

1428

119782

**PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ELDE
EDİLEN In KATKILI ZnO FİMLERİNİN
DC ve OPTİK ÖZELLİKLERİ**

Müjdat ÇAĞLAR
Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı
2002

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
ULUSLARARASI YAKLAŞIM MERKEZİ

119782

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Müjdat ÇAĞLAR'ın Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen In Katkılı ZnO Filmlerinin Dc ve Optik Özellikleri başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 14/06/2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez danışmanı)	: Prof. Dr. Muhsin ZOR	
Üye	: Prof. Dr. Önder ORHUN	
Üye	: Prof. M. Selami KILIÇKAYA	
Üye	: Yard. Doç. Dr. Salih KÖSE	
Üye	: Yard. Doç. Dr. A. Şenol AYBEK	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 21.06.2002 tarih ve21/1.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Arif DİZEL
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN In KATKILI ZnO FİMLERİNİN DC VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

MÜJDAT CAĞLAR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muhsin ZOR
2002, 130 sayfa

Bu çalışmada, ZnO ve In katkılı ZnO yarıiletken filmlerinin bazı elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Filmler, püskürtme yöntemiyle (spray-pyrolysis) cam tabanlar üzerinde elde edilmişlerdir. X-ışını kırınım desenlerinden, elde edilen filmlerin hegzagonal yapıda ve polikristal oldukları saptanmıştır. XRD sonuçları, tercihli yönelmelerin, taban sıcaklığına ve katkı konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Filmlerin yasak enerji aralığının direkt bant geçişli olduğu ve değerlerinin 3.1-3.2eV arasında değiştiği belirlenmiştir. In katkısı arttıkça daha yüksek enerjilerde absorpsiyon olduğu gözlenmiştir. Bütün filmlerin n-tipi özellik gösterdikleri belirlenmiş ve I-V karakteristiklerinden ohmik iletim mekanizmasına sahip oldukları gözlenmiştir. Hesaplanan serbest taşıyıcı yoğunluklarının ve iletkenlik değerlerinin sırasıyla 1.5×10^{18} - $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ve 4.86×10^{-2} - $3.45 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ arasında değiştikleri bulunmuştur. Akım-sıcaklık karakteristiklerinden, 188-300K sıcaklık aralığında, aktivasyon enerji değerlerinin 0.018eV ile 0.11eV arasında değiştiği hesaplanmıştır. Bu enerji değerleri, donör gibi davranan oksijen boşlukları ve araya sıkışmış çinko atomlarına ait iyonlaşma enerjileri olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bileşik Yarıiletkenler, Spray-Pyrolysis, Ohmik İletim, Aktivasyon Enerjisi

ABSTRACT**Ph. D. Thesis****DC AND OPTICAL PROPERTIES OF In DOPED ZnO
FILMS PRODUCED BY THE SPRAY PYROLYSIS METHOD****MÜJDAT ÇAĞLAR****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Muhsin ZOR
2002, 130 pages**

In this study, some of the electrical and optical properties of undoped and In doped ZnO films have been investigated. The materials have been produced on to the glass substrates by means of the spray-pyrolysis method. The x-ray diffraction spectra of the films showed that they are polycrystalline and hexagonal in structure. XRD results showed that the preferred orientation of the crystallites depends on the substrate temperature and doping concentration. The material have exhibited direct band gap characteristics with the band gap values lying in the range between 3.1-3.2eV. It was observed that the absorption process occurs at higher energies with increasing indium concentration. n-type conduction have been observed in all of the films and their I-V characteristics have shown ohmic conduction. The calculated values of the free carrier concentration and the conductivities varied between 1.5×10^{18} - $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and 4.86×10^{-2} - $3.45 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, respectively. The activation energies from the Arrhenius plots have been calculated to have values of 0.018-0.11eV in the temperature range of 188-320K. These values are attributed to the ionization energies of oxygen vacancies and interstitial zinc atoms acting as donors.

Keywords: Compound Semiconductors, Spray Pyrolysis, Ohmic Conduction, Activation Energy

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Muhsin ZOR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına, X-ışınları kırınım desenlerinin çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Yard. Doç. Dr. A. Şenol AYBEK, Yard. Doç. Dr. Metin KUL ve Yard. Doç. Dr. Sabiha AKSAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemi sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen sevgili anneme ve babama teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmam süresince gösterdikleri sabır ve yardımlarından dolayı eşim Yard. Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR ve oğlumuz Onur Utku ÇAĞLAR'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş	1
1.2. II-VI Bileşikleri	2
1.3. ZnO Bileşiğinin Özellikleri	6
1.4. Amaç	8
2. YARIİLETKENLER	9
2.1. Giriş	9
2.2. Katılarda Bant Oluşumu	10
2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic) Yarıiletkenler	12
2.4. Katkılı (Impurity) Yarıiletkenler	17
2.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite	23
3. FİLMLEİN ELDE EDİLMESİ	28
3.1. Giriş	28
3.2. Püskürtme (Spray Pyrolysis) Yöntemi	28
3.3. ZnO ve In Katkılı ZnO Filmlerinin Elde Edilmesi	30
3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması	31
3.3.2. Püskürtme kabini	31
3.3.3. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü	32
3.3.4. Püskürtme başlığı (Spray-Head)	32
3.3.5. Püskürtme basıncı	34

3.3.6. Çözelti akış hızı	34
3.3.7. Deneyin yapılışı	34
3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları	37
4. X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ	38
4.1. Giriş	38
4.2. X-ışını Kırınımı	38
4.3. ZnO ve In Katkılı ZnO Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri.....	40
5. ABSORPSİYON.....	51
5.1. Giriş	51
5.2. Temel Absorpsiyon Olayı	51
5.2.1. Direkt bant geçişi	53
5.2.2. İndirekt bant geçişi	55
5.3. ZnO ve In Katkılı ZnO Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları	56
6. DC İLETKENLİK	68
6.1. Giriş	68
6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar	68
6.3. Ohmik Kontak	69
6.4. Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarda Akım Taşınım Olayları	71
6.4.1. Richardson-Schottky emisyonu	71
6.4.2. Poole-Frenkel emisyonu	72
6.4.3. Tünel emisyonu	74
6.4.4. Space-Charge-Limited ve ohmik iletim	75
6.5. Akımın Sıcaklık ile Değişimi ve Aktivasyon Enerjisi	82
6.6. ZnO ve In Katkılı ZnO Filmlerinde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması	86
6.7. ZnO ve In Katkılı ZnO Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri	88
6.8. ZnO ve In Katkılı ZnO Filmlerinin Akım-Sıcaklık Karakteristikleri	106

7. TARTIŞMA VE SONUÇ	120
KAYNAKLAR	123



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı	3
1.2. Kübik (Sphalerite) kristal yapı	4
1.3. Sıkı-paketlenmiş hekzagonal kristal yapı	4
1.4. Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı	5
1.5. Hekzagonal yapıdaki ZnO bileşiği	7
2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı	10
2.2. Has bir yarıiletkenin (a) $T=0K$ 'de (b) $T>0K$ 'de şematik enerji bant diyagramı	12
2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu	13
2.4. (a) İletim ve valans bandları (b) Dağılım fonksiyonu (c) Elektron ve hollerin durum yoğunluğu	14
2.5. Has Yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi	17
2.6. Si kristaline P atomu katkılanması	18
2.7. Bir yarıiletkende donör enerji seviyesi	19
2.8. Si kristaline B atomu katkılanması	20
2.9. Bir yarıiletkende akseptör enerji seviyesi	20
2.10. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri (a) n-tipi (b) p-tipi	22
2.11. Bir yarıiletkende E elektrik alanının varlığında elektron ve hollerin hareket yönleri	23
2.12. Yarıiletkenlerde mobilitenin sıcaklıkla değişimi	25
3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri	29
3.2. Püskürtme deney seti	30
3.3. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematik gösterimi	33
4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması	39
4.2. $300\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni	43
4.3. $325\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni	44
4.4. $350\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni	45
4.5. $350\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen %1 In katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni	46
4.6. $350\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen %2 In katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni	47
4.7. $350\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen %3 In katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni	48
4.8. $350\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen %4 In katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni	49
4.9. $350\pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen %5 In katkılı	

ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni	50
5.1. Bir yarıiletkenkte temel absorpsiyon spektrumu	52
5.2. Bir yarıiletkenkte direkt bant geçişin şematik gösterimi	53
5.3. Bir yarıiletkenkte indirekt bant geçişin şematik gösterimi	55
5.4. Bir yarıiletkenkte absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi	57
5.5. $300\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	58
5.6. $325\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	59
5.7. $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	60
5.8. $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %1 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	61
5.9. $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %2 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	62
5.10. $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %3 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	63
5.11. $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %4 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	64
5.12. $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %5 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi	65
5.13. $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında, farklı In oranlarında katkılanmış ZnO filmlerinin oda sıcaklığındaki $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimleri	66
6.1. Metal-(n-tipi) yarıiletken kontağının enerji-bant diyagramı ($\phi_M > \phi_S$)	69
6.2. Metal-(n-tipi) yarıiletken ohmik kontağının enerji-bant diyagramı ($\phi_S > \phi_M$)	70
6.3. Poole-Frenkel emisyonu	72
6.4. Tuzak ve donör enerji seviyeleri	74
6.5. Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği	79
6.6. Bir atom veya molekülün, yüksek enerjili bir durumdan geçerek, yarı kararlı bir durumdan daha kararlı bir duruma hareketi	82
6.7. $(1/T)$ 'ye karşı $\log R$ 'nin değişimi	84
6.8. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi	85
6.9. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapıların şematik olarak yandan ve üstten görünüşü	87
6.10. Kriyostat ve DC voltaj kaynağı bağlantıları	89
6.11. Au-ZnO-Au filmlerindeki In katkı miktarına göre iletkenliğin değişimi	93
6.12. Ag-ZnO-Ag filmlerindeki In katkı miktarına göre iletkenliğin değişimi	93

6.13. Au-ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	94
6.14. Ag-ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	95
6.15. Au-%1 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	96
6.16. Ag-%1 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	97
6.17. Au-%2 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	98
6.18. Ag-%2 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	99
6.19. Au-%3 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	100
6.20. Ag-%3 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	101
6.21. Au-%4 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	102
6.22. Ag-%4 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	103
6.23. Au-%5 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	104
6.24. Ag-%5 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi	105
6.25. Au-ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	108
6.26. Ag-ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	109
6.27. Au-%1 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	110
6.28. Ag-%1 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	111
6.29. Au-%2 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	112
6.30. Ag-%2 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	113
6.31. Au-%3 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	114
6.32. Ag-%3 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	115
6.33. Au-%4 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	116
6.34. Ag-%4 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	117
6.35. Au-%5 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	118
6.36. Ag-%5 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi	119

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300K)	3
2.1. Si ve Ge'daki bazı donörlerin iyonlaşma enerjileri (eV)	19
2.2. Si ve Ge'daki bazı akseptörlerin iyonlaşma enerjileri (eV)	21
2.3. Bazı yarıiletkenlerin taşıyıcı mobilite değerleri (T=300K)	25
3.1. ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin elde edilme özellikleri	36
3.2. Elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları	37
5.1. Elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri	67
6.1. Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda d ve ℓ değerleri	87
6.2. Zn ve In katkılı ZnO filmlerine ait oda sıcaklığındaki iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri	90
6.3. ZnO ve In katkılı ZnO filmlerine ait yaklaşık 188-300K sıcaklık aralığında ve 0.1V voltaj değerinde hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	106

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- a : Kristalografik örgü parametresi
 c : Işık hızı
 d : İki metal kontak arasındaki mesafe
 d_0 : Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
 e : Elektronun yükü
 E : Elektrik alan
 E_a : Akseptör enerji seviyesi
 E_c : İletim bandının minimum enerji seviyesi
 E_d : Donör enerji seviyesi
 E_F : Yarıiletkenin fermi enerji seviyesi
 E_f : Son durum enerji seviyesi
 E_g : Yasak enerji aralığı
 E_i : İlk durum enerji seviyesi
 E_t : Tuzak enerji seviyesi
 eV : Elektron volt
 $f(E)$: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
 h : Planck sabiti
 I : Materyali geçen elektromagnetik dalganın şiddeti
 I_0 : Materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti
 J : Akım yoğunluğu
 k : Dalga vektörü
 k_B : Boltzmann sabiti
 ℓ : Elektrot boyu
 m_e^* : Elektronun etkin kütlesi
 m_h^* : Holün etkin kütlesi
 m_0 : Serbest elektronun kütlesi
 m : Eğim
 M : Molarite
 n : İletim bandındaki elektron yoğunluğu
 n_i : Has yarıiletkende serbest taşıyıcı yoğunluğu
 n_{eff} : Etkin taşıyıcı yoğunluğu

- N_c : İletim bandındaki elektronun durum yoğunluğu
 N_o : İletim bandındaki birim enerji başına düşen tuzak yoğunluğu
 N_t : Tuzak yoğunluğu
 p : Valans bandındaki hol yoğunluğu
 t_f : Film kalınlığı
 T : Sıcaklık
 v_e : Elektronun sürüklenme hızı
 v_h : Holün sürüklenme hızı
 V_A : Uygulanan voltaj
 V_{tr} : Ohmik akımdan SCL akımına geçiş voltajı
 V_{TFL} : Tuzakların dolmasına karşı gelen voltaj
 α : Lineer absorpsiyon katsayısı
 ϵ_0 : Boşluğun permitivitesi
 ϵ_r : Materyalin dielektrik sabiti
 ϕ_{Bn} : Engel yüksekliği
 ϕ_M : Metalin iş fonksiyonu
 ϕ_S : Yarıiletkenin iş fonksiyonu
 λ : Dalgaboyu
 λ_g : Gelen fotonun dalga boyu
 μ : Mobilite
 ν : Frekans
 θ : Bragg açısı
 θ_0 : Serbest yüklerin tuzaklanmış yüklere oranı
 ρ_f : Film yoğunluğu
 σ : Elektriksel iletkenlik
 σ_i : Has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik
 σ_k : Katkılı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik
 τ : Durulma zamanı
 ΔE : Aktivasyon enerjisi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

21.yy.'da yaşadığımız şu günlerde teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yere sahip olan yarıiletken ince katı filmler 1950'li yıllardan beri çeşitli yöntemlerle elde edilmişlerdir. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte ince katı filmlerin elde edilme yöntemleri de değişmiştir. İlk önceleri metal ince filmleri cam ve seramikler üzerinde dekorasyon olarak kullanılmıştır. Daha sonraları gümüş tuzları kullanılarak cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir. 19. Yüzyıldaki bilim patlamasıyla beraber ince film elde etme yöntemleri de çeşitlenmiştir. İlk film, 1838'de "elektroliz" yöntemi ile elde edilmiştir. 1852'de, Bunsen "kimyasal reaksiyon" yöntemi ile ve Grove "glowe-discharge sputtering" yöntemi ile 1857'de, Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma yolu ile metal film elde etmişlerdir. 1887'de, Nahrwold platin ince filmini "Joule ısıtması" ile elde etmek için ilk defa vakum kullanmış ve daha sonraki yüzyılda Kundt aynı yolla metal filmler elde etmiştir [1].

Günümüzde ise, gelişmiş teknolojik imkanların sağlamış olduğu modern cihazlar kullanılarak, elde edilen filmlerin kristal yapıları, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır. Bu gelişmeyle beraber ince filmlerin kullanım alanları da çeşitlenmeye başlamıştır. Elektronik cihazların gelişmesinin temelinde bu araştırmalar yatmaktadır [2].

Teknolojik alandaki hızlı gelişme, kendisiyle beraber enerji problemini de birlikte getirmiştir. Bunun sonucunda çalışmalar yeni enerji kaynakları bulmaya doğru yönelmiştir. Çevre faktörü göz önünde tutularak sürekli bir enerji kaynağı olan güneş enerjisinden faydalanma gündeme gelmiş ve güneş pilleri üzerinde yapılan çalışmalar yarıiletken ince katı film araştırmalarını geliştirmiştir. Bunun sonucunda güneş pillerinde geniş bir kullanım alanı bulan yarıiletken ince filmler üzerindeki çalışmalar hızlanmıştır. Çünkü, tek kristal güneş pilleri, yarıiletken ince film güneş pillerine göre hem pahalı hem de yapım teknolojileri zordur. Genellikle fotovoltaiik güneş pillerinde Si, Ge ve GaAs gibi tek kristalleri

ile CdS, CdSe, CdTe, Cu₂S, InP, GaP, AgInS₂, CuInS₂, CuInSe₂ ve Cd_{1-x}Zn_xS gibi ince film yarıiletkenleri yaygın olarak kullanılmaktadır [3,4].

Yarıiletken ince filmler; tek katlı epitaksiyel (homoepitaksiyel) filmler, çok katlı epitaksiyel (heteroepitaksiyel) filmler ve polikristal filmler olmak üzere üç temel grupta elde edilmektedir. Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek filmlerdir. Bilimsel çalışmalarda bu yüzden daha düşük maliyetle ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir. Polikristal filmler optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken detektör gibi bir çok uygulama alanı olan basit ve farklı yöntemlerle elde edilen yarıiletken materyallerdir. Yapılan çalışmalarda kalınlığı 1 µm'den küçük olan filmler ince film (thin film), büyük olanlar ise kalın film (thick film) olarak adlandırılır.

1.2. II-VI Bileşikleri

Periyodik cetvelin II. grup elementlerinden olan Zn, Cd, Hg ile VI. grup elementleri olan O, S, Se ve Te ile on iki tane ikili bileşik oluştururlar. Ayrıca bu bileşikler ile üçlü, dördü, hatta beşli bileşikler de oluşturulmaktadır. Yasak enerji aralıklarının geniş bir bölgeyi kapsamamasından dolayı teknolojiye ve bilimsel çalışmalarda oldukça fazla kullanılmaktadır. Bunlar, Infrared dedektörlerin görüntü sistemleri, yüksek enerjili radyasyon dedektörleri, televizyon kamera tüplerindeki fotoiletken görüntü dedektörleri, güneş pilleri, lazerler, elektrolüminesans diyotlar gibidir [5,6]. II-VI bileşiklerinin enerji bant aralığı 1.8-4eV arasında değişmektedir [7]. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

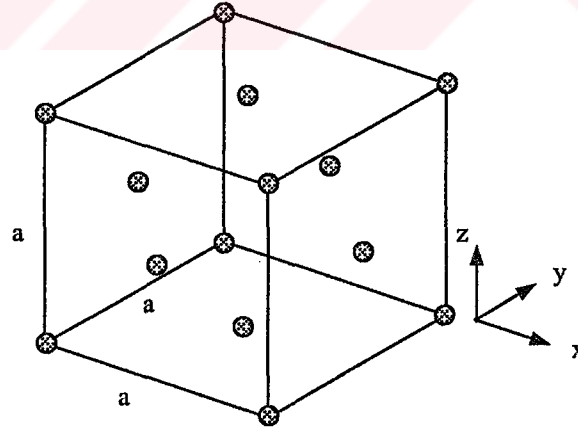
II-VI bileşiklerinden olan yarıiletkenler, hem kübik (sphalerite) hem de hegzagonal (wurtzite) kristal yapıda kristallenmektedir [7,8].

Kübik yapıda ikili bileşiği oluşturan atomlardan biri, diğer türün dört atomu tarafından eşit uzaklıkta olacak şekilde çevrilmiştir ve bu dört atom bir tetrahedronun köşelerini oluşturmaktadır. Komşu atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik yapıdan oluşmuştur. Her kübik örgü aynı tür atomlar tarafından meydana getirilmiştir. İki kübik örgü birbirine paralel olarak

yönelmiş ve bir küpün köşesi, diğer küpün gövde merkezinden geçen köşegenin üzerinde ve köşegen uzunluğunun dörtte biri uzaklıkta yerleşmiştir. Şekil 1.1'de yüzey merkezli kübik yapı, Şekil 1.2'de ise kübik (sphalerite) yapı gösterilmiştir.

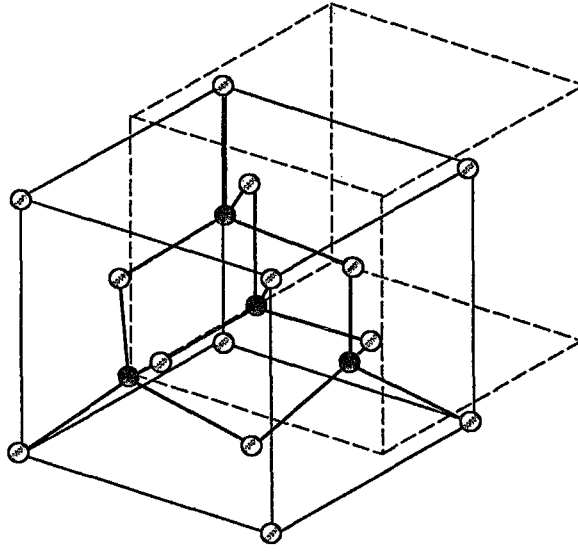
Çizelge 1.1. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300K) [8]

Materyal	İletkenlik tipi	E_g (eV)
CdS	n	2.42
CdSe	n	1.74
CdTe	n	1.47
ZnS	n	3.66
ZnO	n	3.2
ZnSe	n	2.67
ZnTe	p	2.25
ZnSSe	n	3.12
ZnCdS	n	2.8



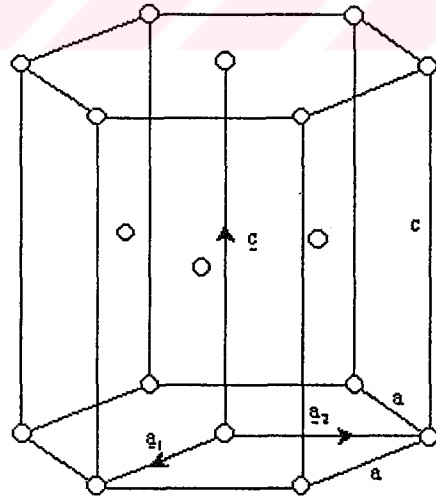
Şekil 1.1. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı [7]

Kübik kristal yapı, fcc örgü simetrisine sahiptir. Örgü sabiti, kübik örgünün kenar uzunluğu olan (a) kadardır. Kristalin birim hücre başına düşen atom sayısı ise $8/a^3$ 'dür.



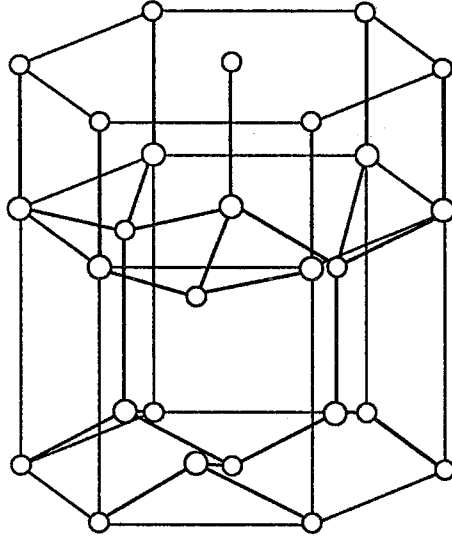
Şekil 1.2. Kübik (sphalerite) kristal yapı [7]

Hekzagonal (wurtzite) yapıdaki atomların yerleşim düzeni ise kübik yapıya benzemektedir. Bu yapıda ise bir atom, diğer türün dört atomu tarafından tetrahedral olarak çevrilmiştir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki, atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı-paketlenmiş hekzagonal örgüden oluşmuştur. Sıkı-paketlenmiş hekzagonal yapı ve hekzagonal (wurtzite) yapı Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'te verilmiştir [7].



Şekil 1.3. Sıkı-paketlenmiş hekzagonal kristal yapı [7]

Şekil 1.4'te gösterildiği gibi, iki örgü aynı eksene sahiptir, fakat bunlardan biri diğerine göre yer değiştirmiştir. Dolayısıyla hekzagonal yapı, iki temel atomlu sıkı paketlenmiş hekzagonal yapı gibi değerlendirilebilir.



Şekil 1.4. Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı [7]

Sıkı-paketlenmiş hekzagonal yapı bir atomu $(0,0,0)$ 'da ve diğeri $2\mathbf{a}_1/3 + \mathbf{a}_2/3 + \mathbf{c}/2$ vektörünün ucunda yer alan iki temel atomlu hekzagonal bir uzay örgüsüdür. Şekil 1.3'te gösterilen ilkel dönüşüm vektörleri,

$$\mathbf{a}_1 = (a/2)(\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}) \quad (1-1)$$

$$\mathbf{a}_2 = (a/2)(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad (1-2)$$

$$\mathbf{c} = c\hat{z} \quad (1-3)$$

ile verilmektedir. Orijin olarak hekzagonalin yüzey merkezi seçilmiştir. Hekzagonalin kenar uzunluğu a ve a/c ise $(8/3)^{1/2} = 1.63$ 'tür.

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

Hem kübik hem de hekzagonal yapıdaki atomlar, tetrahedral örgü simetrisine göre dizilmişlerdir. Bu iki yapıda da bir atomun en yakın komşusu

olarak diğ er türden dört tane atom, en yakın ikinci komş u olarak aynı tür atomdan on iki tane vardır. Hekzagonal yapıda c eksen i boyunca atomların yerleş im düzeni, kü bük yapıda <111> doğ rultusu boyunca olan atomların yerleş im düzenine benzemektedir. Hekzagonal yapıdaki atomlar c eksen i boyunca kutuplanmış lardır. Fakat hekzagonal yapı uniaxial bir simetriye sahiptir. Dolayısıyla bu yapıdaki kristaller piezoelektrik olmalarının yanında pyroelektriklerdir.

Kü bük ve hekzagonal yapının örgü uzayı birbirine benzemektedir. Fakat kü bük ve hekzagonal yapılar piezoelektrik ve pyroelektrik özellikleri bakımından birbirinden ayrılırlar. Kü bük ve hekzagonal yapı arasındaki benzerlikten dolayı, II-VI bileş iklerinin enerji bant yapıları birbirine benzemektedir [7].

II-VI bileş ikleri çeş itli metotlarla elde edilebilmektedirler. Bunlar vakumda depolama, kimyasal buhar depolama (CVD), sputtering, close-spaced buhar taş ınımı, pü skürtme yönt emi (spray-pyrolysis), molecular beam epitaxy gibidir.

1.3. ZnO Bileş iğ inin Özellikleri

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı metal oksit yarıiletken filmler son yıllarda yoğun bir şekilde çalış ılmakta ve oldukça ilgi çekmektedir. Bunlardan bazıları, eğ er uygun impurity'ler ile katkılanırsa saydam iletken filmler için iyi birer aday olabilirler. Böyle filmler elektronik ve optoelektronik cihazlarda, fototermal ve fotovoltajik dönüşümler gibi uygulama alanlarında kullanılabilirler. Metal oksit yarıiletkenlerden biri olan ZnO optoelektronik cihazlarda kullanılmak için uygun bir materyaldir.

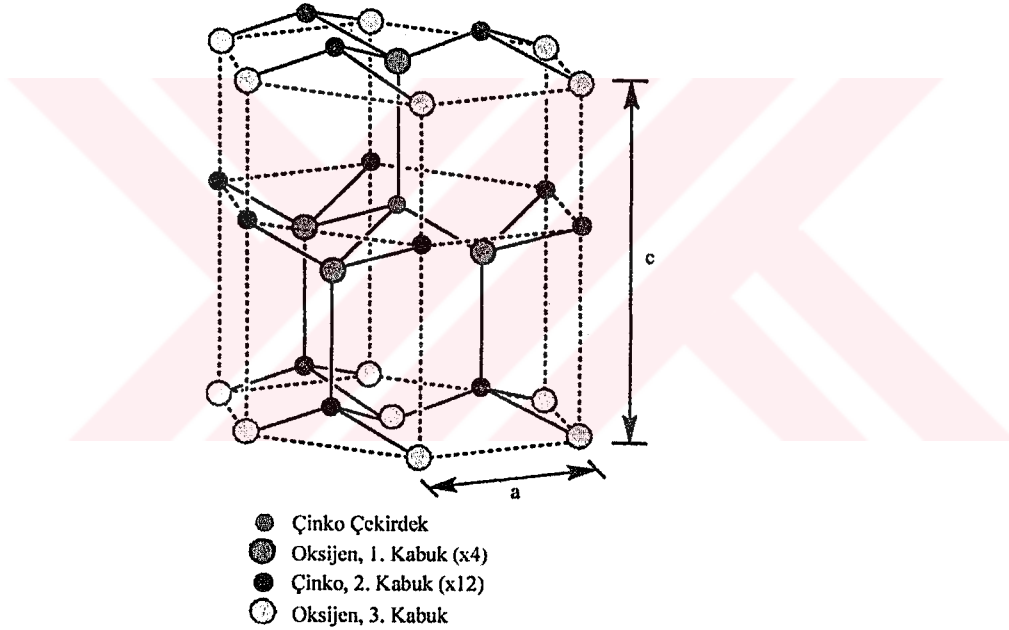
ZnO yüksek elektriksel iletkenliğ e ve oda sıcaklığ ında yaklaşık 3.2eV'luk direk bant geçiş li yasak enerji aralığ ına sahip bir yarıiletkendir. Dolayısıyla ince film formunda tüm görünür bölgede bu materyal saydam yapılabilmektedir.

ZnO bileş iğ inin ilk uygulamaları kimya ve eczacılık alanlarında olmuştur. ZnO ferroelektrik olmayan bir bileş iktir ve oldukça büyük bir elektro mekanik coupling katsayısına sahiptir. Bundan dolayı ZnO delay line cihazları ve

yüzey akustik dalga cihazları (SAW) için bir transdüser olarak kullanılan ve iyi bilinen bir piezoelektrik materyaldir.

ZnO filmleri; vakum termal evaporasyon, reactive DC ve RF magnetron sputtering, pulsed laser deposition, sol-gel processes, kimyasal buhar depozisyonu, dip-coating metod, elektro kimyasal depozisyon, reactive termal evaporasyon, püskürtme tekniği, yüklü sıvı küme ışını gibi çeşitli ince film depozisyon teknikleri kullanılarak hazırlanabilmektedir [9-13].

ZnO n-tipi bir yarıiletkenidir ve elektriksel özellikleri ısı ile veya uygun katkı ile tamamen değiştirilebilmektedir. Katkı atomu olarak genelde Al^{+3} , In^{+3} ve Ga^{+3} kullanılmaktadır [14,15].



Şekil 1.5. Hekzagonal yapıdaki ZnO bileşiği [16]

ZnO bileşiği hekzagonal yapıda kristallenmektedir ve örgü sabitleri $a=3.24\text{\AA}$, $c=5.20\text{\AA}$ 'dur (Şekil 1.5). Şekilden de görüldüğü gibi ZnO birim hücrenin hekzagonal yapısında her Zn atomu birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir.

ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık %80 - %90 optik geçirgenliğe ve $10^{-3} - 10^{+2} \Omega\text{cm}$ bölgesinde bir elektriksel dirence sahiptir. Serbest taşıyıcı

yoğunluğu, mobilite ve kırılma indisi sırasıyla 5×10^{17} - $3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, $180 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve 1.95-2.1 arasında değişmektedir [17-20].

Bu sonuçlar açıkça göstermektedir ki, bir saydam iletken olarak ZnO, indiyum katkılı kalay oksit (ITO) ve kalay oksit (SnO_2) filmleri ile neredeyse rekabet edebilecek bir konuma sahiptir. Son yıllarda ITO ve SnO_2 böyle uygulamalar için en çok kullanılan materyallerdi. Yakın geçmişte ise ZnO ince filmleri yüksek kimyasal ve mekanik kararlılıkları ile birlikte sahip oldukları optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı en çok talep edilen oksit materyallerden biri olarak ortaya çıkmıştır [17,21].

ZnO yarıiletken ince filmleri; güneş pilleri, saydam elektrotlar, varistörler, ısı aynaları, multilayer fototermal dönüşüm sistemleri, fotovoltaiik uygulamalar ve gaz sensörü cihazları gibi birkaç uygulama alanında kullanılmaktadır [21].

Tüm bu özelliklerinden dolayı ZnO yarıiletken ince filmlerinin elektrik ve optik özellikleri üzerindeki ilgi her geçen gün artmaktadır.

1.4. Amaç

Bu çalışmadaki amacımız, ekonomik ve pratik bir yöntem olan püskürtme (spray-pyrolysis) yöntemi ile II-VI bileşiklerinden olan ZnO yarıiletken bileşiğini elde ederek bu filmlerin bazı optik ve elektriksel özelliklerini incelemektir. Çalışmamızın amacı doğrultusunda, ilk olarak ZnO yarıiletken ince filmleri, püskürtme yöntemi ile $300 \pm 5^\circ \text{C}$, $325 \pm 5^\circ \text{C}$ ve $350 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklıklarında elde edilmiş ve daha sonra $350 \pm 5^\circ \text{C}$ taban sıcaklığında, %1-5 arasında değişen oranlarda In katkılanarak, In katkılı ZnO filmleri elde edilmiştir. İkinci olarak elde edilen tüm filmlerin x-ışını kırınım desenlerine bakılarak kristal yapıları incelenmiştir. Daha sonra bu filmlerin oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak yasak enerji aralıkları hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Son olarak, elde edilen katkısız ve In katkılı ZnO yarıiletken ince filmlerinin çeşitli sıcaklıklardaki dc elektriksel özellikleri incelenmiştir.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Katılar elektriksel özellikleri bakımından metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç grupta incelenirler. Yarıiletkenler bunlar arasında önemli bir yere sahiptir. Çünkü yarıiletkenler, metallere yalıtkanlara kadar uzanan bölgeyi kapsayan geniş bir olaylar zincirini sergilerler. Aynı zamanda çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Elektrik ve optik özellikleri bakımından metaller ve yalıtkanlardan farklıdır.

Yarıiletkenlerin belirgin özelliklerinden biri $T=0K$ 'de yalıtkan olmalarıdır. Yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılmayla erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik gösterirler. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı $3.5eV$ 'dan küçük, yalıtkanların yasak enerji aralığı ise $3.5eV$ 'dan büyüktür. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin öz dirençleri $10^{-3}-10^9 \Omega cm$, yalıtkanların $10^{14}-10^{22} \Omega cm$, metallerin ise $10^{-6} \Omega cm$ mertebesinde.

Günümüzde özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler, periyodik tablonun IV. grup elementleri olan Ge ve Si materyalleridir. Bu grupta olan elmas yapısındaki karbon yalıtkan (E_g=5.5eV). Gri kalay ise yarıiletken. Çünkü yasak enerji aralığı çok küçüktür. IV. grup elementleri kovalent kristallerdir ve atomlar kovalent bağlanma ile bir arada tutulurlar.

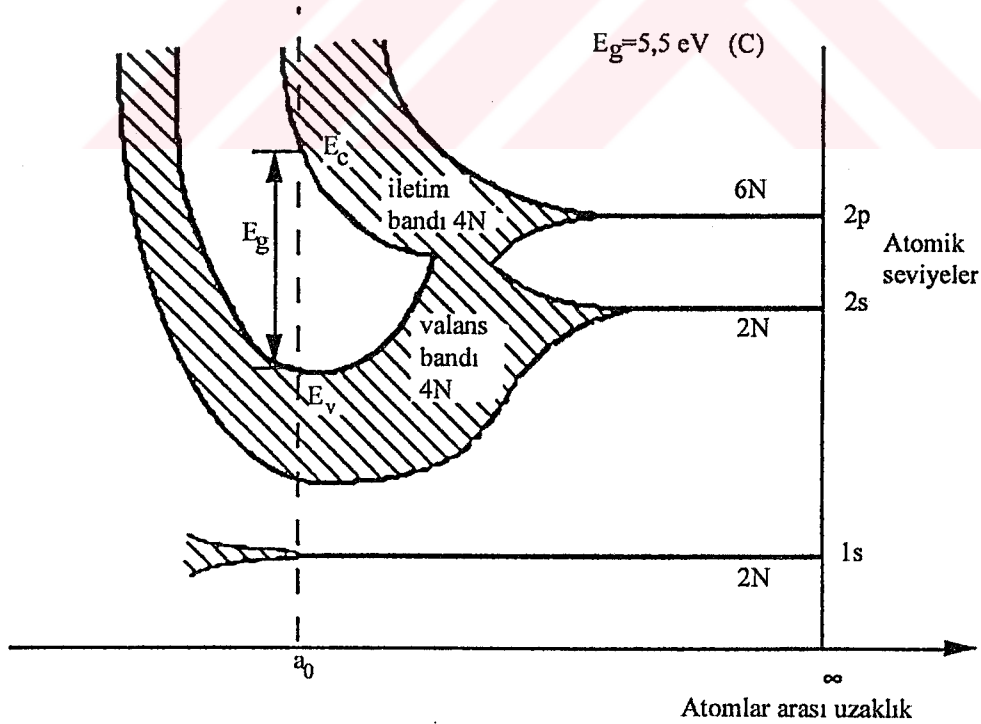
Yarıiletkenlerin diğer önemli bir sınıfını da III-V bileşikler oluşturur. Bu bileşikler periyodik tablonun üçüncü ve beşinci grup elementlerinin bileşik oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle oluşurlar. Bu gruba GaAs, InSb, GaP, InAs örnek verilebilir. Böyle elementler kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. III-V bileşiklerindeki bağlanma tipi de ağırlıklı olarak kovalenttir.

II-VI bileşiklerinde ise bağlanma iyonik ve kovalenttir. Bu bileşikler hem kübik hem de hegzagonal yapıda kristallenirler. Bu grubun önemli bileşikler CdS, CdZnS, ZnS, ZnO ve CdSSe'dür [22,23].

2.2. Katılarda Bant Oluşumu

Katılardaki enerji bantları birçok atomun bir araya gelmesi sonucu oluşur. Fakat bu atomlar birbirlerinden sonsuz uzaklıkta bulduklarında birbirlerinden bağımsızdırlar ve her bir atomun kendine ait bir enerji seviyesi vardır. Elektronlar bu enerji seviyelerinde Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler. Örneğin karbon (C) atomunun 6 elektronu vardır. C atomu için elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ dir. En dış kabukta s durumunda 2 tane ve p durumunda 2 tane olmak üzere 4 tane valans elektronu bulunmaktadır.

Serbest haldeki atomlar kristal yapıyı oluşturmak üzere birbirlerine yaklaştığında, en dış yörüngelerden başlayarak elektron dalga fonksiyonları üst üste biner ve elektronlar aynı anda iki atoma birden ait olurlar. Böyle bir durum Pauli dışarlama ilkesine aykırı olduğundan, elektronlardan birinin kuantum durumlarının farklı olması gerekir. Bu olayın gerçekleşmesi için de, elektronların enerji seviyelerinin yarılması gerekir. Bu yarılmış olan enerji seviyeleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır. Bu uzaklığın çok küçük olması nedeniyle, enerji aralığı

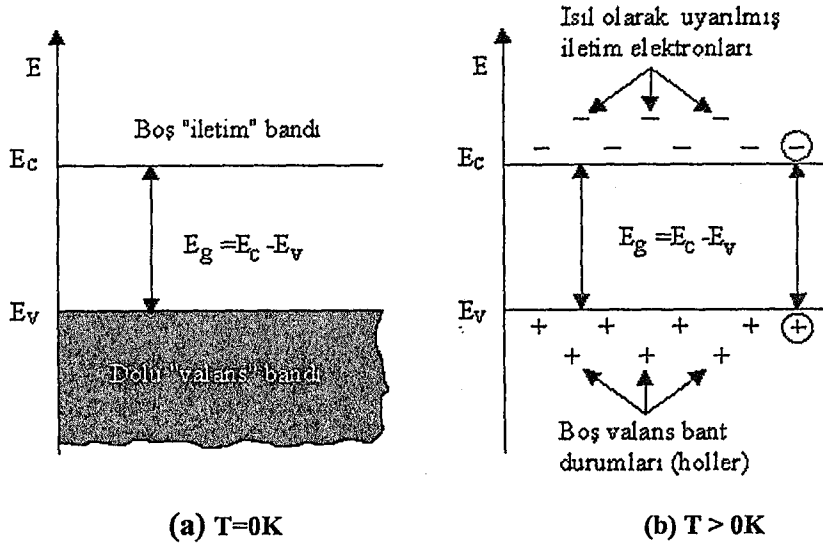


Şekil 2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı [24]

sürekli bir yapı gibi kabul edilerek enerji bandı adını alır. Elektron durumlarının enerji dağılımı, atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Bu durum Şekil 2.1’de karbon kristali için verilmektedir.

