronlar enerji kazanmalıdır. Bu durum bu materyallerde olası değildir çünkü elektronlar yasak enerji aralığı içerisinde yükselemezler. $E_g > 3\text{ eV}$ olan materyaller yalıtkan, $E_g < 3\text{ eV}$ olan materyaller ise yarıiletken olarak kabul edilirler. Yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda elektronlar Fermi enerjisinin üzerindeki iletim seviyelerini yani iletkenlik bandı içerisine yasak enerji aralığını geçerek uyarılmaları gerekir. Uyarma için gerekli olan enerji sıcaklık ile veya ışığa ile sağlanır. Yarıiletkenlerle yalıtkanlar arasındaki fark, yarıiletkenlerde elektronlar belli sıcaklıklarda yasak enerji aralığını aşıp iletkenlik bandına ulaşırken yalıtkanlarda bu durum söz konusu değildir [64].

Yarıiletkenleri katkı durumlarına göre özgül veya katkılı olarak iki kategoride incelemek mümkündür. Elektronlar bant içindeki enerji düzeylerini Pauli dışarlama ilkesine göre doldururlar. $T = 0\text{ K}$ 'de dolu olan en yüksek enerji düzeyine Fermi Enerji düzeyi denir [65].

3.5.2.1. Özgül iletkenlik

Katısız yarıiletkenler ya da çok düşük katkılı yarıiletkenler, özgül iletkenliği sergilerler.



Şekil 3.7. Özgül yarıiletkenlerde elektronik konfigürasyon [66]

Artan sıcaklıkla beraber termal enerji ($k_B T$), E_g 'ye eşit veya büyük olduğunda valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına uyarılabilirler. İletkenlik bandına

ulaşan elektronun olasılığı $\exp(-E_g/2k_B T)$ ile orantılıdır. Bu durum “özgün iletim” olarak bilinir. Şekil 3.7. özgün yarıiletkenlerde elektron iletimini temsil etmektedir [64].

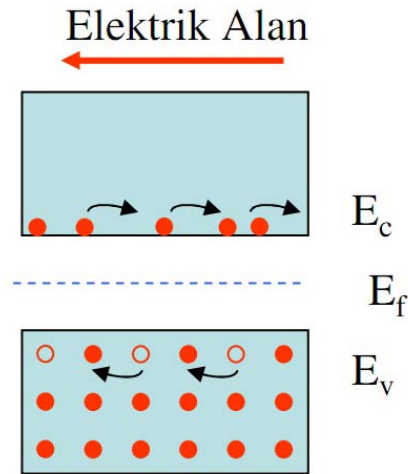
Bu durumda sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik Arrhenius formülü ile tanımlanır.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2k_B T) \quad (3.19)$$

İletkenlik bandındaki elektronların sayısı sıcaklık ile exponansiyel artar,

$$n = CT^{3/2} \exp(-E_g/2k_B T) \quad (3.20)$$

ile orantılıdır. Burada C materyale bağlı bir sabittir. Valans bandından iletkenlik bandına uyarılan bir elektron, geride valans bandında bir deşik bırakır. Uygulanan bir elektrik alanda elektronlar ve deşikler zıt yönde hareket ederler ve elektriksel iletkenliğe katkı sağlarlar (şekil 3.8.) [64].



Şekil 3.8. Elektrik alanda elektron ve deşiklerin hareketi

Çünkü hem elektronlar hem de deşikler özgün bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliğine katkı sağladıklarından iletkenlik:

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h \quad (3.21)$$

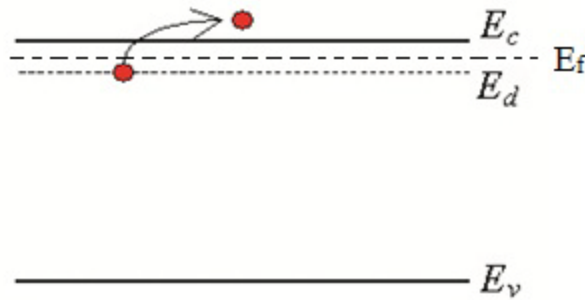
ile verilir. Burada n iletkenlik bandındaki elektron konsantrasyonu, p valans bandındaki deşik konsantrasyonu, e elektronun yükü, μ_e elektronların mobilitesi ve μ_h deşiklerin mobilitesidir [64].

Özgün bir yarıiletkende, iletkenlik bandına uyarılan her elektron geride bir deşik bıraktığından $n = p$ 'dir. Bir özgün yarıiletkende E_g , kovalent bağı kırmak için gerekli olan enerjidir ve bu enerji eV mertebesinde [64].

3.5.2.2. Katkılı iletkenlik

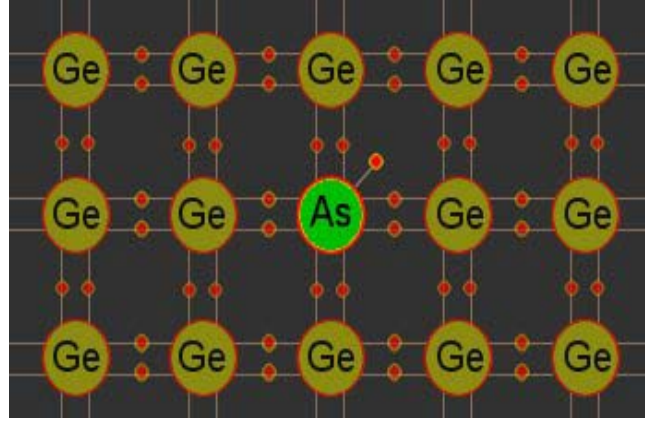
Bir yarıiletken bilerek veya bilmeyerek yabancı atomlarla katkılandığında “katkılı iletkenlik” denilen başka bir iletkenlik mekanizmasını sergiler. Katkılama daha elektronegatif veya daha elektropozitif atomlarla yapılır. Böylece ana kristalde taşıyıcı elektronlar ya da pozitif deşikler oluşturulur [64,65].

n -tipi yarıiletkende, Fermi seviyesi iletim bandının alt kenarına yakın yerden geçer (şekil 3.9). Bu durum Arrhenius formülünde $E_a = E_d$ durumu ile ifade edilir



Şekil 3.9. n -tipi katkılı yarıiletkenlerde elektronik konfigürasyon [67]

n-tipi katkılamaya örnek olarak germanyumu göz önünde tutalım. Son yörüngesinde 5 adet elektron bulunan antimon, arsenik veya fosfor atomunun germanyuma ilave edilmesi ile Şekil 3.10. 'daki *n*-tipi yarıiletken kristali elde edilir.



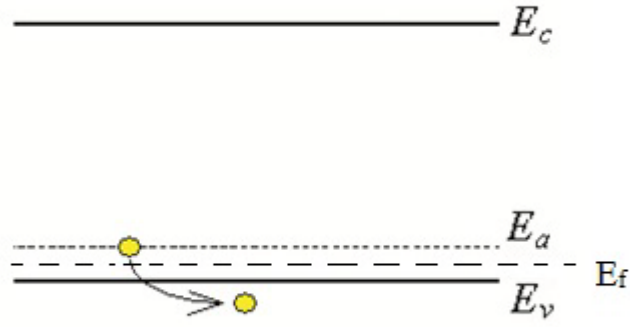
Şekil 3.10. *n*-tipi yarıiletkenin atomik ölçekte gösterimi

Şekilden görüldüğü gibi As atomu, tüm Ge atomları gibi ortak bağ oluşturmaktadır. Ancak, beşinci elektron bağ kuramadığı için, yapı içerisinde serbest elektron olarak boşa kalmaktadır. Bu tip serbest elektronlar, Şekil 3.10. 'daki yapı içerisinde hareket ederek yapıya elektrik akımını iletme özelliğini kazandırmaktadır. Yapıya serbest elektron veren atoma “verici” denir.

Bu yapı içerisinde çok miktarda yabancı atomların katılanmasından çok miktarda serbest elektron olmasına rağmen, yapı hala elektriksel bakımdan nötrdür. Normal oda sıcaklığında, iletim bandında çok miktarda taşıyıcı elektron vardır ve sıcaklıkla bu tip elektronların sayısı daha da artar.

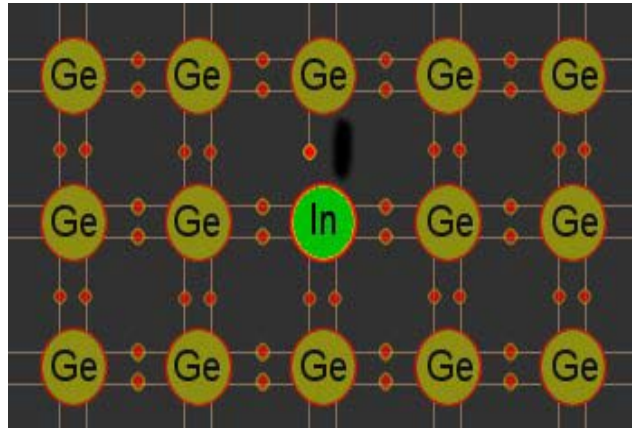
Oda sıcaklığında, silisyum malzemenin 10^{12} atomunda bir serbest elektron vardır. Eğer 10^7 tane atoma bir yabancı atom ilave edilirse, iletkenlik 10^5 defa arttırılır [68].

p-tipi yarıiletkende ise Fermi seviyesi valans bandının üst kenarına yakın yerden geçmektedir (şekil 3.11.) [64]. Bu durum Arrhenius formülü ile ifade edilir.