Elektronların dalga fonksiyonlarının kuvvetli etkileşmeleri sonucu olarak dış yörüngelere ait enerji bantları iç yörüngelerdeki enerji bantlarından daha geniştir. Çünkü, iç yörüngelerdeki elektronlar komşu atomlardan daha az etkilenmektedirler. Yarılmadan sonra dış bantlar üst üste binebilir. Genellikle dış bantlarda kuantum durumları ya boş ya da kısmen doludur. Bantlar oluşuktan sonra bantlar arasında elektron geçişleri, Pauli dışarlama ilkesine göre başlar ve istatistiksel denge kuruluncaya kadar devam eder. Böylece alt bantlar üst banttaki elektronlarla doldurulur. Dolu banda “valans bandı” adı verilir. Üstteki boş banda ise “iletim bandı” adı verilir. İletim bandı ile valans bandı arasındaki enerji aralığı, yasak enerji aralığı (E_g) adını alır. Elektronlar bu iki bant arasında bulunamazlar.

Bir yarıiletken, mutlak sıcaklıkta ($T=0K$), elektronik durumları tamamen dolu olan bir valans bandı ile bu banttaki yasak enerji aralığı kadar yukarıda tamamen boş olan bir iletim bandı vardır. $T=0K$ ’de yarıiletkenin bütün elektronları valans bandında bulunduğu için elektriksel iletim gözlenmez ve bu sıcaklıkta yarıiletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranır (Şekil 2.2.a). Sıcaklık $T=0K$ ’den itibaren yükseltirse, en az yasak enerji aralığı kadar ısı enerjisi kazanan elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler (Şekil 2.2.b). Valans bandından iletim bandına geçen elektronlar, geride hol adı verilen boşluklar bırakırlar. Holler valans bandında boş kuantum durumları meydana getirirler. Valans bandındaki bu boş kuantum durumları, valans bandındaki başka elektronlar tarafından doldurulurlar ve bu elektronlar geldikleri yerlerde yeni holler oluştururlar. Yani holler ile elektronlar yer değiştirmiş olurlar. Böylece valans bandı içinde holler hareket etmiş olurlar. Bu durum devam ettikçe valans bandındaki holler ve iletim bandındaki elektronlar serbest taşıyıcı gibi hareket ederek ilettime katkıda bulunurlar. Böylece elektriksel iletkenliğe hem elektronlar hem de holler katkıda bulunmuş olurlar.



Şekil 2.2. Bir yarıiletkenin (a) T=0K'de (b) T>0K'de şematik enerji-bant diyagramı [24]

2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic) Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerdeki elektronlar ve holler genellikle serbest taşıyıcı veya kısaca taşıyıcı olarak adlandırılırlar. Taşıyıcıların yoğunluğu bir yarıiletkende elektriksel iletkenliği belirlediği için önemli bir özelliktir. Taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemek için basit istatistiksel sonuçlardan yararlanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonundan önemli bilgiler elde edilir. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

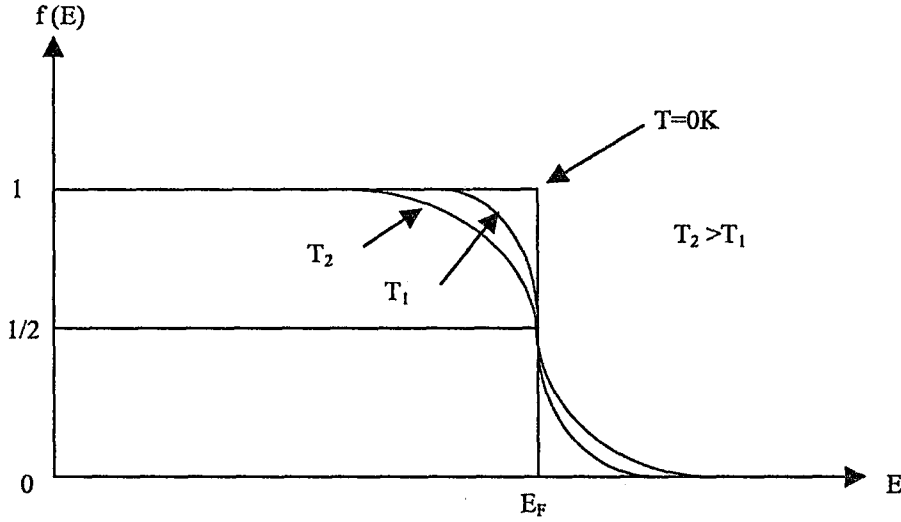
$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad (2-1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

E_F , Fermi enerji seviyesi

k , Boltzman sabitidir.

Bu fonksiyon, sistem T sıcaklığında olduğunda elektronun E enerji seviyesini işgal etme olasılığını verir. Bu fonksiyonun E enerjisine göre değişimi Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu [25]

Şekil 2.3'e göre sıcaklık arttıkça Fermi enerji seviyesinden daha küçük enerjili işgal edilmemiş bölge büyük olmaktadır. Yani yüksek enerjili durumların işgal edilmesi, sıcaklık arttığı için artmaktadır. Sıcaklık göz önüne alınmazsa, $E=E_F$ seviyesinde $f(E)=1/2$ 'dir. Yani Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı $1/2$ 'ye eşittir. Denklem (2-1), $(E-E_F) \gg kT$ olduğunda Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür. Yani,

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \quad (2-2)$$

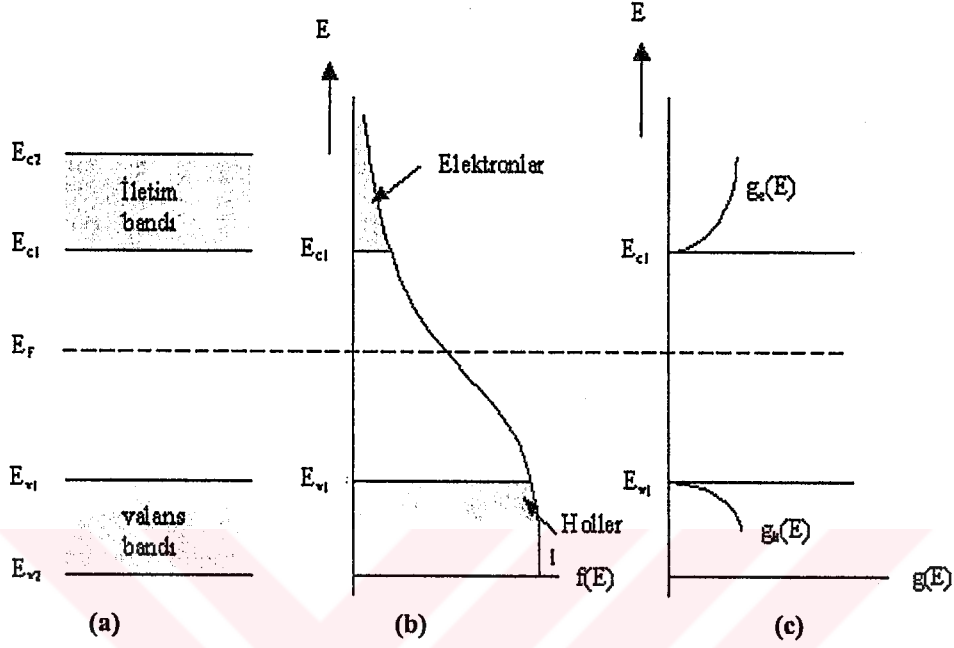
olur. Buna göre iletim bandındaki elektronların konsantrasyonunu hesaplayalım. $(E, E+dE)$ enerji bölgesindeki durumların sayısı $g_c(E)dE$ 'ye eşittir, burada $g_c(E)$ elektron durum yoğunluğudur. Bu durumların her birindeki işgal edilme olasılığı $f(E)$ ise, bu enerji bölgesinde bulunan elektron yoğunluğu $f(E)g_c(E)dE$ 'dir. İletim bandındaki elektronların yoğunluğu n ,

$$n = \int_{E_{c1}}^{E_{c2}} f(E)g_c(E)dE \quad (2-3)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

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

Şekil 2.4'de dağılım fonksiyonu ve durum yoğunluğunun enerjiye göre değişimi verilmektedir [22].



Şekil 2.4. a) İletim ve valans bantları
b) Dağılım fonksiyonu
c) Elektron ve hollerin durum yoğunluğu [22]

İletim bandındaki durum yoğunluğu,

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (2-4)$$

bağıntısı ile verilir. $E < E_g$ ise $g_c(E)$ sıfıra gider. $E_g < E$ ise $g_c(E)$ sınırlıdır. Denklem (2-4)'ü denklem (2-3)'de yerine yazarsak, iletim bandındaki elektron yoğunluğu

$$\begin{aligned} n &= 2 \left(\frac{2\pi m_c^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_c - E_F)/kT} \\ &= N_c e^{-(E_c - E_F)/kT} \end{aligned} \quad (2-5)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

N_c , iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu

m_e^* , elektronun etkin kütleini

h , Planck sabitini göstermektedir.

Aynı şekilde valans bandında hol yoğunluğu ise,

$$p = \int_{E_{v1}}^{E_{v2}} (1 - f(E)) g_v(E) dE \quad (2-6)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

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

$g_v(E)dE$, holler için $(E, E+dE)$ enerji bölgesindeki durum yoğunluğu

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

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

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

$$p = N_v e^{-(E_F - E_v)/kT} \quad (2-7)$$

bağıntısıyla verilir. Burada;

N_v , valans bandındaki etkin durum yoğunluğu

m_h^* , holün etkin kütleini göstermektedir [22,24].

Bir yarıiletkende, valans bandındaki bir elektron ısı uyarılmayla yasak enerji aralığını aşarak iletim bandına çıktığında, valans bandında bu elektrona karşılık sadece bir tane hol oluşur. Bu durumda elektron ve hol yoğunluğu birbirine eşit olacaktır. Böyle yarıiletkenlere has yarıiletken adı verilir. Bu nedenle iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n) valans bandındaki hol yoğunluğuna (p) eşit ve çarpımları sabit olup,

$$n=p \quad (2-8)$$

$$np=n_i^2(T) \quad (2-9)$$

ile verilir. Bu yasaya “mass-action” yasası denir. Burada;

n_i , has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğudur.

Elektron ve hollerin taşıyıcı yoğunlukları için bulunan bağıntıları denklem (2-9)’da yerine yazarsak, taşıyıcı yoğunluğu $n_i(T)$,

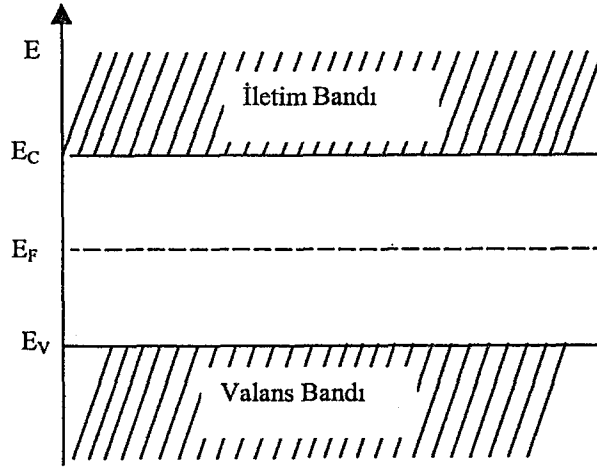
$$n_i(T) = 2 \left[\frac{2\pi(m_e^* m_h^*)^{1/2} kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (2-10)$$

bağıntısı ile verilir. Taşıyıcı yoğunluğu, etkin kütlelere, yasak enerji aralığına ve sıcaklığa bağlıdır. Verilen bir yarıiletken için yasak enerji aralığı ve etkin kütleler hemen hemen sabit olarak kabul edildiği zaman taşıyıcı yoğunluğu $n_i(T)$ sadece sıcaklığa bağlıdır.

Mutlak sıfır sıcaklıkta bir katının elektronlarının Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki seviyeye E_F Fermi enerji seviyesi denir. Has yarıiletkenler ($n=p$) için Fermi enerji seviyesi, denklem (2-5) ve denklem (2-7), denklem (2-8)’de yerine yazılırsa,

$$E_{F_i} = \frac{1}{2} E_g + \frac{1}{2} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)^{3/2} \quad (2-11)$$

bağıntısı ile verilir. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, elektron ve hol etkin kütlelerinin eşit olduğu durumda Şekil 2.5’te görüldüğü gibi yasak enerji aralığının ortasında yer alır.

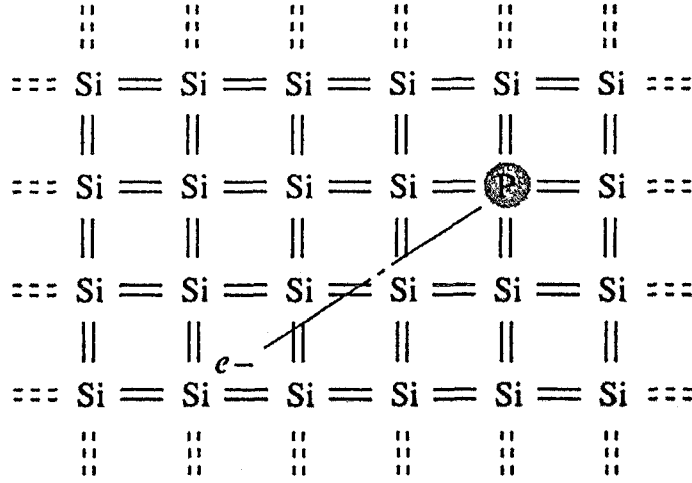


Şekil 2.5. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi

2.4. Katkılı (Impurity) Yarıiletkenler

Has bir yarıiletkende hem elektronların hem de hollerin yoğunluğu birbirine eşittir. Fakat bir çok uygulamada sadece bir tek taşıyıcı tipinin etkin olacağı numunelere ihtiyaç vardır. Bir yarıiletken uygun katkı elementleri ile katkılı olduğunda çoğunluk taşıyıcıları ya holler yada elektronlar olan bir numune elde edilebilir [22,24].

Katkı atomlarının IV. grup elementlerinden olan Si ve Ge'daki etkilerini inceleyelim. Bu iki element elmas kristal yapısındadır. Örneğin Si kristalini ele alalım. Si kristalinin her atomu komşu dört atomla kovalent bağlı olup valans elektronu dördür. V. grup elementlerinin (As, Sb, P gibi) valans elektronu beş tanedir. Bir katkı elementi olarak bu gruptan fosfor (P) atomu örgünün atomlarından biriyle yer değiştirirse, dört kovalent bağı tamamladıktan sonra geriye bir valans elektronu kalır. Bu elektron bağ yapmaz, ancak çok zayıf bir kuvvetle P atomuna bağlıdır. Bu beşinci elektron ortamdan temin edeceği ısı enerjisi ile kolayca iyonlaşabilir ve karşımıza bir ekstra iletim elektronu çıkar. Geride kalan pozitif iyon dört komşu Si atomu tarafından sıkı bir bağla bağlı olduğu için hareketsizdir. Şekil 2.6'da silisyum kristaline fosfor atomunun katkılanması görülmektedir.



Şekil 2.6. Si kristaline P atomu katkılanması [26]

Böyle kristallerde elektron yoğunluğu hole yoğunluğundan fazla olduğu için n-tipi yarıiletken denir [26,27]. Kristale katkılanan atomlara elektron verici anlamında donör ve katkılanan atomların bulunduğu enerji seviyelerine de donör enerji seviyesi denir. Katkılı yarıiletkende donör enerji seviyesi ise,

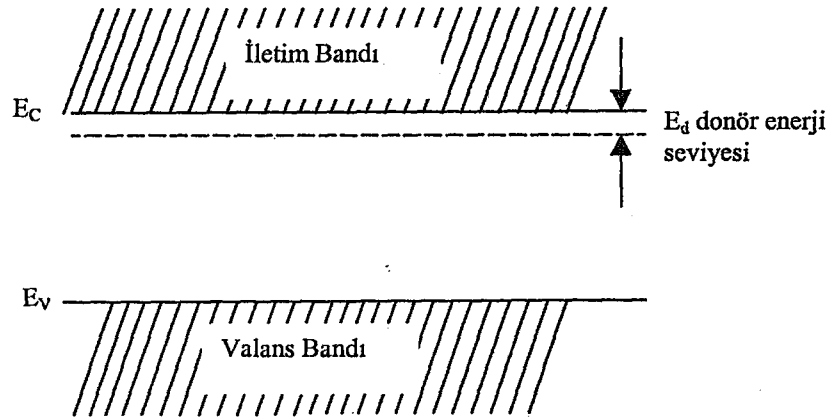
$$E_d = \left[\frac{1}{\epsilon_r} \right]^2 \left[\frac{m_e^*}{m_e} \right] E_H \quad (2-12)$$

bağıntısı ile verilir. Burada,

ϵ_r , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti

E_H , 13.6eV olan hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir.

Donör enerji seviyesi enerji aralığında yer alır ve iletim bandının biraz aşağısında bulunur (Şekil 2.7). Ayrıca n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak iletim bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar. Bundan dolayı, küçük bir enerjiyle donör atomlarının iyonlaşmasıyla birlikte donör elektronları iletim bandına geçerler. Bu enerjiye katkılanan atomun iyonlaşma enerjisi denir [22,27].



Şekil 2.7. Bir yarıiletkende donör enerji seviyesi

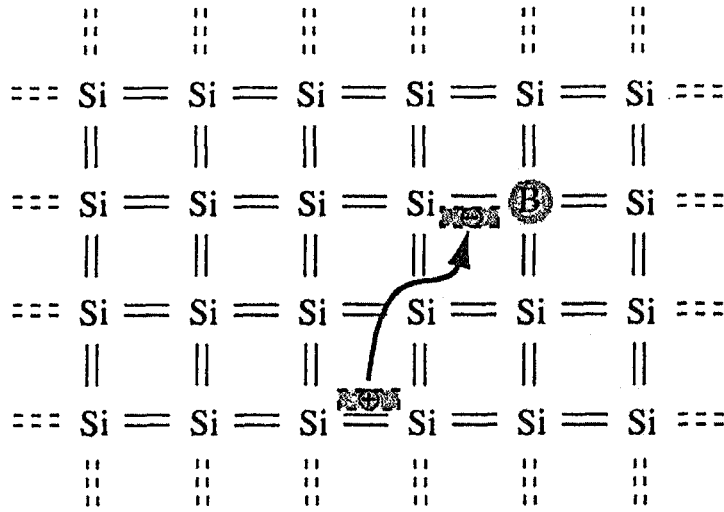
Çizelge 2.1'de Si ve Ge kristaline katkılanan donörlerin iyonlaşma enerjileri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Si ve Ge'daki bazı donörlerin iyonlaşma enerjileri (eV)

Katkı	Si (eV)	Ge (eV)
Li	0,033	-
P	0,044	0,012
As	0,049	0,013
Sb	0,039	0,096
Bi	0,069	-

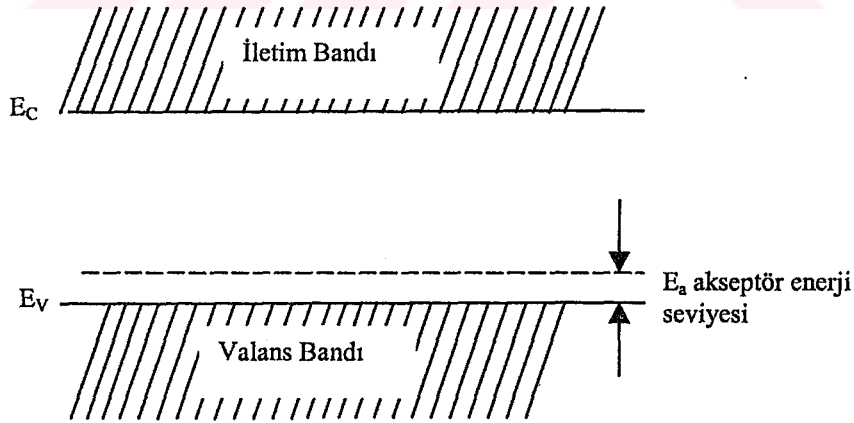
Diğer bir yarıiletken tipi de, IV. grup elementlerinden silisyum ve germanyuma, periyodik tablonun III. grup elementlerinden B, Al, Ga, In katkılanmasıyla elde edilir. Bu tip yarıiletkenlere de p-tipi yarıiletken denir.

Si kristaline B (Bor) atomunun katkılanması durumunu göz önüne alalım. B atomu 3 valans elektronuna sahiptir ve silisyuma katkılanması durumunda elektron bağlarından biri boş kalır (Şekil 2.8). Bu boşluk (hol) bir diğer bağlanmadan kapılan bir elektronla doldurulabilir ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket eder. B, Al, Ga ve In gibi üç valanslı katkı atomları, komşu atomlarla kovalent bağı tamamlayabilmek için valans bandından elektron alıp geride bir boşluk bıraktıkları için alıcı anlamında akseptör olarak adlandırılır ve buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir.



Şekil 2.8. Si kristaline B atomu katkılanması [26]

Bir akseptör iyonlaştığında bir boşluğun serbest kalması için enerji verilmesi gerekir. Enerji bant diyagramında görüldüğü gibi bir elektron enerji aldığı anda bandın üst tarafına çıkar, boşluk ise enerji aldığı anda aşağı iner. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi akseptör seviyeleri enerji aralığında yer alır ve valans bandına yakındır. Ayrıca p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak valans bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar.



Şekil 2.9. Bir yarıiletkende akseptör enerji seviyesi [26]

Çizelge 2.3'te Si ve Ge kristaline katkılanan bazı akseptörlerin iyonlaşma enerjileri verilmektedir [22].

Çizelge 2.2. Si ve Ge 'daki bazı akseptörlerin iyonlaşma enerjileri (eV)

Katkı	Si (eV)	Ge (eV)
B	0.045	0.010
Al	0.057	0.01
Ga	0.065	0.011
In	0.16	0.011

Donör enerji seviyelerine benzer olarak akseptör enerji seviyeleri,

$$E_a = \left[\frac{1}{\epsilon_r} \right]^2 \left[\frac{m_h^*}{m_h} \right] E_H \quad (2-13)$$

bağıntısı ile verilmektedir.

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

$$E_F = E_{F_i} + kT \sinh^{-1} \left[\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right] \quad (2-14)$$

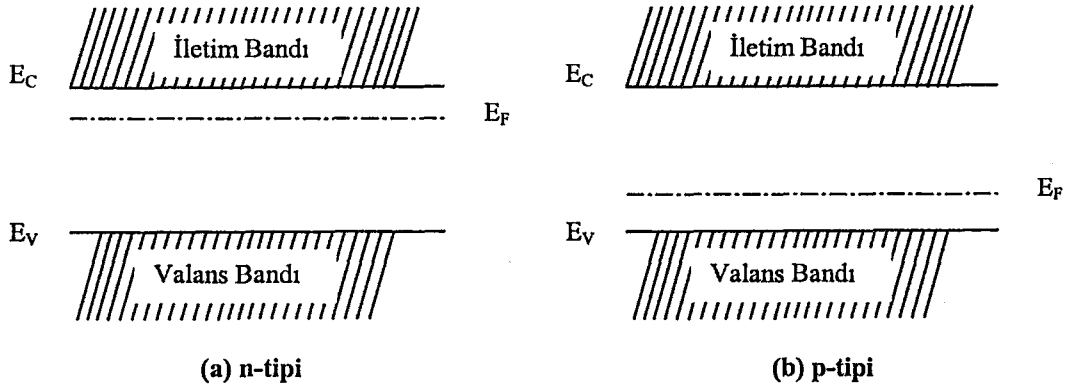
bağıntısı ile verilir. Burada;

N_D , donör yoğunluğu

N_A , akseptör yoğunluğu

E_{F_i} , has yarıiletkenlerdeki fermi enerji seviyesidir.

Bu bağıntıya göre, $(N_D - N_A)$ net katkı yoğunluğuna da bağlı olarak, katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, n-tipi yarıiletkende iletim bandına p-tipi yarıiletkende ise valans bandına daha yakındır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2.10. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri (a) n-tipi (b) p-tipi

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

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2(T) \quad (2-15)$$

bağıntısı vardır. Bu bağıntı belirli bir sıcaklıkta elektron ve hol yoğunluklarının çarpımının sabit toplamlarının farklı olabileceğini ifade eder. Taşıyıcıların yoğunluğu uygun katkılama yapılarak birbirlerine göre artırılabilir veya azaltılabilir [22,27].

Bu çalışmada, elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin iletkenlik tipinin belirlenmesinde, basit ve pratik olan sıcak-uç (hot-probe) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, tipi belirlenecek yarıiletkenin yüzeyine, aralarında belirli bir mesafe olmak üzere, iki metal uç (probe) dokundurulur. Daha sonra bu uçlardan biri ısıtılır, diğeri ise oda sıcaklığında bırakılır. Yarıiletkenin ısınan bölgesindeki serbest yükler, sahip oldukları termal hızla soğuk bölgelere hareket ederler. Uçlara bir voltmetre bağlanacak olursa ve pozitif uç ısıtılırsa, voltmetrenin pozitif yönde sapması yarıiletkenin n-tipi olduğunu, negatif yönde sapması yarıiletkenin p-tipi olduğunu gösterir [25,28]. Elde edilen filmlere bu yöntemin uygulanması sonucunda n-tipi iletkenlik özelliği gösterdikleri belirlenmiştir. Bu sonuç literatürdeki sonuçlar ile uyum içindedir [13,29,30].

2.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, hem iletim bandındaki elektronlar hem de valans bandındaki holler ile oluşmaktadır. Buna göre, elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu, kendi yükleriyle hızlarının çarpımına eşittir. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} ,

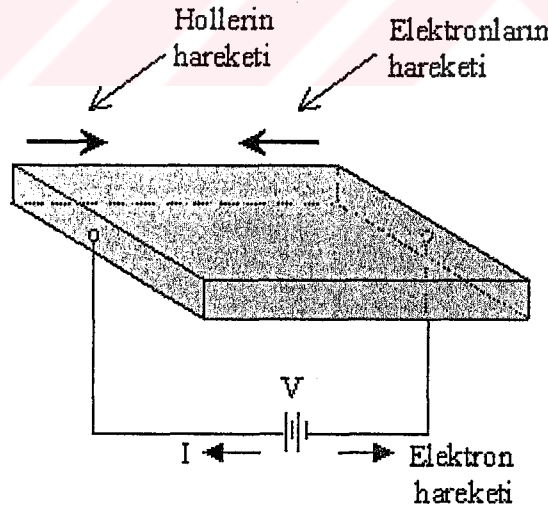
$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_h \quad (2-16)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

-e, n, \vec{v}_e sırasıyla, elektron yükünü, yoğunluğunu ve sürüklenme hızını

+e, p, \vec{v}_h sırasıyla hol yükünü, yoğunluğunu ve sürüklenme hızını

göstermektedir. Şekil 2.11'de bir yarıiletkende \vec{E} elektrik alanının varlığında elektronların ve hollerin hareket yönleri gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Bir yarıiletkende E elektrik alanının varlığında elektron ve hollerin hareket yönleri [25]

Şekil 2.11'e göre holler elektrik alanla aynı yönde hareket ederlerken elektronlar elektrik alanın tersi yönünde hareket ederler.

Bir yarıiletkene elektrik alanı uygulandığında, elektronların ve hollerin sürüklenme hızları, elektrik alanın büyüklüğü ile orantılıdır ve bu orantı sabiti mobilite olarak adlandırılır. Mobilite, birim elektrik alan başına yüklü parçacıkların hızıdır. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende, elektronların ve hollerin toplam mobiliteleri μ ,

$$\mu = \mu_e + \mu_h = \frac{v_e}{E} + \frac{v_h}{E} \quad (2-17)$$

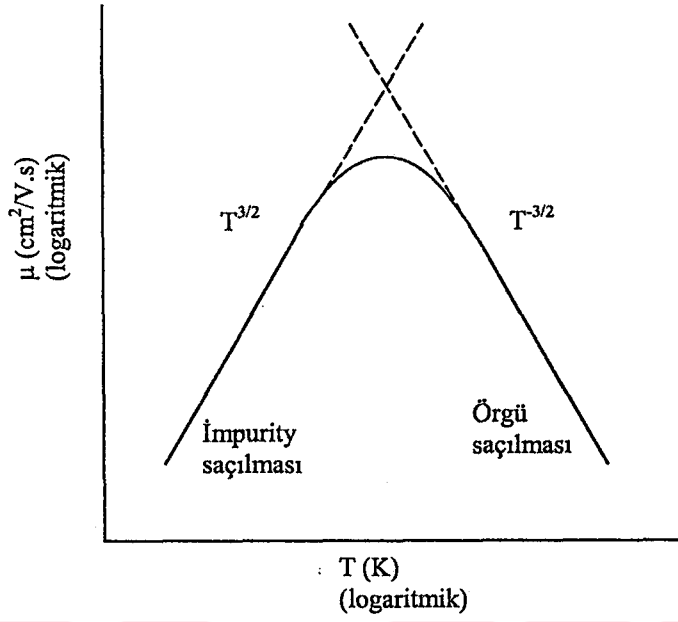
bağıntısı ile verilir. Mobilite yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır [22,31]. Yarıiletkenlerde etkili olan iki tür saçılma mekanizması vardır ve bu saçılma mekanizmaları mobiliteleri etkilemektedir. Örgü saçılması atomların termal hareketleri ile ilgilidir ve sıcaklığa bağımlılığı,

$$\mu_L \propto T^{-3/2} \quad (2-18)$$

şeklindedir. Sıcaklık düştükçe örgü titreşimleri azalacak ve mobilite de artacaktır. Diğer bir saçılma mekanizması ise iyonize impurity saçılmasıdır. İyonize impurity saçılmasının sıcaklığa bağımlılığı ise,

$$\mu_i \propto T^{3/2} \quad (2-19)$$

şeklindedir. Katkılı yarıiletkenlerde katkı atomlarının konsantrasyonu artarken mobilite düşmektedir. Çünkü yük taşıyıcılarının ortalama serbest yolları azalmaktadır. Mobilitenin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.12'de verilmiştir [25,26].



Şekil 2.12. Yarıiletkenlerde mobilitenin sıcaklıkla değişimi [25]

Çizelge 2.3'de oda sıcaklığında çeşitli yarıiletkenlerin elektron ve hol mobiliteleri verilmiştir.

Çizelge 2.3 Bazı yarıiletkenlerin taşıyıcı mobilite değerleri ($T=300 \text{ K}$) [22]

Kristal	Mobilite, $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (elektron)	Mobilite, $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (hole)
C	1800	1600
Si	1900	500
Ge	3900	1900
GaP	110	75
InSb	80000	750
CdS	340	18
CdSe	600	
ZnS	120	5
ZnSe	530	16
ZnO	200	180

Elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende, elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} ,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (2-20)$$

ile verilir. Elektriksel iletkenlik, birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlandığı için,

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2-21)$$

ile verilir. Bu eşitlik denklem (2-20) ile kıyaslandığında, elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2-22)$$

şeklinde yazılır [22]. Bu bağıntıya göre iletkenlik, yük taşıyıcılarının yoğunluğuna ve mobilitesine bağlıdır.

Has yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu hol yoğunluğuna eşit olduğu için elektriksel iletkenlik ifadesi yeniden yazılacak olursa,

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad (2-23)$$

ve denklem (2-10)'da verilen n_i ifadesi denklem (2-23)'te yerine yazılırsa,

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left[\frac{2\pi(m_e^* m_h^*)^{1/2} kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (2-24)$$

elde edilir. Exponansiyel terimin dışındakiler σ_{oi} ile gösterilirse,

$$\sigma_i = \sigma_{oi} e^{-E_g/2kT} \quad (2-25)$$

şeklinde tekrar elde edilir. Burada σ_{oi} , yarıiletkenin yapısına bağlı bir sabittir [22,32].

Katkılı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} e^{-E_k/kT} \quad (2-26)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

E_k , katkı atomlarının enerji seviyesi

σ_{ok} , katkılı yarıiletkene bağlı bir sabittir.

Herhangi bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ_t ,

$$\sigma_t = \sigma_{oi} e^{-E_g/2kT} + \sigma_{ok} e^{-E_k/kT} \quad (2-27)$$

bağıntısı ile verilir. Burada E_g ve E_k , farklı sıcaklık bölgelerinde farklı büyüklüklere sahiptir. Bu yüzden denklem (2-27)'in sağ tarafındaki birinci terim yüksek sıcaklıklarda ve ikinci terim ise düşük sıcaklıklarda etkin olmaktadır.

3. FİMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

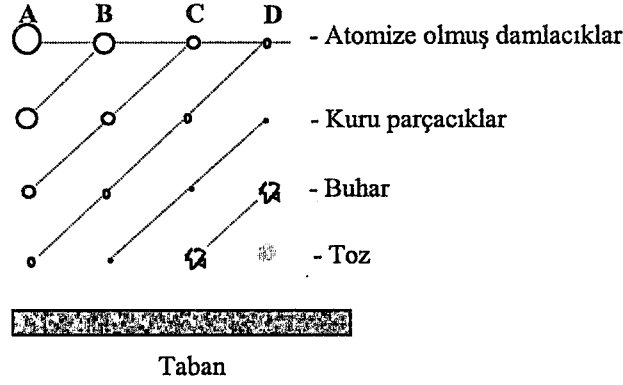
Teknolojik olarak önemli bir materyal olan ZnO yarıiletken filmleri farklı teknikler kullanılarak üretilmektedir. Bu tekniklerden birisi olan püskürtme (Spray Pyrolysis) yöntemiyle film elde etme çalışmalarının başlangıcı 1951 yılında Mochel tarafından yapılmıştır. Mochel, hava yardımıyla SnCl_2 çözeltisini püskürterek SnO_2 filmlerini elde etmiştir. 1960'lı yıllarda Chamberlin ve Skarman, püskürtme yöntemiyle geniş yüzeyli CdS ve CdSe filmlerini elde etmişlerdir [1,8,33]. 1970 yılından itibaren ise bu yöntemle üçlü, dörtlü ve beşli yarıiletken filmler elde edilmeye başlanmıştır.

3.2. Püskürtme (Spray Pyrolysis) Yöntemi

Püskürtme yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak tabanlar üzerine hava veya azot gazı yardımıyla atomize edilerek püskürtülmesidir. Bu yöntemle elde edilen filmlerin kalitesi diğer yöntemlerle (vakumda buharlaştırma, sputtering v.b.) elde edilenlere göre daha düşüktür. Fakat püskürtme yönteminin ekonomik olması, basit olması, film büyüme hızının yüksek olması ve kolaylıkla katkı yapılması gibi avantajları vardır [15].

Taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı, taban ile püskürtücü arasındaki mesafe, püskürtücü tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği gibi parametreler elde edilen filmlerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

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



Şekil 3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri [34]

Şekil 3.1'de A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları oldukça büyüktür. Damlacıkların çevresinden absorpladığı ısı tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yeterli değildir. Damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak buharlaşır. Damlacığın taban üzerinde belirli bir yerde buharlaşması ısının çoğunu alıp götürür. Böylece tabanın sıcaklığı düşer ve kötü bir film oluşur.

B sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu A sürecindekiyle göre daha küçüktür ve damlacık tabana ulaşmadan içerisindeki su buharlaşır ve tabana ulaşan damlacıkların bazıları da yoğunlaşır. Damlacıkların buharlaşması için gerekli ısı azdır.

C sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları A ve B sürecindekiyle göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Damlacıklar tabana ulaşmadan buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir. Reaksiyon olayları şu safhalarda oluşur.

- reaksiyon moleküllerinin tabana difüzyonu
- yüzeyde bir veya birden çok molekülün absorbe ve desorbe olması
- örgü içerisinde birleşme
- tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşması

gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

D sürecinde, damlacıkların boyutları öyle küçüktür ki tabana ulaşmadan buharlaşırlar. Moleküller tabana toz halinde tutunduğundan film oluşumunu bozarlar [34].

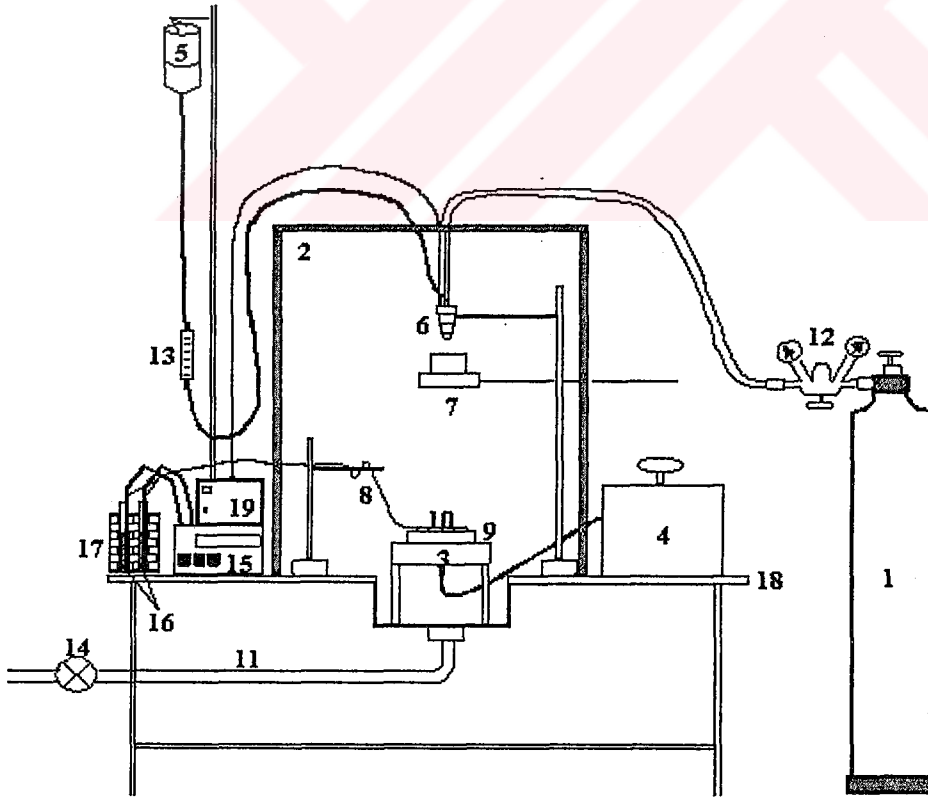
Bu süreçlerin hepsinde de polikristal film oluşur. Fakat en ideali C sürecidir. Püskürtme yönteminde taban olarak silisyumlu camlardan başka çelik,

titanyum, tungsten, alüminyum gibi metaller de kullanılır. Pyrex camlar, seramik, plastik ve polimer gibi tabanlar da kullanılabilir.

3.3. ZnO ve In Katkılı ZnO Filmlerinin Elde Edilmesi

ZnO ve In katkılı ZnO filmleri, Şekil 3.2'de gösterilen püskürtme deney setinde elde edilmiştir.

Burada (1) azot gazı tüpünü, (2) püskürtme odasını, (3) ısıtıcıyı, (4) ayarlanabilir akım kaynağını (varyağı), (5) çözelti kabını, (6) püskürtme başlığını (spray-head), (7) püskürtme başlarken ve sona erdiğinde damlaları önleyici sürgülü kabı, (8) demir-konstantan termokuplu, (9) bakır bloğu, (10) payreks cam tabanları, (11) püskürtme odasından dışarı atık gaz çıkışı, (12) azot gazı ve püskürtme basıncı göstergelerini, (13) ayarlanabilir flowmetreyi, (14) vantilatörü, (15) dijital multimetreyi, (16) civalı deney tüplerini, (17) buzlu su kabını, (18)



Şekil 3.2. Püskürtme deney seti

masayı ve (19) spray-head kontrol ünitesini göstermektedir.

3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması

ZnO filmlerini elde etmek için formül tartısı $219,49\text{gmol}^{-1}$ olan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (çinko asetat) tuzu kullanılmıştır. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisi 0.1M konsantrasyonunda ve 1000ml deiyonize su içerisinde 21,949g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu çözülerek hazırlanmıştır. Çözücü olarak 1:3 oranında deiyonize su ve metil alkol kullanılmıştır.

In katkılı ZnO filmlerinde In kaynağı olarak %100'lük InCl_3 tuzu kullanılmıştır. InCl_3 tuzunun formül tartısı $221,19\text{gmol}^{-1}$ olup, sıcak suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.01M konsantrasyonunda ve 500ml deiyonize su içerisinde 1,10595g InCl_3 tuzu çözülerek hazırlanmıştır.

In katkılı ZnO filmlerini elde etmek için, püskürtülecek çözelti, hazırlanan çözeltilerden uygun hacimlerde alınarak hazırlanmıştır. Örneğin %1 oranında In katkılamak için, 270ml 0.1M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisine, 30ml 0.01M InCl_3 sulu çözeltisi eklenmiş ve toplam püskürtülecek çözelti miktarı 300ml olacak şekilde hazırlanmıştır.

Hidroksit oluşumunu önlemek için çözeltilere birkaç damla asetik asit damlatılmıştır. Bunun sonucunda çözelti daha berrak olmaktadır.

Hazırlanan çözeltiler ayrı ayrı temizlenmiş şişelere süzgeç kağıdından süzülerek konulmuştur.

3.3.2. Püskürtme kabini

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

Kabinin üstünden çözelti ve azot gazını taşıyan hortumlar ve elektrik lambasının kablosu için giriş yeri, sol tarafında istenmeyen çözelti damlacıklarını

almak için hazırlanan metal bir blok üzerine kesilen kurutma kağıtları için giriş yeri ve termokupl giriş yerleri ve sağ yüzeyinde ısıtıcıya giren elektrik kabloları ile sürgülü kap için giriş yeri bulunmaktadır. Püskürtme odasının içerisinden dışarıya ısı kaybını önlemek için kabinin içi alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

3.3.3. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü

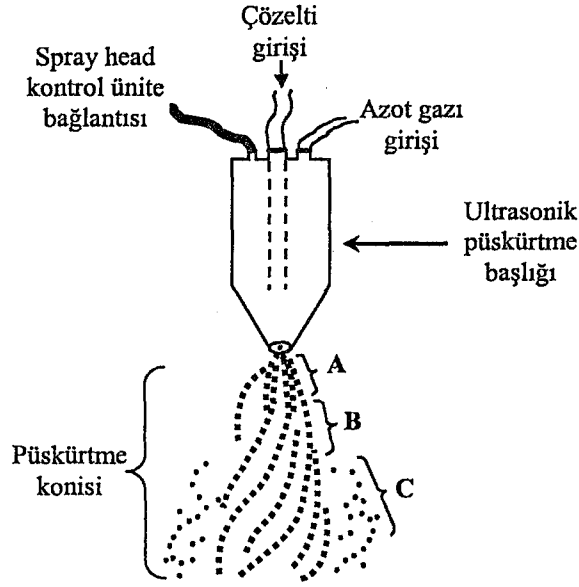
Isıtıcı olarak direnç teli ve 5kW'lık ayarlanabilen bir varyak kullanılmıştır. Direnç telini muhafaza etmek için ytong bloklar kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlamak için 15x15x1 cm³ ebadında yüzeyi düz bakır bir blok direnç teli üzerine yerleştirilmiştir. Ytonglar arasına ısı kaybını önlemek için ısı kalkanı konulmuştur. Cam taban olarak Objektträger marka mikroskop lamları kullanılmıştır.

Cam tabanlar üzerindeki sıcaklığı ölçmek için Eskord EDM-1341 model multimetre bağlanmış ve demir-konstantan termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık ölçümleri için demir-konstantanın gerilim sıcaklık tablosundan yararlanılmış ve 0°C referans sıcaklığı buzlu su ve civa'dan oluşan bir sistemle sağlanmıştır.

3.3.4. Püskürtme başlığı (Spray-Head)

Püskürtme başlığı, püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılır. Püskürtme işlemi sırasında püskürtme gazının yardımıyla, püskürtme başlığının ucunda oluşan vakumla, çözeltinin atomize edilmesini sağlar. Bu çalışmada paslanmaz çelikten yapılmış Lechler Ultrasonik Atomizer US1 marka püskürtme başlığı kullanılmıştır. Şekil 3.3'te paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı ve aerodinamiği gösterilmiştir. Deneyde taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır.

Püskürtücüden çıkan damlacıklar tabana ulaşmaya kadar değişik safhalardan geçer. Bu safhalar Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematik gösterimi

A bölgesinde, çözelti azot gazı yardımıyla başlığın ucundan ivmelendirilir. Akış girdaplı ve koni şeklindedir. Damlacıklar sıkı sıkıya halde bulunurlar.

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

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

Damlacıklar sıcak tabana ulaştığında, kimyasal ayrışmanın olduğu pyrolysis meydana gelir.

ZnO filmleri elde edilirken püskürtücü ile sıcak taban arasındaki mesafe 28 cm olarak seçilmiştir.

3.3.5. Püskürtme basıncı

Çözeltinin atomize edilmesini sağlayan, basıncı 0.2 kg/cm^2 olan azot gazıdır. Azot gazı basıncı, azot tüpü üzerinde bağlantılı ve el ile kontrol edilebilen $0-1 \text{ kg/cm}^2$ aralıklı bir manometre yardımı ile istenilen değerde sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı da, azot tüpü ile bağlantılı olan ($0-300$) kg/cm^2 aralıklı diğer bir manometreden kontrol edilmiştir. Basınç değerlerinin artırılması cam tabanların hızlı soğumasına, azaltılması da bozuk film oluşumuna sebep olmaktadır.

3.3.6. Çözelti akış hızı

Çözelti akış hızı elde edilecek filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Püskürtülecek çözeltilerin akış hızları deneme yanılma yolu ile belirlenmiştir. Çözelti akış hızlarının artırılması gözenekli filmlerin oluşmasına, azaltılması ise enerji ve zaman kaybına neden olmuştur. Çözelti akış hızını istediğimiz değerde tutmak için bir flow-meter kullanılmıştır. En uygun akış hızı yapılan denemeler sonucunda $\sim 4 \text{ ml/dak.}$ olarak seçilmiştir.

3.3.7. Deneyin yapılışı

ZnO ve In katkılı ZnO filmlerini elde etmek için $11 \times 26 \text{ mm}^2$ ve $11 \times 13 \text{ mm}^2$ ebatlarında düzgün olarak kesilmiş 1 mm kalınlığında Objektträger marka mikroskop camları taban olarak kullanılmıştır. Bu camlar önce sabunlu saf su ile kaynatılmış ve daha sonra deiyonize su ile durulanıp alkolden geçirilerek temizlenmiştir. Temizlenen cam tabanlar daha sonra kullanılmak üzere petri kaplarına yerleştirilmiştir.

Her püskürtme işleminden önce cam tabanların konulduğu bakır blok temizlenmiştir. Bakır blok yerine yerleştirildikten sonra bir şakül yardımı ile merkezlenmiş ve püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe istenilen değere

ayarlanmıştır. Bu ayarlama tamamlanınca bakır blok üzerine temizlenmiş camlar merkezde olacak şekilde yerleştirilmişlerdir.

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

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

Bütün hazırlıklar tamamlandıktan sonra ısıtıcının anahtarı açılıp, sıcaklık multimetreden kontrol edilmeye başlanmıştır. Cam tabanların sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşmaya kadar ısıtma işlemine devam edilmiştir. Taban sıcaklığı istenilen değerden yaklaşık 30°C daha yüksek olan bir değere getirilmiştir. Çünkü ilk püskürtme anında, püskürtülen çözeltilinin sıcaklığı taban sıcaklığından küçük olduğundan tabanda ani sıcaklık düşmeleri olmaktadır. Püskürtme işlemi süresince sıcaklık, varyak yardımı ile dengede tutulmaya çalışılmıştır. Ancak $\pm 5^\circ\text{C}$ 'lık farklılıklara engel olunamamıştır.

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

Püskürtme işlemi boyunca, çözelti akış hızı, taban sıcaklığı ve 0°C referans sıcaklığı sürekli kontrol edilmiştir. Filmlerin elde edilme özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

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

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

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

ZnO filmleri $300\pm 5^{\circ}\text{C}$, $325\pm 5^{\circ}\text{C}$ ve $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklıklarında elde edilmiştir. Daha sonra $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığı sabit tutularak, bu taban sıcaklığı değerinde %1-5 oranlarında In katkılı ZnO filmleri elde edilmiştir.

Çizelge 3.1. ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin elde edilme özellikleri

Filmler	Taban Sıcaklığı (°C)	Azot Basıncı (kg/cm ²)	Çözelti Akış Hızı (ml/dk)	Püskürtme Yüksekliği (cm)	Püskürtme Süresi (dk)
ZnO	300±5	0.2	4	28	60
ZnO	325±5	0.2	4	28	56
ZnO	350±5	0.2	4	28	90
%1 In Katkılı ZnO	350±5	0.2	4	28	90
%2 In Katkılı ZnO	350±5	0.2	4	28	90
%3 In Katkılı ZnO	350±5	0.2	4	28	85
%4 In Katkılı ZnO	350±5	0.2	4	28	100
%5 In Katkılı ZnO	350±5	0.2	4	28	75

3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerinde elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları tartı metodu ile bulunmuştur. Tartım işlemi maksimum 210gr tartabilen 0.0001gr hassasiyetli AND HM-200 model elektronik terazi ile yapılmıştır. İlk olarak filmler cam taban ile tartılmış daha sonra cam taban üzerindeki film nitrik asitte tamamen çözüldükten sonra saf sudan geçirilmiştir. Boş ve temiz olan cam tabanlar tekrar tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam taban üzerinde oluşan filmin kütleini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları

$$t_f = \frac{\Delta m}{s \rho_f} \quad (3-1)$$

formülü ile bulunmuştur. Burada;

Δm , filmin kütlesi

ρ_f , filmin yoğunluğu

s, cam tabanın yüzey alanını göstermektedir.

Film kalınlıkları hesaplanırken gerekli olan film yoğunluk değeri 5.61gcm^{-3} olarak alınmıştır. Bu değer ZnO kristalinin yoğunluk değeridir. In katkılı ZnO filmlerinde ise In katkısının film yoğunluğuna etkisi ihmal edilerek ZnO ile aynı film yoğunluk değeri alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen filmlerin kalınlıkları Çizelge 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları

Filmler	Taban Sıcaklığı (°C)	Kalınlık (μm)
ZnO	300±5	2.16
ZnO	325±5	2.10
ZnO	350±5	1.62
%1 In Katkılı ZnO	350±5	2.46
%2 In Katkılı ZnO	350±5	2.00
%3 In Katkılı ZnO	350±5	1.36
%4 In Katkılı ZnO	350±5	1.10
%5 In Katkılı ZnO	350±5	2.25

4. X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

4.1. Giriş

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

Kristal yapının varlığı ve kristal yapı içerisindeki atomların dizilişleri, x-ışını kırınım desenleri kullanılarak, ilk defa 1912 yılında Max von Laue tarafından incelenmiştir. X-ışınlarının dalga boyları atomik boyutla kıyaslanabilecek kadar küçüktür. Dalga boyu x-ışının dalga boyu kadar küçük olan nötronlar veya elektronlar kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Fakat en fazla kullanılan yöntem x-ışını kırınım desenleridir [23,35].

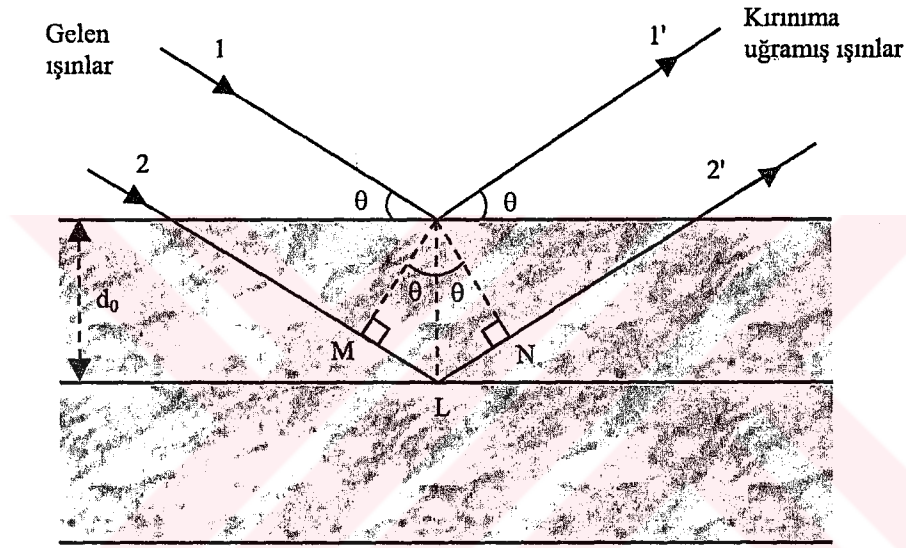
4.2. X-Işını Kırınımı

Materyallerin kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. Bir x-ışınının enerjisi, dalga boyu ile ters orantılıdır ve enerjisi $E=hc/\lambda$ 'dır. Dalga boyu ise 0.1Å ile 100Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında 0.2Å ile 2.5Å arasındaki dalga boyu x-ışınları kullanılır.

X-ışınlarının kristalde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. X-ışınları; bir kristal üzerine düşürüldükleri zaman kristaldeki atomlara ait elektronları aynı frekansta titreşmeye zorlarlar. Böylece, kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyunda ışın yayınlırlar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Aynı frekansta ışına yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu

ışınlar bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışınlar yapıcı ve yıkıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, fotoğraf filmi üzerinde desen oluştururlar.

Kristal yapının incelenmesinde Bragg yasasından yararlanılır. Bu yasaya göre, monokromatik x-ışınları kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelsin ve atomların paralel düzlemleri arasındaki uzaklıkta d_0 olsun. Kristale giren x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, x-ışınları atomların oluşturduğu düzlemlerden θ açısı yaparak yansiyacaktır. Bu durum Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması

Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkileyebilirler. Şekil 4.1'den görüldüğü gibi girişim kuvvetlendirici ise 1 ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır. O halde, yol farkı,

$$\text{Yol Farkı} = \overline{ML} + \overline{LN} = d_0 \sin \theta + d_0 \sin \theta \quad (4-1)$$

ile verilir. Buradan,

$$2d_0 \sin \theta = n\lambda \quad (4-2)$$

yazılır. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada,

d_0 , kristal düzlemleri arası mesafe

n , 1,2,3... değerlerini alabilen bir tam sayı

λ , ışının dalga boyudur.

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

X-ışını kırınım verileri üç değişik yöntem kullanılarak belirlenebilir ve bu kırınım yöntemlerinin çalışma prensipleri Bragg yasasına dayanmaktadır. Bu yöntemler arasındaki farklılıklar kullanılan numune ve ışıdan kaynaklanır. Bu yöntemler; Laue yöntemi, döner kristal yöntemi ve toz yöntemidir. Laue yönteminde, numune olarak tek kristal ve değişen dalgaboylu ışınlar kullanılır. Bu yöntemde Bragg açısı θ sabit tutulur. Döner kristal yönteminde, yine tek kristal ancak sabit dalgaboylu ışınlar kullanılır. Bragg açısı θ için değişen değerler elde edilir. Toz yönteminde ise, tek dalgaboylu ışınlar ile polikristal veya toz haline getirilmiş numuneler kullanılır. Bu yöntemde de Bragg açısı θ değişkendir. Dolayısıyla polikristal yapıdaki materyallerin incelenmesinde kullanılan tek yöntem toz yöntemidir. Bu yöntemde kırınım desenleri, ışınların şiddetine ve değişen açılara bağlı olarak elde edilir. Elde edilen piklerin açı değerlerine göre, d_0 mesafesi hesaplanır ve kristal yapı belirlenir. Piklerdeki şiddetlerin, dar ve keskin olması, kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelir.

Püskürtme yöntemi ile elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin kristal yapıları, toz yöntemi ile oluşturulan x-ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir.

4.3. ZnO ve In katkılı ZnO Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri

ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenleri Rigaku Rint 2000 serisi X-Ray Diffractometer model x-ışını cihazında $\lambda=1.5405\text{\AA}$ dalga boylu CuK_α ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ sınır değerlerinde incelenmiştir. Bu desenlerin incelenmesinden, filmlerin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir.

Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde pik şiddetleri ve genişlikleri filmler arasında farklılıklar ortaya çıkarmaktadır. Şiddetleri büyük ve genişlikleri

dar olan piklerde kristallenme iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan piklerde kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Bu çalışmada elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üzerinde parantez içinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri belirtilmiştir.

ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen filmlerin polikristal ve hekzagonal (wurtzite) yapıda oldukları belirlenmiştir.

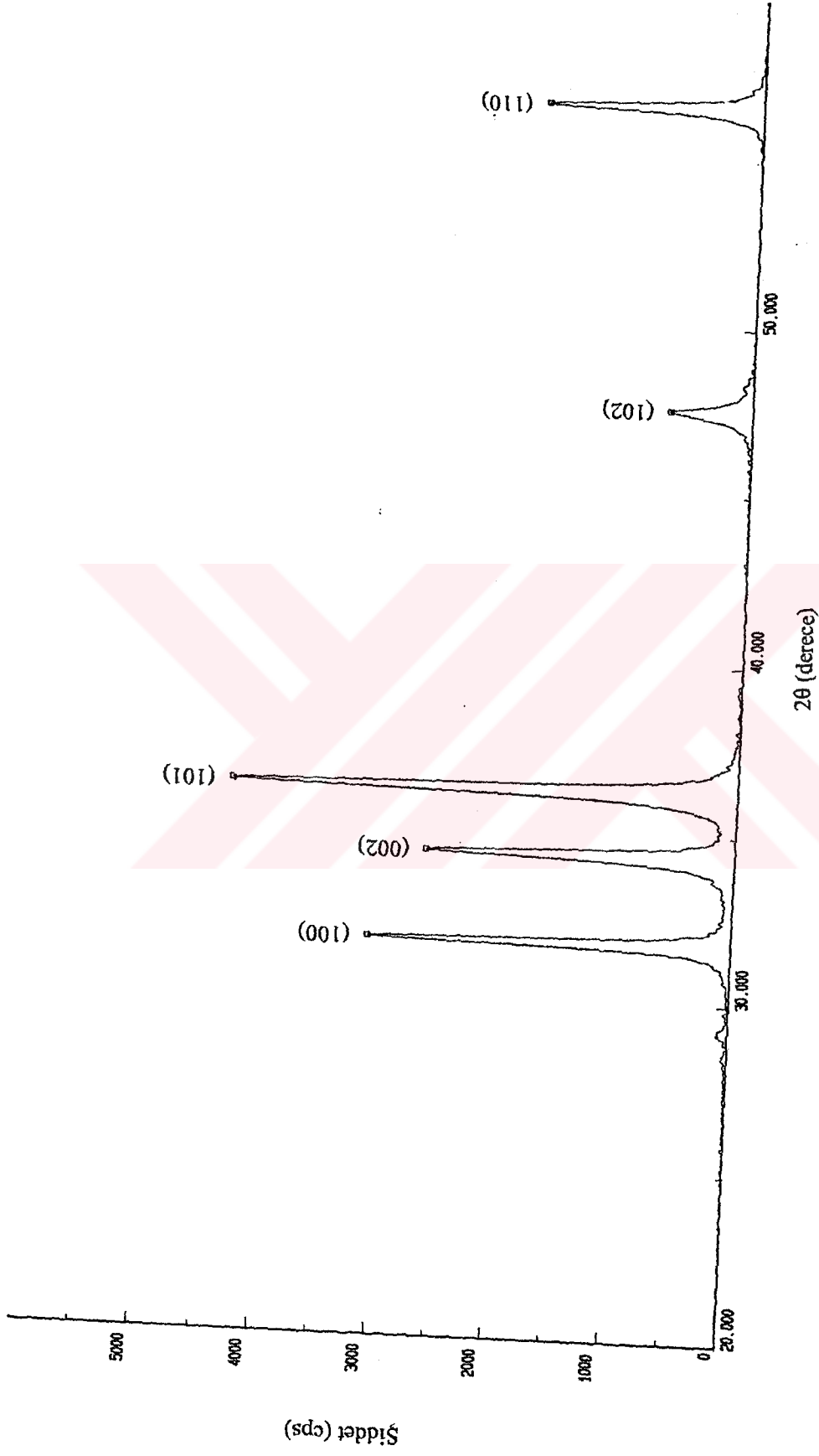
Taban sıcaklığı, katkı konsantrasyonu ve başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu elde edilen filmlerin yapısında önemli bir etkiye sahiptir. ZnO filmlerinin yapısını belirlemede taban sıcaklığı oldukça önemli bir rol oynamıştır. 300°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmleri polikristaldir ve zayıfta olsa (101) doğrultusunda tercihli bir yönelmeye sahiptir. İkinci mevcut pikler (100), (002), (110) ve (102)'dir. Taban sıcaklığı arttırıldığında kristal yapı (002) yönünde yeni bir tercihli yönelime doğru gitmiş ve diğer piklerin şiddetlerinde bir azalma olmuştur. 325±5°C ve 350±5°C'de elde edilen ZnO filmleri (002) eksenini boyunca tercihli bir yönelime sahiptir.

ZnO filmlerine In katkılanması için 350±5°C taban sıcaklığı seçilmiş ve %1, %2, %3, %4, %5 oranlarında çözeltilere In katkılanmıştır. ZnO'ye In katkılanması ile birlikte kristal (002) yönünden (101) tercihli yönelimine doğru bir kayma göstermiştir. Bu tercihli yönelimdeki değişim yapıya sonradan katılan In atomundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

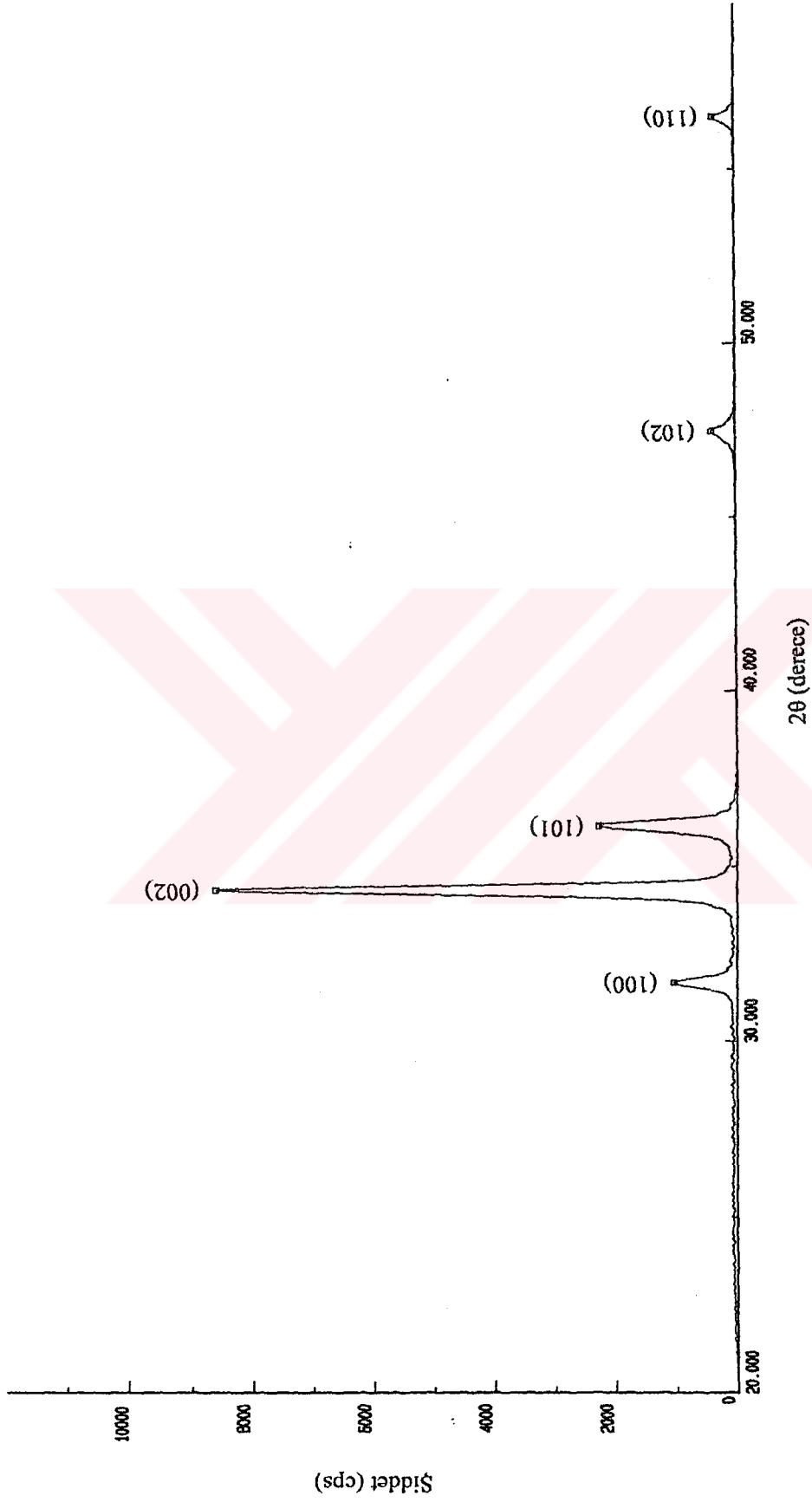
Bütün In katkılı ZnO filmleri (101) tercihli yönelmesine sahiptir. Düşük In katkı oranlarında pikler şiddetli ve keskindir. Bu da kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelmektedir. Fakat yüksek In katkı oranlarında piklerin şiddetleri zayıflamakta ve pikler yayvanlaşmaktadır. Yani kristallenme iyi olmamakta ve yapı gittikçe kendi özelliğini kaybetmeye başlamaktadır. In katkılı ZnO filmleri için elde edilen x-ışını kırınım desenlerinde In ve onun oksitlerine ait bir pike rastlanmamıştır. Fakat pikler In katkısı arttıkça sola doğru yani küçük açılara doğru çok az da olsa kayma göstermiştir. Bunun nedeninin ZnO'in içerisindeki In'dan kaynaklandığı ve büyük çaplı olan In atomlarının katkısının artmasıyla düzlemler arası mesafenin de artmasının küçük açılara kayma ile sonuçlanacağı düşünülmektedir.

Şekil 4.2’de $300\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında, Şekil 4.3’de $325\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında ve Şekil 4.4’de $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Şekil 4.5 $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %1 In katkılı ZnO filminin x-ışını kırınım desenini, Şekil 4.6 $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %2 In katkılı ZnO filminin x-ışını kırınım desenini, Şekil 4.7 $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %3 In katkılı ZnO filminin x-ışını kırınım desenini, Şekil 4.8 $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %4 In katkılı ZnO filminin x-ışını kırınım desenini ve Şekil 4.9 $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %5 In katkılı ZnO filminin x-ışını kırınım desenini göstermektedir.

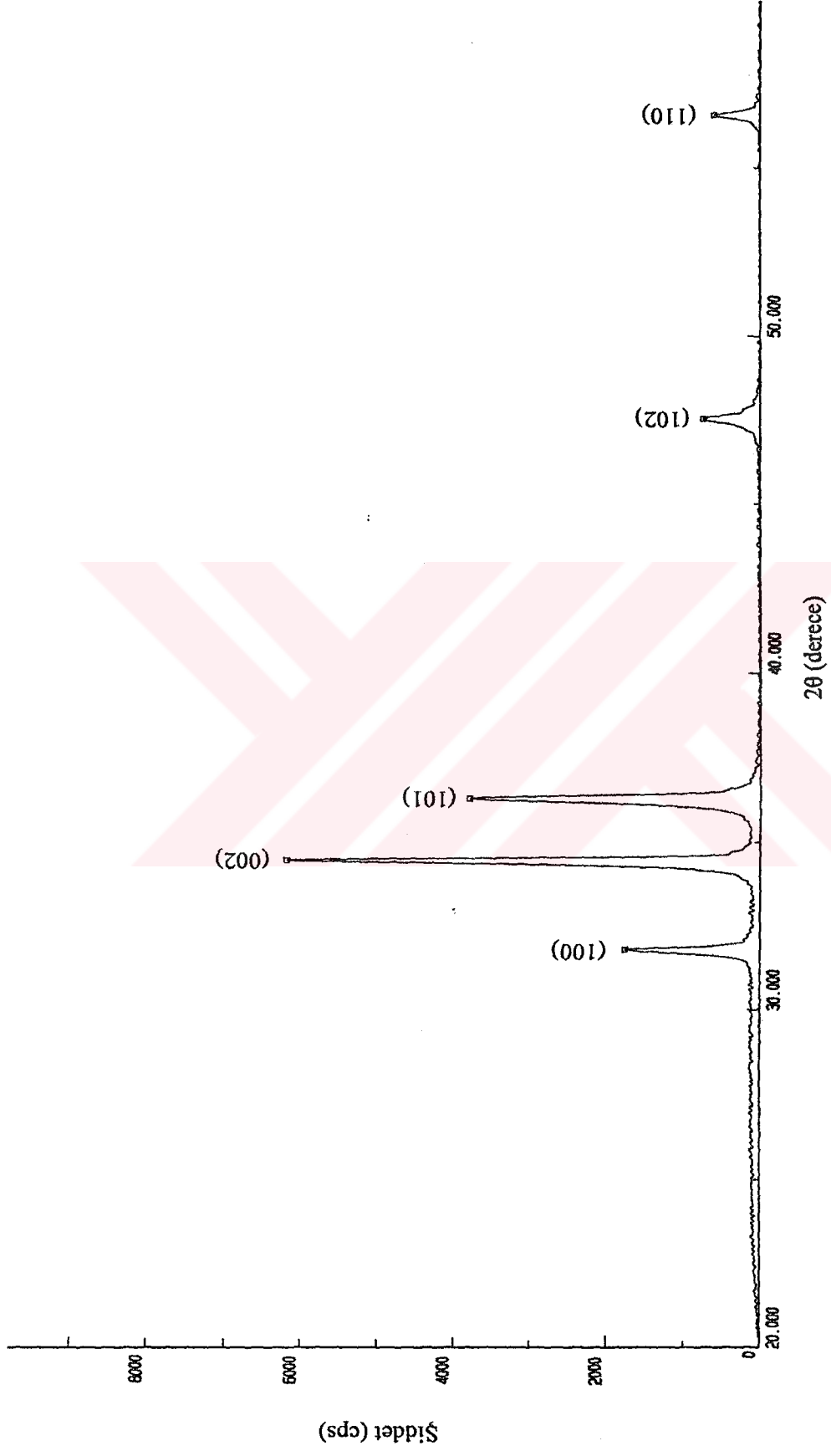
ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen sonuçlar literatürdeki ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin sonuçları ile uyum içindedir [9,13-15,17,21,30,36-40].



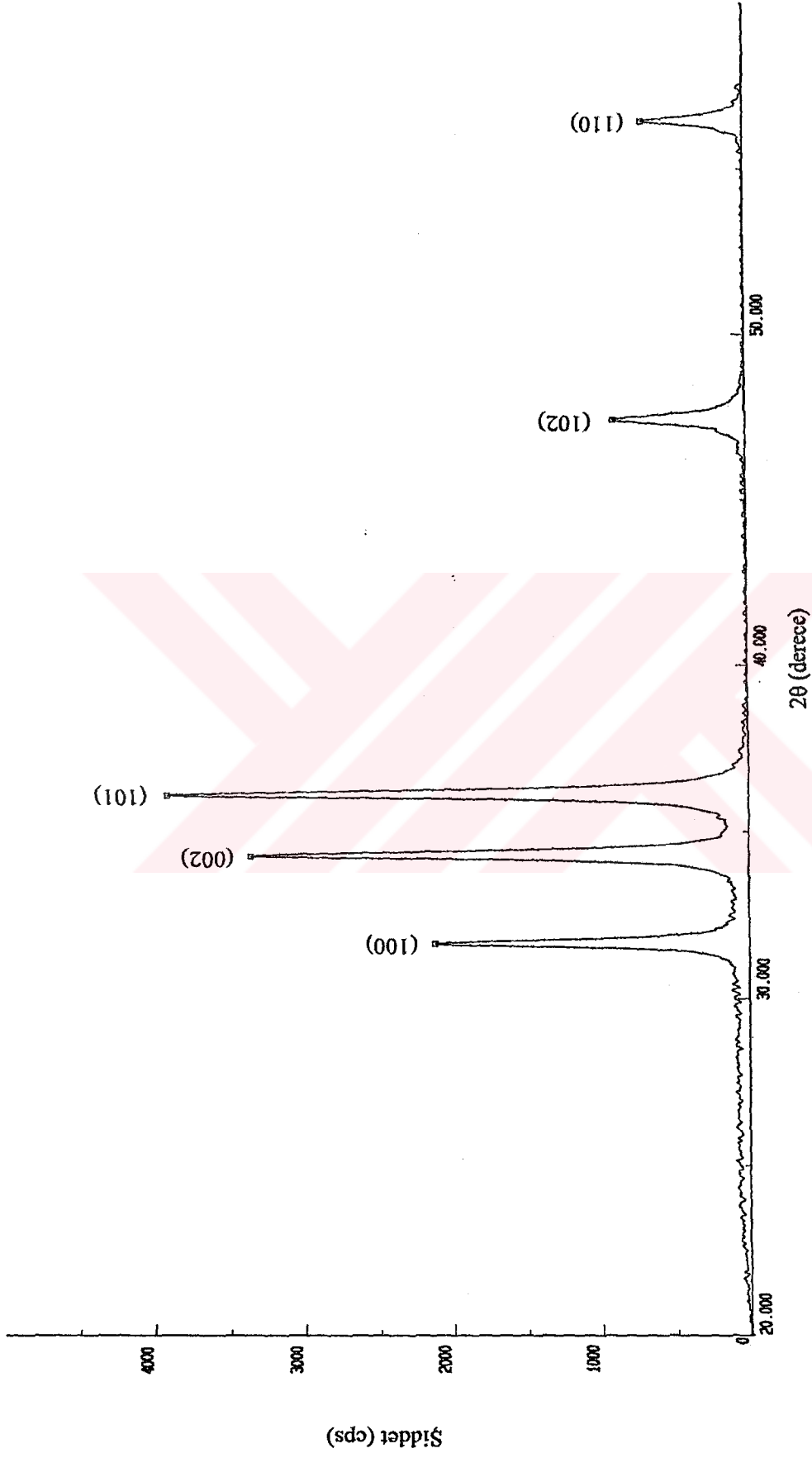
Şekil 4.2. 300±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni



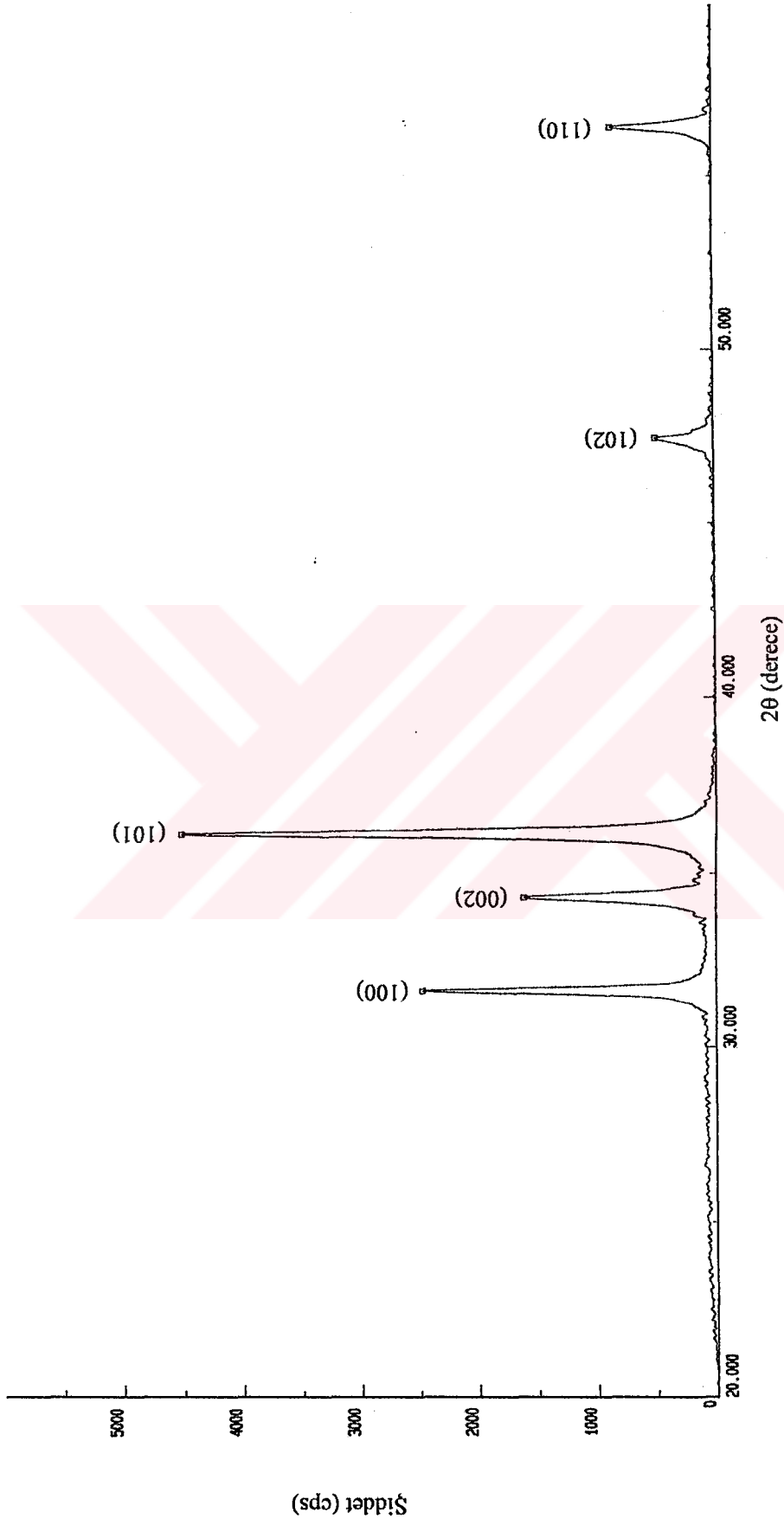
Şekil 4.3. 325±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni



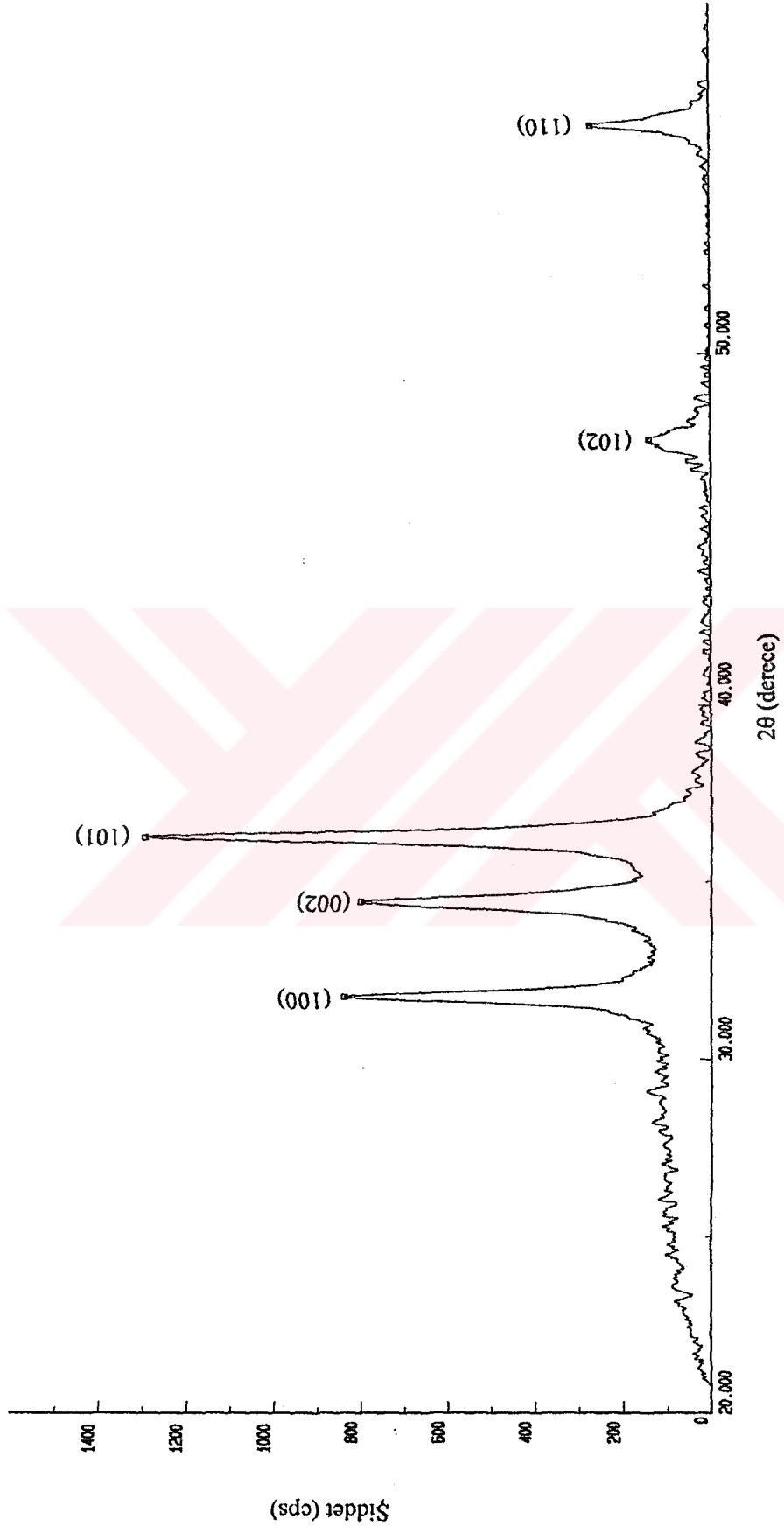
Şekil 4.4. 350±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni

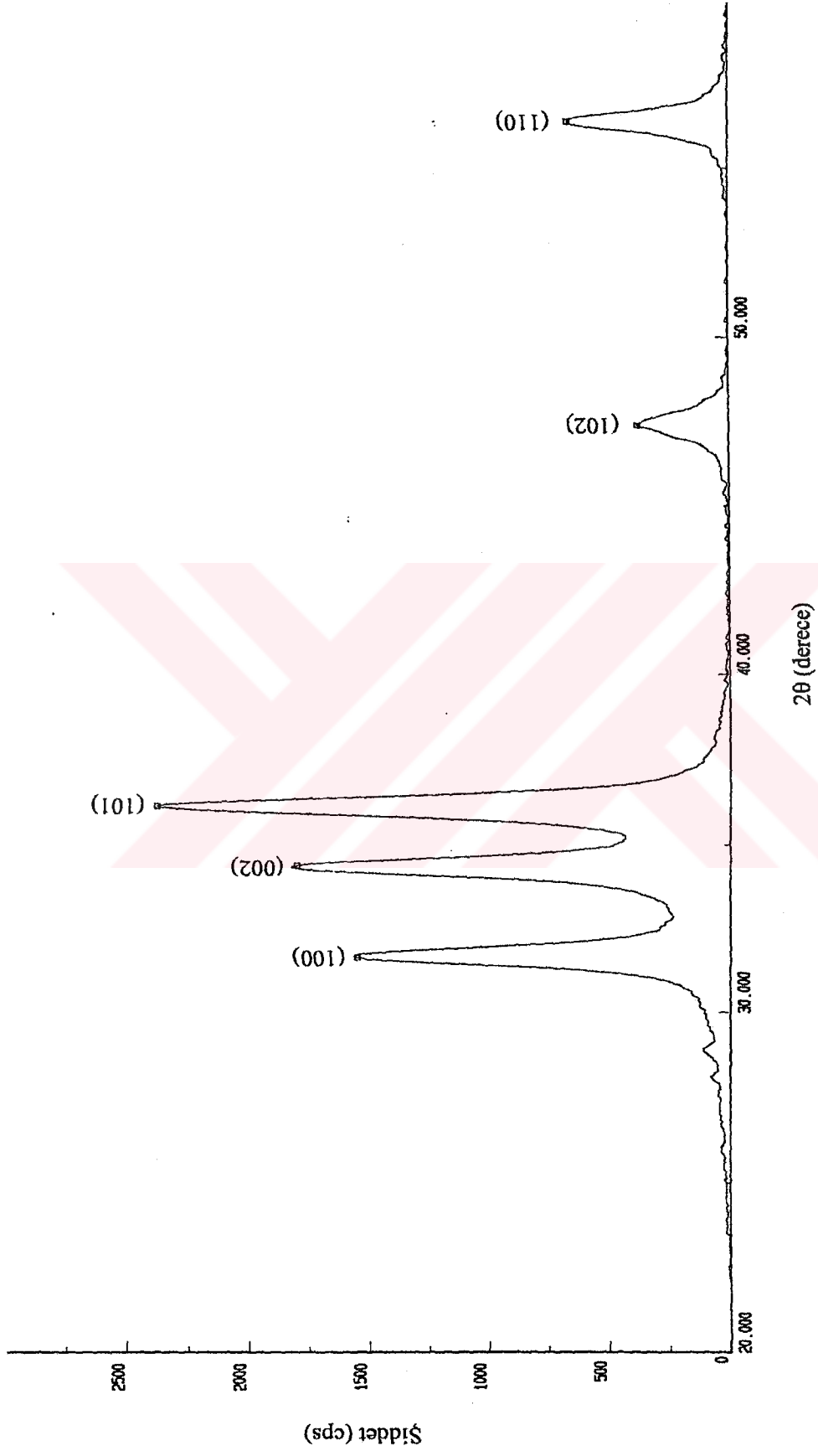


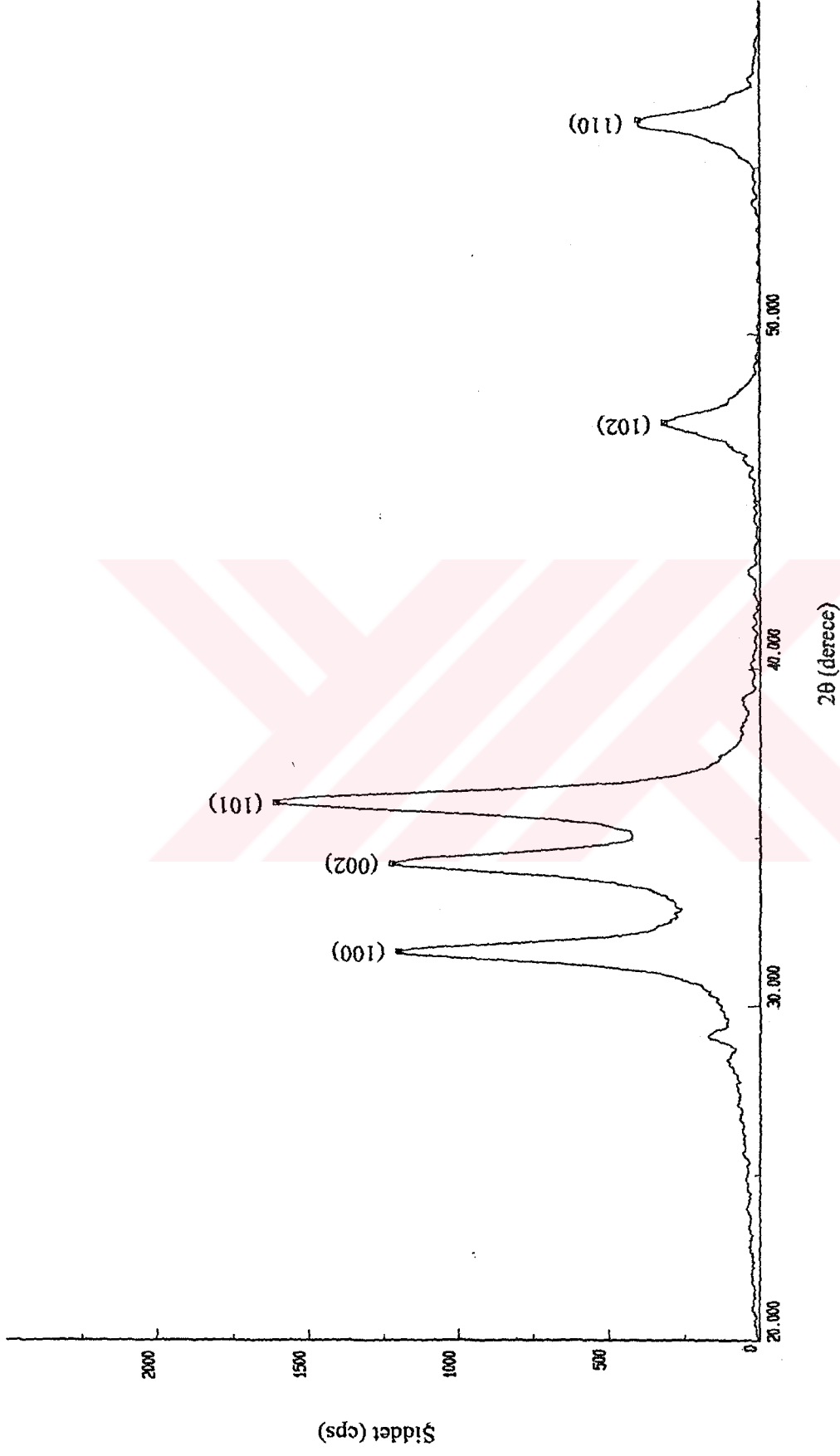
Şekil 4.5. 350±5°C taban sıcaklığında elde edilen %1 In katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.6. $350 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %2 In katkılı ZnO filmine ait x-ışın kırınım deseni







Şekil 4.9. 350±5°C taban sıcaklığında elde edilen %5 In katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni

5. ABSORPSİYON

5.1. Giriş

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

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

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5-1)$$

bağıntısı vardır. Burada;

I_0 , materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddetini

I , x kalınlıklı materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini

α , lineer absorpsiyon katsayısını göstermektedir.

Lineer absorpsiyon katsayısı α , elektromagnetik dalganın dalgaboyuna ve materyale bağlıdır. Denklem (5-1)'den görüldüğü gibi lineer absorpsiyon katsayısı büyüdükçe materyali geçen ışın şiddeti de o derece azalacaktır [41].

5.2. Temel Absorpsiyon Olayı

Yarıiletkenlerde en önemli absorpsiyon olayı, bir elektronun bir foton soğurarak valans bandından iletim bandına geçmesiyle oluşur. Dolayısıyla bu olay, temel absorpsiyon olayı olarak adlandırılır. Temel absorpsiyon, absorpsiyonda hızlı bir artış olarak kendini gösterir ve bu yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır [41].

Temel absorpsiyon olayında, bir elektron, materyale gelen ışın demetinden bir foton absorplayarak valans bandından iletim bandına geçer. Bu geçiş sonucunda valans bandında bir hol oluşur. Bu geçişin gerçekleşmesi için materyal üzerine düşen foton enerjisinin, en az yarıiletken materyalin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olması gerekir. Bu nedenle gelen fotonun frekansı ν ,

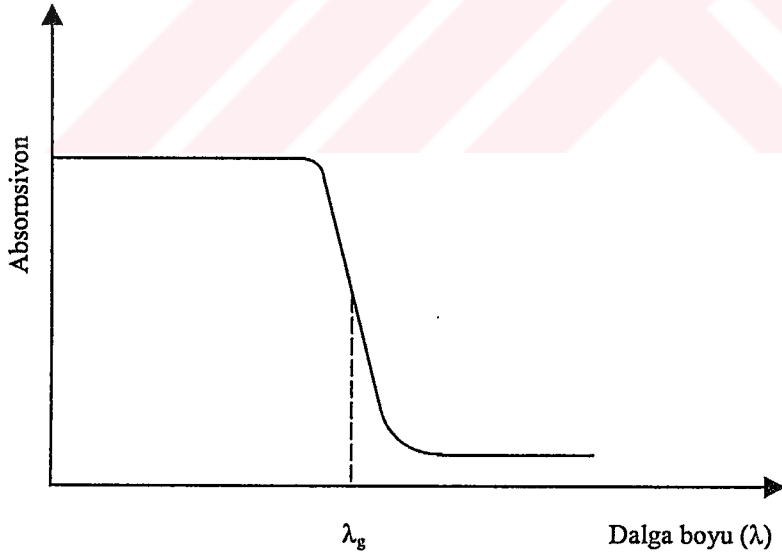
$$\nu \geq E_g / h \quad \text{veya} \quad \nu \geq \nu_0 \quad (5-2)$$

olmalıdır. $\nu_0 \geq E_g/h$ frekansı absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır. Burada;

E_g , yasak enerji aralığı

c , ışık hızıdır.

Bir yarıiletken için temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.1'de görülmektedir. Şekil 5.1'den görüldüğü gibi λ_g ($\lambda_g = hc/E_g$) dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış gözlenir ve λ_g 'den sonra bir denge değerine ulaşır.



Şekil 5.1. Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu

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

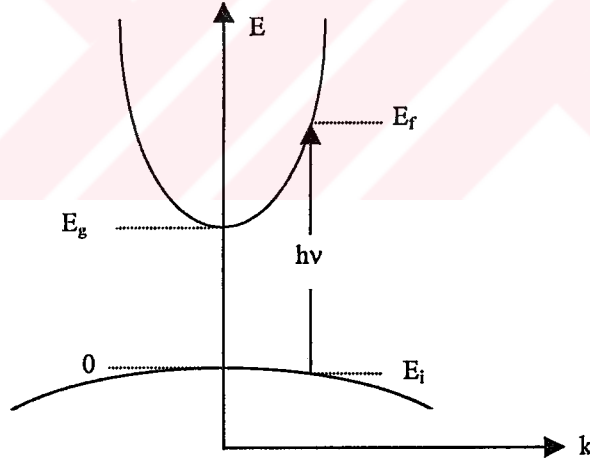
Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

5.2.1. Direkt bant geçişi

Direkt bant geçişinde, yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerinde ise geçişler direkt olmaktadır ($\Delta\vec{k}=0$). Valans bandından iletim bandına olan direkt bant geçişi Şekil 5.2’de görülmektedir. Şekil 5.2’ye göre yarıiletkende E_i , ilk durum ve E_f , son durum enerji seviyesi ise,

$$E_f = h\nu - E_i \quad (5-3)$$

ile verilmektedir.



Şekil 5.2. Bir yarıiletkende direkt bant geçişinin şematik gösterimi

Parabolik bantlarda,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5-4)$$

ve

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5-5)$$

ile verilir. Burada;

m_e^* : elektronun etkin kütlesi

m_h^* : holün etkin kütlesini göstermektedir.

Denklem (5-4) ve denklem (5-5)'i denklem (5-3)'te yerine yazarsak,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5-6)$$

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

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (5-7)$$

ifadesiyle bağlıdır. Burada A^* sabiti,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (5-8)$$

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

$$\alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (5-9)$$

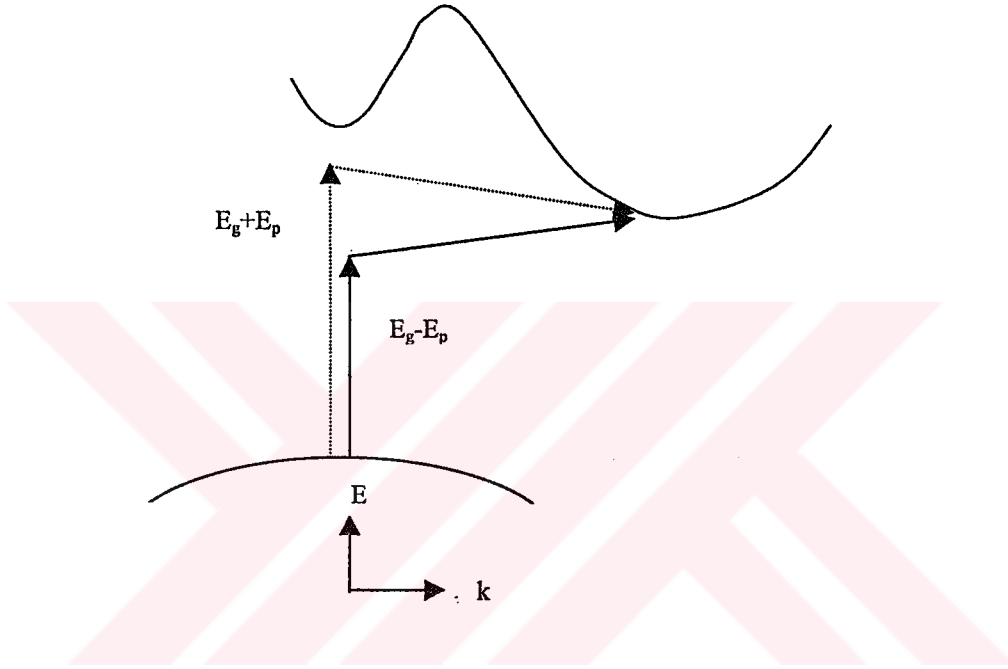
ile verilir. Burada;

n , 1/2(izinli geçiş) veya 3/2 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabittir.

Ayrıca denklem (5-9)'da $\alpha h\nu$ 'yü sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerini vermektedir [41,42].

5.2.2. İndirekt bant geçişi

İndirekt bant geçişinde, yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerine karşılık gelmiyorlarsa ($\Delta\vec{k} \neq 0$), geçişler indirekt olarak adlandırılır ve indirekt bant geçişi Şekil 5.3'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişinin şematik gösterimi

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

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \quad (\text{Fonon emisyonu durumunda}) \quad (5-10)$$

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_p \quad (\text{Fonon absorpsiyonu durumunda}) \quad (5-11)$$

ile verilir. Burada;

E_p , fonon enerjisidir.

Fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı $h\nu > E_g - E_p$ için,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{\exp\left[\frac{E_p}{kT}\right] - 1} \quad (5-12)$$

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

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{1 - \exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right]} \quad (5-13)$$

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

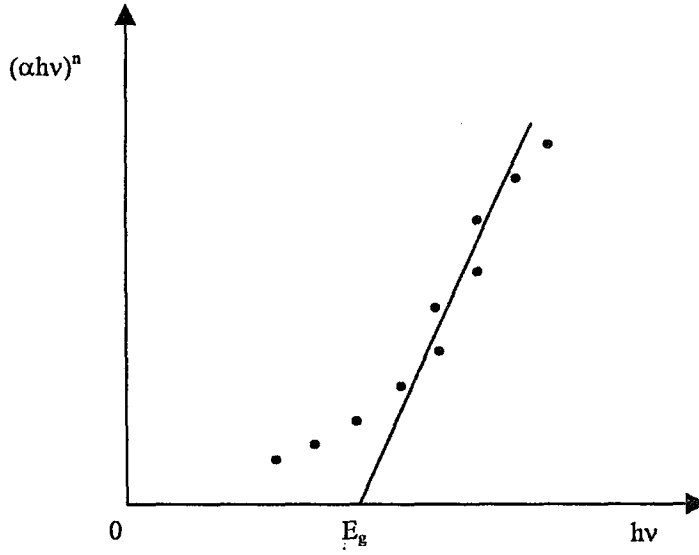
$$\alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g + E_p)^n}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (5-14)$$

ile verilir. Burada;

n , indirekt bant geçişli bir yarıiletken için 2 (izinli geçiş) veya 3 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabiti göstermektedir [41,42].

5.3. ZnO ve In Katkılı ZnO Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi çizilir (Şekil 5.4). Grafiğin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^n=0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığı değerini verir. n değeri 2 ise materyal direkt bant aralığına sahiptir, n değeri $\frac{1}{2}$ ise materyal indirekt bant aralığına sahiptir.

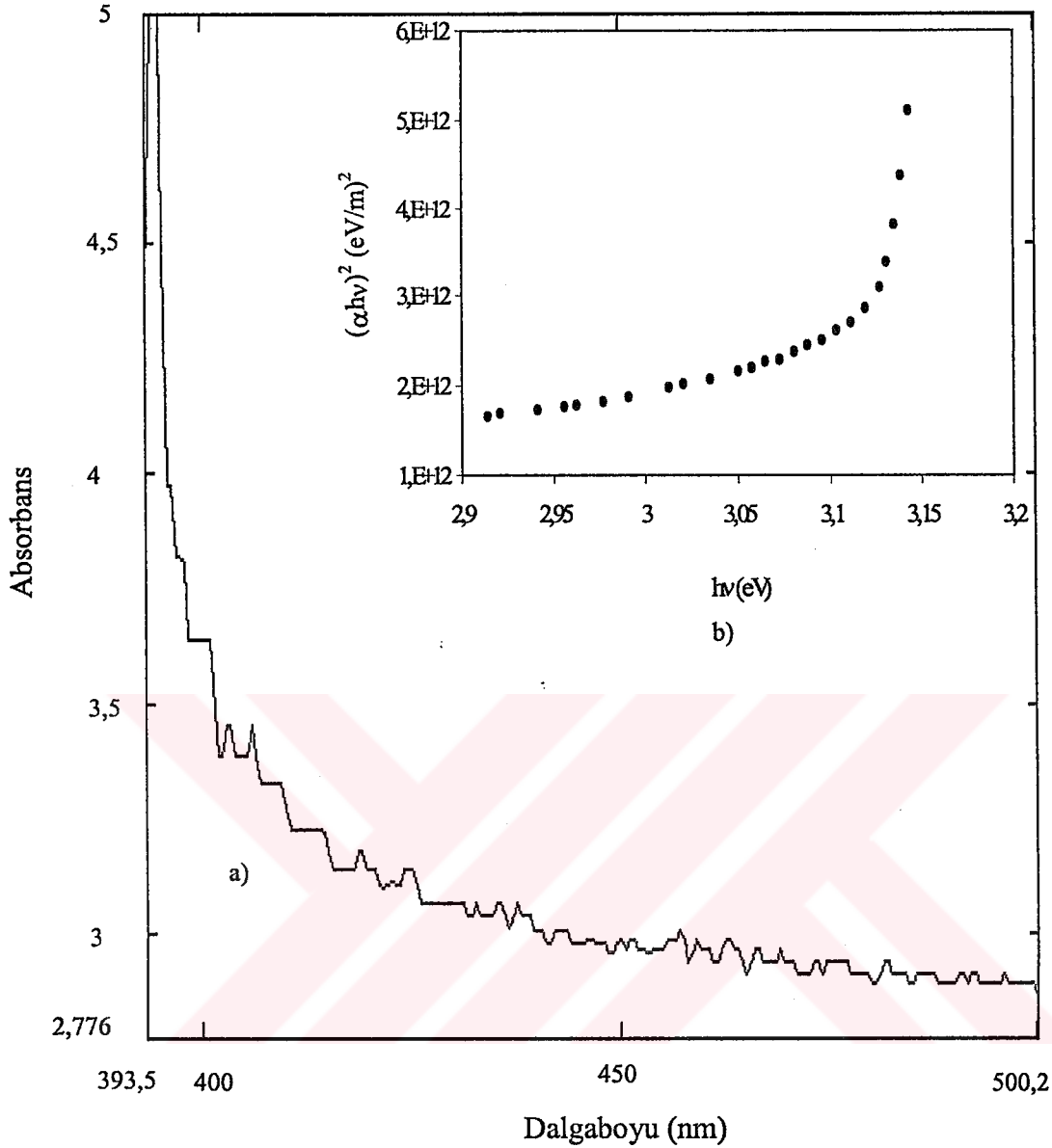


Şekil 5.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi

Püskürtme yöntemi ile elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumları 200-900nm arasında tarama bölgesi olan Shimadzu UV-2101 PC UV-VIS Scanning Spectrophotometer cihazından elde edilmiştir.

ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak ve denklem (5-9) kullanılarak $(\alpha hv)^2$ 'nin (hv) 'ye karşı grafikleri çizilmiştir. Direkt geçişlerin gözlemlendiği bölgelerde bir doğru elde edileceğinden bu doğrunun hv eksenini $(\alpha hv)^2=0$ 'da kestiği noktanın $(hv-E_g)=0$ ve $hv=E_g$ enerji değerinden o yarıiletkenin yasak enerji aralığı tayin edilmiştir. Bu hesaplamalar denklem (5-9) ve denklem (5-14)'deki n 'nin mümkün olan bütün değerleri için yapılmıştır. Elde edilen filmlerin direk bant geçişli oldukları ve yasak enerji aralıklarının 3.1-3.2eV arasında değiştiği belirlenmiştir.

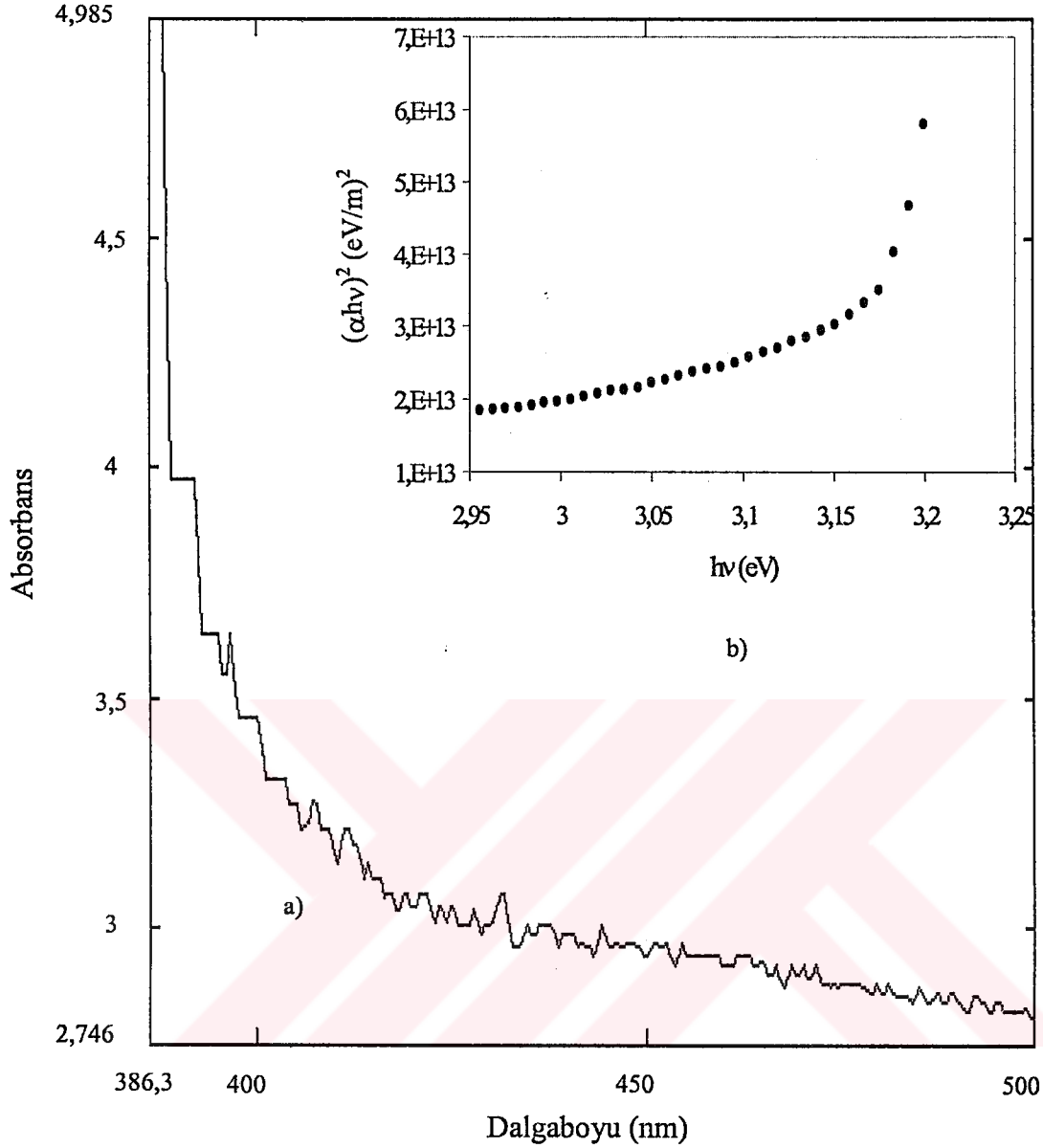
Şekil 5.5'te $300 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO yarıiletken filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede de $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 450nm dalga boyundan başlayarak 393nm dalga boyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu absorpsiyon sınırının dışında 450nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında



Şekil 5.5. $300 \pm 5^\circ C$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi

materyal hemen hemen geçirgen, 393nm dalga boyundan küçük dalga boylarında ise kuvvetli bir soğurucu olarak davranış göstermiştir (Şekil 5.5.a). Şekil 5.5.b.'deki grafiğin lineer kısmının hv eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı $E_g=3.11eV$ olarak bulunmuştur.

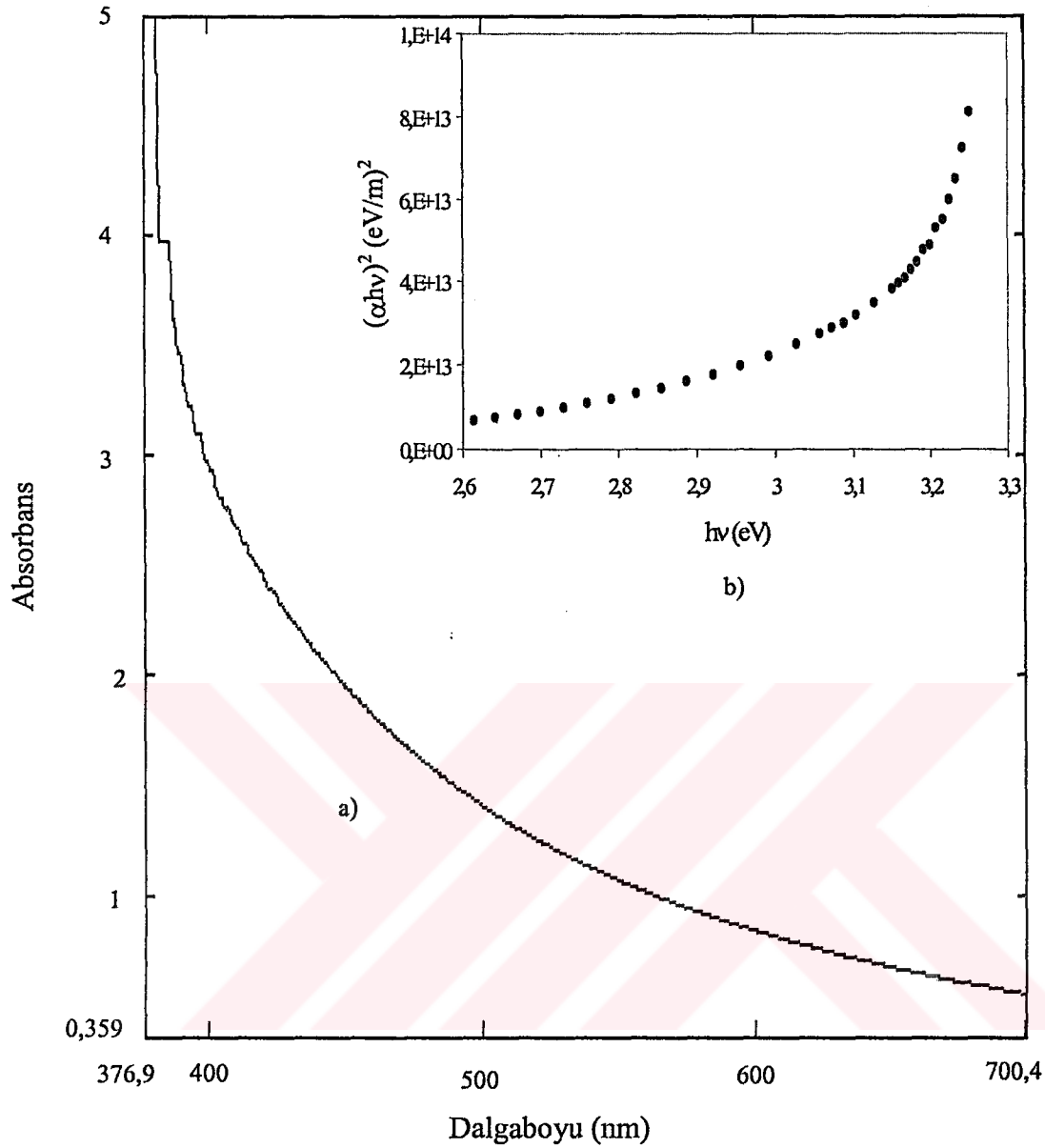
Şekil 5.6'da $325 \pm 5^\circ C$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 440nm dalga boyundan başlayarak 386nm



Şekil 5.6. $325 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi

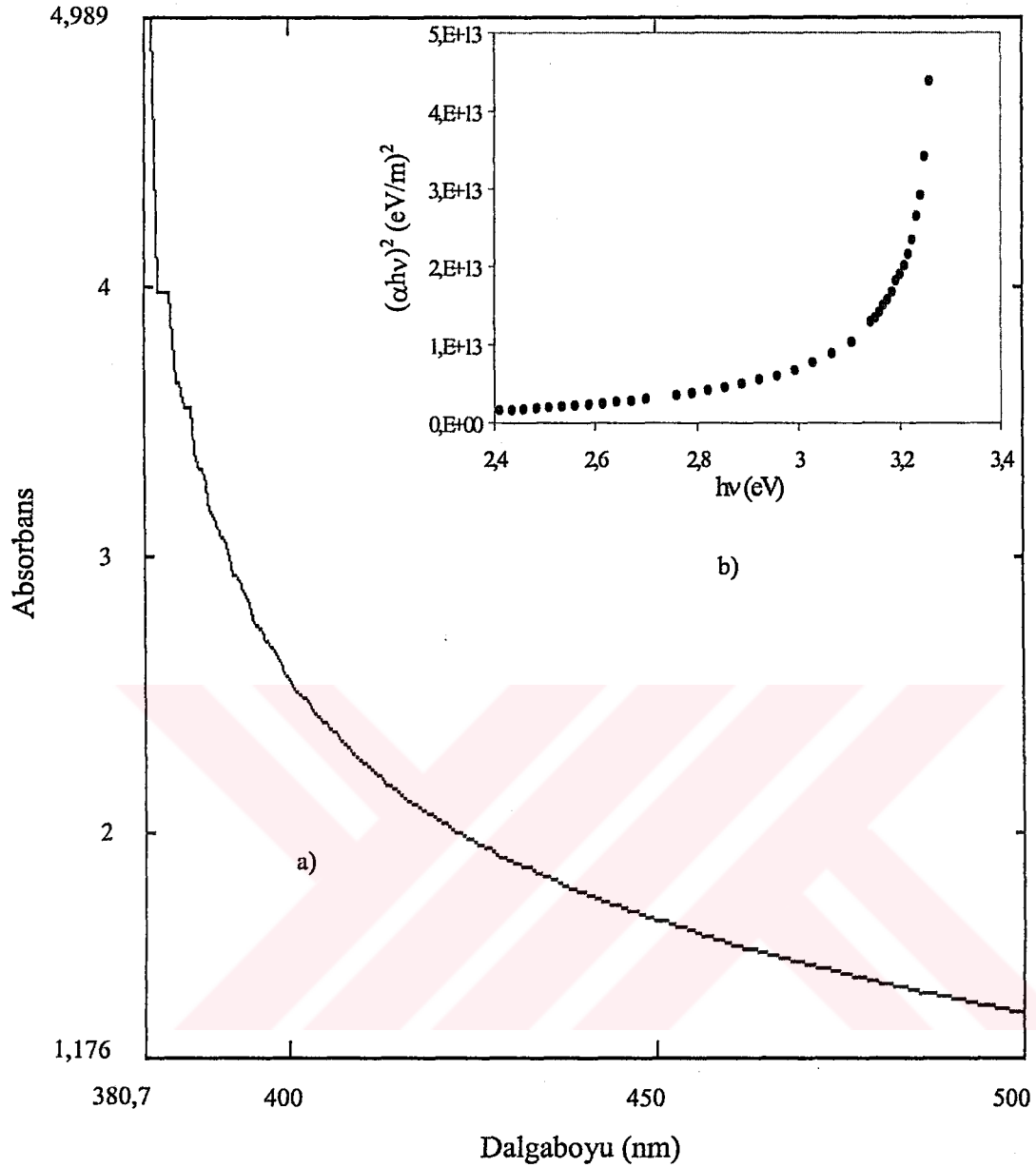
dalga boyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir (Şekil 5.6.a). Şekil 5.6.b.'deki grafikten yasak enerji aralığı 3.15eV olarak bulunmuştur.

Şekil 5.7'de $350 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 600nm dalga boyundan başlayarak 377nm dalga boyuna kadar yavaş bir artış göstermiştir. Şekil 5.7.b.'deki grafikten yasak enerji aralığı 3.15eV olarak bulunmuştur.



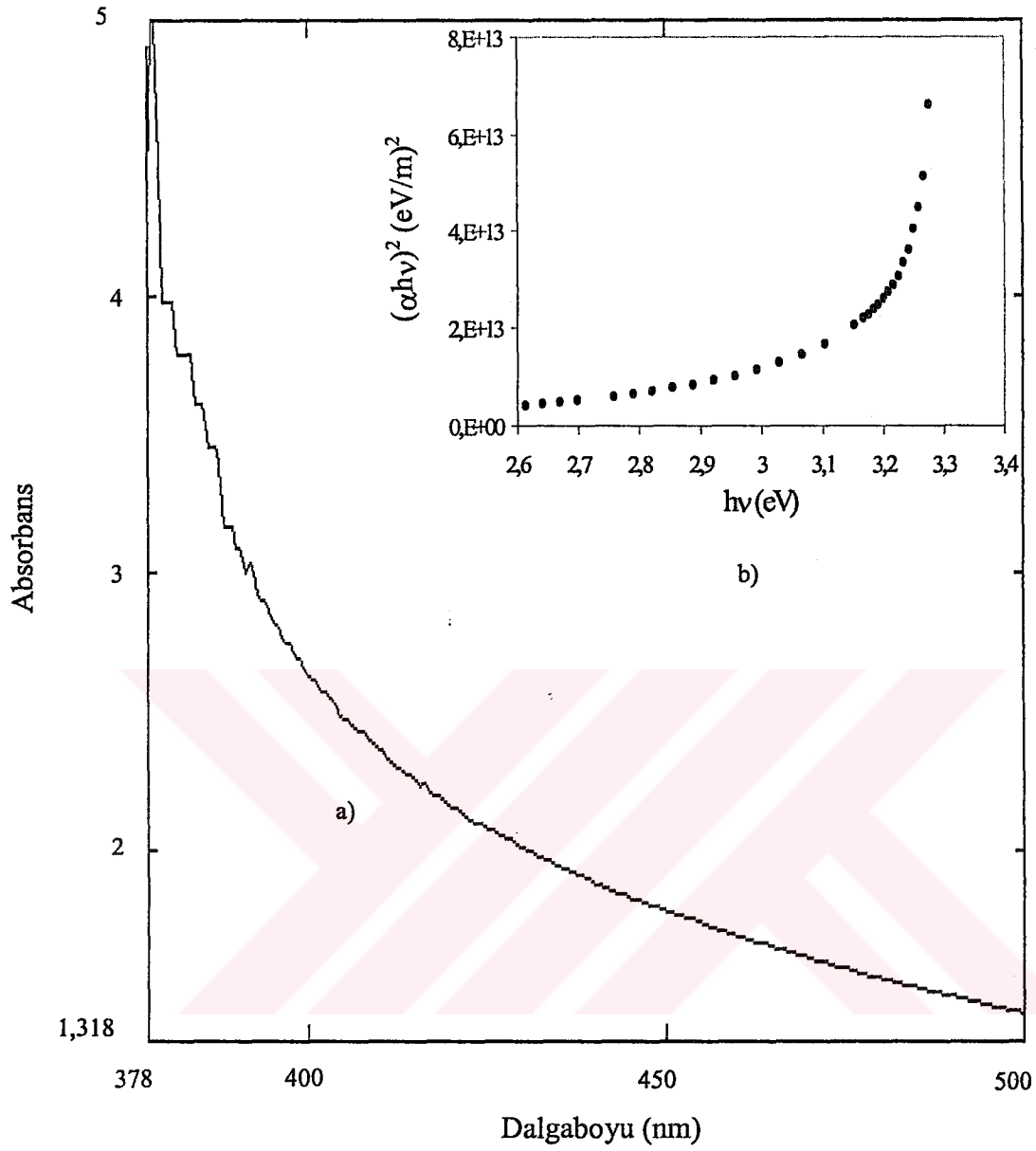
Şekil 5.7. $350 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi

Şekil 5.8'de $350 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %1 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 450nm dalga boyundan başlayarak 381nm dalga boyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir. Şekil 5.8.b.'deki grafikten yasak enerji aralığı 3.18eV olarak bulunmuştur.