Şekil 3.11. *p*-tipi katkılı yarıiletkenlerde elektronik konfigürasyon [67]

Germanyum atomları arasına son yörüngesinde üç değerlik elektronu olan periyodik cetvelin üçüncü grubundan galyum, indiyum gibi elementlerin katkılanması ile elde edilen yapı, “*p*-tipi yarı-iletken” adını alır. *p*-tipi yarı-iletken yapı Şekil 3.12. ’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. *p*-tipi yarıiletkenin atomik ölçekte gösterimi

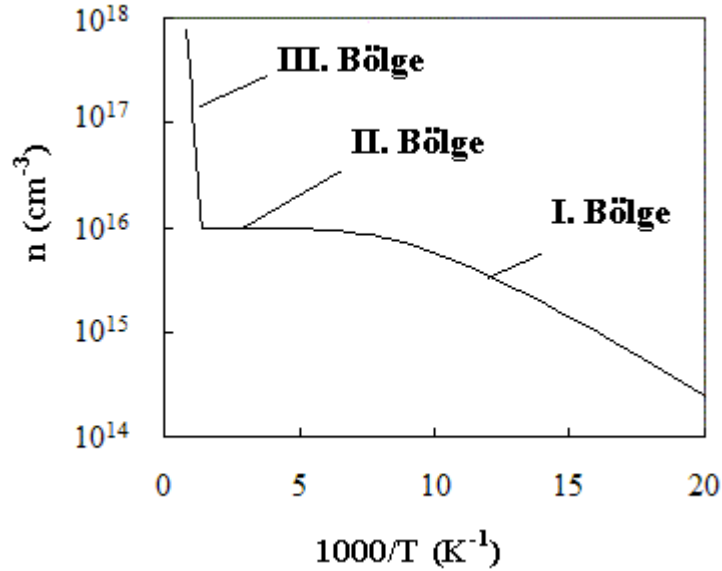
Katkı yapılan atomların son yörüngesine üç adet elektron olduğundan, yabancı atomun girdiği yerde bir elektron eksikliği meydana gelecektir. Buna “boşluk” veya “deşik” adı verilir. Sıcaklık veya uyarılma gibi nedenlerle bu boşluklar serbest elektronlar ile doldurulur. Böylece, yapı içerisinde bir tür boşluk hareketi, başka bir ifade ile pozitif yük hareketi oluşacaktır. Boşluk hareketi bir tür pozitif yük hareketi olduğundan, bu tip yapıya “pozitif tip (*p*-tipi) yarıiletken” adı

verilir. p -tipi yarı-iletkenin elde edilmesinde kullanılan üç değerlik elektronlu atoma “alıcı” adı verilir [68].

Katkılı yarıiletken durumunda $n \neq p$ ’dir. Eğer yarıiletken n -tipi ise; $n > p$, eğer yarıiletken p -tipi ise; $p > n$ ’dir. Katkılı yarıiletkenlerde iletkenlik, katkılanan yabancı atomların miktarına bağımlılık gösterir. Genelde katkılama difüzyon ve iyon-implantasyon yöntemleri ile yapılır [64].

n -tipi bir yarıiletken için $\sigma \cong n|e|\mu_e \cong N_D|e|\mu_e$ söylenebilir. Burada N_D katkılanan verici konsantrasyonudur. p -tipi bir yarıiletken için $\sigma \cong p|e|\mu_h \cong N_A|e|\mu_h$ söylenebilir. Burada N_A katkılanan alıcı konsantrasyonudur [64].

Katkılı yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı taşıyıcı konsantrasyonunun (n veya p) sıcaklığa bağımlılığına uygun olarak üç bölgede incelenir [64].



Şekil 3.13. $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ katkılı n -tipi Si için taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağımlılığı [67]

Şekil 3.13. p katkılı n -tipi Si'nin taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağımlılığını temsil etmektedir. Bu şekilde gözlemlenen üç bölgede elektriksel iletkenlik farklı davranışlar sergiler.

I. bölge: Bu bölge “donma bölgesi” olarak bilinir. Artan sıcaklık ile verici seviyesinden iletkenlik bandına uyarılan elektronların konsantrasyonu artar. Bu artış exponansiyel bir artıştır [64]. Bu yüzden bu bölgede elektriksel iletkenlik sıcaklıkla exponansiyel artar.

II. bölge: Bu bölge “katkılı bölge” olarak bilinir. I. bölgedeki artan sıcaklık ile verici seviyesinden iletkenlik bandına uyarılan elektron konsantrasyonu N_D 'ye eşit olduğu anda n sıcaklıktan bağımsız bir davranış sergiler. Çünkü elektronları valans bandından iletkenlik bandına uyaracak termal enerjiye bu sıcaklık bölgesinde ulaşamaz [64]. Bu bölgede elektriksel iletkenlik, kristalde olası olan saçılma mekanizmalarından dolayı saçılma mekanizmasının türüne bağlı olarak sıcaklığa bağımlılık sergileyen mobilitenin değişimine bağlıdır. Genellikle bu bölgede artan sıcaklık ile fononların sayısı artacağından yani fonon titreşimleri baskın olduğundan mobilite artan sıcaklık ile azalır. Dolayısıyla elektriksel iletkenlikte tıpkı bir metaldeki gibi artan sıcaklık ile azalır.

III. bölge: Bu bölge “özgün bölge” olarak bilinir. Yüksek sıcaklık bölgesidir. Bu durumda elektronları valans bandından iletkenlik bandına uyararak için gerekli olan termal enerji sağlanır. Bu yüzden artan sıcaklık ile n artar. Yukarıda bahsedilen $n-T$ ilişkisine paralel olarak $\sigma-T$ benzer bir ilişkiye sahiptir. I. bölgede artan sıcaklık ile iletkenlik artar. Bu bölgede elektriksel iletkenlik [64];

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (3.22)$$

formülü ile verilir. Burada E_a , elektronları donör seviyesinden iletkenlik bandına aktarmak için gerekli olan aktivasyon enerjisidir. III. bölgede, iletkenlik özgün

iletkenlik formülü ile $(\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/2k_B T))$ verilir. Artan sıcaklık ile exponansiyel artar [64].

3.5.3. Grain Sınır Elektriksel İletkenlik Modeli

Bir polikristal materyal grain sınırlarında yüzeyde çok küçük kristallerden oluşur. Bu yüzden polikristal materyallerin elektriksel iletkenlikleri grain sınırları civarında oluşan potansiyel bariyerleri ile ilişkilidir. Grain sınır modeline göre bir polikristal filmde grain sınır bölgesi çok sayıda kusuru içerir. Bu kusurlar taşıyıcıları tuzaklarlar. Grain sınır bölgesindeki tuzak bölgeleri dolduruldukça, kristalde bir tüketim bölgesi ve ara yüzeyde bir potansiyel bariyeri meydana gelir.

Grain sınır bölgesindeki çok sayıda kusurların varlığı, taşıyıcıları tuzaklayan tuzak seviyelerinin oluşmasına yol açar. Bu durum elektriksel iletkenlik için mevcut olan serbest taşıyıcıların sayısını azaltır. Hareketli taşıyıcıların tuzaklanmasından sonra, tuzaklar elektriksel olarak yüklü bir potansiyel enerji bariyeri oluştururlar. Bu, bariyer taşıyıcıların hareketini engeller ve bu yüzden taşıyıcıların mobilitesi azalır. Sonuç olarak, grain sınır bölgesinde tuzak seviyeleri olduğunda polikristal materyalin elektriksel iletkenliği serbest taşıyıcıların yakalanması yüzünden değişir. Grain boyutlarındaki azalmanın bir sonucu olarak grain sınır bölgesi artar bu yüzden, grain sınırları polikristal materyallerin elektriksel iletkenlik sürecinde önemli bir rol oynar. Grain boyutlarındaki küçülme, elektriksel iletkenliğin azalmasına yol açar [69].

Hausman ve Teuerle'ye göre katkılı ZnO'nun elektriksel iletkenliği, oda sıcaklığının altında üç farklı tipte olabilir. Bu durum vericiler arasındaki mesafenin (r), etkin Bohr yarıçapı ile (a^*) kıyaslanmasıyla belirlenir. Burada (r) ve (a^*) şöyle tanımlanır [70];

$$r = (4\pi N_D / 3)^{-1/3} \quad (3.23)$$

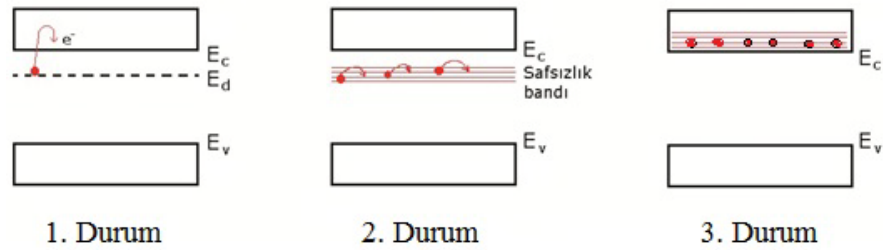
$$a^* = 0,53\epsilon m/m^* \quad (3.24)$$

Burada N_D donör konsantrasyonu, m serbest elektronun kütlesi, m^* elektronun etkin kütlesi ve ϵ statik dielektrik sabitidir.