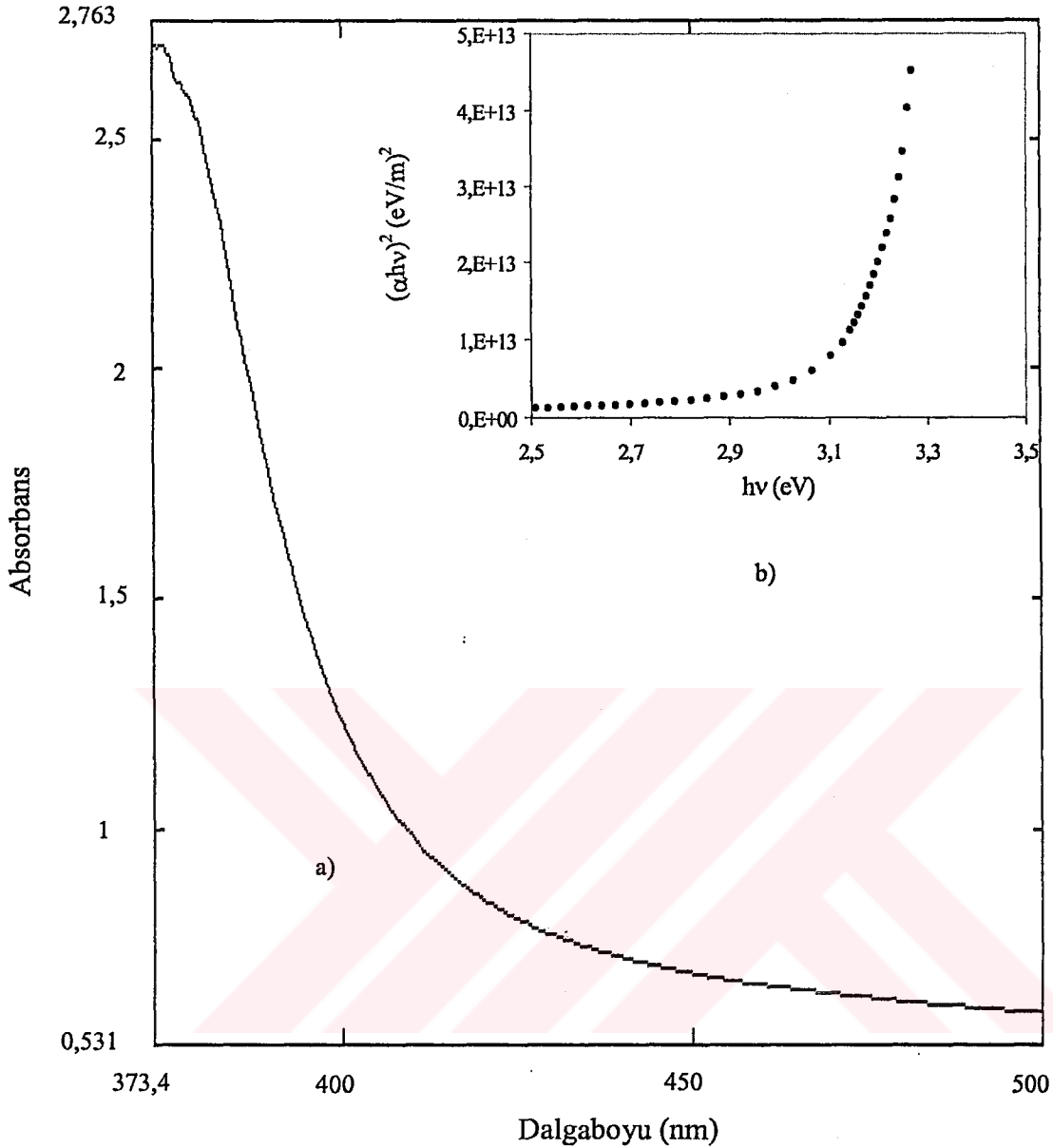
Şekil 5.8. $350\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %1 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi

Şekil 5.9'da $350\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %2 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 440nm dalga boyundan başlayarak 378nm dalga boyuna doğru keskin bir şekilde artış göstermiştir. Şekil 5.9.b.'deki grafikten yasak enerji aralığı 3.19eV olarak bulunmuştur.



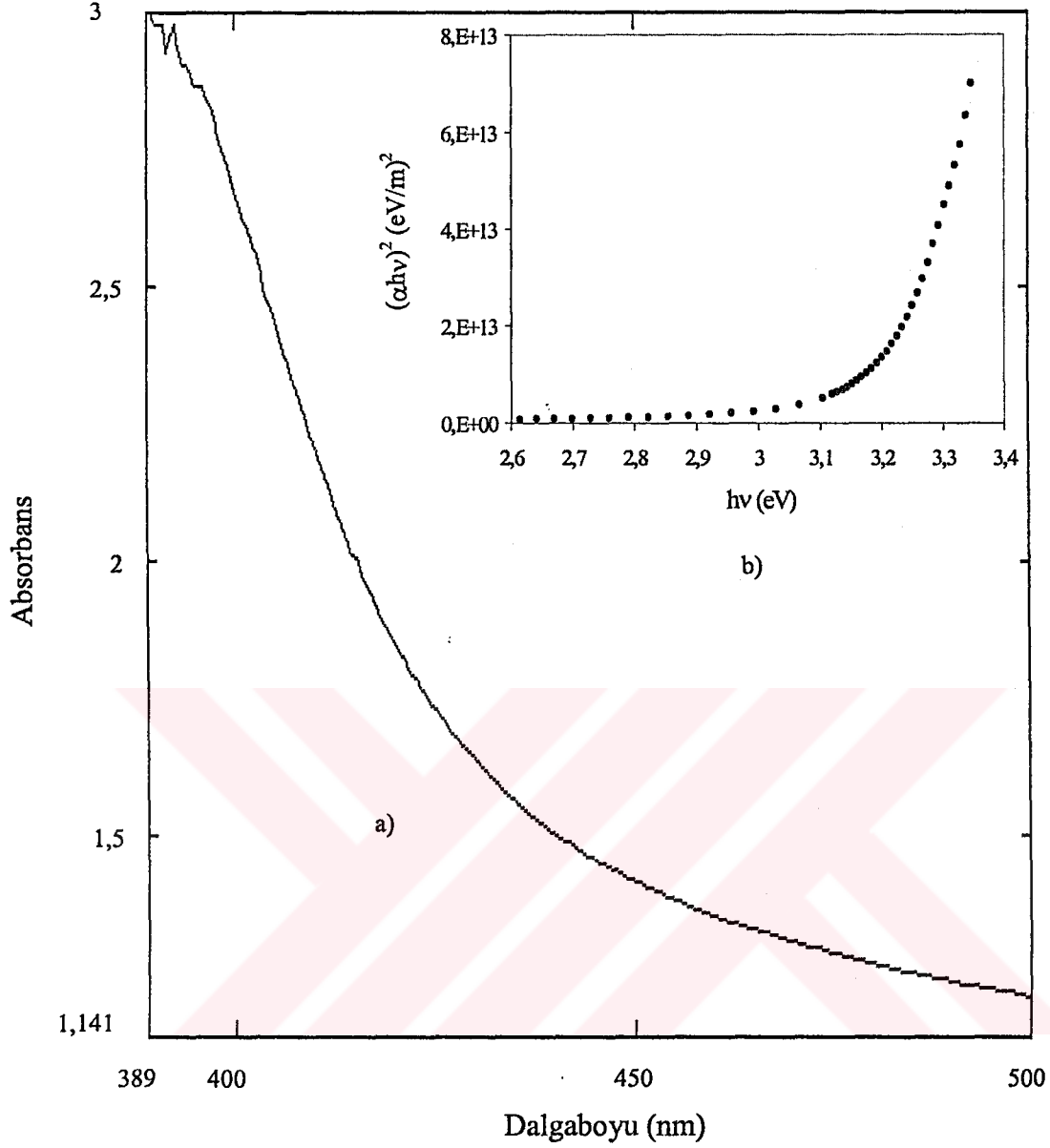
Şekil 5.9. $350\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %2 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi

Şekil 5.10'da $350\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %3 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 450nm dalga boyundan başlayarak 374nm dalga boyuna doğru hızlı bir şekilde artış göstermiştir. Şekil 5.10.b.'deki grafikten yasak enerji aralığı 3.17eV olarak bulunmuştur.



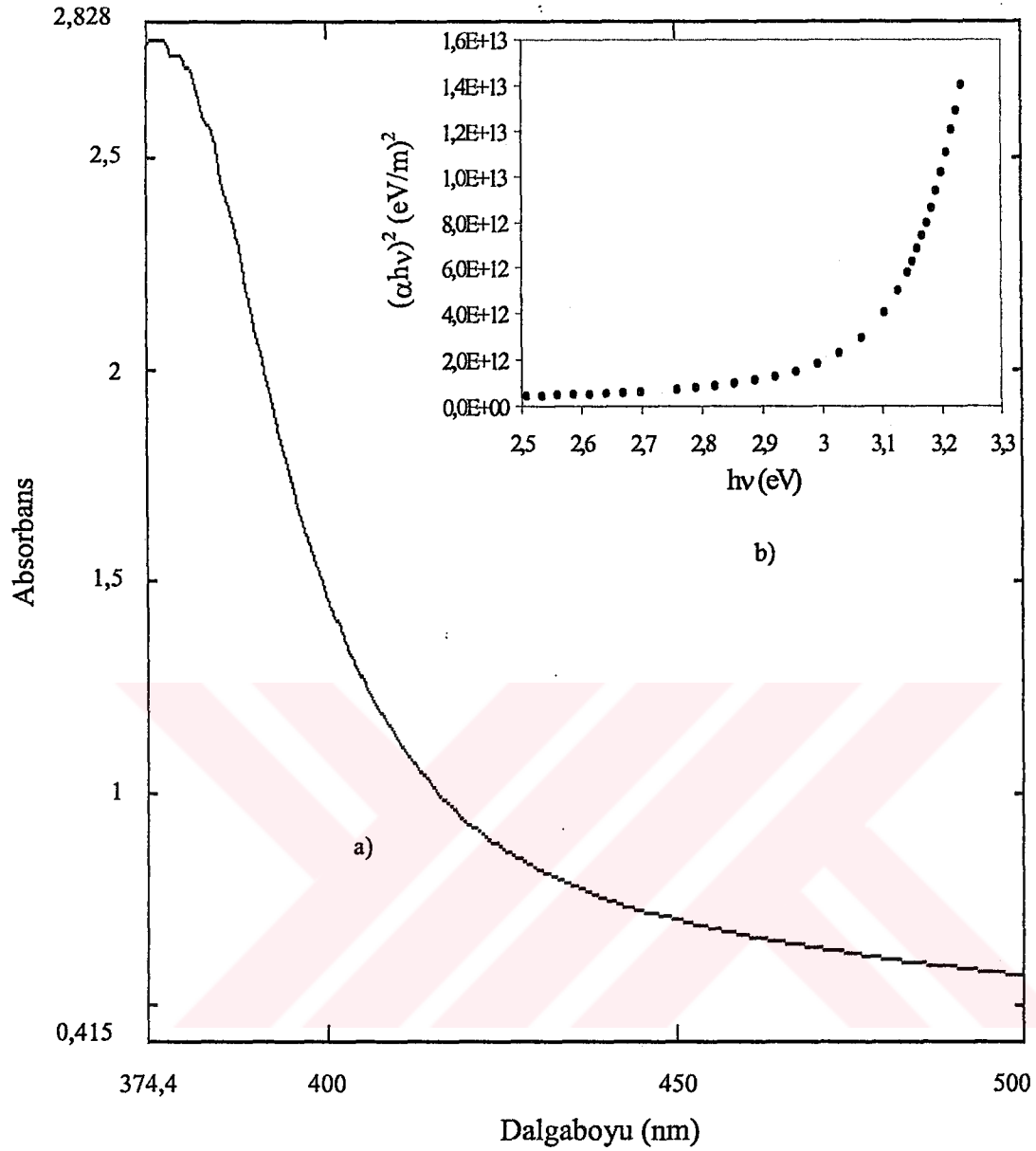
Şekil 5.10. $350 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %3 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi

Şekil 5.11'de $350 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %4 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 450nm dalga boyundan başlayarak 389nm dalga boyuna doğru keskin bir şekilde artmıştır. Şekil 5.11.b.'deki grafikten yasak enerji aralığı 3.2eV olarak bulunmuştur.



Şekil 5.11. $350\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %4 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi

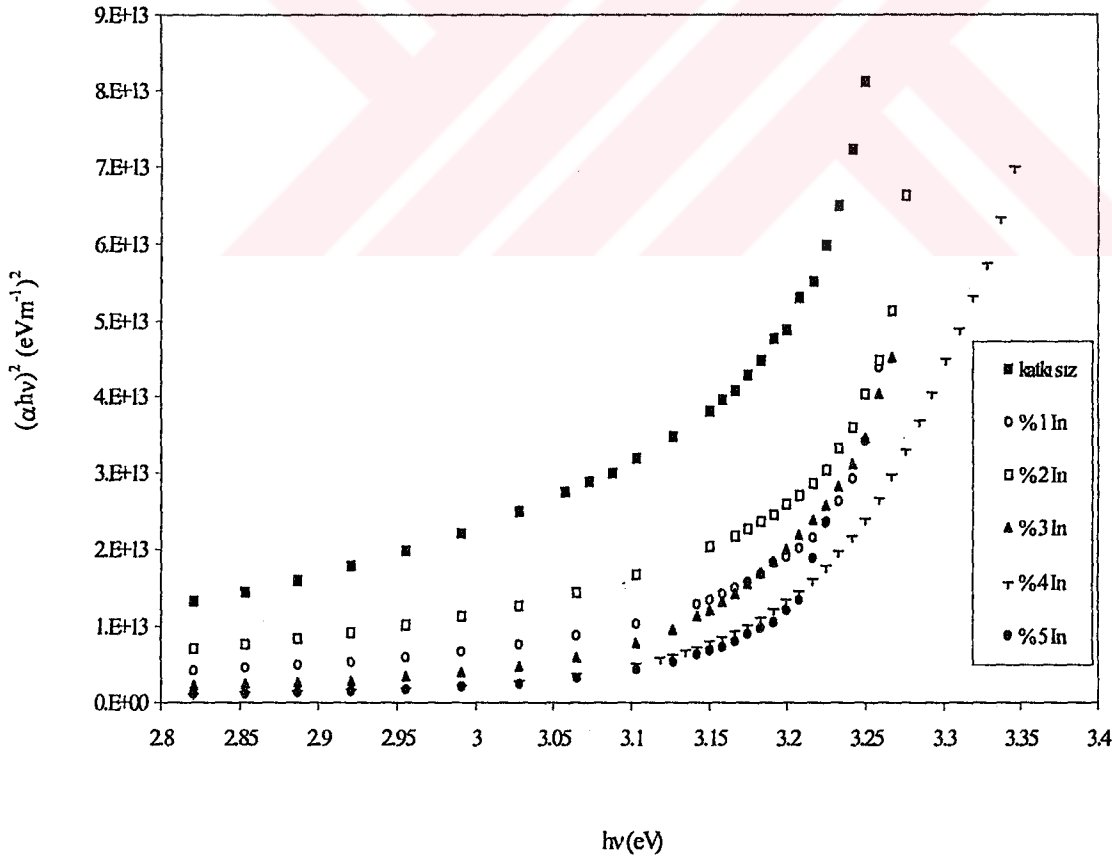
Şekil 5.12'de $350\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %5 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 450nm dalga boyundan başlayarak 375nm dalga boyuna doğru hızlı bir şekilde artmıştır. Şekil 5.12.b.'deki grafikten yasak enerji aralığı 3.1eV olarak bulunmuştur.



Şekil 5.12. $350 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen %5 In katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi

Elde edilen filmlerin bazılarının absorpsiyon spektrumlarında basamaklar görülmektedir. Bu basamaklar uygun bir eğri çizilerek düzeltilmiştir ve bu düzeltme eğrisi üzerindeki değerler dikkate alınarak $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre grafikleri çizilmiştir. Oluşan bu basamaklar spektrofotometreden kaynaklanmaktadır.

350±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmlerine In katkılanması bu filmlerin yasak enerji aralıklarında önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Fakat Şekil 5.13'ten de görüldüğü gibi ZnO'ye katkılanan In miktarı arttıkça $(\alpha hv)^2$ 'ye karşılık çizilen grafiklerinde sağa doğru bir kayma, yani daha yüksek enerjilerde absorpsiyonun olduğu görülmektedir. Bunun sebebini birkaç etkiye bağlayabiliriz. Bunlardan ilki; örgüye iri bir atom olan In atomunun girmesiyle örgüde oluşan genişlemedir. Bir önceki bölümde ortama katılan In atomunun kristal düzlemleri arasındaki mesafeyi bir miktar arttırdığını belirtmiştik. Böyle bir genişleme yasak enerji aralığında bir artışa sebep olabilir [41]. Diğeri ise, materyalimiz dejenere bir yarıiletken özelliği gösterdiği için, In katkılı olduğunda iletim bandının alt kısmının kısmen dolu olması buraya olan geçişleri bloke edecek ve dolayısıyla daha yüksek enerjili geçişler gözlenecektir. Bu literatürde Burstein-Moss kayması olarak da bilinir [14,17,29,30,41,43]. Böyle bir durumda katkı miktarı arttıkça iletkenlikte artış beklenebilir. Fakat bizim



Şekil 5.13. 350±5°C taban sıcaklığında, farklı In oranlarında katkılanmış ZnO filmlerinin oda sıcaklığındaki $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimleri

çalışmamızda katkı miktarındaki artışlarda iletkenlikte önce bir artış daha sonra bir azalma gözlenmiştir. İletkenliğin yüksek katkı oranlarındaki azalmasının sebepleri de iletkenlik bölümünde ele alınacaktır.

Çizelge 5.1’de ZnO ve In katkılı ZnO filmleri için bulunan yasak enerji aralıkları verilmiştir ve bu sonuçlar yapılan çeşitli çalışmalarla da uyum içindedir [13,21,29,30,36,40,43-47].

Çizelge 5.1. Elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri

Filmler	Taban Sıcaklığı (°C)	Yasak Enerji Aralığı (eV)
ZnO	300	3.11
ZnO	325	3.15
ZnO	350	3.15
%1 In katkılı ZnO	350	3.18
%2 In katkılı ZnO	350	3.19
%3 In katkılı ZnO	350	3.17
%4 In katkılı ZnO	350	3.2
%5 In katkılı ZnO	350	3.1

6. DC İLETKENLİK

6.1. Giriş

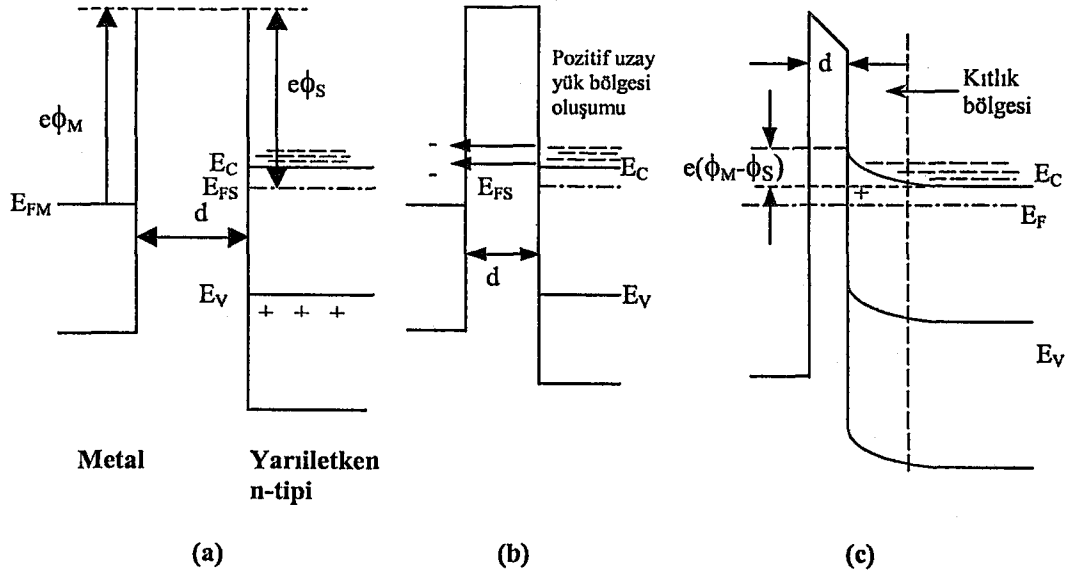
Bir yarıiletkenin elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için o yarıiletken üzerinde metal elektrotlar yoluyla metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulmalıdır. Metal kontak olarak farklı iş fonksiyonuna sahip altın, gümüş, bakır, indiyum gibi metaller kullanılır. İş fonksiyonu, materyalden bir elektron koparabilmek için gerekli minimum enerji miktarıdır ve $e\phi$ ile sembolize edilir [48]. Bu değer Gümüş (Ag) için 4.26eV, Alüminyum (Al) için 4.28eV, Altın (Au) için 5.1eV, Nikel (Ni) için 5.15eV'tur [26].

Metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulması ile yarıiletken materyallerin akım-voltaj karakteristikleri incelenir ve bunun sonucunda yarıiletkenin iletim özelliği belirlenebilmektedir. Belirlenen iletim özelliğine bağlı olarak yarıiletkenin serbest taşıyıcı yoğunluğu, tuzak enerji seviyesi, tuzak yoğunluğu, taşıyıcı mobilitesi ve iletkenliği hakkında bilgi sahibi olunabilir.

6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar

İş fonksiyonları farklı bir yarıiletken ile metal kontak yapıldığında, yarıiletkenin iş fonksiyonun metalin iş fonksiyonundan büyük veya küçük olmasına göre iki şekilde metal-yarıiletken kontak oluşur. Şekil 6.1'de metal-(n-tipi) yarıiletken arasındaki kontak görülmektedir. Burada metalin iş fonksiyonu $e\phi_M$, yarıiletkenin iş fonksiyonu $e\phi_S$ 'den büyüktür.

Metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyük olduğu için, metalin Fermi enerji seviyesi yarıiletkenin Fermi enerji seviyesinden $e(\phi_M - \phi_S)$ kadar aşağıda olacaktır. Şekil 6.1.a'da görüldüğü gibi metal-yarıiletken arasındaki uzaklık elektronların tünellemesine izin vermeyecek kadar büyük olduğu için bu durumda elektron geçişi söz konusu değildir.



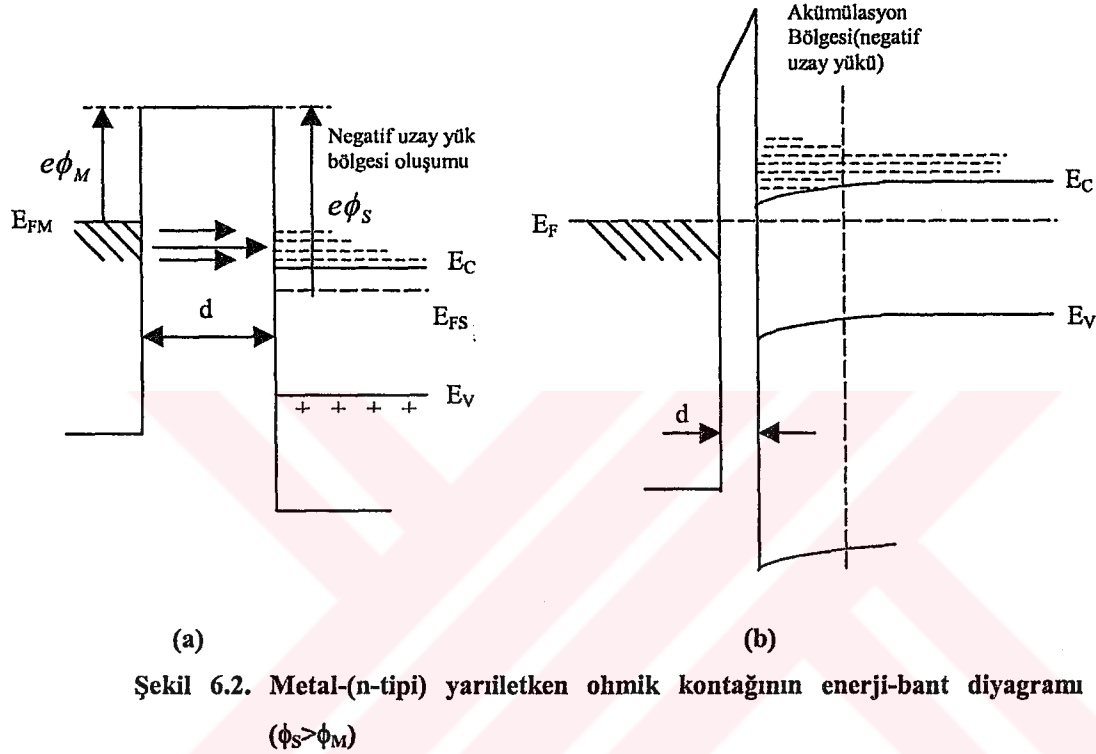
Şekil 6.1. Metal-(n tipi) yarıiletken kontağının enerji-bant diyagramı ($\phi_M > \phi_S$)

Metal-yarıiletken arasındaki uzaklık elektronların yarıiletkenden metale geçmesine yetecek kadar azaltılacak olursa, elektronlar metale tünelleyerek geçeceklerdir (Şekil 6.1.b). Elektron geçişi iki materyalin Fermi enerji seviyeleri eşitleninceye kadar devam eder. Dolayısıyla yarıiletkenin iç kısımlarında, iletim bandının alt sınırında durgun olan bir elektronun potansiyel enerjisi yüzeydeki bir elektronun potansiyel enerjisinden $e(\phi_M - \phi_S)$ değeri kadar farklı olacak ve bu nedenle yarıiletkenin yüzeyindeki iletim ve valans bant sınırları Şekil 6.1.c'deki gibi Fermi enerji seviyesine göre kavis çizeceklerdir. Böylece materyallerin Fermi enerji seviyeleri eşitlendiğinde yarıiletkenin ara yüzeyi yakınında net taşıyıcı yoğunluğu iç kısımlardaki değerine göre azalır ve bu bölgeye uzay-yük bölgesi (kıtık bölgesi) adı verilir. Metal ve n-tipi yarıiletken ara yüzeyleri ise sırasıyla negatif ve pozitif olarak yüklenir [48,49].

6.3. Ohmik kontak

Bir metal-yarıiletken kontağın ohmik kontak olabilmesi için kontak direncinin ihmal edilebilecek kadar küçük olması ve materyalin akım-voltaj özelliğini etkilememesi gerekmektedir. Dolayısıyla ohmik kontak serbest taşıyıcı geçişine engel olmayacaktır [48,50]. Bu tür kontaklar, yarıiletkenin taşıyıcı tipine

göre oluşturulmaktadır. Eğer ohmik kontak; metal-(n tipi) yarıiletkende belirlenmiş ise, yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan büyüktür ($\phi_S > \phi_M$). Metal-(p-tipi) yarıiletkende belirlenmiş ise, metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyüktür ($\phi_M > \phi_S$). Şekil 6.2'de metal-(n-tipi) yarıiletken arasındaki ohmik kontak görülmektedir.



Şekil 6.2.a'ya göre metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan küçüktür. Metal ve yarıiletken arasındaki d mesafesi oldukça büyük olduğu için elektron geçişi olmaz ve dolayısıyla bir akım gözlenmez.

Şekil 6.2.b'de iki materyal arasındaki d mesafesi elektronların metalden yarıiletkene geçmesine izin verecek kadar azaltılmıştır. Böylece metalden yarıiletkene elektron akışı meydana gelir ve yarıiletken tarafında elektron yoğunluğunun büyük olduğu yığılma bölgesi oluşur. Metal tarafında ise elektronların bıraktığı boşluklardan kaynaklanan pozitif yükler artar. Yarıiletken tarafında (akümülayon bölgesi) mevcut olan bu elektron deposu yarıiletkene ihtiyacı kadar yükü kolayca verebilir. Böyle özelliğe sahip olan bir kontak, ohmik kontak olarak adlandırılır. Ohmik kontak serbest taşıyıcılara bir engel teşkil

etmez. Ohmik kontağı geçen taşıyıcılar, uygulanan voltajın büyük bir bölümünde Ohm kanununa uyarlar [32,49].

6.4. Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarda Akım Taşınım Olayları

Metal-yarıiletken-metal yapılarda iletim, çoğunluk taşıyıcılarına bağlıdır. Bu tür yapılarda gözlenen iletim mekanizmaları şunlardır: a) Richardson-Schottky emisyonu, b) Poole-Frenkel emisyonu, c) tünel emisyonu ve d) Space-charge-limited ve ohmik iletimdir. Verilen bir yarıiletken için her bir iletim olayı belli sıcaklık ve voltaj bölgelerinde baskın olabilmektedir.

6.4.1. Richardson-Schottky emisyonu

Elektron emisyonunun meydana gelmesinde sıcaklık ve elektrik alan şiddeti önemli rol oynamaktadır. Schottky etkisi, metal elektrottan metal-yalıtkan ara yüzeyindeki potansiyel engel üzerinden yarıiletkenin iletim bandına ısıl aktivasyonla elektronların emisyonunu kapsar. Uygulanan elektrik alanın varlığında akım yoğunluğu,

$$J = AT^2 \exp\left[-\frac{\phi - \beta_s E^{1/2}}{kT}\right] \quad (6-1)$$

ile verilmektedir. Burada,

A, Richardson sabiti

ϕ , potansiyel engel

$\beta_s E^{1/2}$, elektrik alandan dolayı ϕ potansiyel engelini Schottky düşmesini göstermektedir ve β_s ,

$$\beta_s = \left[\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right]^{1/2} \quad (6-2)$$

ile verilmektedir. Burada;

ϵ_0 , serbest uzayın permitivitesini

ϵ_r , yalıtkanın bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.

Eğer elektronların ortalama serbest yolları yalıtkanlardaki gibi çok küçükse o zaman akım yoğunluğu,

$$J = 2e \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} \mu \exp \left[-\frac{\phi - \beta_s E^{1/2}}{kT} \right]$$

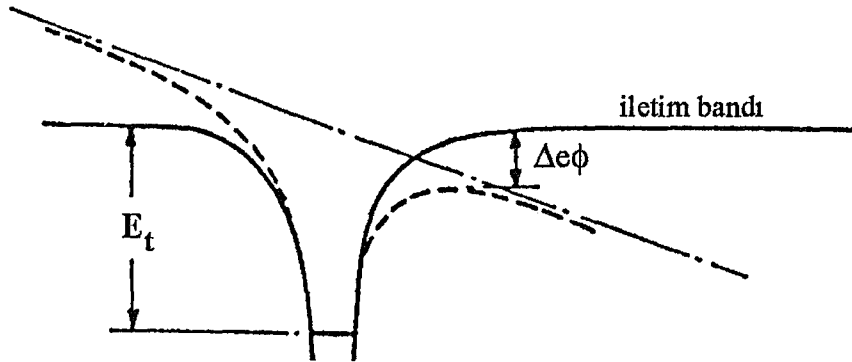
ile verilir. Burada,

h , Planck sabiti

μ , taşıyıcıların mobilitesini göstermektedir. Schottky emisyonu düşük sıcaklıklarda daha kolay gözlenebilir [51].

6.4.2. Poole-Frenkel emisyonu

Poole-Frenkel emisyonu Schottky emisyonunun benzeridir ve 1938'de Frenkel tarafından önerilmiştir. Poole-Frenkel emisyonunda elektronlar, dışarıdan bir elektrik alan uygulanmasıyla, Coulomb potansiyel engelindeki azalmayla birlikte, metal-yalıtkan ara yüzeyinde rastgele yerleşmiş tuzaklardan yarıiletkenin iletim bandına ısıl olarak geçerler.



Şekil. 6.3. Poole-Frenkel emisyonu

Şekil 6.3'te elektrik alan uygulanmadan önce Coulomb potansiyel engeli düz çizgiyle gösterilmiştir. Elektrik alan uygulandıktan sonra Coulomb potansiyel engeli $\Delta e\phi$ kadar azaltılmıştır ve kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

Poole-Frenkel emisyonundaki tuzak pozitif olarak yüklenmiş olmalıdır ve pozitif yüklü bir tuzak, donör veya akseptör merkezleri olabilir. Bununla birlikte nötral bir tuzak Poole-Frenkel emisyonu yaratmaz [52,53].

Poole-Frenkel emisyonunda, sığ (shallow) tuzakları kapsayan yarıiletken filmlerde J-V karakteristiği,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{kT}\right) \quad (6-3)$$

ile verilir. Burada E yerine, V/d ifadesi yazılırsa,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right) \quad (6-4)$$

bağıntısı elde edilir.

Tuzaklama ve donör merkezlerini içeren yarıiletken filmlerde (Şekil 6.4) ise, J-V karakteristiği,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{2kTd^{1/2}}\right) \quad (6-5)$$

bağıntısı ile verilir. Burada β_{PF} ve J_0 ,

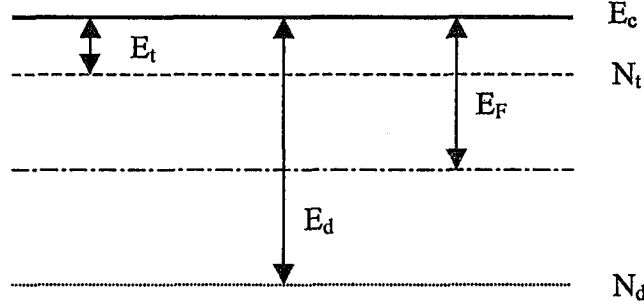
$$\beta_{PF} = \left[\frac{e^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0} \right]^{1/2} \quad (6-6)$$

$$J_0 = e \mu N_c \left[\frac{N_d}{N_t} \right]^{1/2} E \exp\left[-\frac{E_d + E_t}{2kT} \right] \quad (6-7)$$

bağıntısı ile verilir. Burada,

N_d/N_t , donör merkezleri yoğunluğunun tuzak merkezleri yoğunluğuna oranı

E_d ve E_t iletim bandının altından itibaren donör ve tuzak merkezlerinin enerji seviyelerini göstermektedir [51,52].



Şekil 6.4. Tuzak ve donör enerji seviyeleri

Poole-Frenkel ve Schottky emisyonlarında, iletkenliğin, uygulanan alanın kuvvetine olan fonksiyonel bağımlılığı aynıdır. Yani $\ln\sigma$ 'ya karşı çizilen $V^{1/2}$ grafiğinin eğimi β_s veya β_{PF} değerini verir. Bu değer teorik olarak bulunan β_s ve β_{PF} değerleri ile karşılaştırılır. Hangi değer $\beta_{teo.}$ değerine uyuyorsa iletim mekanizması hakkında karar verilir.

6.4.3. Tünel emisyonu

Bu akım taşınım yöntemi tünel akımı olarak da adlandırılır. Metal-yarıiletken bir kontakta, metalin Fermi enerji seviyesinde bulunan elektronlar kontak potansiyel engelini tünelleyerek yarıiletkenin iletim bandına geçerler. Tünel akımı düşük sıcaklıklarda, çok katkılı yarıiletkenlerde görülmekte ve uygulanan elektrik alanına bağlı olmaktadır. Tünel akım yoğunluğu J,

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (6-8)$$

ile verilir. Burada;

J_s , doyum akım yoğunluğu

n, idealite faktörüdür ve,

$$n = \frac{q}{kT} \frac{\partial V}{\partial(\ln J)} \quad (6-9)$$

bağıntısı ile verilir [48].

6.4.4. Space-Charge-Limited ve ohmik iletim

Paralel düzlem elektrotları arasındaki Space-charge-limited (SCL) akım teorisi ilk olarak 1940'da Mott ve Gurney tarafından verilmiştir. 1956'da Lampert ve birkaç bilim adamı SCL akım teorisini geliştirmişlerdir [53]. SCL akımlar ohmik kontak özelliğindeki metal-yarıiletken-metal yapılarında gözlenmektedir. SCL akımının meydana gelmesi için yarıiletkene yeteri kadar taşıyıcının (enjekte edilmesi) gönderilmesi gerekir.

Metal-yarıiletken-metal yapıya bir dış elektrik alan uygulandığında, elektrik alanın etkisiyle serbest yükler tuzaklara yakalanırsa Poisson denklemi,

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{en_0}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (6-10)$$

bağıntısı ile verilir [54,55,56]. Burada;

E, elektrik alan,

n_0 , birim hacimdeki serbest taşıyıcı yoğunluğudur.

Diğer taraftan akım yoğunluğu J ise,

$$J = e\mu_n n_0 E(x) \quad (6-11)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

μ_n , elektronun mobilitesidir.

Denklem (6-10) ve denklem (6-11) birleştirilip E elektrik alanı x'e göre çözüldüğünde,

$$E(x) = \left[\frac{2J}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_n} \right]^{1/2} x^{1/2} \quad (6-12)$$

bağıntısı elde edilir. Bu denklemden akım yoğunluğu ve voltaj arasında bir bağlantı kurulabilir.

$$V(x) = \int_0^d E(x) dx \quad (6-13)$$

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_n \epsilon_0 \epsilon_r}{d^3} V^2 \quad (6-14)$$

Burada;

d, iki metal kontak arasındaki mesafedir.

Bu denklem Mott ve Gurney square law olarak bilinir [50,54,57,58].

Bu ifade SCL akım yoğunluğu olarak tanımlanırsa,

$$J \approx V^m \quad (6-15)$$

yazılır. Burada, $m=1$ durumunda ohmik iletim ve $m \approx 2$ durumunda ise SCL iletimi beklenir.

Denklem (6-14) yarıiletken materyalde tuzakların olmadığı veya tamamen dolu olduğu durumu tanımlar. Bu tuzakların kaynağı küçük bağlanma enerjisine sahip sığ seviyede bir donör grubu olabilir. Fermi-Dirac istatistiğinden yararlanarak serbest yüklerin tuzaklanmış yüklere oranı,

$$\theta_0 = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (6-16)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

N_c , iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu

N_t , tuzak yoğunluğu

E_b , yarıiletkenin iletim bandının altındaki tuzak enerji seviyesini göstermektedir. Eğer $\theta_0 \ll 1$ ise, sıg tuzaklar SCL akımını etkileyecektir.

Uygulanan düşük voltajlarda ohm kanunu,

$$J = en_0\mu_n \left(\frac{V}{d}\right) \quad (6-17)$$

bağıntısı ile verilir. Voltajı arttırmaya başlarsak, enjekte edilen serbest elektron yoğunluğu artar ve n_0 serbest elektron yoğunluğuna yaklaşır. Bu ana kadar ohm kanunundan önemli bir sapma yoktur. Ohmik iletimden SCL iletime geçişin olduğu noktada akım yoğunlukları eşit olacağından,

$$en_0\mu_n \frac{V}{d} = \frac{9}{8} \frac{\mu_n \epsilon_0 \epsilon_r V^2}{d^3} \quad (6-18)$$

ifadesi yazılabilir. Buradan, ohmik iletimden SCL iletime geçiş voltajı V_{tr} ,

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{en_0 d^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6-19)$$

bağıntısı ile verilir [50,54].

Denklem (6-10)'un içine denklem (6-16)'nın katılmasıyla,

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} n_0 \left[\frac{1}{\frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right)} \right] \quad (6-20)$$

bağıntısı elde edilir. Denklem (6-20) ile denklem (6-11) birlikte çözümlerse,

$$E(x) = \left[\frac{2J}{\mu_n \epsilon_0 \epsilon_r \theta_0} \right]^{1/2} x^{1/2} \quad (6-21)$$

bağıntısı elde edilir. Denklem (6-21), denklem (6-13)'te yerine yazılır ve akım yoğunluğu cinsinden çözümlerse J,

$$J = \frac{9}{8} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_n \theta_0}{d^3} V^2 \quad (6-22)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

θ_0 , serbest taşıyıcı yoğunluğunun toplam taşıyıcı yoğunluğuna (serbest + tuzaklı) oranıdır ve,

$$\theta_0 = \frac{n}{n + n_t} \quad (6-23)$$

ile verilir. Trap-free durumu için $n_t=0$ ve $\theta_0=1$ olur. Tuzaklı durumda ise, daima θ_0 1'den küçüktür [50].

Eğer enjekte edilen serbest taşıyıcı yoğunluğu (n), hacimde oluşturulan serbest taşıyıcı yoğunluğunu aşarsa (n_0), SCL iletimi baskın olacaktır. Sığ tuzakların varlığında ohmik iletimden SCL iletimine geçiş, V_{tr} voltajında olacaktır. V_{tr} geçiş voltajı,

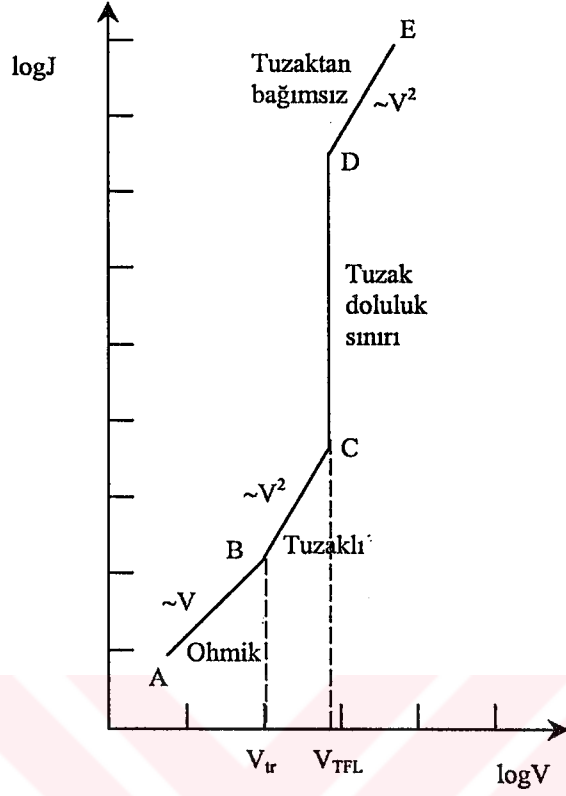
$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{en_{eff}d^2}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6-24)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

n_{eff} , etkin serbest taşıyıcı yoğunluğudur ve $n_{eff}=n_0/\theta_0$ olarak tanımlanır.

Bu denklem (6-19) denkleminde $1/\theta_0$ kadar farklıdır ve tuzakların konsantrasyonu yüksek ise, θ_0 değeri küçük ve V_{tr} yüksek olacaktır [54].

Sığ tuzaklı SCL iletimi için, akım-voltaj karakteristiği Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.5. Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği [58]

Şekil 6.5'e göre A-B bölgesinde düşük voltajlarda, kristal içine enjekte edilen serbest taşıyıcıların yoğunluğu ihmal edilebilir düzeydedir. Akım, Ohm kanununa uyar ve akım yoğunluğu,

$$J = \mu_n e n_0 E = \frac{\mu_n e n_0 V}{d} \quad (6-25)$$

ile verilir.

B-C bölgesinde enjekte edilen serbest taşıyıcıların yoğunluğu hacimde oluşturulan taşıyıcı yoğunluğundan fazladır. A-B bölgesinden B-C bölgesine geçiş voltajı V_{tr} , denklem (6-24) ile verilmektedir. Bu nedenle bu bölgede tuzaklar etkili olup, serbest taşıyıcılar boş tuzaklar tarafından yakalanmaktadır. Bu bölgede akım V^2 ile değişmektedir.

C-D bölgesine göre SCL akımındaki artışla beraber tuzaklar dolmaya başlar. Uygulanan voltaj öyle bir değere ulaşır ki, bütün tuzaklar doldurulur. Bu

bölge tuzak doluluk sınırı (Trap-Filled-Limited) olarak adlandırılır. Bu bölgede tuzakların tamamının dolmasına karşılık gelen V_{TFL} voltajında, akım yoğunluğunda keskin bir artış gözlenir. Akım yoğunluğundaki bu keskin artış $1/\theta_0$ çarpanı kadar olacaktır.

D-E bölgesinde ise, TFL bölgesindeki bu artıştan sonra akım, trap-free square law'a uyar. Fermi enerji seviyesi ise tuzak enerji seviyesine yaklaşır. Tuzakların tamamının dolduğu durumda serbest taşıyıcı yük yoğunluğu eN_t 'ye eşittir. Buna göre kontaklar arasına uygulanan E elektrik alanı ve $N_t \gg n$ durumunda, dx mesafesindeki taşıyıcıların yoğunluğu,

$$eN_t = \frac{dE}{dx} \epsilon_r \epsilon_0 \quad (6-26)$$

bağıntısı şeklinde olacaktır. E(x) elektrik alanı ise,

$$E(x) = eN_t x / \epsilon_r \epsilon_0 \quad (6-27)$$

elde edilir. Bu durumda kontaklar arasındaki mesafe d ise, kontaklar arasındaki geçiş voltajı V_{TFL} ,

$$V_{TFL} = \int_0^d E(x) dx$$

$$V_{TFL} = eN_t d^2 / 2\epsilon_r \epsilon_0 \quad (6-28)$$

bağıntısı ile verilir [54,58,59].

Tuzak seviyelerinin eksponansiyel dağılımına sahip n-tipi bir yarıiletken için SCL akım-voltaj karakteristiği,

$$J = e\mu_n N_c (\epsilon_r \epsilon_0 / eN_{t(e)})^l V^{l+1} / d^{2l+1} \quad (6-29)$$

ile verilir. Burada,

N_c , iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu

$N_{t(e)}$, exponansiyel dağılımda tuzak seviyelerinin toplam yoğunluğu

$I = T_1/T$

T_1 , tuzak dağılımını karakterize eden bir sıcaklık parametresidir.

Exponansiyel tuzak dağılımı $N(E)$ ise,

$$N(E) = \frac{N_{t(e)}}{kT_1} \exp(-E/kT_1) \quad (6-30)$$

ile verilir. Burada;

$N(E)$, iletim bandı seviyesinin E kadar aşağısındaki birim enerji bölgesi başına düşen tuzak yoğunluğudur.

Eğer $T_1 < T$ ise, dağılımın üstündeki tuzaklar boştur. Bu durumda tuzaklar sığ seviyede olur ve SCL iletimi denklem (6-22) ile verilir [54].

Yasak enerji aralığındaki tuzak dağılımı materyallerin akım-voltaj karakteristiklerini etkilemektedir. Tuzak enerji seviyeleri derin, yani Fermi enerji seviyesinde ya da Fermi enerji seviyesinden daha aşağıda ise, ohmik bölgeden sonra trap-filled-limited (TFL) bölgesi gelir. Tuzakların dolması Fermi enerji seviyesinin iletim bandına yaklaşmasını sağlar ve akım ifadesi trap-free (V^2) yasasına uyar.

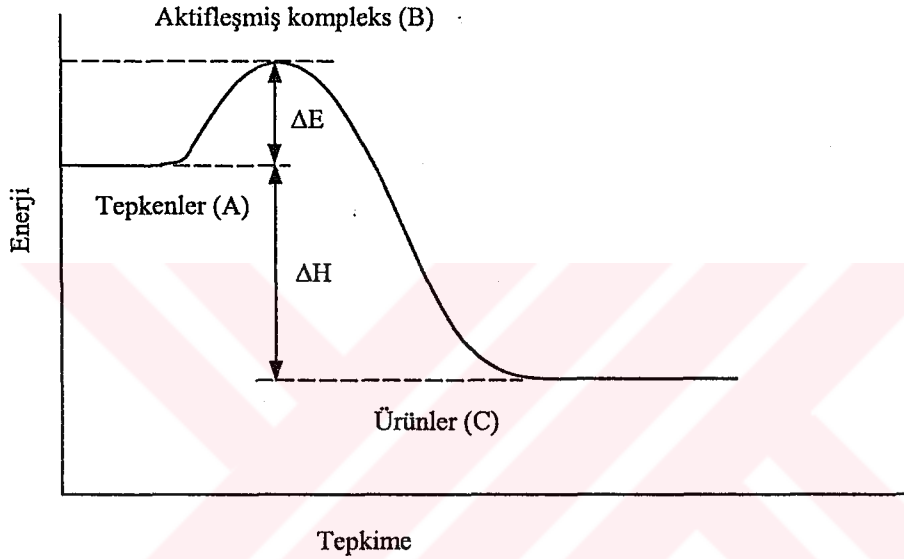
Tuzak enerji seviyeleri sığ ise, ohmik bölgeden sonra tuzakların etkisindeki SCL bölgesi gelecektir. Bu nedenle, quasi-Fermi enerji seviyesi tuzak enerji seviyesi ile çakıştığında, akımda keskin bir artış gözlenecek ve daha sonra trap-free bölgesi gözlenecektir.

Eğer tuzak dağılımı exponansiyel ise, o zaman ohmik iletim bölgesini, tuzakların dolmaya başladığı bölge olan SCL iletim bölgesi izler. Voltaja bağımlılık V^m şeklinde olur ve m değeri 1 ve 2 değerleri arasında kalacaktır. Bu bölgeden sonraki bölgede tuzakların tamamen dolmasıyla m değeri iki'den daha büyük olacaktır [58].

6.5. Akımın Sıcaklık ile Değişimi ve Aktivasyon Enerjisi

1889'da Svante Arrhenius, bir kimyasal tepkimenin olabilmesi için, çarpışan moleküllerin minimum bir kinetik enerjiye sahip olmaları gerektiğini ileri sürmüştür. Bu minimum kinetik enerji aktivasyon enerjisi olarak bilinir.

Şekil 6.6'da kimyasal bir reaksiyonun enerji grafiği verilmiştir. Grafiğin düşey ekseninde enerji, yatay ekseninde ise tepkimenin ilerleyişi verilmektedir.



Şekil 6.6. Bir atom veya molekülün, yüksek enerjili bir durumdan geçerek, yarı kararlı bir durumdan daha kararlı bir duruma hareketi [60,61]

Şekil 6.6'ya göre, tepkime sol tarafta tepkenlerle başlar, bir aktifleşmiş kompleks (kararsız durum) üzerinden, sağ tarafta ürünlerle son bulur. A durumundaki bir atom veya molekül, kararsız bir B durumundan geçerek (aktifleşmiş kompleks), kararlı olan C durumuna ulaşır. Bunu yapmak için, bu atom veya molekül, B seviyesine kendini çıkaracak gerekli bir ek enerji almalıdır. İşte bu ek enerjiye aktivasyon enerjisi (ΔE) denir. Tepkenlerle ürünler arasındaki fark ise tepkimenin ΔH (reaksiyon ısısı) değeridir. Yani, tepkenlerle ürünler arasında büyük bir enerji engeli vardır ve yalnızca yeterli enerjiye sahip moleküller bu enerji engelini aşabilirler [60,62].

Arrhenius, kimyasal tepkimelerin hız sabitlerinin, aşağıdaki bağıntıya göre, sıcaklıkla değiştiğini göstermiştir.

$$R = Ae^{-\Delta E/kT} \quad (6-31)$$

Burada;

A, sıcaklıktan bağımsız bir sabit

k, Boltzmann sabiti

ΔE , aktivasyon enerjisidir.

Bu denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınırsa,

$$\ln R = -\frac{\Delta E}{kT} + \ln A$$

$$\ln R = \left(-\frac{\Delta E}{k}\right)\frac{1}{T} + \text{sbt} \quad (6-32)$$

bağıntılarını elde ederiz. Bu bağıntı,

$$2.303 \log R = 2.303 \log A - \frac{\Delta E}{kT} \quad (6-33)$$

bağıntısı şekline dönüştürülebilir ya da,

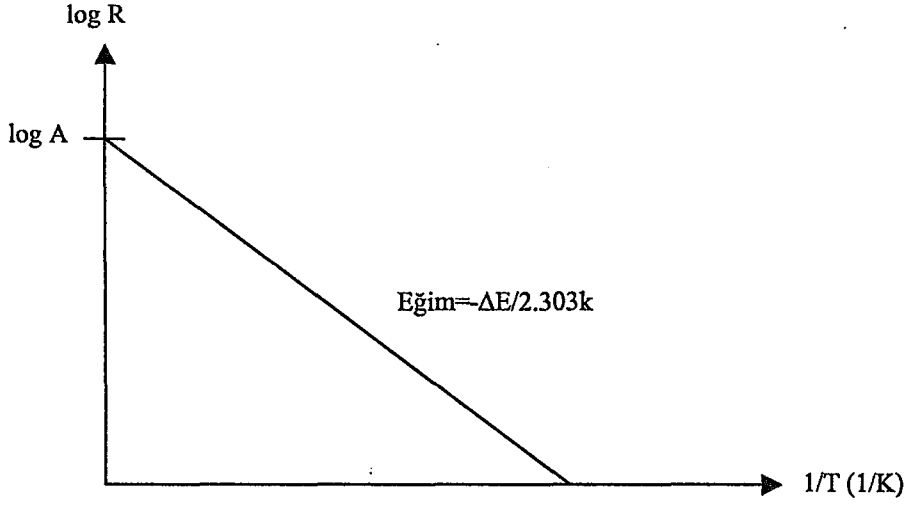
$$\log R = \log A - \frac{\Delta E}{2.303kT} \quad (6-34)$$

bağıntısı olarak yazılabilir. Bu bağıntıdan $\log R$ 'nin $(1/T)$ ile lineer olarak değiştiği görülmektedir. Denklem (6-34)'ü,

$$\log R = -\frac{\Delta E}{2.303k} \left(\frac{1}{T}\right) + \log A \quad (6-35)$$

bağıntısı şeklinde yazarsak, bu denklemin $y=mx+b$ şeklinde bir doğru denklemini olduğunu görebiliriz. Buna göre, $\ln R$ 'nin $(1/T)$ 'ye karşı çizilen grafiği düz bir

doğru olacaktır. Ayrıca A doğrunun y-eksenini kestiği noktanın antilogaritması alınarak bulunabilir (Şekil 6.7).



Şekil 6.7. (1/T)'ye karşı logR'nin değişimi

Şekil 6.7'deki doğrunun eğiminin bulunmasıyla, reaksiyonun aktivasyon enerjisi ΔE ,

$$\text{eğim} = -\frac{\Delta E}{2.303k} \quad (6-36)$$

bağıntısından bulunabilir.

ΔE aktivasyon enerji değeri, iki farklı sıcaklıktaki reaksiyon oranlarından da bulunabilir. Eğer T_1 sıcaklığındaki reaksiyon oranı R_1 ve T_2 sıcaklığındaki reaksiyon oranı R_2 ise denklem (6-34)'ü,

$$\log R_1 = \log A - \frac{\Delta E}{2.303kT_1} \quad (6-37)$$

ve

$$\log R_2 = \log A - \frac{\Delta E}{2.303kT_2} \quad (6-38)$$

bağıntıları şeklinde yazabiliriz. Denklem (6.38), denklem (6.37)'den çıkarıldığında, $\log x - \log y = \log(x/y)$ olduğundan,

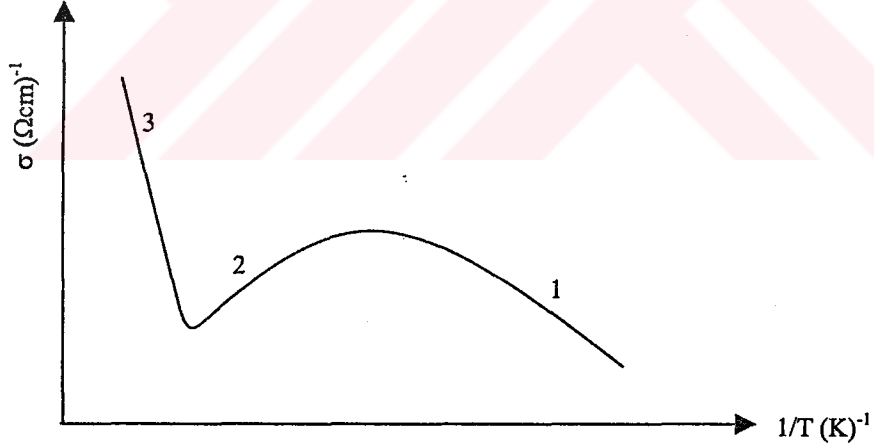
$$\log\left(\frac{R_2}{R_1}\right) = \frac{\Delta E}{2.303k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (6-39)$$

bağıntısı elde edilir. Denklem (6-39)'dan aktivasyon enerjisi ΔE ,

$$\Delta E = \left[\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right] \log\left(\frac{R_2}{R_1}\right) \quad (6-40)$$

bağıntısından da bulunabilir [61,63,64].

Genel olarak iletkenliğin sıcaklığa karşı değişimini inceleyecek olursak bu durum Şekil 6.8'de gösterilmiştir.



Şekil 6.8. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi [32]

Şekil 6.8'e göre 1 bölgesinde sıcaklık çok düşük olduğundan elektronlar donör enerji seviyelerinden iletim bandına veya valans bandından akseptör enerji seviyelerine geçerler. Valans bandından iletim bandına elektronların geçişi azdır. İletkenlikteki bu artış katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve bu bölge katkıli (extrinsic) bölge olarak adlandırılmaktadır.

2 bölgesinde sıcaklık arttıkça donör enerji seviyelerindeki elektronlar tükenebilir veya akseptör enerji seviyeleri doyabilir. Sıcaklık arttığı için fononların sayıları artacak ve dolayısıyla mobilite düşecektir. Mobilitenin düşmesiyle birlikte iletkenlik bir miktar azalacaktır.

3 bölgesinde daha yüksek sıcaklıklarda yeterli ısı enerjisi nedeniyle ile çok sayıda elektron valans bandından iletim bandına geçer. Katkı atomları taşıyıcı yoğunluğundaki bir artışa neden olamayacağından, iletim bu bölgede yarıiletkenin yapısal özelliği olan has (intrinsic) iletkenlik şeklinde olur [32,55].

Elektriksel iletkenlik σ ile akım yoğunluğu J , dolayısıyla akım I doğru orantılıdır. Buradan, akımın sıcaklığa göre değişimi,

$$I = I_0 \exp(-\Delta E / kT) \quad (6-41)$$

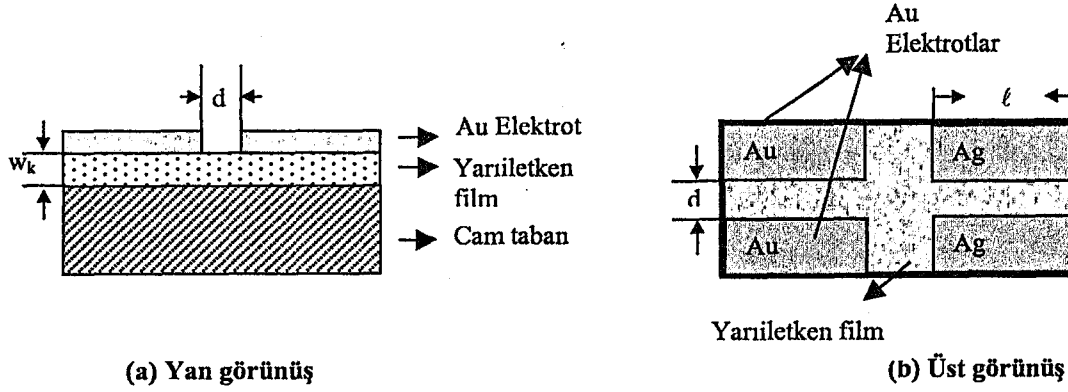
bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıya göre $\log I$ 'nin $(1/T)$ 'ye göre çizilen grafiğin eğiminden, iletkenlikteki aktivasyon enerjisi hakkında bilgi edinilir.

6.6. ZnO ve In Katkılı ZnO Filmlerinde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması

Yarıiletken materyallerin dc iletkenlik özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulması gereklidir. Filmler üzerinde metal elektrotlar Şekil 6.9'daki gibi düzlemsel formda, Leybold Heraus 300 Univex model vakumda kimyasal buhar depolama deney setinde yapılmıştır.

Şekil 6.9'da, w_k ; cam taban üzerine kaplanan yarıiletken filmin kalınlığını, d ; elektrotlar arasındaki mesafe ve ℓ ; elektrot boyunu göstermektedir.

Metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulurken, iki metal kontak arasında kalacak olan yarıiletken bölge, alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Açıkta kalan kısımlara vakumda kimyasal buhar depolama yöntemi ile, 10^{-5} torr basınçta, altın için yaklaşık 6500\AA ve gümüş için yaklaşık 4600\AA kalınlığında elektrot kaplanarak metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulmuştur.



(a) Yan görünüş

(b) Üst görünüş

Şekil 6.9. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapıların şematik olarak yandan ve üstten görünüşleri.

Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda elektrotlar arası uzaklık d , elektrot boyu ℓ değerleri Wild M3Z stereo diseksiyon mikroskobu yardımı ile ölçülmüştür. Bulunan sonuçlar Çizelge 6.1' de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda d ve ℓ değerleri

Materyal	Taban Sıcaklığı (°C)	Metal Kontaklar	d (mm)	ℓ (mm)
ZnO	350	Au-Au	3.45	6.3
		Ag-Ag	3.375	9
%1 In katkılı ZnO	350	Au-Au	4.5	8.25
		Ag-Ag	4.35	7.8
%2 In katkılı ZnO	350	Au-Au	3.75	12.3
		Ag-Ag	3.45	12.3
%3 In katkılı ZnO	350	Au-Au	3.6	5.85
		Ag-Ag	3.45	6.6
%4 In katkılı ZnO	350	Au-Au	3.45	7.05
		Ag-Ag	3.15	6.75
%5 In katkılı ZnO	350	Au-Au	5.025	12
		Ag-Ag	4.8	13.2

6.7. ZnO ve In Katkılı ZnO Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri

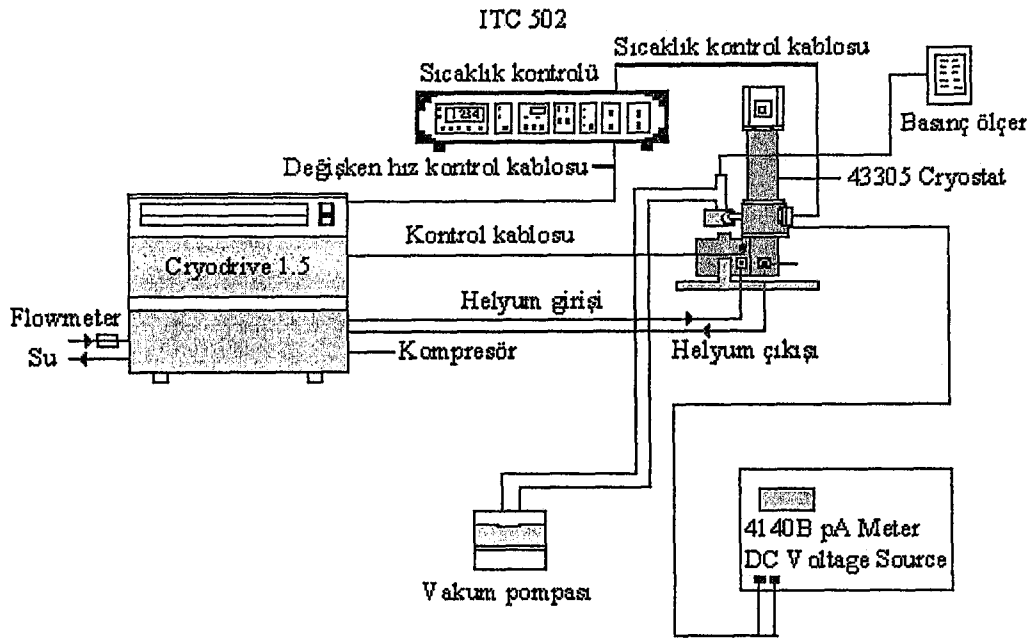
350°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin, sabit sıcaklıkta akım-voltaj değişim ölçümleri ve farklı sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişim ölçümleri 65-300K sıcaklık aralığında incelenmiştir. Ölçümler Oxford Instruments 43305 Cryostat (10-320K) ve Hewlett Packard 4140B pA meter/DC Voltage Source ölçüm cihazları kullanılarak karanlık ortamda elde edilmiştir. DC Voltaj kaynağının ölçüm aralığı, uygulanan voltaj değerleri için 0.01-100V ve akım değerleri için 10^{-14} - 10^{-2} A arasında değişmektedir. Elde edilen filmler kriyostatta sample holder'a yerleştirilmiştir. Sample holder üzerine yerleştirilen materyalden 4140B pA meter/DC Voltage Source ölçüm cihazına bağlantı 1mm. çaplı altın koaksiyel kablo ile yapılmıştır. Kriyostat ve DC voltaj kaynağı bağlantıları Şekil 6.10'da gösterilmiştir.

65-300K sıcaklık aralığındaki tüm ölçümler vakumda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık düşürülmeden önce kriyostatın içi 2×10^{-2} mbar basınca kadar düşürülmüştür. Bu arada filmler kısa devre halinde bırakılmıştır. İstenilen basınç değerine ulaşıldıktan sonra kriyostat 10K set edilip sıcaklık düşürülmeye başlanmıştır. Düşük sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde basınç değeri yaklaşık 10^{-3} mbar'a kadar düşmüştür.

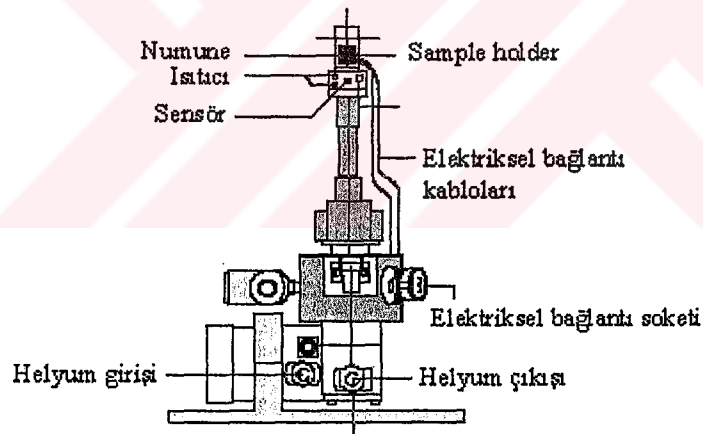
ITC sıcaklık ölçüm ünitesinde (Şekil 6.10.a) okunan sıcaklık materyal üzerindeki sıcaklık olmayıp, sample holder'ın sıcaklığıdır. Bu nedenle materyal üzerindeki sıcaklığı okumak için Chromel/Au-0.03%Fe/Chromel (3-500K) termokupl kullanılmıştır. Bu termokupl'ın referans sıcaklığı için sıvı azot (77K) kullanılmıştır.

Kriyostatta istenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra ölçümler alınmaya başlanmıştır. Her bir sıcaklık değerinde ölçüm almaya başlamadan önce 15dk. beklenmiştir. Uygulanan voltaj kademeli olarak artırılırken her bir voltaj değerinde yaklaşık 1dk beklendikten sonra akım değeri okunmuştur.

350°C taban sıcaklığındaki ZnO ve In katkılı ZnO filmleri için elde edilen ölçüm sonuçlarından her bir materyal için 65-300K sıcaklık aralığında akım-voltaj değişim grafikleri çizilmiştir (Şekiller 6.13-24). Çizilen akım-voltaj grafiklerinden Au-Au ve Ag-Ag kontaklı filmlerde, akım-voltaj karakteristiklerini



(a)



(b)

Şekil 6.10. Kriyostat ve DC voltaj kaynağı bağlantıları

belirlemek için tespit edilen her sıcaklık değerinde I-V grafiklerinin eğimleri bulunmuştur. Şekil 6.13-24'ten de görüldüğü gibi 0.01-100V arasındaki bölgede grafiklerin eğimleri $m \approx 1$ 'dir. $I \propto V^m$ 'e göre $m \approx 1$ ise materyalin iletim tipi ohmiktir [50]. Böylece elde edilen tüm filmler 0.01-100V arasındaki bölgede ohmik iletim özelliği göstermektedir. Dolayısıyla elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO

filmlerinde, iletimi serbest yüklerin oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu nedenle, hesaplar ve yorumlar, materyalin ohmik iletim özelliği gösterdiği kabul edilerek yapılmıştır.

Akım-voltaj grafiklerinden yararlanarak yaklaşık 65-300K sıcaklık aralığında tespit edilen sıcaklıklarda materyallerin iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. İletkenlik değerleri, akım-voltaj grafiklerindeki ohmik bölgeden yararlanılarak denklem (2-21)'den ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri denklem (2-22)'den hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 6.2'de verilmiştir. Bu hesaplamalarda mobilitenin sıcaklıkla pek fazla değişmeyeceği kabul edilerek, elde edilen filmler için taşıyıcı mobilitesi $\mu=0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olarak alınmıştır. Mobilitenin bu değeri daha önce yapılan bazı çalışmalarda da bulunmuştur [9,65-68]. Elde edilen tüm filmlerde serbest taşıyıcı yoğunluğu çok fazla olduğu için sıcaklık artışlarında akımda fazla bir artış gözlenmemiştir, yani taşıyıcı konsantrasyonu sıcaklıktan bağımsızdır. Dolayısıyla elde edilen filmler dejenere yarıiletken özelliği göstermektedir [17]. Bu yüzden hesaplanan iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunlukları her bir numune için oda sıcaklığındaki ölçüm değerleri için yapılmıştır.

Çizelge 6.2. ZnO ve In katkılı ZnO filmlerine ait oda sıcaklığındaki iletkenlik ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değerleri

Materyal	$\sigma \text{ (ohm-cm)}^{-1}$	$n_0 \text{ (cm)}^{-3}$
Au-ZnO-Au	0.619	1.93×10^{19}
Ag-ZnO-Ag	0.219	6.82×10^{18}
Au-%1 In katkılı ZnO-Au	3.120	9.75×10^{19}
Ag-%1 In katkılı ZnO-Ag	3.445	1.08×10^{20}
Au-%2 In katkılı ZnO-Au	0.495	1.54×10^{19}
Ag-%2 In katkılı ZnO-Ag	0.352	1.10×10^{19}
Au-%3 In katkılı ZnO-Au	0.165	5.14×10^{18}
Ag-%3 In katkılı ZnO-Ag	0.213	6.65×10^{18}
Au-%4 In katkılı ZnO-Au	0.309	9.65×10^{18}
Ag-%4 In katkılı ZnO-Ag	0.364	1.14×10^{19}
Au-%5 In katkılı ZnO-Au	0.0512	1.60×10^{18}
Ag-%5 In katkılı ZnO-Ag	0.0486	1.51×10^{18}

ZnO yarıiletken ince filmlerinde serbest taşıyıcı yoğunluğu ve iletkenlik değerleri uygun katkı ve ısıl işlemler sonucunda artırılabilir. ZnO ve In katkılı ZnO filmleri ile yapılan çeşitli çalışmalarda oda sıcaklığındaki serbest taşıyıcı yoğunluğunun 1×10^{17} - $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [9,12,14,15,17,18,29,65-67,69-73] ve oda sıcaklığındaki iletkenliğin 1×10^{-2} - $1 \times 10^{+3} (\text{ohm-cm})^{-1}$ değerleri arasında değiştiği belirtilmektedir [9,13,15,17,21,29,38,39,45,46,65,71,73-76].

ZnO materyali oldukça yüksek bir iletkenliğe sahiptir. Genelde katkısız ZnO’te n-tipi iletkenlik, donör gibi davranan interstitial (araya sıkışmış) çinko atomları ve örgüdeki oksijen boşluklarından kaynaklanmaktadır. Oksijen boşlukları ve interstitial çinko atomları, iletim bandına yakın ve yaklaşık 0.02-0.2eV değerleri arasında değişen iyonlaşma enerjilerine sahip birer donör gibi davranırlar ve yoğunlukları serbest taşıyıcı yoğunluğu ile kıyaslanabilecek kadar yüksektir [46,47,69,77]. Dolayısıyla her bir oksijen boşluğu ve interstitial çinko atomu iletim bandına bir serbest elektron verebilir. Ayrıca materyal içinde bulunan çinko boşlukları da birer akseptör gibi davranır. Yani her bir çinko boşluğu en azından negatif bir yüke sahiptir. İkinci bir elektron yakalaması sıcaklığa ve bant yapısına bağlıdır [69].

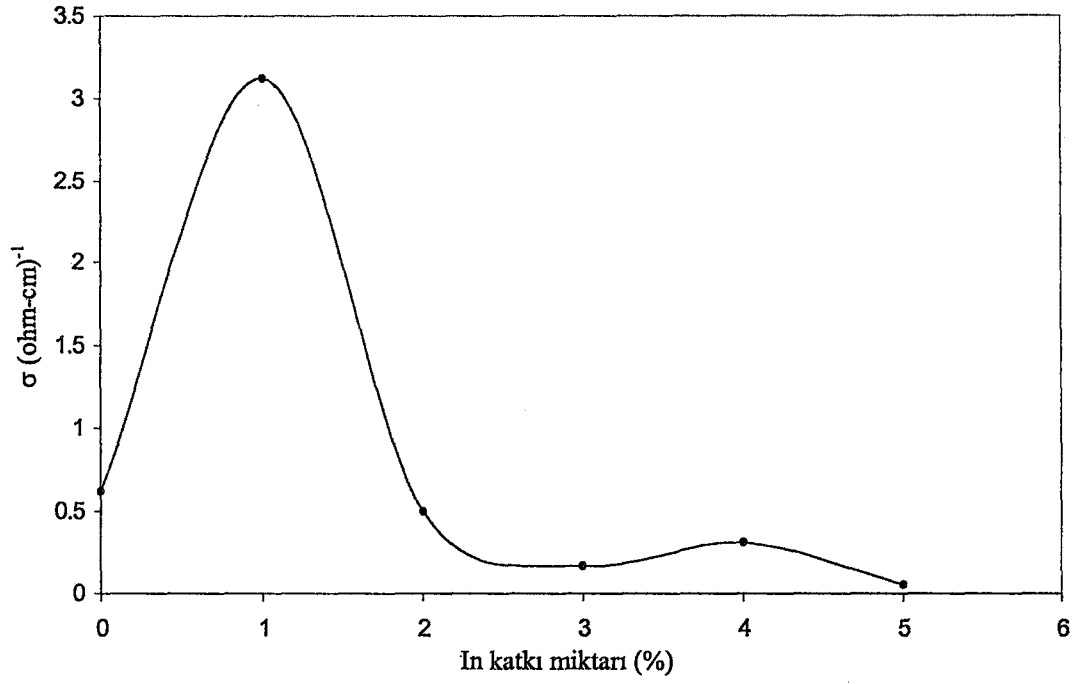
Bununla birlikte, oldukça yüksek bir serbest taşıyıcı yoğunluğuna sahip ZnO yarıiletkenine In katkılanması, taşıyıcı konsantrasyonunda ilave bir artışa sebep olacaktır. Interstitial çinko atomları, oksijen boşlukları ve In katkısı örgü içerisine serbest elektron sağlayacaklardır. Dolayısıyla ZnO’e In katkılanması ile iletkenlikte bir artış beklemek doğaldır. Nitekim %1 In katkı miktarında maksimum bir iletkenliğe ulaşılmıştır (Şekil 6.11-12). Fakat daha yüksek katkı oranlarında iletkenlik azalmıştır. Katkı ile taşıyıcı konsantrasyonundaki değişim sadece Zn^{+2} ’ların In^{+3} ile yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Katkı miktarı artarken daha fazla katkı atomu çinko örgü sitelerini işgal eder. Bu işlem çinko siteleri mümkün olduğu sürece devam eder. Fakat belli bir katkı seviyesinden sonra In atomları çinko örgü sitelerini işgal edemeyebilir ve interstitial olarak yerleşme eğilimine girerler. Bu interstitial pozisyonundaki In atomları artık katkı atomu olarak etkili olamazlar ve orada kusur oluşturdukları için mobilitede ve dolayısıyla iletkenlikte de bir azalmaya sebep olurlar. Aynı zamanda ZnO’e katkılanan In miktarının artmasıyla birlikte impurity ve grain boundary

saçılmalarının etkili hale gelmesinden dolayı da mobilite azalacaktır. Bunun sonucunda mobilitedeki azalmayla birlikte iletkenlikte bir azalma meydana gelecektir. Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'den de görüldüğü gibi %1 In katkı oranında maksimum bir iletkenlik ve daha yüksek In katkı oranlarında ise iletkenlikte bir azalma olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar daha önce yapılmış olan çalışmalar ile uyum içindedir [14,15,18,30,38,65].

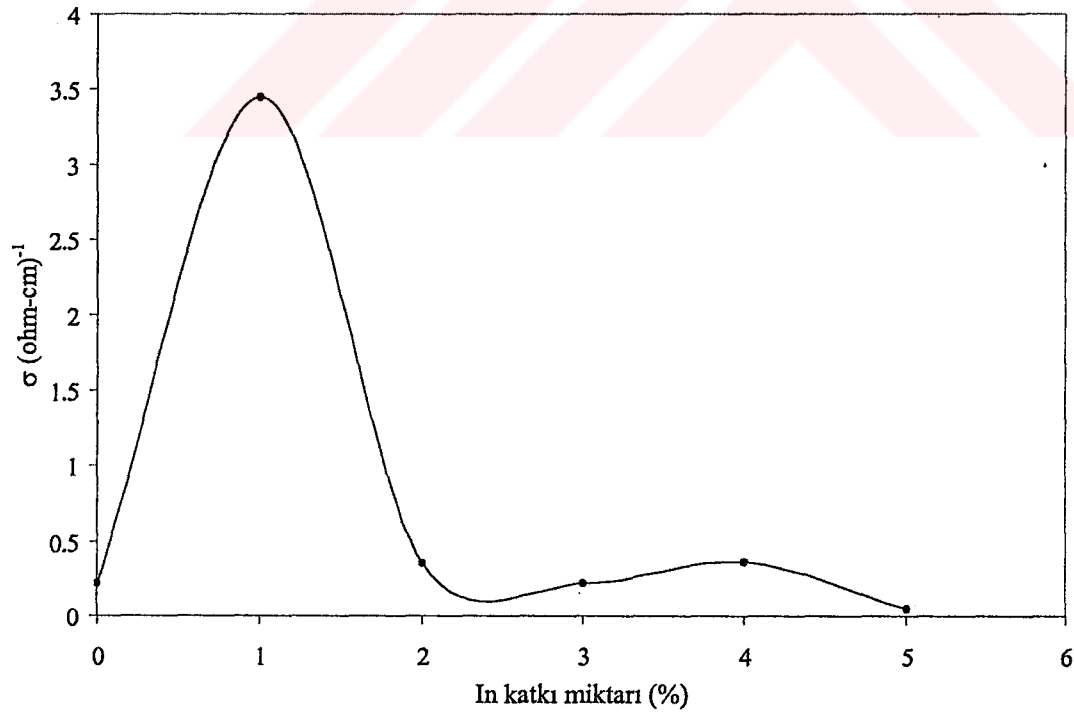
Püskürtme yöntemi ile film elde edilirken, film oluşumu boyunca büyük miktarda oksijen moleküler iyonu (O_2^-) kimyasal olarak absorplanarak grain boundary'lere ve film yüzeyine yerleşirler ve bunlar elektriksel geçişe engel olan potansiyel engeller oluştururlar. Bu filmler ısıtılma işlemi sırasında absorplanan oksijen moleküler iyonları numuneye bir elektron vererek numuneyi terk eder. Dolayısıyla dirençte ani bir düşme meydana gelir. Bu düşmenin sebebi, taşıyıcı yoğunluğundaki artış ve grain boundary'lerdeki potansiyel engelin azalmasıdır [21,29].

Sonuç olarak elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinde gözlenen ohmik iletim, hem donör gibi davranan oksijen boşlukları ve interstitial çinko atomlarından, hem de donör davranışı sergileyen In katkı atomlarından kaynaklanmaktadır.

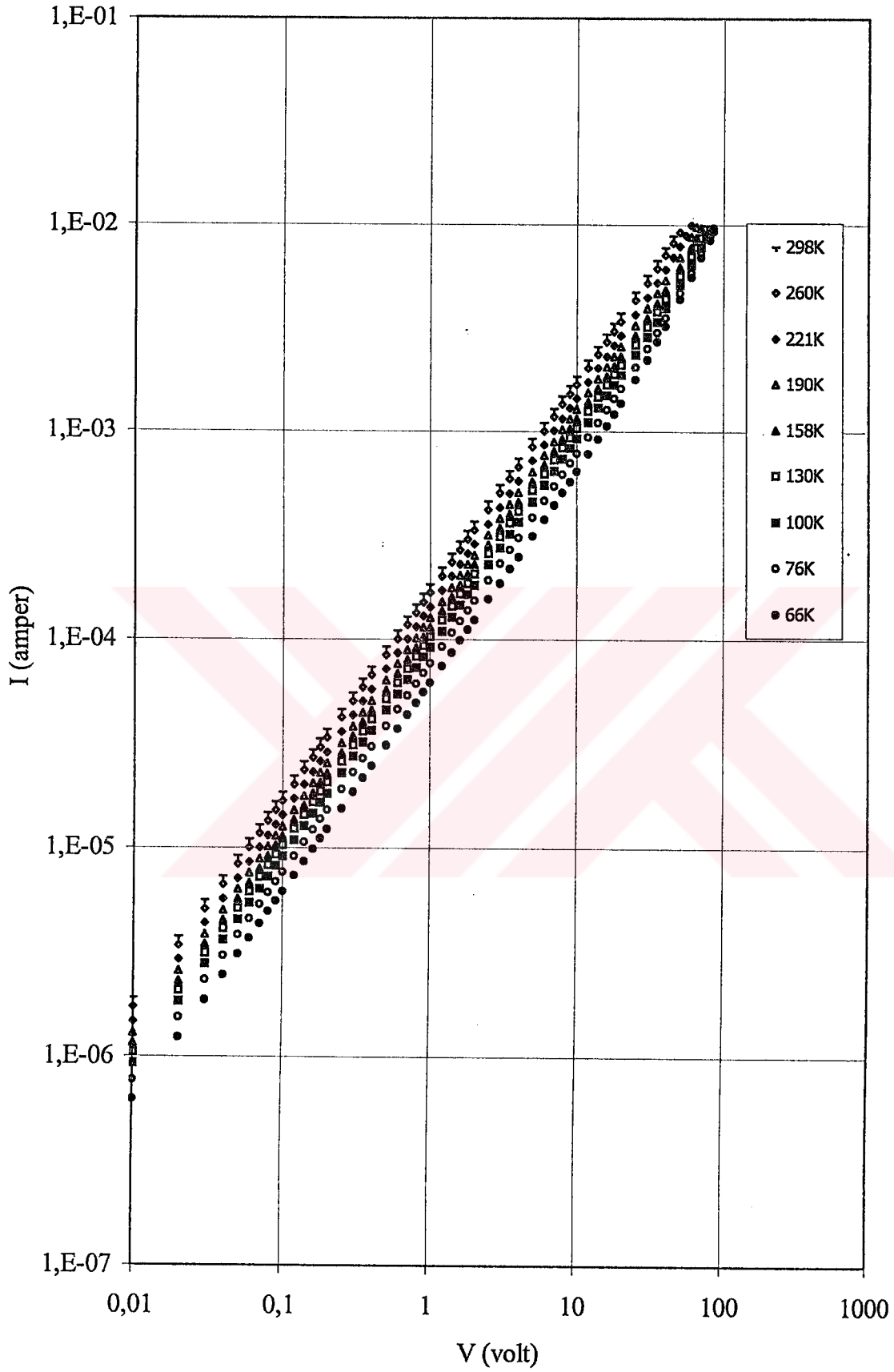
Şekil 6.11 ve Şekil 6.12 farklı kontak materyaller kullanılarak alınan ölçüm sonuçlarına göre çizilmiştir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi kullanılan kontak materyalin dc elektriksel ölçümlere bir etkisi olmamıştır.