1. $r/a^* > 5$ durumu: Bu durumda safsızlık (n -tipi için) konsantrasyonu düşüktür ve safsızlık seviyeleri birbirinden izoledir. Bu durumda elektriksel iletkenlik, iletkenlik bandındaki yüklü bir taşıyıcının iletimi ile açıklanır. Bu durum Arrhenius davranışına karşılık gelir. Burada $E_a = E_d$ katkılı durumda tanımlandığı gibi verici seviyesi ile iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesine karşılık gelmektedir.

2. $2 < r/a^* < 5$ durumu: Bu bölgeye orta katkılı bölge denir ve vericiler arasındaki dalga fonksiyonunun overlap olması ile bir safsızlık bandı oluşur. Bu durumda iletkenlik safsızlık bandındaki lokalize seviyeler arasında bir sıçrama (hopping) iletimidir.

3. $r/a^* < 2$ durumu: Bu bölge yüksek safsızlık konsantrasyon bölgesi olarak bilinir ve iletkenlik bandı ile safsızlık bandının overlap olmasından dolayı metalik iletkenlik gözlenir [71]. Şekil 3.14. yukarıda bahsedilen üç durumda elektron iletimini temsil etmektedir.



Şekil 3.14. ZnO'da elektriksel iletkenlik mekanizmaları

Bir polikristalde, grain sınırı modelinin geçerli olup olmadığı Debye perdeleme uzunluğu (L_D) denilen bir parametrenin grain boyutlarıyla (L) kıyaslanmasıyla belirlenir.

$$L_D = \left(\epsilon \epsilon_0 k T / e^2 N_D \right)^{1/2} \quad (3.25)$$

Eğer $L_D < L/2$ ise, grain sınır bölgesinde potansiyel bariyerleri vardır ve elektriksel iletkenlik grain sınır (GB) iletimi ile açıklanır. Bununla beraber eğer $L_D > L/2$ ise, iletkenlik bandı potansiyel bariyersizdir. Yani, GB iletkenliği geçerli değildir. Böyle bir durumda ZnO'nun katkı konsantrasyonunun mertebesine bağlı olarak yukarıda verilen üç iletkenlik modelinden birisi geçerlidir.

Verilen bir grain boyutu (L) için bir polikristal materyalde olası iki durum vardır. Birincisi, tüketim bölgesi tamamen grainler içerisine girdiğinde grainlerin hepsi tükenir. İkincisi, tüketim bölgeleri grainlerin yalnızca bir kısmına yayıldığında grainler kısmi olarak tüketilir.

GB iletkenlik modeli şu varsayımlarda bulunur;

- i. Kristaller aynı büyüklük ve şekle sahiptirler.
- ii. Yüzey tuzak yoğunluğu N_t olan yalnızca tek tip tuzak seviyeleri vardır.
- iii. Bu seviyeler kristal içerisinde düzgün dağılırlar.
- iv. Tuzaklar önce nötraldir. Sonra serbest bir taşıyıcının tuzaklanmasıyla serbest hale geçerler.
- v. Kristal sınırının kalınlığı, kristal boyutunun yanında ihmal edilebilir.

n -tipi bir yarıiletken donör konsantrasyonu N_D olmak üzere bir kritik safsızlık konsantrasyon değeri (N_D^*) tanımlanır. GB modeline göre eğer $N_D < N_D^*$ ise, kristaller tamamen tüketilmiştir. Bu bölgede elektriksel iletkenlik;

$$\sigma = \left[\frac{L^2 e^2 N_c N_D v_c}{2k_B T (N_t - LN_D)} \right] \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.26)$$

ile verilir. Burada v_c toplanma hızıdır ve;

$$v_c = \left(\frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \quad (3.27)$$

formülü ile verilir. Bu formülde N_c iletkenlik bandındaki etkin durumların yoğunluğudur ve;

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.28)$$

ile tanımlanır. Burada h Planck sabitidir. Öte yandan eğer $N_D > N_D^*$ ise, kristaller kısmi olarak tüketilirler. Bu durumda elektriksel iletkenlik;

$$\sigma = \left(\frac{Le^2 n v_c}{k_B T} \right) \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) \quad (3.29)$$

ile tanımlanır. Burada E_b , bariyer potansiyel enerjisidir. GB modeline göre sıcaklık arttıkça taşıyıcı konsantrasyonu azalır. Çünkü elektriksel iletkenliğe kristallerin katkısı artar. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda $N_D < N_D^*$ olur. Ve grainler tamamen tüketilir. Bu durumda elektriksel iletkenlik için (3.26) denklemi kullanılır. Düşük sıcaklıklarda $N_D > N_D^*$ olur ve grainler kısmi olarak tüketilirler. Bu durumda (3.29) denklemi kullanılır.

Polikristal materyallerde Arrhenius formülü kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a), GB modelinde tanımlanan bariyer potansiyeli (E_b)'ne karşılık gelir. Burada E_b ;

$$E_b = \frac{L^2 e^2 N_D}{8\varepsilon} \quad (3.30)$$

ile verilir.

GB iletkenlik modeli deneysel iletkenlik verilerine uygulanırken denklem (3.26) ve (3.27) sırası ile yüksek ve düşük sıcaklıklarda göz önünde tutularak $\ln(\sigma T^{-1}) - 10^3/T$ ve $\ln(\sigma T^{1/2}) - 10^3/T$ grafikleri çizilir. Bu grafiklerin lineer olup olmaması incelenen sıcaklık bölgesinde bu durumların geçerli olup olmadığını gösterir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. GİRİŞ

ZnO, SnO₂ ve TiO₂ gibi metal oksit materyaller gaz sensörleri gibi çeşitli uygulamalar için önemli potansiyel materyallerdir [72]. Özellikle yarıiletken gaz sensör uygulamaları için bu materyallerin polikristal formu gereklidir. Kristal boyutu gaz algılamada önemli bir etkiye sahiptir. Kristal boyutu azaldığında, yüzey alanı artar ve bu yüzden gaz algılama düzenlenir [72]. Bundan dolayı yüksek gaz algılama için nanokristal yapılar tercih edilir.

Ni-katkılı ZnO II-VI dilüt magnetik bir yarıiletkendir (DMS). DMS'ler üzerine yapılan çalışmalar, spin elektronığı ve bilgi depolama cihazlarının gelişmesine yol açtı. Ni-katkılı ZnO filmler için 2 K'de ferromagnetizma, 30 K üzerinde paramagnetik davranış gözlemlendi [73].

Ayrıca bu materyallerin elektriksel iletkenlik özelliklerinin böyle uygulamalardaki performansın düzenlenmesi için bilinmesi gereklidir. Katkısız ZnO oksijen boşluklarından dolayı *n*-tipi karakteristik sergiler. Ni-katkılı ZnO filmler için sıcaklığın fonksiyonu olarak elektriksel iletkenlik davranışı daha önceden bir çok araştırmacı tarafından çalışıldı [74,75]. İki farklı elektriksel iletkenlik davranışı gözlemlendi. Birinci davranışa göre artan Ni konsantrasyonu ile ZnO'nun iletkenliği artar. Bu durum *d*-bant yarıma modeli ile açıklandı [74]. Öte yandan gözlemlenen ikinci davranışa göre ZnO'nun iletkenliği azalır [75]. Bu durum şu şekilde açıklandı. Katkısız ZnO'da yüksek elektriksel iletkenlikten sorumlu olan oksijen boşlukları Ni katkısı ile etkisiz hale getirilir. Bu iletkenliğin azalmasına yol açar [75].

Yoğun araştırmalara rağmen böyle iletkenlik davranışının kaynağı halen şüphelidir. Ni-katkılı ZnO filmler için böyle alışılmadık iletkenlik davranışını açıklayan yalnızca birkaç tane çalışma vardır [74,75,76]. Bu yüzden bu davranışın orijinini bulmak için yeni araştırmalara ihtiyaç duyulur.

Farklı depolama yöntemleri ile, sol–gel metodu [77], atmalı elektro depolama yardımcı kimyasal depolama metodu [78], oto-yanma metodu [79], püskürtme tekniği [80], reaktif elektron demeti metodu [81]... , gibi elde edilmiş Ni-katkılı ZnO filmler için çalışmalar literatürde mevcuttur.

Polikristal Ni-katkılı ZnO ince filmleri elde etmek için genelde spin-coating tekniği kullanılır. Bu metot oldukça basittir ve ince filmler elde etmek için etkin bir rol oynar. Bu teknikte, filmlerin dönme hızı ve dönme zamanı kontrol edilerek film kalınlıkları ayarlanabilir.