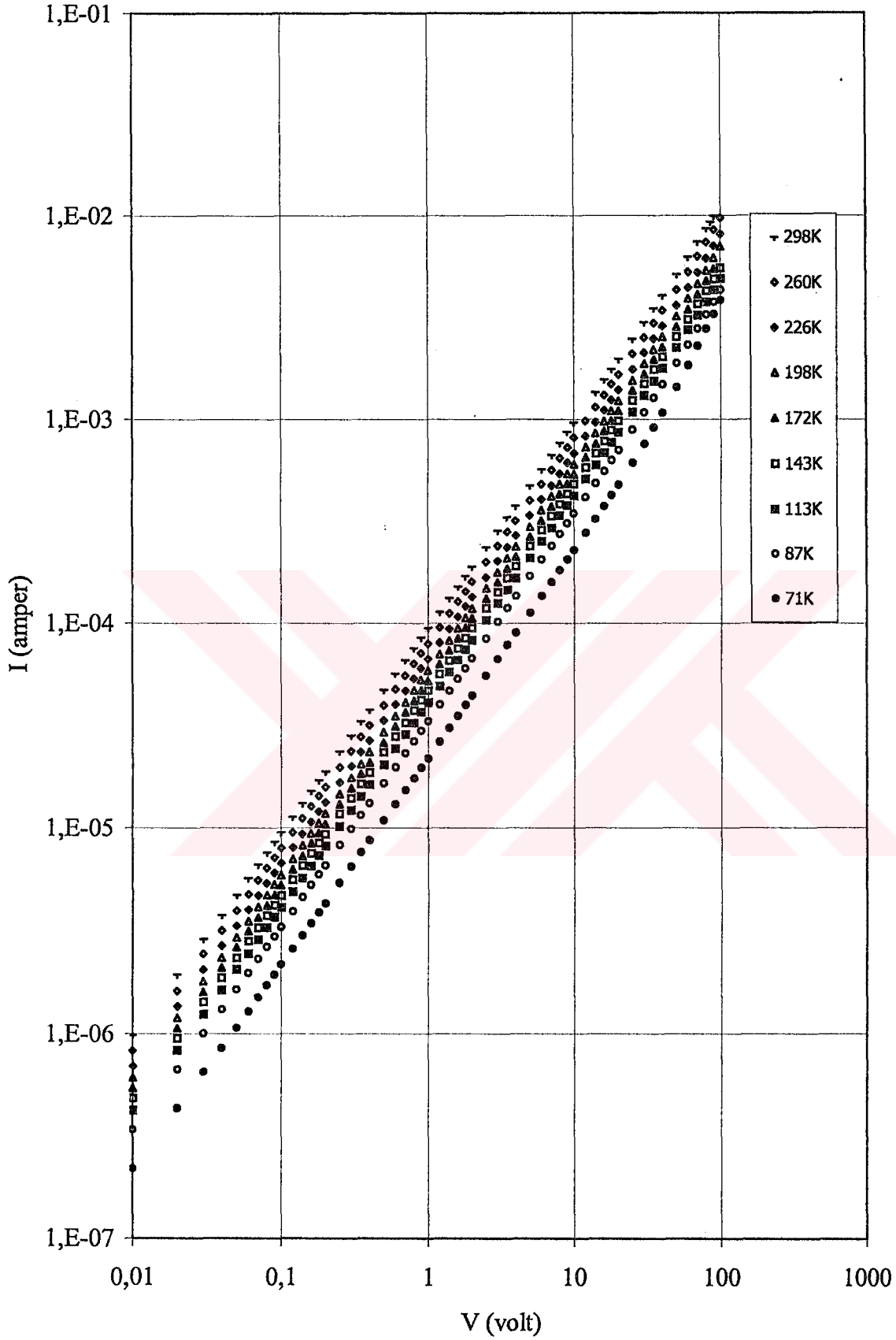
Şekil 6.11. Au-ZnO-Au filmlerindeki In katkı miktarına göre iletkenliğin değişimi



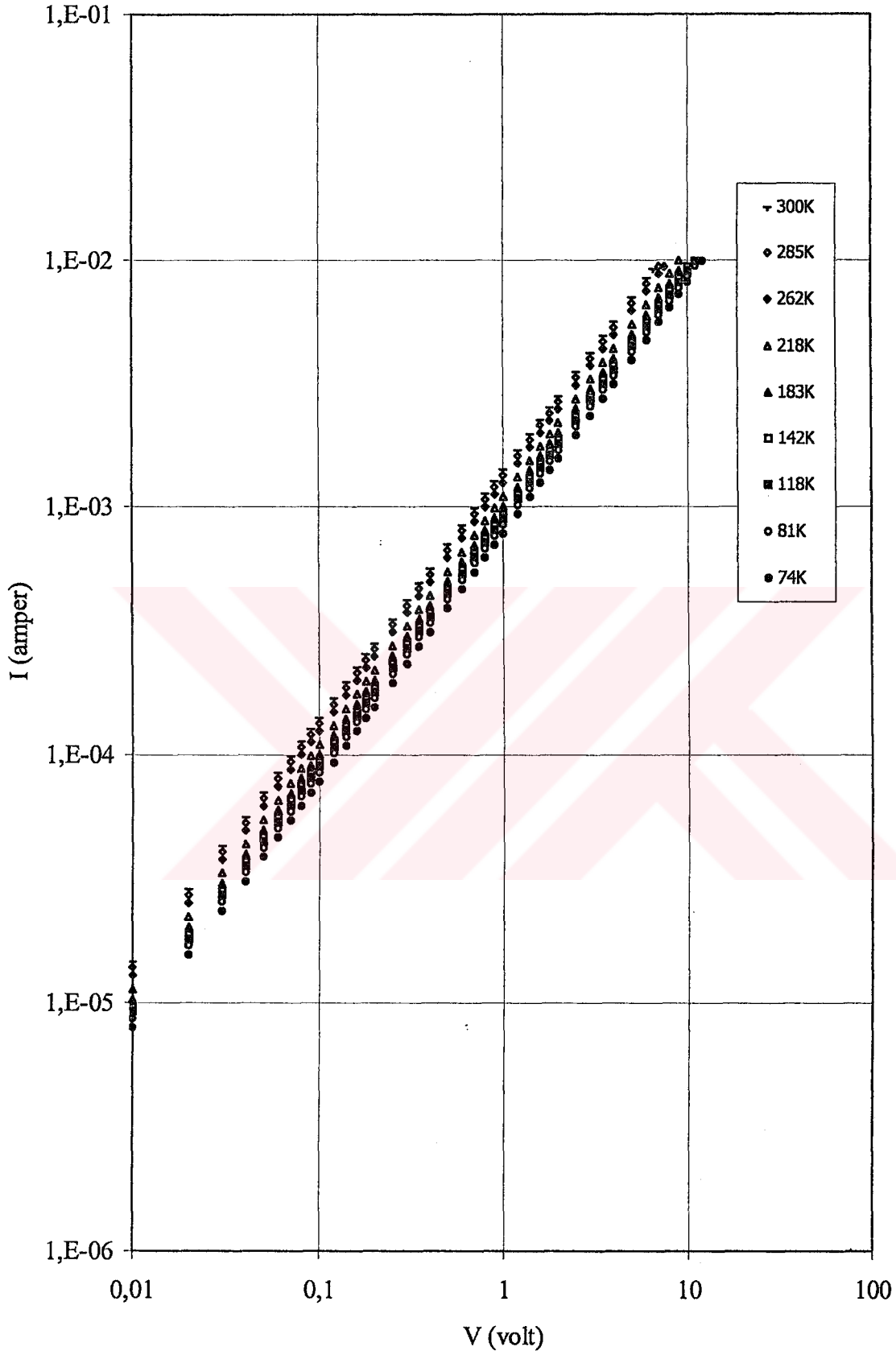
Şekil 6.12. Ag-ZnO-Ag filmlerindeki In katkı miktarına göre iletkenliğin değişimi



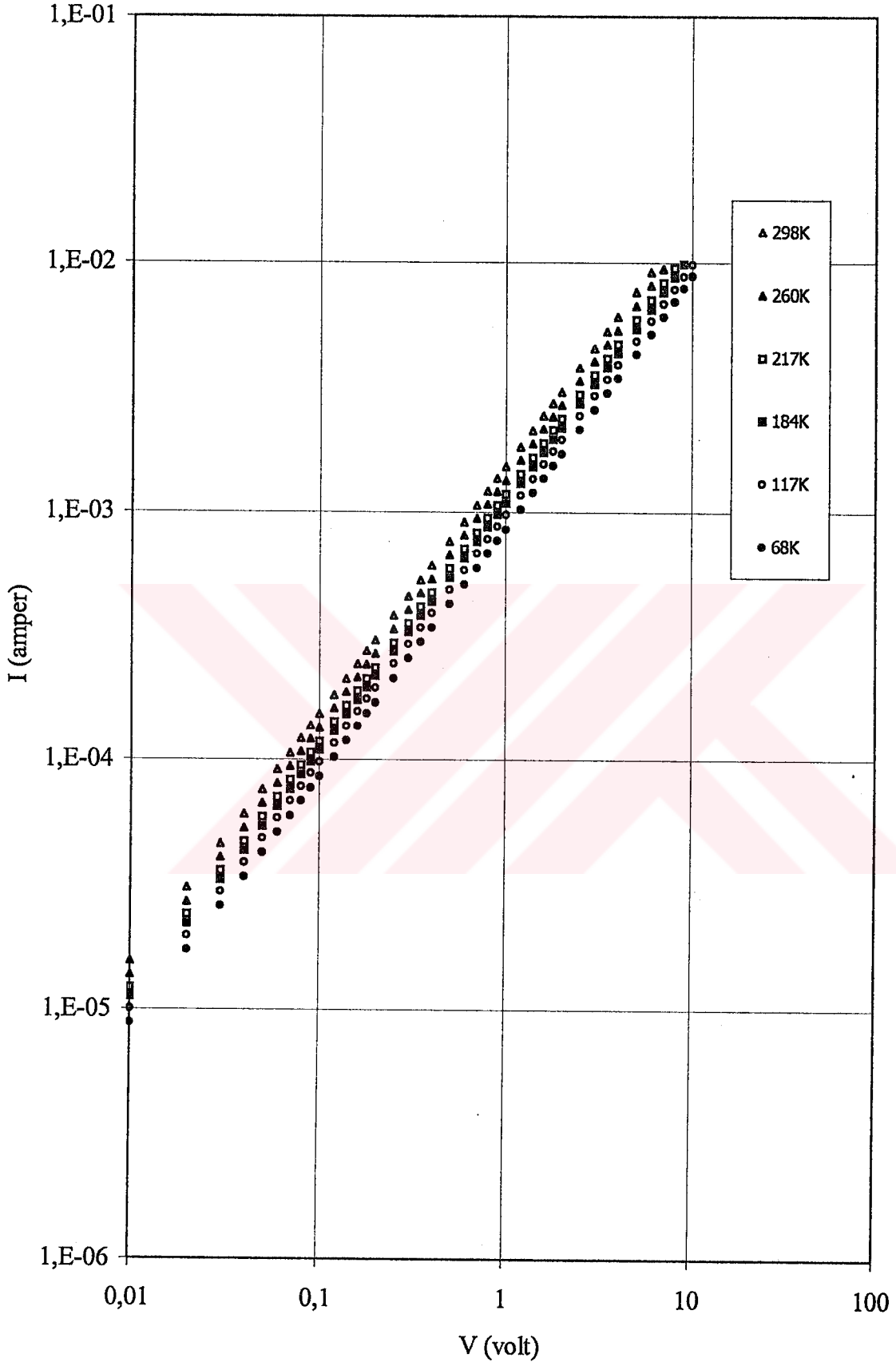
Şekil 6.13. Au-ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi



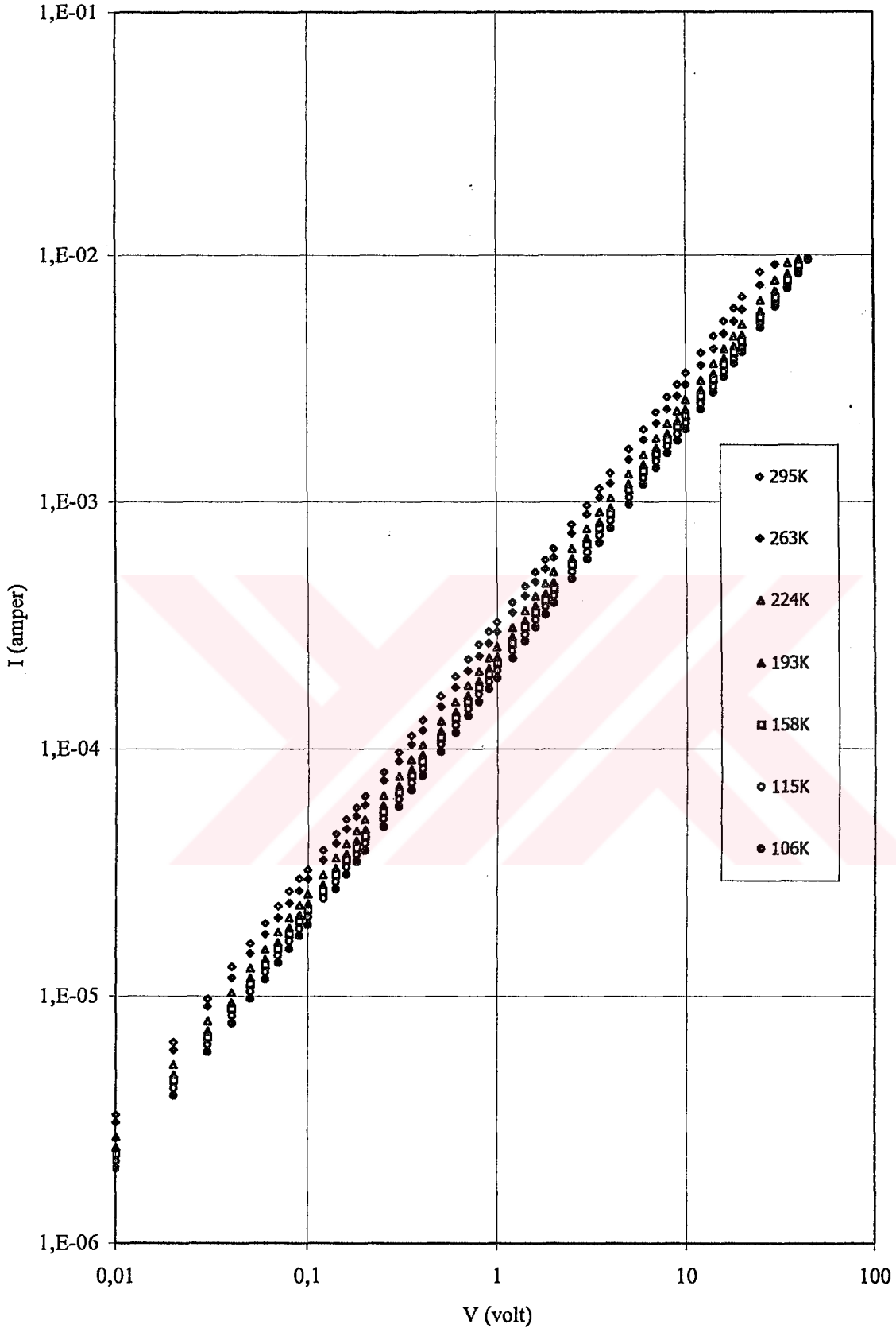
Şekil 6.14. Ag-ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi



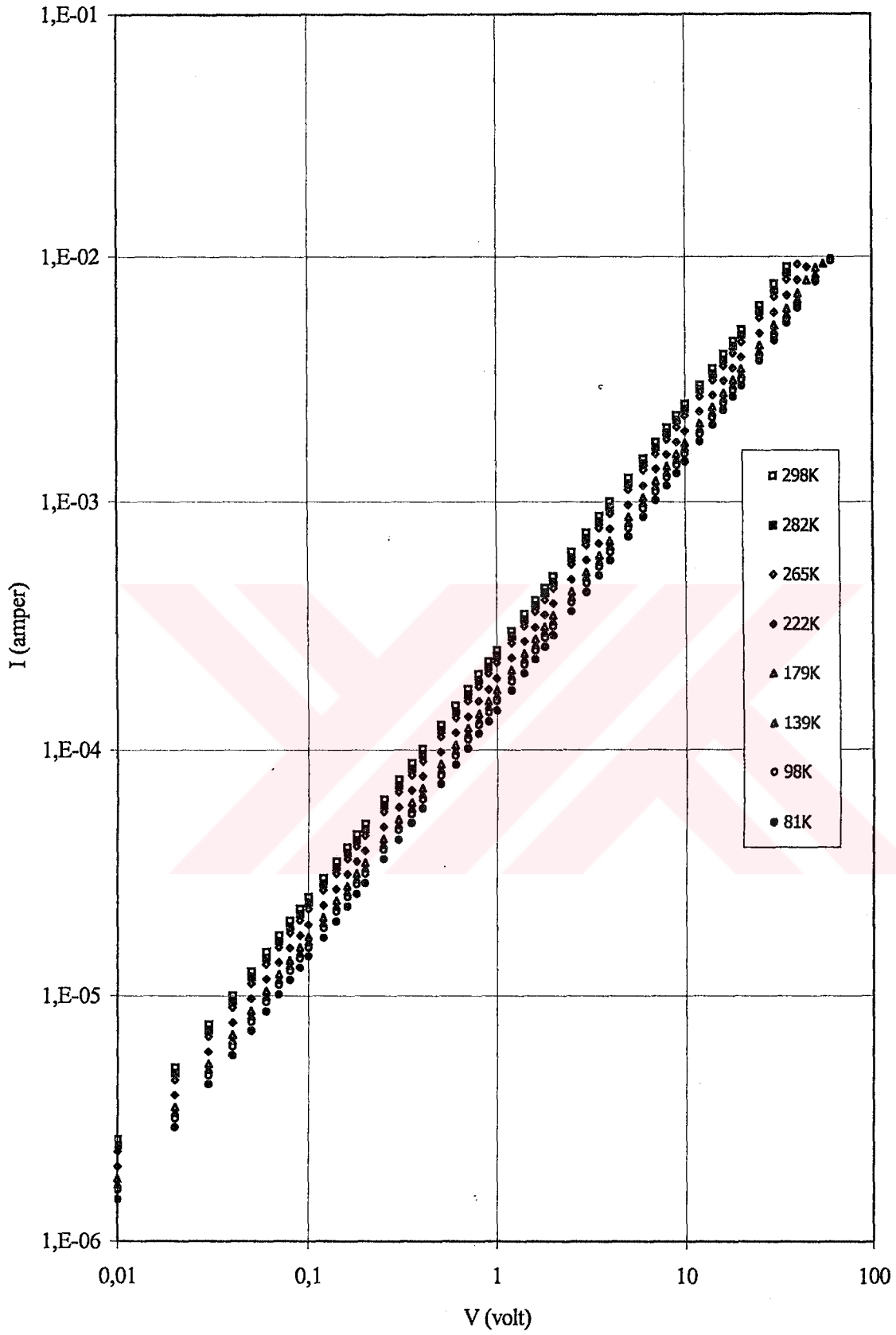
Şekil 6.15. Au-%1 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi



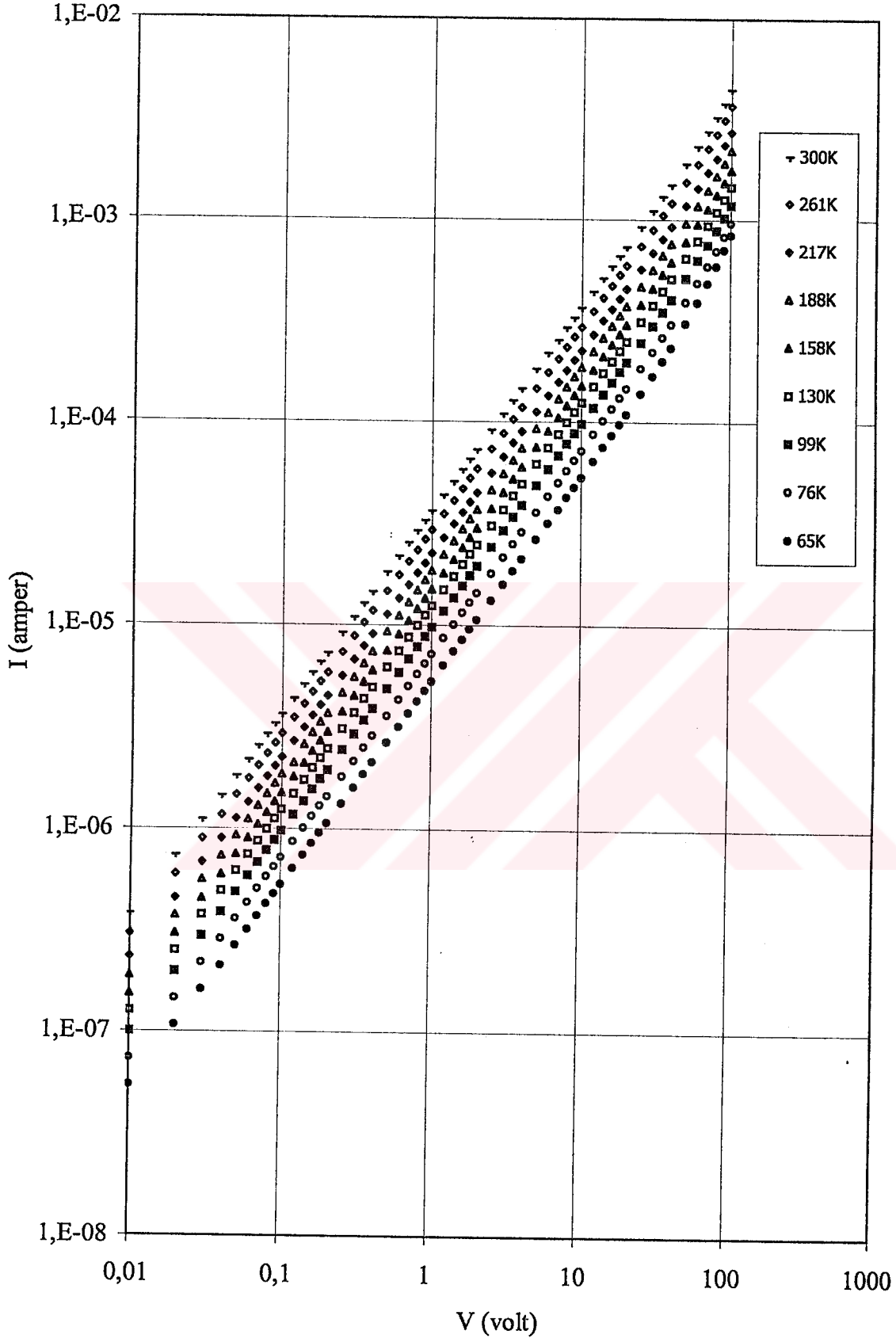
Şekil 6.16. Ag-%1 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi



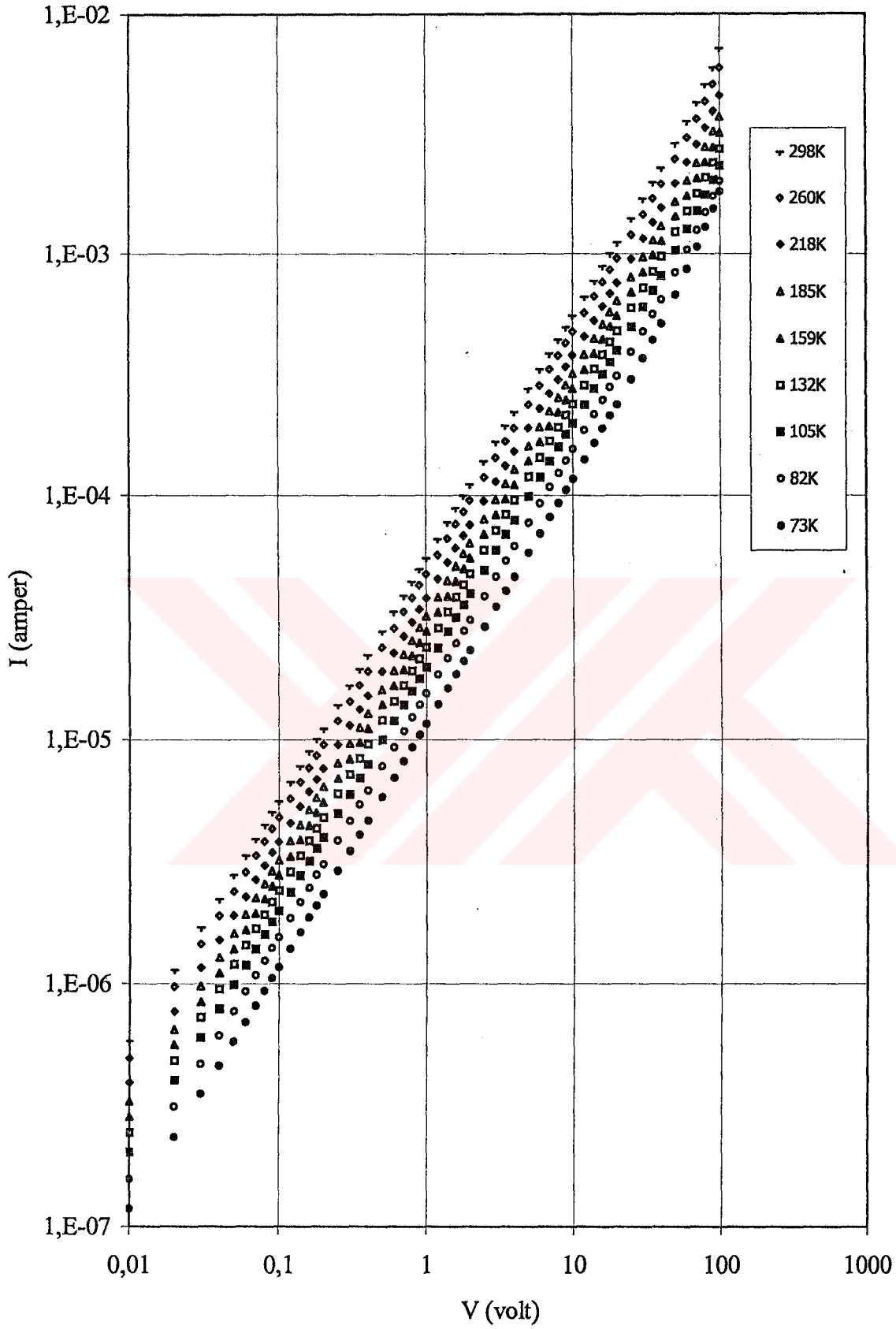
Şekil 6.17. Au-%2 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi



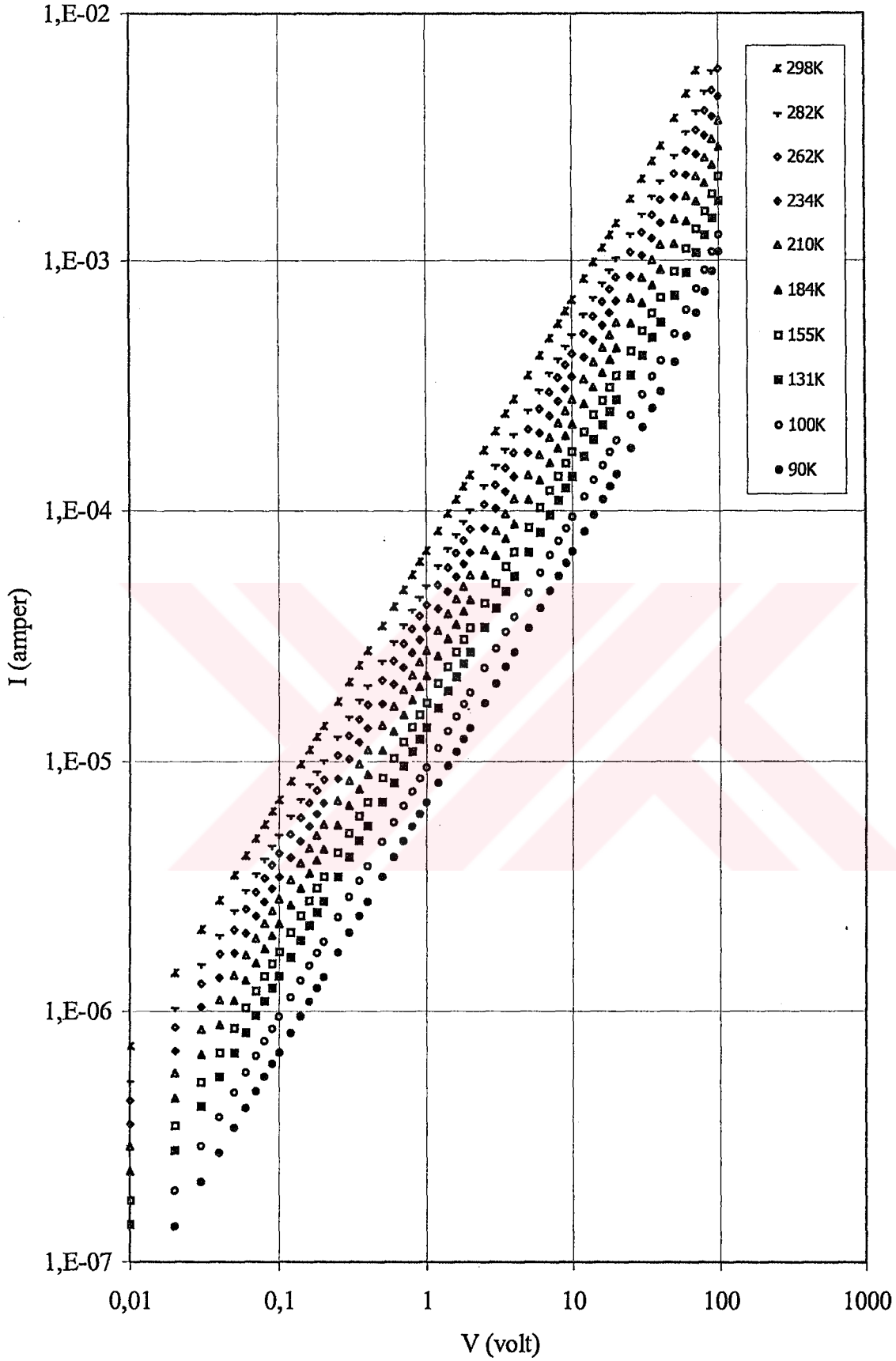
Şekil 6.18. Ag-%2 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi



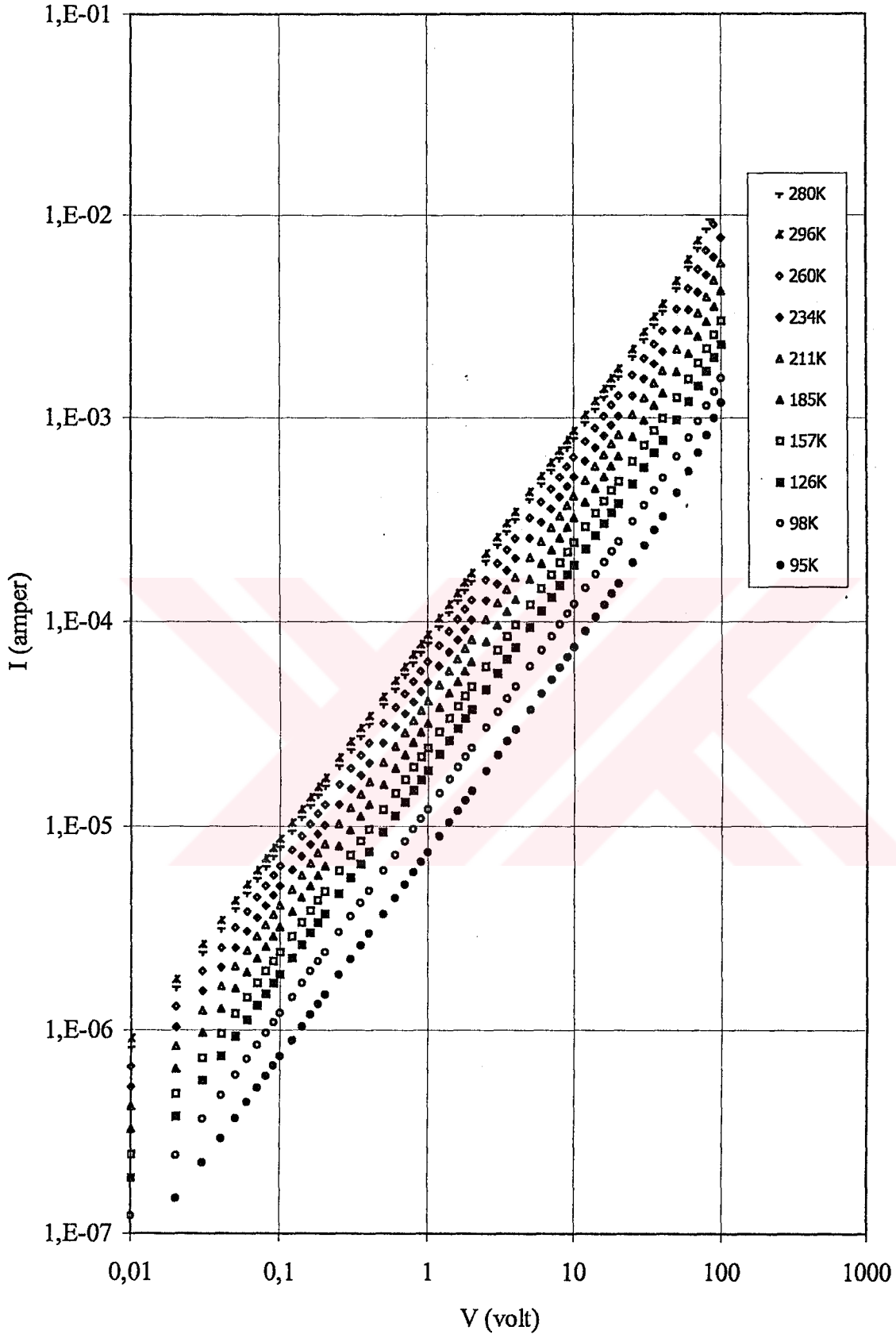
Şekil 6.19. Au-%3 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi



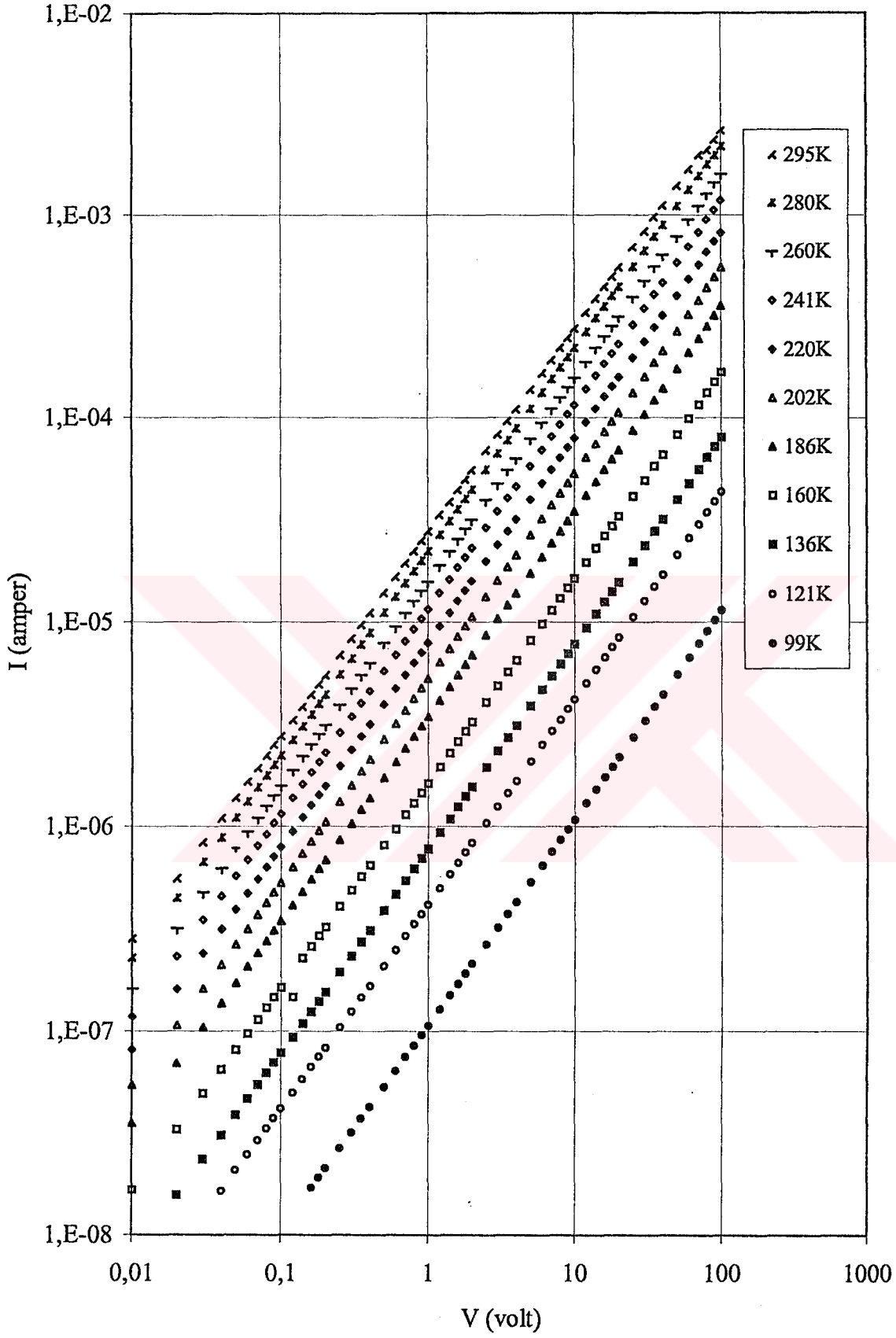
Şekil 6.20. Ag-%3 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi