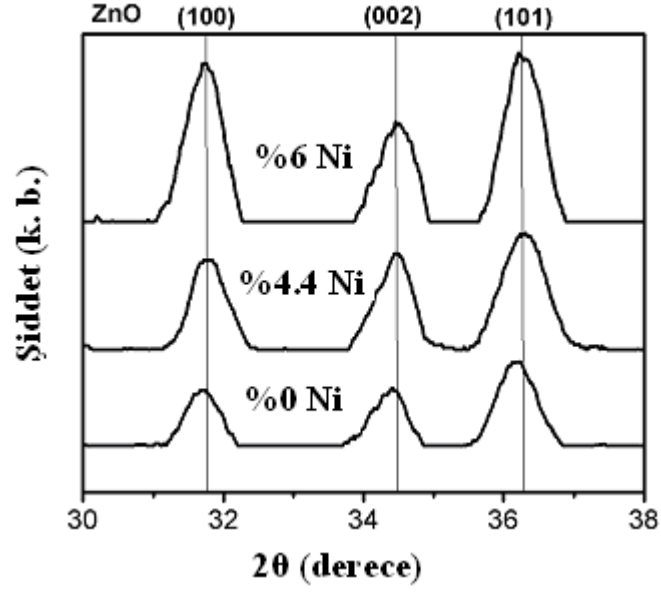
Bu çalışmada, spin-coating tekniği ile elde edilen katkısız ve Ni-katkılı ZnO nanokristal ince filmlerinin elektriksel iletkenlik mekanizmaları araştırıldı. Elektriksel iletkenliğinin artan Ni-katkısı ile azalmasının nedeni, grain sınır (GB) iletkenlik modeli göz önünde tutularak açıklandı.

4.2. XRD ANALİZLERİ

İncelenen filmlerin yapısal özellikleri X-ışınları kırınım tekniği ile ($\lambda = 0.154$ nm), Scimadzu Labx XRD - 600 cihazı kullanılarak belirlendi (Şekil 4.1). Şekil 4.1. incelenen filmlerin polikristal yapıda olduğunu kanıtlar. Ayrıca kristal düzlemleri filmlerin wurtzite yapıda olduğunu gösterir [82]. Şekil 4.1. 'den görüldüğü gibi Ni-katkısı dışında farklı katkıların ZnO örgüye girmediği gözlemlendi. Bu incelenen filmler için ZnO örgüde Ni katkısının mükemmel olduğuna işaret eder.

Tablo 4.1. İncelenen filmlerin XRD analizi ile belirlenen yapısal parametreleri

| Ni oranı (%) | <i>a</i> (nm) | <i>c</i> (nm) | I_{100}/I_{101} | I_{002}/I_{101} | <i>L</i> (nm) |
|--------------|---------------|---------------|-------------------|-------------------|---------------|
| - | 0.3253 | 0.5205 | 0.66 | 0.65 | 19.06 |
| 4.4 | 0.3247 | 0.5202 | 0.78 | 0.79 | 17.3 |
| 6 | 0.3243 | 0.517 | 0.92 | 0.58 | 16.96 |



Şekil 4.1. İncelenen filmler için XRD ölçüm sonuçları

Şekil 4.1. ve tablo 4.1. 'den görüldüğü gibi XRD piklerinin ((100), (002), (101)) şiddetleri Ni katkı konsantrasyonu ile değişir. Tablo 4.1'den görüldüğü gibi I_{100}/I_{101} ve I_{002}/I_{101} şiddet oranları artan Ni konsantrasyonu ile değişir. Artan Ni katkısı ile I_{100}/I_{101} oranı artarken, I_{002}/I_{101} oranı önce artar (%4.4 Ni konsantrasyonunda) fakat sonra azalır (%6 Ni konsantrasyonunda).

Katkısız film için (101) XRD şiddeti, (100) ve (002) XRD piklerinin şiddetlerinden daha büyüktür ve artan Ni konsantrasyonu ile (100) ve (101) XRD piklerinin şiddetleri birbiri ile kıyaslanır hale gelir.

Zn^{2+} 'nin iyonik yarıçapı (0.074 nm), Ni^{+2} 'nin iyonik yarıçapından (0.069 nm) büyüktür ve Ni, Zn'nin yerine yerleştiğinde ZnO'nun örgü sabiti azalır [83]. "XLAD-Cell Parameter Refinement" yazılım programı kullanılarak filmlerin örgü parametreleri (a ve c) belirlendi. Tablo 4.1'den görüldüğü gibi hem " a " hemde " c " parametreleri, Ni katkısı ile azalır. Bu azalma Ni iyonlarının ZnO örgüye girdiğini kanıtlar.

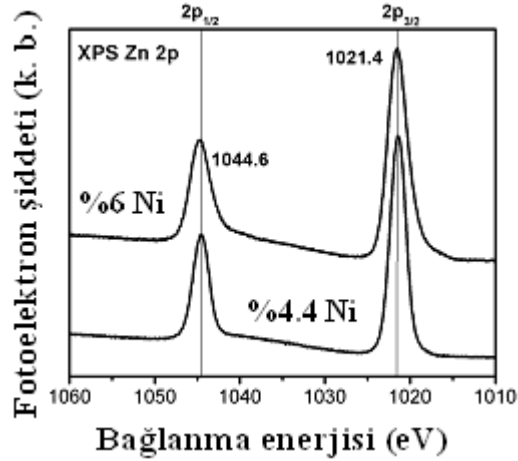
XRD örneğinde gözlemlenen geniş pikler, küçük parçacıklara (nanokristallere) işaret eder. Filmlerin grain boyutları (L), (100) XRD pikinin yarı yüksekliğindeki genişliğinden (FWHM) Scherrer formülü ile belirlendi [84].

$$L = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.1)$$

Burada B , (100) pikinin FWHM' dir, θ , Bragg açısıdır ve λ , X-ışınlarının dalga boyudur. İncelenen filmlerin hesaplanan L değerleri tablo 4.1. 'de verildi.

4.3. XPS ANALİZLERİ

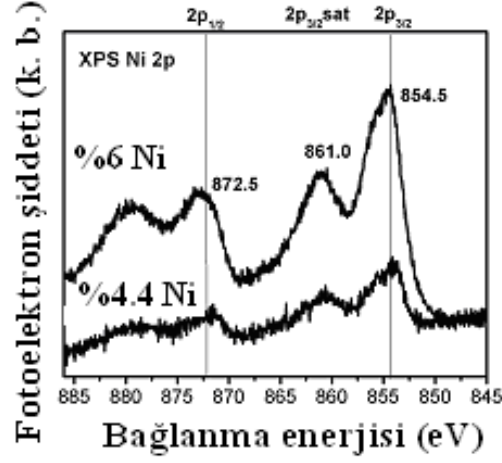
İncelenen filmlerin kompozisyon analizi X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS SPECS PHOIBOS 150 MLD , AlK_{α} kaynak, 1486.6 eV) kullanılarak gerçekleştirildi. XPS spektra analizi Ni-katkılı ZnO filmlerin yüzeyinde Ni konsantrasyonun %4.4 ve %6.0 değerlerine çok yakın olduğunu destekledi. XPS araştırmaları ayrıca Zn'nin tüm filmlerde 2+ valans seviyesinde olduğunu ve Zn $2p$ spektrasının bağlanma enerjisi pozisyonu olarak ZnO'nun standart verilerine çok yakın değerde olduğunu kanıtladı (şekil 4.2.) [85,86].



Şekil 4.2. İncelenen filmlerin 2p XPS spektrumları.

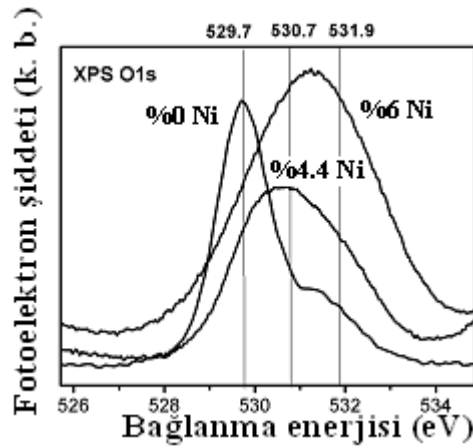
Şekil 4.3, Ni-katkılı ZnO ince filmlerin Ni 2p spektrasını göstermektedir. Pik şiddetleri ve genişlikleri artan Ni konsantrasyonları ile artar. İki tane Ni $2p_{3/2}$ piki

854.5 eV ve 855.7 eV 'da gözlemlenir. Ayrıca 861 eV'da başka bir pik ($2p_{3/2}$ sat) gözlemlenir. Bu pikler ZnO örgüde Ni^{2+} ve Ni^{3+} iyonlarının varlığını kanıtlar [87-89].



Şekil 4.3. İncelenen filmlerin Ni 2p XPS spektrumları.

O 1s'in XPS spektrası şekil 4.4. 'de gösterildi. Ni-katkılı filmler için gözlemlenen piklerin asimetrik doğası ve genişliği filmlerdeki çeşitli oksijen bağları yüzündendir.

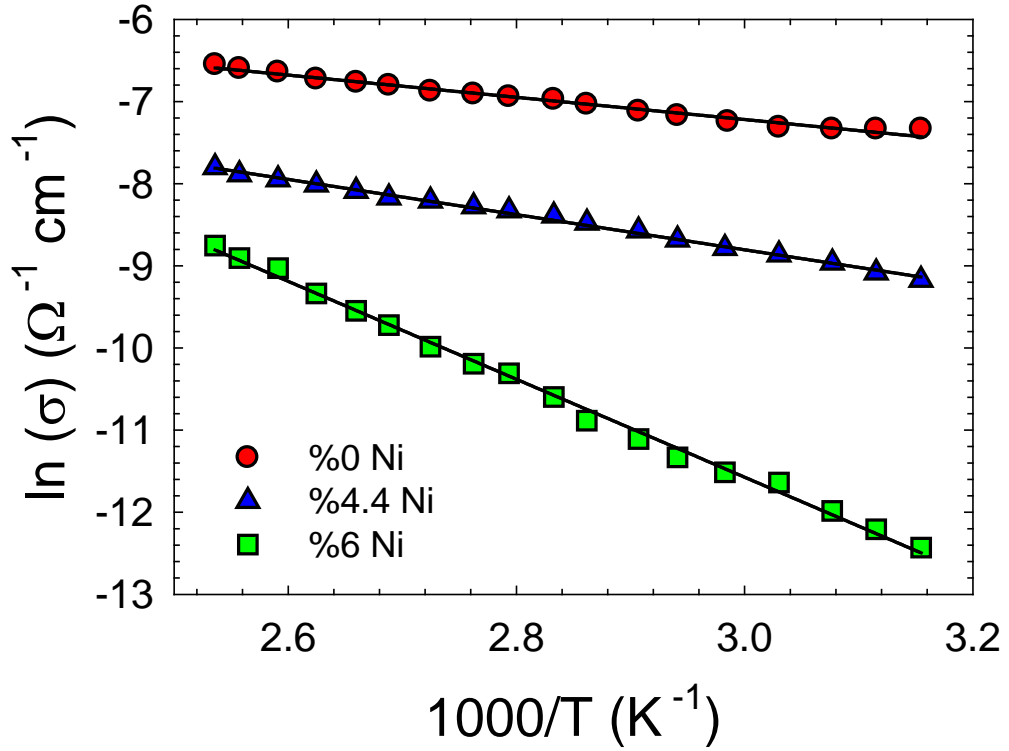


Şekil 4.4. İncelenen filmlerin O 1s XPS spektrumları

O 1s piklerinin genişliği 529,7 eV , 530,7 eV ve 531,9 eV'daki bağlanma enerji pozisyonlarına sahip üç XPS pikinin üst üste binmesinin bir sonucu olarak göz önünde tutulur. Birinci O 1s piki hegzagonal yapıda ZnO örgüsündeki oksijen eksik bölgedeki O²⁻ iyonlarını ve üçüncü 1s piki filmlerin yüzeyindeki hidroksil grubu veya oksijen bağı eksikliği olarak yorumlanır [80,90,91]. O 1s spektrasından, ZnO'da artan Ni yüzdesi ile kusurların arttığı kanıtlanır [85,92].

4.4. ELEKTRİKSEL İLETKENKLİK SONUÇLARI

Şekil 4.5. İncelenen filmlerin 300-400 K sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliklerini göstermektedir.



Şekil 4.5. İncelenen filmler için $\ln(\sigma) - 1000/T$ (Arrhenius) grafikleri.

Semboller deneysel değerleri, çizgiler (3.18) denklemi ile yapılan fitleri göstermektedir.

Şekil 4.5. 'de semboller ölçülen deneysel iletkenlik değerlerini, çizgiler ise deneysel verilere Arrhenius formülü (3.18) uygulayarak yapılan fiti göstermektedir. Artan Ni konsantrasyonu ile ZnO ince filmlerin elektriksel iletkenliği azalır.

Tablo 4.2. Arrhenius formülünden belirlenen aktivasyon enerji ve fitlerdeki regresyon değerleri

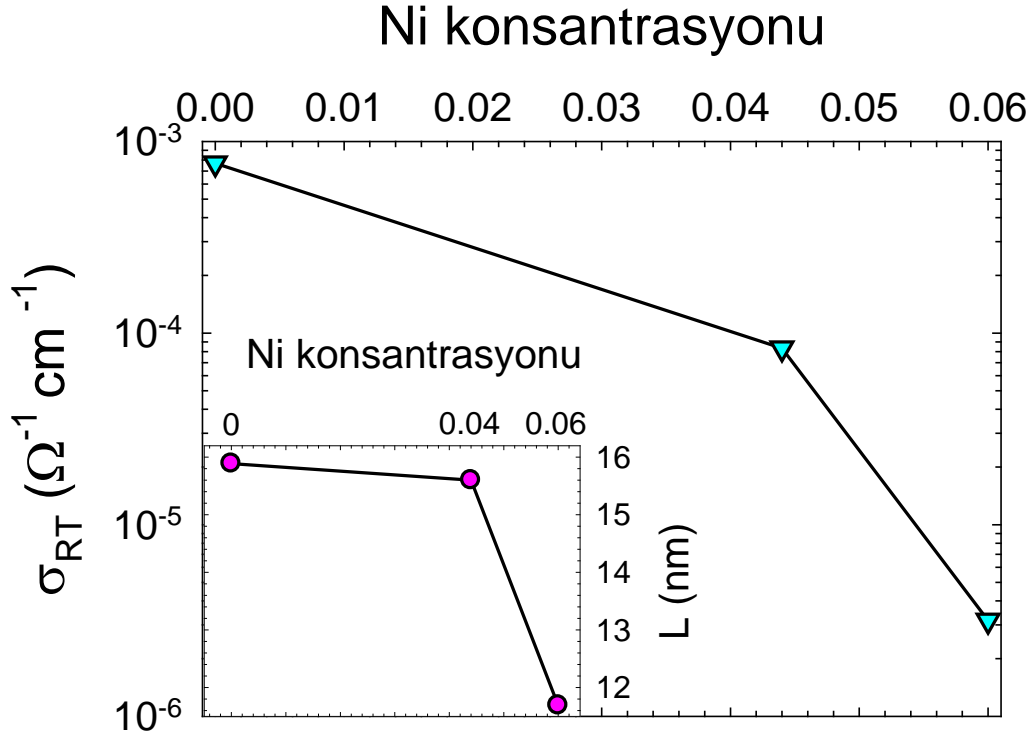
| Ni oranı (%) | R^2 | E_a (eV) |
|--------------|-------|------------|
| - | 0.982 | 0.116 |
| 4.4 | 0.995 | 0.184 |
| 6 | 0.996 | 0.514 |

Tablo 4.2. 'de verilen aktivasyon enerjilerinin iletkenlik bandının dibinde oluşan sığ verici seviyeleriyle ilişkili olması ve Ni-katksıyla oksijen boşluklarıyla ilgili seviyelerin karşılanmasıyla ilişkili olması beklenebilir. Bu yüzden bu karşılama Fermi seviyesinin yasak enerji aralığına doğru düşmesine yol açabilir. Bu durum Ni-katkılı ZnO filmler için aktivasyon enerjisinde artışa neden olabilir. Ni-katksıyla sığ lokalize kusur seviyeleri oluşturulabilir. Bu aktivasyon enerjisinin artan Ni konsantrasyonu ile artmasına yol açabilir.

Yukarıda açıklanan durum bu çalışmada incelenen filmler için geçerli değildir. Çünkü gözlemlenen aktivasyon enerji değerleri sığ seviyeler için gerekli olan aktivasyon enerjisinden çok yüksektir. Ni konsantrasyonu %6 olduğunda aktivasyon enerjisi 0.514 eV gibi yüksek bir değere ulaşır. Bu enerji değeri sığ verici seviyeleri için çok yüksektir. Bu yüzden incelenen filmler için bu durum (sığ seviyelerin oluşması) göz önünde tutulmaz.

Şekil 4.6. 'da katksız ve Ni-katkılı ZnO filmlerin oda sıcaklığında ki iletkenlik (σ_{RT}) değerleri, Ni konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak çizildi. Artan

Ni konsantrasyonu ile elektriksel iletkenlik önemli derecede azalır. Şekil 4.6. 'nın içinde filmlerin grain boyutlarının Ni konsantrasyonuna bağlılığı gösterildi. Ni konsantrasyonu arttıkça grain boyutu azalır ve bu durum GB saçılmasında bir artışa yol açar. Benzer bir durum In-katkılı ZnO filmler için gözlemlendi [93].

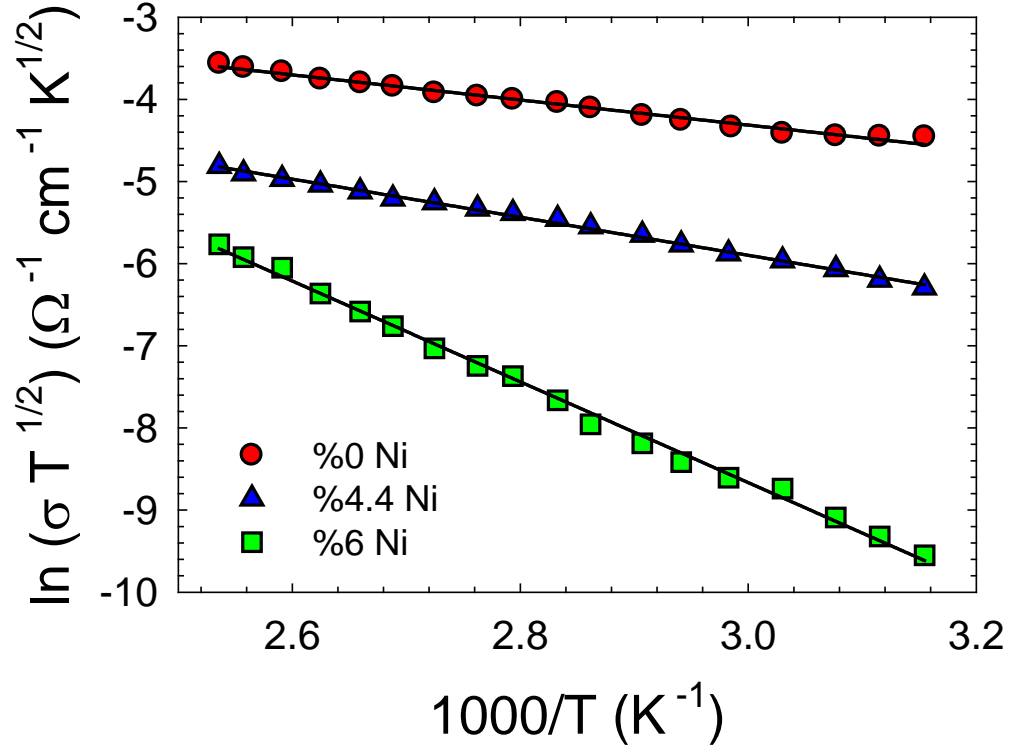


Şekil 4.6. İncelenen filmlerin oda sıcaklığı elektriksel iletkenlik değerlerinin Ni konsantrasyonuna bağlı değişimi. Şeklin içinde grain boyutlarının Ni konsantrasyonuna bağlı değişimini gösterildi.

In-katkılı filmlerin, artan In yerleşim yerlerinden dolayı grain boyutlarının küçüldüğü gözlemlendi [93]. Grain boyutlarındaki değişimi göz önünde tutarak, incelenen polikristal filmler için GB iletkenlik mekanizması göz önünde tutulmalıdır. Çünkü polikristal materyallerde elektriksel iletkenlik GB iletkenlik mekanizması ile anlaşılır [94,95].

Bir polikristal film çok sayıda grain sınırına sahip olduğundan kristaller arasındaki sınırlar böyle filmlerin elektriksel iletkenliğini belirlemede önemli bir rol

oyun. Arayüzey bölgelerinde potansiyel bariyerleri oluşur. GB modeline göre kristal boyutundaki bir azalma GB saçılmasında bir artışa neden olur ve bu elektriksel iletkenliğin azalmasına yol açar.



Şekil 4.7. İncelenen filmler için $\ln(\sigma T^{1/2}) - 1000/T$ grafikleri. Semboller deneysel değerleri, çizgiler ise (3.29) denklemi ile yapılan fitleri göstermektedir.

GB modelinde elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişimi 3.5.3. kısmında anlatıldığı gibi yüklü taşıyıcıların tamamen veya kısmen tüketilmesine bağlıdır. Katkısız ve Ni-katkılı ZnO filmler n -tipi karakteristik sergilediğinden N_D donör konsantrasyonu göz önünde tutulur. [95,96]. Bu çalışmadaki filmler için araştırılan sıcaklık bölgesinde sadece bir iletkenlik mekanizması baskındır. Başka bir bölge söz konusu değildir. Böyle bir durumda taşıyıcıların kısmı tüketildiği durum bölge göz önünde tutulur ve elektriksel iletkenlik (3.29) formülü ile verilir. Hesaplamalarda etkin kütle ($m = 0,3m_0$) ve statik dielektrik sabiti $\epsilon = 8,5$ olarak alındı.

Şekil 4.7. $\ln(\sigma T^{1/2})$ 'nin $10^3/T$ 'ye göre grafiğini göstermektedir. Bu şekiller azalan sıcaklık ile iletkenliğin azaldığını yani filmlerin yarıiletken davranışı sergilediğini ortaya koyar. Şekil 4.7. 'den katkısız film, Ni-katkılı filmlerle kıyaslandığında, Ni-katkısı ile iletkenliğin önemli derecede azaldığı görülür. $\ln(\sigma T^{1/2})$ 'nin $10^3/T$ 'ye göre grafiğinden elde edilen regresyon katsayı değerleri tüm filmler için 0.997 civarında bulundu. Bu değerler Arrhenius fitinden bulunan değerlerden daha iyidir (tablo 4.2.). Bu durum deneysel verilere uygulanan GB modelinin daha iyi bir fit verdiğini gösterir. Bu grafikten E_b değerleri belirlendi ve tablo 4.3. 'de gösterildi.

Tablo 4.3. İncelenen filmler için E_b , N_D , l_2 , N_t ve R^2 değerleri

| Ni oranı (%) | E_b (eV) | N_D (cm ⁻³) | L_D (nm) | l_2 (nm) | N_t (cm ⁻²) | R^2 |
|--------------|------------|---------------------------|------------|------------|---------------------------|-------|
| - | 0.131 | 1.95x10 ¹⁸ | 2.88 | 5.61 | 3.11x10 ¹² | 0.996 |
| 4.4 | 0.231 | 3.11 x10 ¹⁸ | 2.28 | 5.51 | 4.84x10 ¹² | 0.997 |
| 6 | 0.529 | 1.45x10 ¹⁹ | 1.05 | 4.13 | 1.71x10 ¹³ | 0.997 |

Artan Ni konsantrasyonu ile E_b değerleri artar. Ayrıca denklem (3.29)'dan N_D değerleri de belirlenir (Tablo 4.3).

Bu çalışmada incelenen filmler için elektriksel iletkenlik davranışı polikristal materyaller için gerekli olan GB iletkenlik modeli ile açıklanabilir. Bu durumu netleştirebilmek için GB iletkenlik modeline ait bazı parametreler incelenen filmler için hesaplandı. GB iletkenlik modelinin uygulanabilmesi, çok sayıda grain sınırının varlığını gerektirir. Bu etki L_D parametresinin L ile kıyaslanması ile anlaşılır. Burada L_D (3.25) denklemi ile verilir. Eğer $L_D < L/2$ ise ara yüzey tuzak seviyelerinden dolayı GB bölgelerinde potansiyel bariyerleri vardır. Bununla beraber eğer $L_D > L/2$ ise iletkenlik potansiyel bariyerleri olmaksızın gerçekleşir ve taşıyıcılar GB saçılması olmaksızın iletilirler.

Tablo 4.1. ve tablo 4.3. 'den görüldüğü gibi incelenen filmler için $L_D < L/2$ şartı sağlanır. Bu durum bu filmlerde GB potansiyel bariyer etkilerinin iletkenlikte göz önünde tutulması gerektiğini gösterir.

Elektriksel iletkenliğin polikristal doğasını ortaya çıkardıktan sonra grain sınırlarında yüzey tuzak yoğunluğunu (N_t) belirleyebiliriz. Böylece Ni katkısının elektriksel iletkenliği nasıl etkilediğini anlayabiliriz. Polikristal materyallerde grain sınırlarında yüksek yoğunlukta kusurlar beklenir. Bunlar genellikle taşıyıcıların büyük kısmı tarafından yüklü hale getirilirler. Grain sınırlarındaki yüklü seviyeler tüketim bölgeleri ve polikristal bariyerlerini meydana getirirler. Bu taşıyıcıların hareketi için bir dirence neden olur [94,95]. İki durum vardır: Ya tüketim tabakası (l_2) grain bölgelerine kadar uzanır. Ya da grainler kısmi olarak taşıyıcıları tüketirler. Sonraki durumda tüketim tabakasının genişliği grain boyutundan küçüktür ($l_2 < L$) ve yüzey tuzak yoğunluğu N_t :

$$N_t = \frac{(8\varepsilon N_d E_b)^{1/2}}{e} \quad (4.1)$$

ile verilir. Burada l_2 :

$$l_2 = L_D \sqrt{\frac{E_b}{k_b T}} \quad (4.2)$$

dir.

Bu çalışmadaki filmler tablo 4.1. ve tablo 4.3. 'den görüldüğü gibi ($l_2 < L$) şartını sağlarlar. (3.4) denklemini kullanarak N_t değerleri hesaplanır. Hesaplanan N_t değerleri çeşitli polikristal materyaller için bulunan değerler ile uyumludur [94,95].

Önceden bahsedildiği gibi incelenen filmlerde Ni katkısı ile iletkenlik üzerine önemli bir etkiye sahiptir. İletkenlik değişen Ni katkısı ile iki veya üç merteye

değişir. GB iletkenlik modeli göz önünde tutulduğunda filmlerde gözlemlenen bu davranış şu şekilde açıklanır. Ni konsantrasyonu arttıkça grain boyutları azalır ve bu grain sınırlarındaki tuzak seviyelerinin artmasına yol açar. Bu tuzak seviyeleri serbest taşıyıcıları tuzaklar ve bunun bir sonucu olarak artan tuzak seviyesi ile daha fazla serbest taşıyıcı hareketsiz hale gelir. Bu yüzden incelenen filmlerde Ni konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenlik azalır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada spin-coating metodu ile hazırlanan katkısız ve Ni-katkılı ZnO polikristal ince filmlerin elektriksel iletkenlik davranışı sıcaklığın fonksiyonu olarak araştırıldı. XRD ve XPS çalışmaları ZnO örgüye Ni'nin Ni²⁺ ve Ni³⁺ olarak girdiğini kanıtladı. Ayrıca Ni-katkısının örgü parametreleri ve grain boyutlarında bir azalmaya, bununla beraber örgü kusurlarında bir artışa yol açtığı belirlendi.

İncelenen filmlerin elektriksel iletkenliği artan Ni katkısıyla önemli ölçüde azaldığı bulundu. Bu davranış için uygun bir açıklama GB iletkenlik modeli göz önünde tutularak yapıldı. Ni katkısı ile yüzey seviyelerindeki elektron tuzaklanması artar. Bu yüzden incelenen filmler için elektriksel iletkenlik grain sınırlarında potansiyel bariyerlerine sahip olan polikristal materyallerdeki GB iletkenlik mekanizması ile açıklanır.

Ni-katkılı ZnO'da elektriksel iletkenlik mekanizması uygun bir teorik modelle açıklanarak, ZnO'nun çeşitli uygulamaları için gerekli olan önemli materyal parametreleri belirlendi.

Tek kristal ince filmlere karşın polikristal ZnO için yapılan bu çalışma ile böyle materyallerin elektriksel iletim özellikleri detaylı olarak araştırıldı. Araştırma sonucunda elde edilen önemli elektriksel parametreler literatürde farklı materyaller için bulunan değerlerle uyum içerisindedir. Bu parametreler ZnO'nun özellikle gaz sensör uygulamalarında bilinmesi gereken niceliklerdir. Bu yüzden bu tez çalışmasının ZnO'nun bu uygulama alanına bir katkı sağlaması beklenmektedir.

6. KAYNAKLAR

- 1 D. Klimm, S. Ganschow, D. Schulz, and R. Fornari, *Journal of Crystal Growth* 310, 30093013 (2008).
- 2 D. C. Reynolds, C. W. Litton, D. C. Look, J. E. Hoelscher, B. Claflin, T. C. (2004).
- 3 L. N. Dem'yanets and V. I. Lyutin, *Journal of Crystal Growth* 310, 993-999 (2008).
- 4 K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda, *Semiconductor Science and Technology* 20, S49S54 (2005).
- 5 D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, *Solid State Communications* 105, 399401 (1998).
- 6 M. Buchanan, J. B. Webb, and D. F. Williams, *Applied Physics Letters* 37, 213 215 (1980).
- 7 J. B. Webb and D. F. Williams, *Journal of Vacuum Science & Technology* 20, 467468 (1982).
- 8 M. A. L. Johnson, S. Fujita, W. H. Rowland, W. C. Hughes, J. W. Cook, and J. F. Schetzina, *Journal of Electronic Materials* 25, 855862 (1996).
- 9 A. Bakin, A. ElShaer, A. C. Mofor, M. Kreye, A. Waag, F. Bertram, J. Christen, M. Heuken, and J. Stoimenos, *Journal of Crystal Growth* 287, 711 (2006).
- 10 R. Navamathavan, C. K. Choi, E. J. Yang, J. H. Lim, D. K. Hwang, and S. J. Park, *SolidState Electronics* 52, 813816 (2008).
- 11 S. Takada, *Journal of Applied Physics* 73, 47394742 (1993).
- 12 Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, and M. Wraback, *Journal of Electronic Materials* 29, 6974 (2000).

- 13 Y. F. Lu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, H. P. He, L. P. Zhu, and B. H. Zhao, *Chemical Vapor Deposition* 13, 295+ (2007).
- 14 Y. Zhao, Y. J. Jiang, and Y. Fang, *Journal of Crystal Growth* 307, 278282 (2007).
- 15 F. K. Shan, B. C. Shin, S. W. Jang, and Y. S. Yu, *Journal of the European Ceramic Society* 24, 10151018 (2004).
- 16 S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, and H. Shen, *Journal of Crystal Growth* 225, 110113 (2001).
- 17 E. Monroy, F. Omnes, and F. Calle, *Semiconductor Science and Technology* 18, R33R51 (2003).
- [18] : H. S. Yang, S. Y. Han, Y. W. Heo, K. H. Baik, D. P. Norton, S. J. Pearton, F. Ren, A. Osinsky, J. W. Dong, B. Hertog, A. M. Dabiran, P. P. Chow, L. Chernyak, T. Steiner, C. J. Kao, and G. C. Chi, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1 Regular Papers Brief Communications & Review Papers* 44, 72967300 (2005).
- 19 H. Kim, J. S. Horwitz, W. H. Kim, S. B. Qadri, and Z. H. Kafafi, *Applied Physics Letters* 83, 38093811 (2003).
- 20 Y. Ohya, T. Niwa, T. Ban, and Y. Takahashi, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1 Regular Papers Short Notes & Review Papers* 40, 297298 (2001).
- 21 K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Science* 300, 12691272 (2003).
- 22 J. Cembrero, A. Elmanouni, B. Hartiti, M. Mollar, and B. Mari, *Thin Solid Films* 45152, 198202 (2004).
- 23 J. Meier, J. Spitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Fay, T. Moriarty, and A. Shah, *Thin Solid Films* 45152, 518524 (2004).

- 24 P. Sharma, A. Gupta, F. J. Owens, A. Inoue, and K. V. Rao, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 282, 115121 (2004).
- 25 A. Fouchet, W. Prellier, and L. Mechin, *Superlattices and Microstructures* 42,185190 (2007).
- 26 Y. Kim, W. D. Hunt, F. S. Hickernell, R. J. Higgins, and C. K. Jen, *Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control* 42, 351361 (1995).
- 27 Q. F. Zhou, C. Sharp, J. M. Cannata, K. K. Shung, G. H. Feng, and E. S. Kim, *Applied Physics Letters* 90, 3 (2007).
- 28 F. NgChengChin, M. Roslin, Z. H. Gu, and T. Z. Fahidy, *Journal of Physics D Applied Physics* 31, L71L72 (1998).
- 29 Y. Vygranenko, K. Wang, and A. Nathan, *Applied Physics Letters* 89, 3 (2006).
- 30 A. Dutta, T. K. Chaudhuri, and S. Basu, *Materials Science and Engineering B Solid State Materials for Advanced Technology* 14, 3135 (1992).
- 31 Ting-Fang Yen “ZnO thin film deposition, characterization, and its applications” Doktora tezi, Faculty of the Graduate School of State University of New York, 2009.
- 32 N. Izyumskaya, V. Avrutin, U. Ozgur, Y. I. Alivov, and H. Morkoc, *Physica Status Solidi B Basic Solid State Physics* 244, 14391450 (2007).
- 33 F. BERTAZZI, E. BELLOTTI, E. FURNO, and M. GOANO, *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, 38 (2009) 1677.
- 34 Husueh –Cheng Pan, and Evanston Illinois, *Defect structure of undoped and doped ZnO thin films*, Doktora Tezi, Northwestern University, (1990)
- 35 Eriřim: http://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc_oxide.html
Eriřim zamanı: 15.09.2011, saat: 22:59

- 36 U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. Cho, and H. Morko, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 041301.
- 37 H. Hartnagel, *Semiconducting Transparent Thin Films. Bristol [England]: Institute of Physics Pub., 1995.*
- 38 Kai Wang, *Transparent Oxide Semiconductors: Fabrication, Properties, and Applications*, University of Waterloo, Doktora tezi (2008).
- 39 Eriřim: <http://ned.ipac.caltech.edu/level5/Sept03/Li/Figures/figure8.jpg>
- 40 Ders Notu, Eriřim: iys.inonu.edu.tr/webpanel/dosyalar/1259/file/yarinot-2.pdf
- 41 N.Mihriban Zeybek/Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
- 42 Eriřim: <http://320volt.com/isik-sezme-optik-sensorler-led-lazer-foto-alicilar/>
Eriřim zamanı: 15.09.2011, saat: 23:01
- 43 Eriřim: <http://www.sadabatelektronik.net/led.html>
Eriřim zamanı: 15.09.2011, saat: 23:03
- 44 Eriřim: <http://320volt.com/isik-sezme-optik-sensorler-led-lazer-foto-alicilar/>
- 45 Eriřim: <http://www.fizikportali.com/2008/12/yeni-lazer-isini/>
Eriřim zamanı: 15.09.2011, saat: 23:04
- 46 H. Iechi, M. Sakai, K. Nakamura, M. Iizuka, M. Nakamura, and K. Kudo, *Synthetic Metals* 154, 149-152 (2005).
- 47 Eriřim: <http://www.azooptics.com/News.aspx?newsID=10316>
Eriřim zamanı: 15.09.2011, saat: 23:04

- 48 E. Monroy, F. Omnes, and F. Calle, "*Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors*," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 18, pp. 33-51, **2003**.
- 49 Eriřim: <http://www.tech-faq.com/photodetector.html>
Eriřim zamanı: 15.09.2011 saat: 23:06
- 50 Eriřim <http://www.ubergizmo.com/2009/04/futurlec-environmental-sensors/>
Eriřim zamanı: 15.09.2011 saat: 23:07
- 51 Eriřim: <http://www.netenerji.net/Urunler/haber/23-bilgi-kosesi-gunes-pili-nedir-.html>
- 52 Eriřim: <http://www.emeraldenerji.com/site/?p=57>
Eriřim zamanı: 15.09.2011, saat: 23:08
- 53 Ders notu: Yrd. Doç. Dr. Atilla Evcin Afyon Karahisar Üniversitesi Fizik Bölümü **2006**. Eriřim : www.kimmuh.com/evcin/coating/coating8.pdf
- 54 http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm
- 55 <http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/>
Eriřim zamanı: 15.09.2011, saat: 23:10
- 56 Eriřim: http://80.251.40.59/science.ankara.edu.tr/aozansoy/f355/elektronlarla%20kirinim_not.pdf
- 57 <http://cgi.ebay.com/ws/eBayISAPI.dll?VISuperSize&item=250856208480>
- 58 Çiftçi, A., *Diazonyum Tuzu İndirgemesi ile Hazırlanan Yüzeylerin Elipsometrik Ve Elektrokimyasal Metotlarla İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 19,**2009**
- 59 Eriřim: <http://www.exp.physik.uni-duisburg-essen.de/nienhaus/methods.php>
Eriřim zamanı: 15.09.2011, saat: 23:11

- 60 Heaney, M. B., *Electrical Conductivity and Resistivity*. Eriřim: dsp-book.narod.ru/MISH/CH43.PDF
- 61 Neuman, D.A., *Semi Conductor Physics & Devices, second edition*, The McGraw-Hill Companies, Inc. **1997**, USA.
- 62 <http://iys.inonu.edu.tr/webpanel/dosyalar/1259/file/Ders1yariiletkenler.pdf>
- 63 Handan, A. *Potasyum Persulfat Yükseltgeni Kullanılarak İletken Polipirol/Poliakrilonitril Kompozit Lif Hazırlanması Ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 107, **2008**.
- 64 Y. Natsume, H. Sakata, *Thin Solid Films* 372 (**2000**)30.
- 65 Dersnotu.Eriřim:
<http://www.deu.edu.tr/userweb/mehmet.kartal/dosyalar/KatilardaBaglanma.pdf>
- 66 Eriřim: <http://www.picproje.org/index.php?topic=10206.0>
Eriřim zamanı: 15.09.2011, saat: 23:18
- 67 Eriřim:
http://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter2/ch2_6.htm?pagewanted=all#2_6_2
Eriřim zamanı: 15.09.2011, saat: 23:28
- 68 İstanbul Kültür Üniversitesi, Yıldırım, Ders Notu. Eriřim:
web.iku.edu.tr/~oyildirim/Analog/YARI-ILET.doc
- 69 J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.* 46 (**1975**) 5247, J. W. Orton, M. J. Powel, *Rep. Prog. Phys.* 43 (**1980**) 1263, G. Baccarani, B. Ricco, G. Spandini, *J. Appl. Phys.* 49 (**1978**) 5565.
- 70 A. Hausmann, W. Teuerle, *Z. Phys.* 257 (**1972**) 299

- 71 N.F. Mott, J. *Non-Cryst. Solids* 1 (1968) 1.
- 72 H. Meixner, U. Lampe, *Sens Act B: Chem.* 33, 198 (1996)
- 73 T. Wakano, N. Fujimura, Y. Morinaga, N. Abe, A. Ashida, T. Ito, *McIntyre, Physica. C* 10, 260 (2001)
- 74 S. Singh, N. Rama, M.S.R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* 88, 222111 (2006)
- 75 Z. Yin, N. Chen, F. Yang, S. Song, C. Chai, J. Zhong, H. Qian, K. Ibrahim, *Solid Stat Commun.* 135, 430 (2005)
- 76 X. Liu, F. Lin, L. Sun, W. Cheng, X. Ma, W. Shi, *Appl. Phys. Lett.* 88, 062508 (2006)
- 77 K.T. Kim, G.H. Kim, J.C. Woo, C.I. Kim, *Surf. Coat. Technol.* 202, 5650 (2008)
- 78 X. Huang, G. Li, B. Cao, M. Wang, C. Hao, *J. Phys. Chem. C* 113, 4381 (2009)
- 79 R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, *Optoelectron. Lett.* 6, 6 (2010)
- 80 B. Pandey, S. Ghosh, P. Srivastava, D. Kabiraj, T. Shripati, N.P. Lalla, *Physica E* 41, 1164 (2009)
- 81 D.J. Qiu, H.Z. Wu, A.M. Feng, Y.F. Lao, N.B. Chen, T.N. Xu, *Appl. Surf. Sci.* 222, 263 (2004)
- 82 *Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder diffraction file*, card no. 36-1451
- 83 M. Yuonesi, A. Pakdel, *Physica B* 405, 2083 (2010)
- 84 B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction* (Reading, MA, Addison-Wesley, (1978)
- 85 B. Pandey, S. Ghosh, P. Srivastava, D. Kabiraj, T. Shripati, N.P. Lalla, *Physica E* 41, 1164 (2009)
- 86 S. Ghosh, P. Srivastava, P.M. Saurav, P. Bharadwaj, D.K. , Avasthi, D. Kabiraj, S.M. Shivaprasad, *Appl. Phys. A* 90, 765 (2008)

- 87 A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, RStC Smart, N.S. Surf. Sci. 600, 1771
(2006)
- 88 K.T. Kim, G.H. Kim, J.C. Woo, C.I. Kim, Surf. Coat. Techn. 202, 5650
(2008)
- 89 E.S. Kumar, S. Venkatesh, M. S. R. Rao. *Appl. Phys. Lett.* 96, 232504
(2010)
- 90 Y. Jeong, C. Bae, D. Kim, K. Song, K. Woo, H. Shin, G. Cao, J. Moon, *ACS
Appl. Mater. Interfaces* 2, 611 (2010)
- 91 M. Chen, X. Wang, Y.H. Yu, Z.L. Pei, X.D. Bai, C. Sun, R.F. Huang, L.S.
Wen, *Appl. Surf. Sci.* 158, 134 (2000)
- 92 D.K. Mishra, P. Kumar, S. Kumar, S. Mohapatra, I. Sulania, A. Tripathi, S.
Varma, M.K. Sharma, R. Chatterjee, D. Kanjilal, *Adv. Sci. Lett.* 2, 324
(2009)
- 93 B. Szyszka, S. Jager, *J. Non-Cryst. Sol.* 218, 74 (1997)
- 94 J.Y.W. Seto, *J Appl Phys* 46, 5247 (1975)
- 95 J.W. Orton, M.J. Powel, *Rep. Prog. Phys.* 43, 1263 (1980)

EKLER

1. Bu tez çalışmasından üretilen SCI makaleler ve uluslararası posterler:

1.1. SCI makaleler:

- A. Yildiz, B. Kayhan, B. Yurduguzel, A. P. Rambu, F. Iacomi, S. Simon, *Ni doping effect on electrical conductivity of ZnO nanocrystalline thin films*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, DOI 10.1007/s10854-011-0332-y.

1.2. Uluslararası posterler:

- B. Kayhan, B. Yurduguzel, A. Yildiz, A. P. Rambu and F. Iacomi, *Decrease of electrical conductivity with Ni doping in ZnO nanocrystalline thin films*, Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi Eylül, 2011.
- B. Kayhan, B. Yurduguzel, A. Yildiz, A. P. Rambu and F. Iacomi, *Effect of heat treatment on the electrical conductivity of Ni-doped in ZnO nanocrystalline thin films*, Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi Eylül, 2011.

2. Bu tez çalışması dışında üretilen SCI makaleler, uluslararası ve ulusal posterler :

2.1. SCI makaleler:

- A. Yildiz, B. Yurduguzel, B. Kayhan, G. Calin, M. Dobromir and F. Iacomi, *Grain-size dependent electrical conduction of Co-doped ZnO nanocrystalline thin films*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, DOI: 10.1007/s10854-011-0498-3.

2.2. Uluslararası posterler

- B. Yurduguzel, B. Kayhan, A. Yildiz, G. Calin and F. Iacomi, *Grain boundary conduction in Co-doped ZnO nanocrystalline thin films*, Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi Eylül, 2011.
- B. Yurduguzel, B. Kayhan, A. Yildiz, G. Calin and F. Iacomi, *The changes of optical band gap and activation energy dependent of Co concentration in ZnO nanocrystalline thin films*, Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi Eylül, 2011.

2.3. Ulusal posterler

- B.Kayhan, A. Yildiz, H.Altuntaş, M.Kasap ve S. Özçelik, *InGaAs yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlik özellikleri*, 16. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Kasım, 2009.
- B.Kayhan, A. Yildiz, A.Bengi, M.Kasap ve T.Mammadov, *InP yarıiletkeninde saçılma mekanizmalarının belirlenmesi*, 16. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Kasım, 2009.