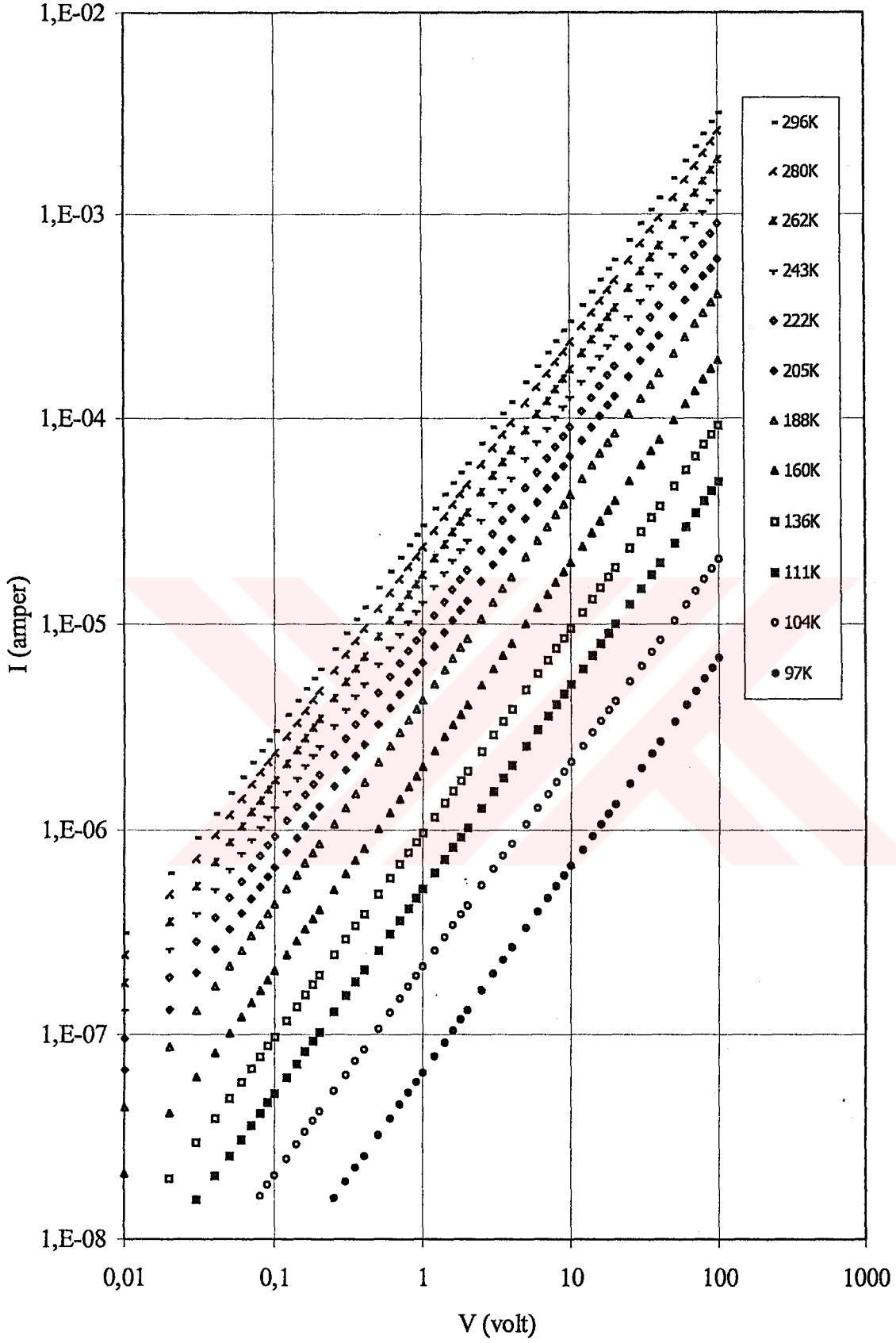
Şekil 6.21. Au-%4 In katkı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi



Şekil 6.22. Ag-%4 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi



Şekil 6.23. Au-%5 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi



Şekil 6.24. Ag-%5 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimi

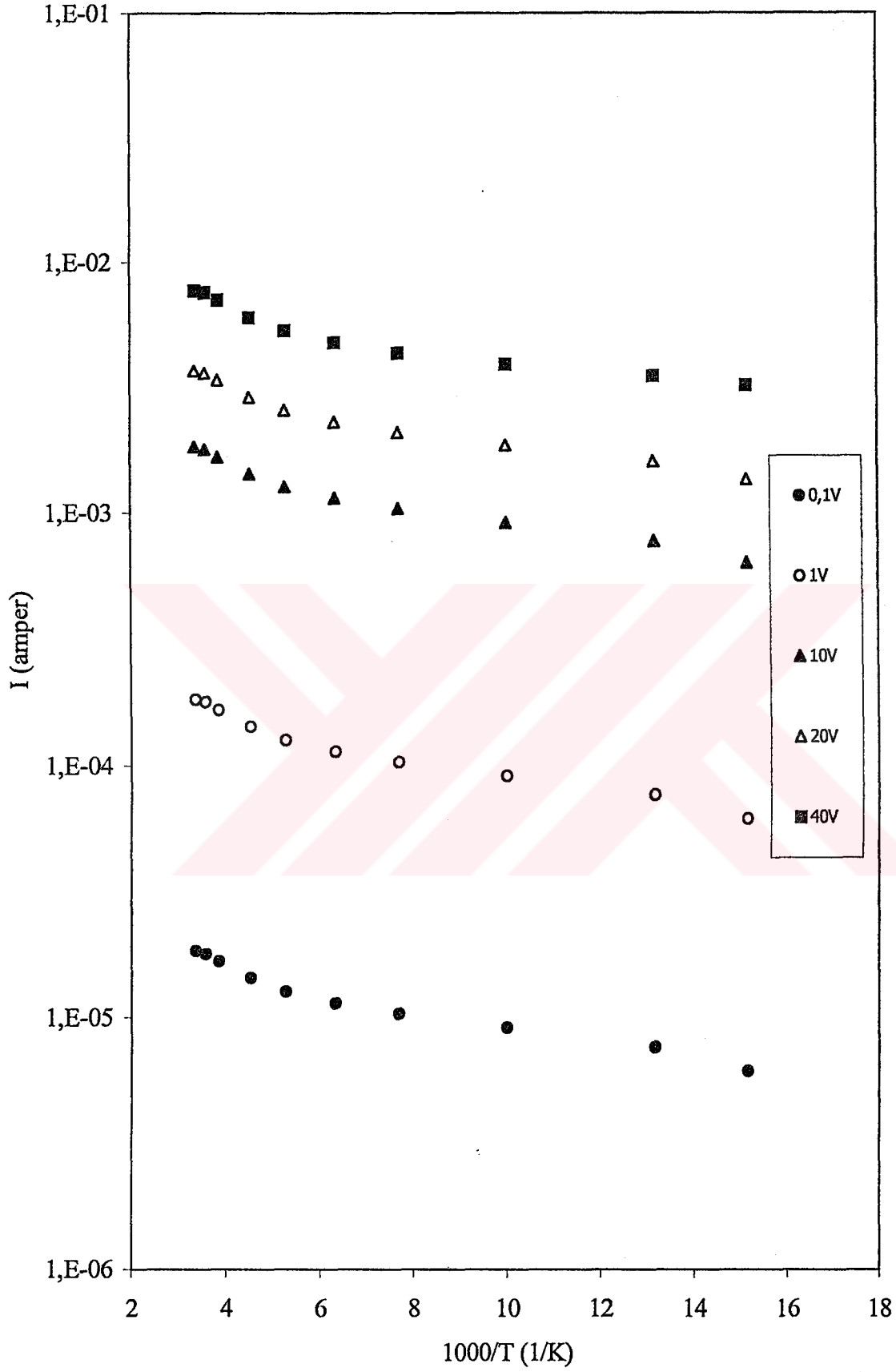
6.8. ZnO ve In Katkılı ZnO Filmlerinin Akım-Sıcaklık Karakteristikleri

350°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmleri için çeşitli sıcaklıklardaki akım-voltaj değişimlerinden yararlanılarak, belirli sabit voltaj değerleri tespit edilmek suretiyle akım-sıcaklık bağımlılığı incelenmiştir. Bu değişimler Şekil 6.25-36'da verilmiştir. Daha öncede bahsedildiği gibi materyaller dejenere yarıiletken özelliği gösterdiği ve serbest taşıyıcı yoğunluğu çok olduğu için gözlenen akımlar sıcaklık artışlarından fazla etkilenmemiştir. Fakat çizilen akım-sıcaklık grafiklerine bakıldığında yaklaşık 188-300K sıcaklık aralığında, akımda azda olsa bir artış görülmektedir. Akım-sıcaklık grafiklerinden yararlanılarak, çeşitli sabit voltaj değerleri için 188-300K sıcaklık aralığındaki aktivasyon enerji değerleri denklem 6.36'dan hesaplanmıştır. Her bir numune için, farklı sabit voltaj değerlerinde hesaplanan aktivasyon enerji değerleri hemen hemen aynıdır. Dolayısıyla 0.1V voltaj değerinde hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.3'te verilmiştir.

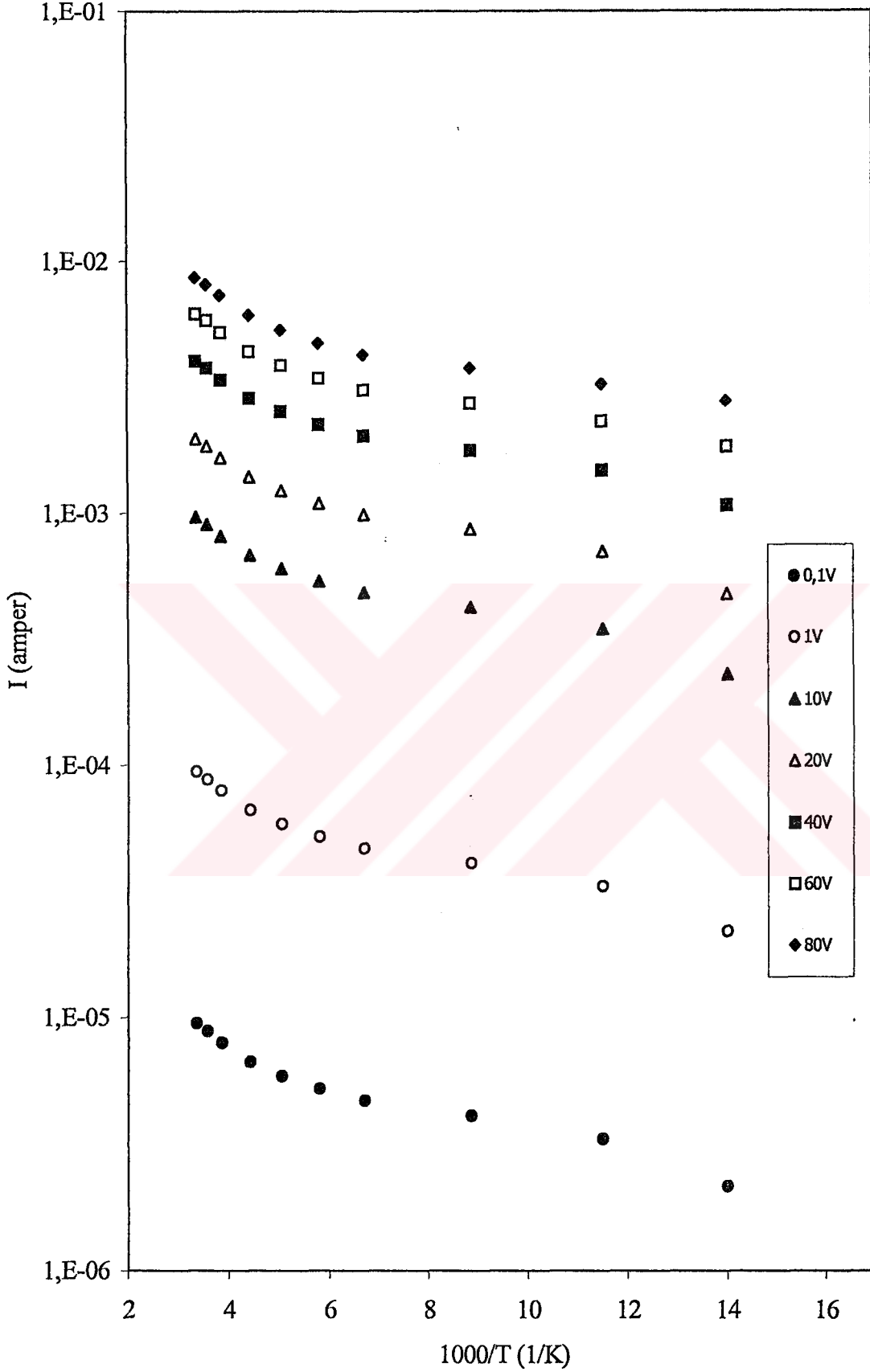
Çizelge 6.3. ZnO ve In katkılı ZnO filmlerine ait yaklaşık 188-300K sıcaklık aralığında ve 0.1V voltaj değerinde hesaplanan aktivasyon enerji değerleri

Materyal	Aktivasyon Enerjisi ΔE (eV)
Au-ZnO-Au	0.020
Ag-ZnO-Ag	0.032
Au-%1 In katkılı ZnO-Au	0.022
Ag-%1 In katkılı ZnO-Ag	0.020
Au-%2 In katkılı ZnO-Au	0.018
Ag-%2 In katkılı ZnO-Ag	0.023
Au-%3 In katkılı ZnO-Au	0.034
Ag-%3 In katkılı ZnO-Ag	0.029
Au-%4 In katkılı ZnO-Au	0.067
Ag-%4 In katkılı ZnO-Ag	0.053
Au-%5 In katkılı ZnO-Au	0.098
Ag-%5 In katkılı ZnO-Ag	0.110

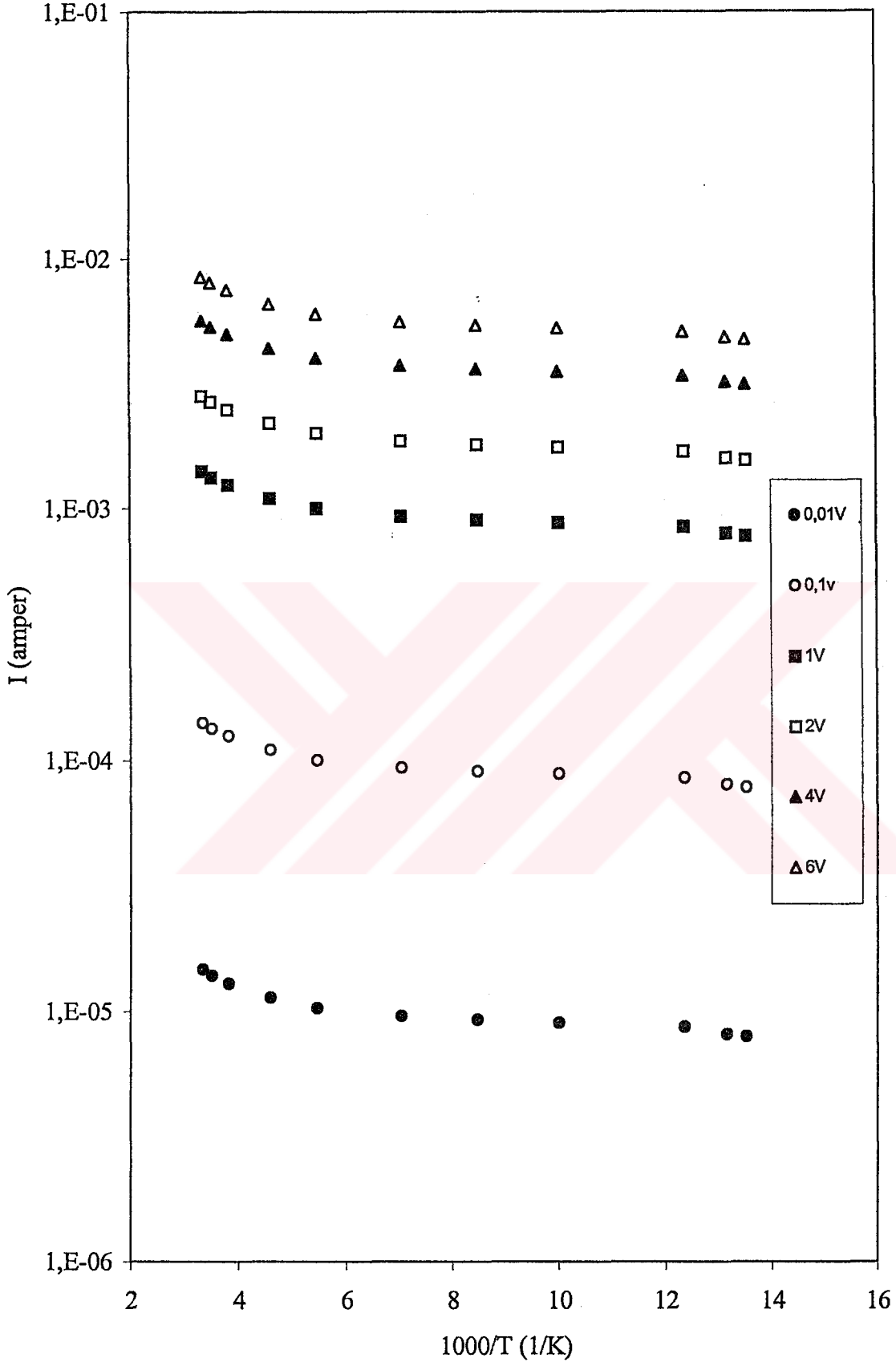
Çizelge 6.3'ten de görüldüğü gibi yaklaşık 188-300K sıcaklık aralığında ve 0.1V voltaj değerinde hesaplanan aktivasyon enerji değerleri 0.018-0.11eV arasında değişmektedir. ZnO ve In katkılı ZnO filmleri n-tipi iletim özelliği göstermektedir. Genelde bu n-tipi iletkenlik, donör gibi davranan interstitial çinko atomları ve oksijen boşluklarından kaynaklanmaktadır. ZnO filmleri ile yapılan çeşitli çalışmalarda oksijen boşluklarının ve interstitial çinko atomlarının iyonlaşma enerjilerinin yaklaşık olarak 0.02eV ile 0.2eV arasında değiştiği belirtilmektedir [46,47,77].



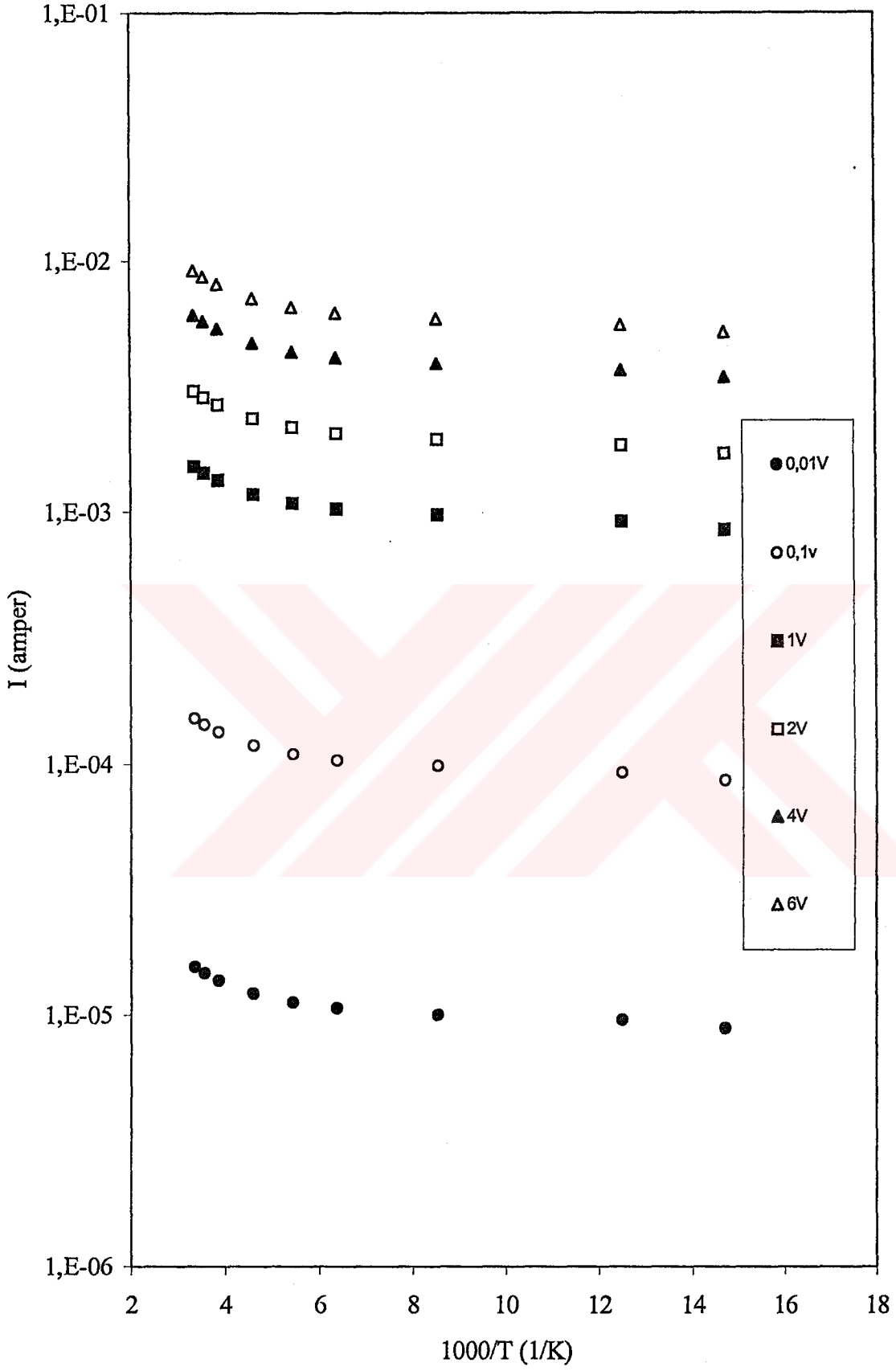
Şekil 6.25. Au-ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



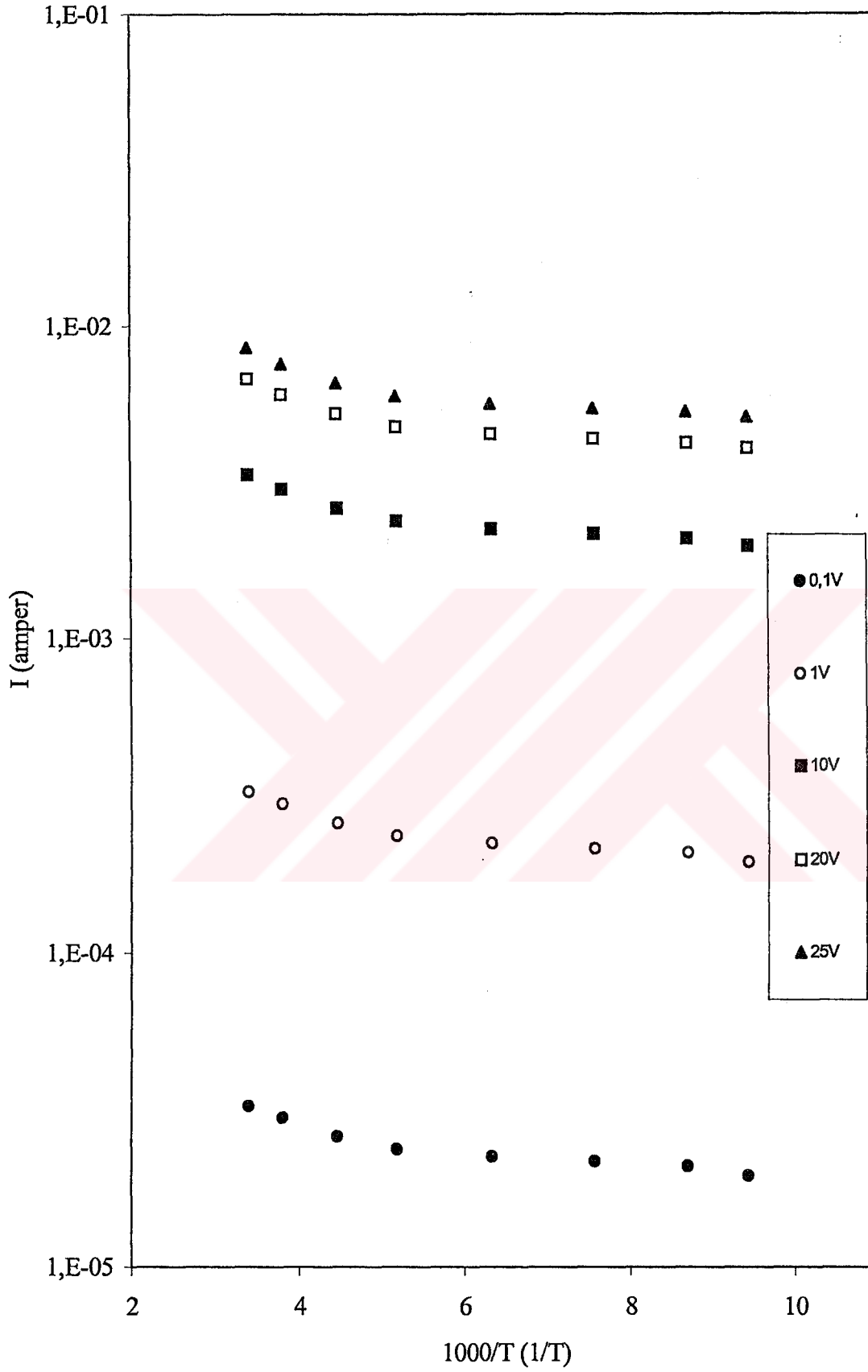
Şekil 6.26. Ag-ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



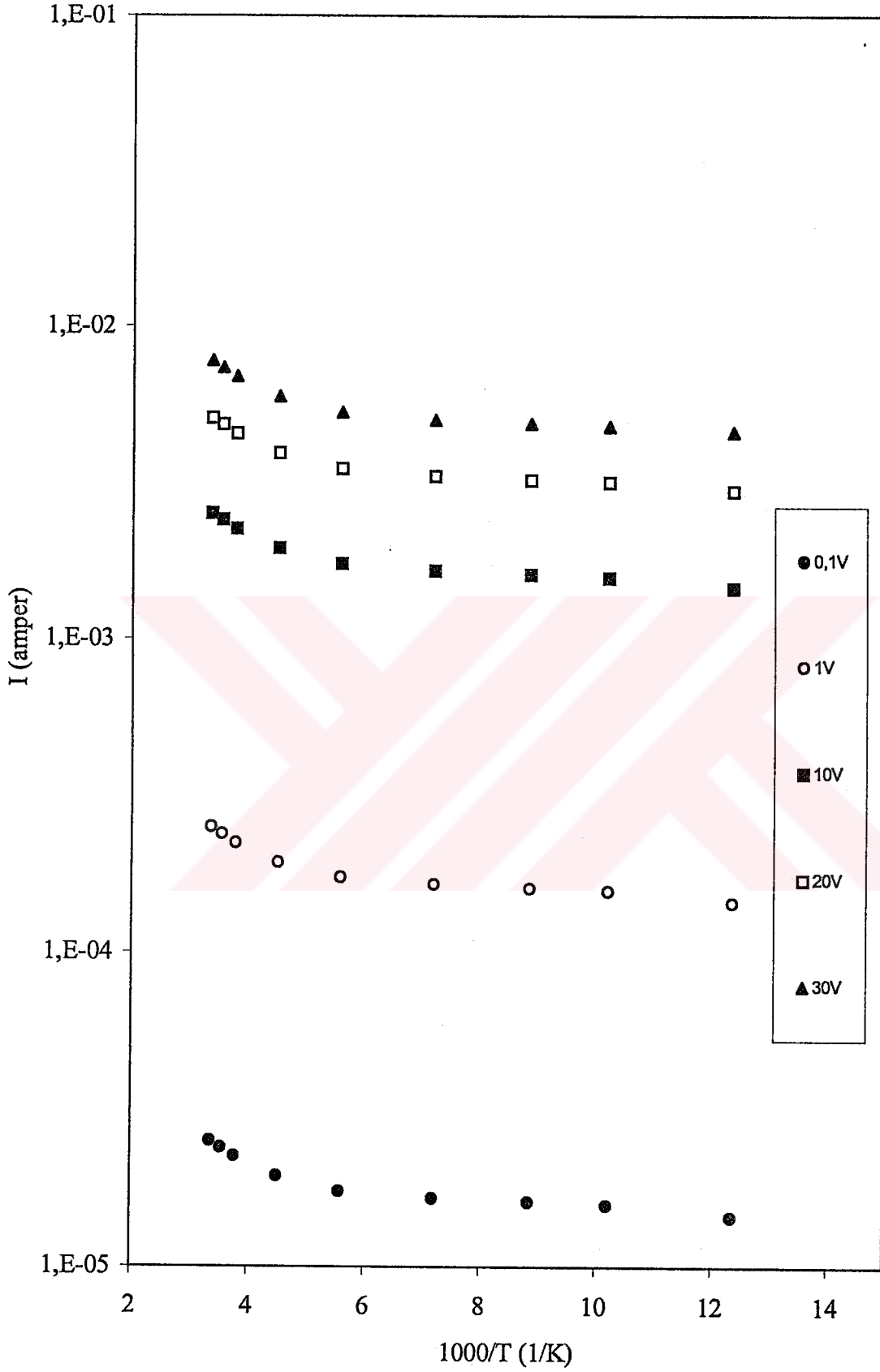
Şekil 6.27. Au-%1 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



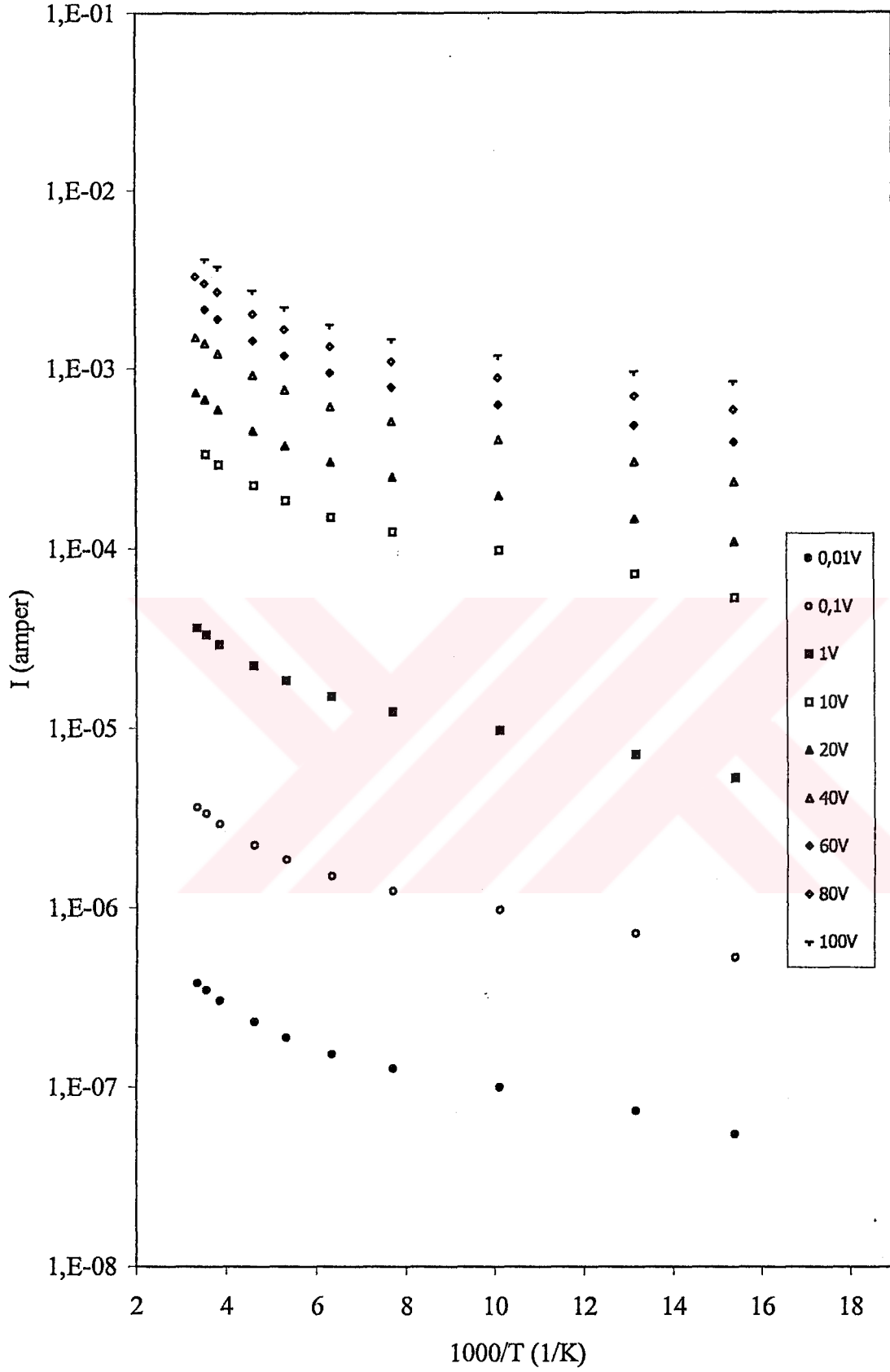
Şekil 6.28. Ag-%1 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



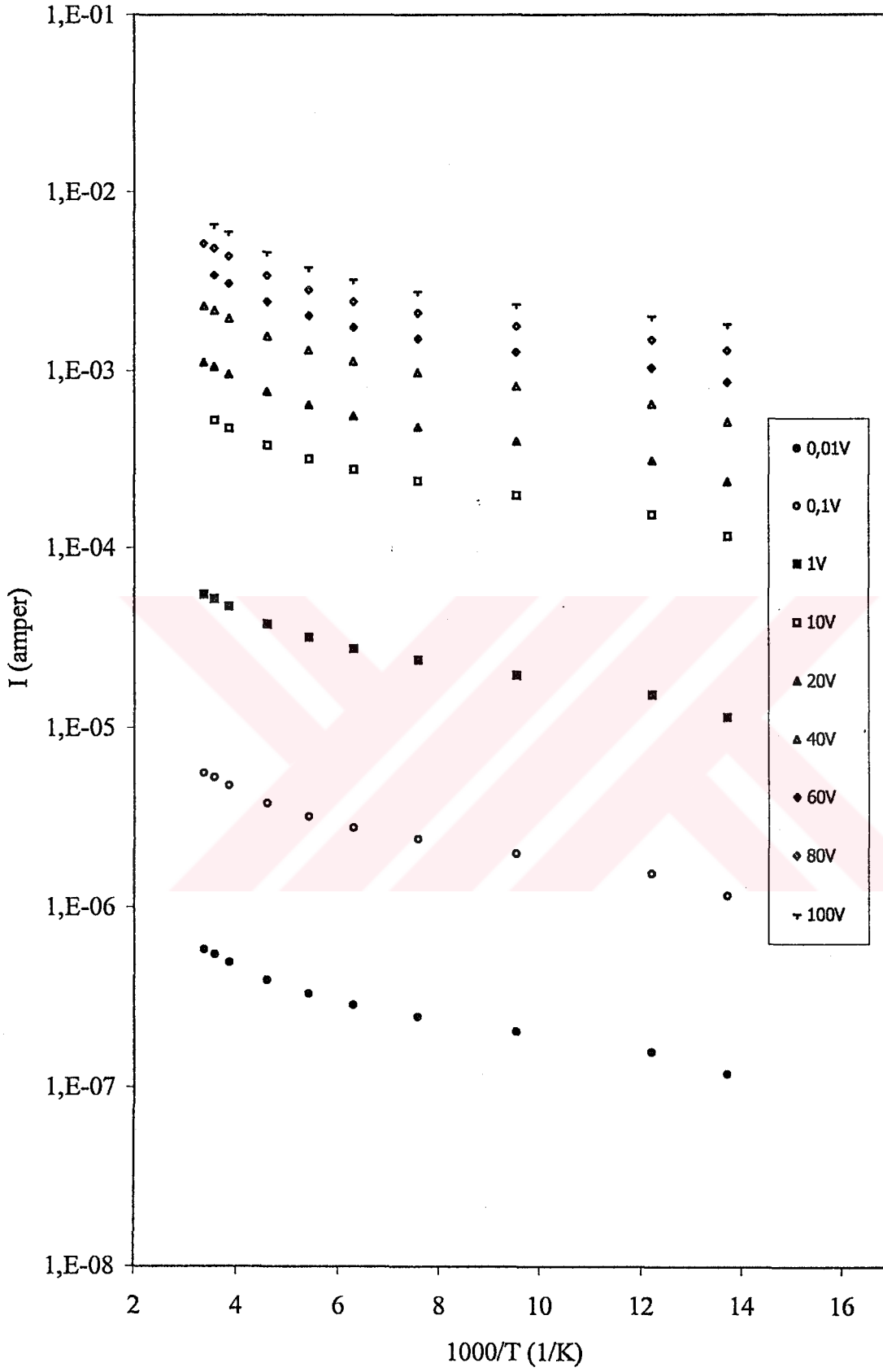
Şekil 6.29. Au-%2 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



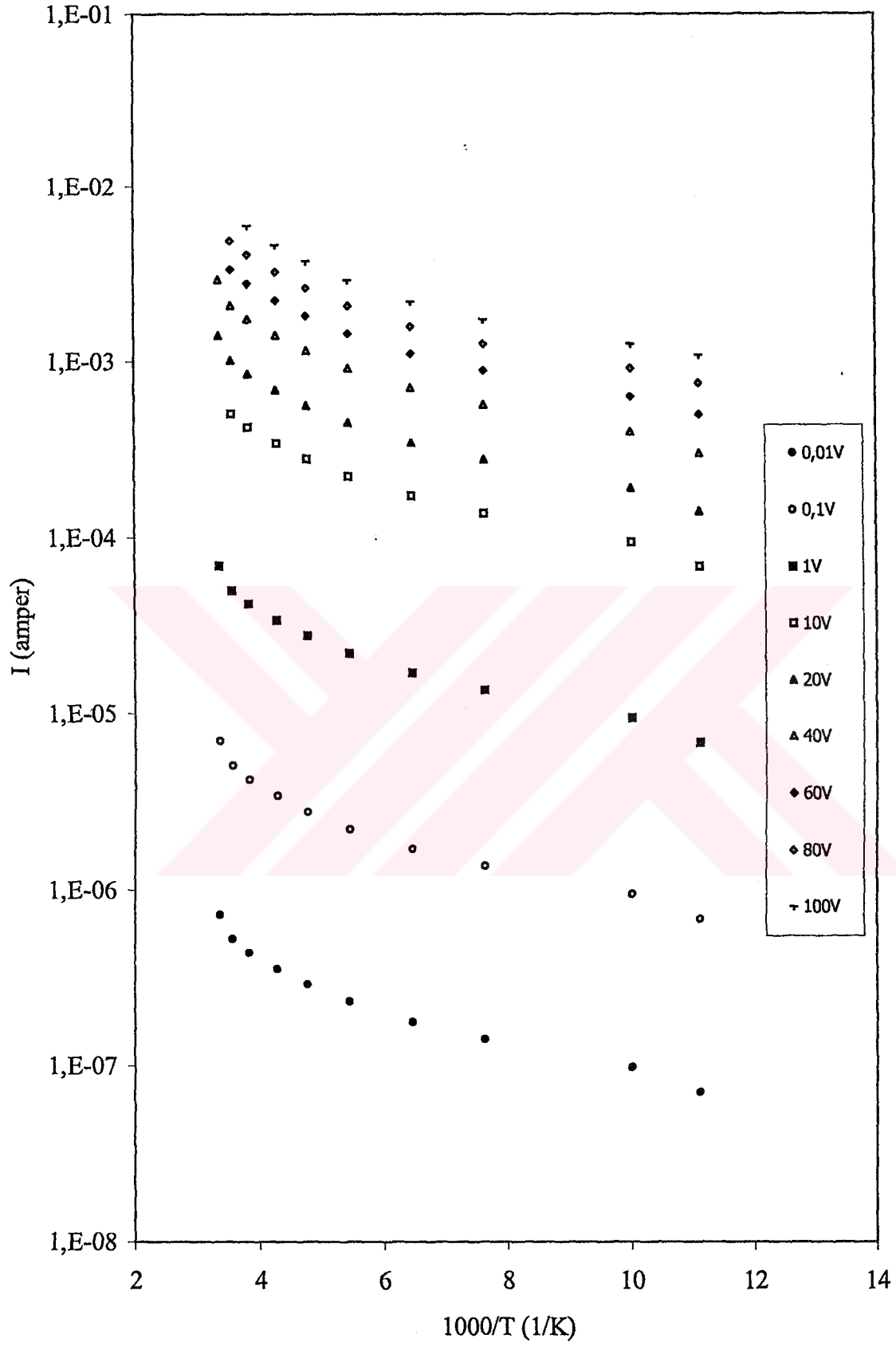
Şekil 6.30. Ag-%2 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



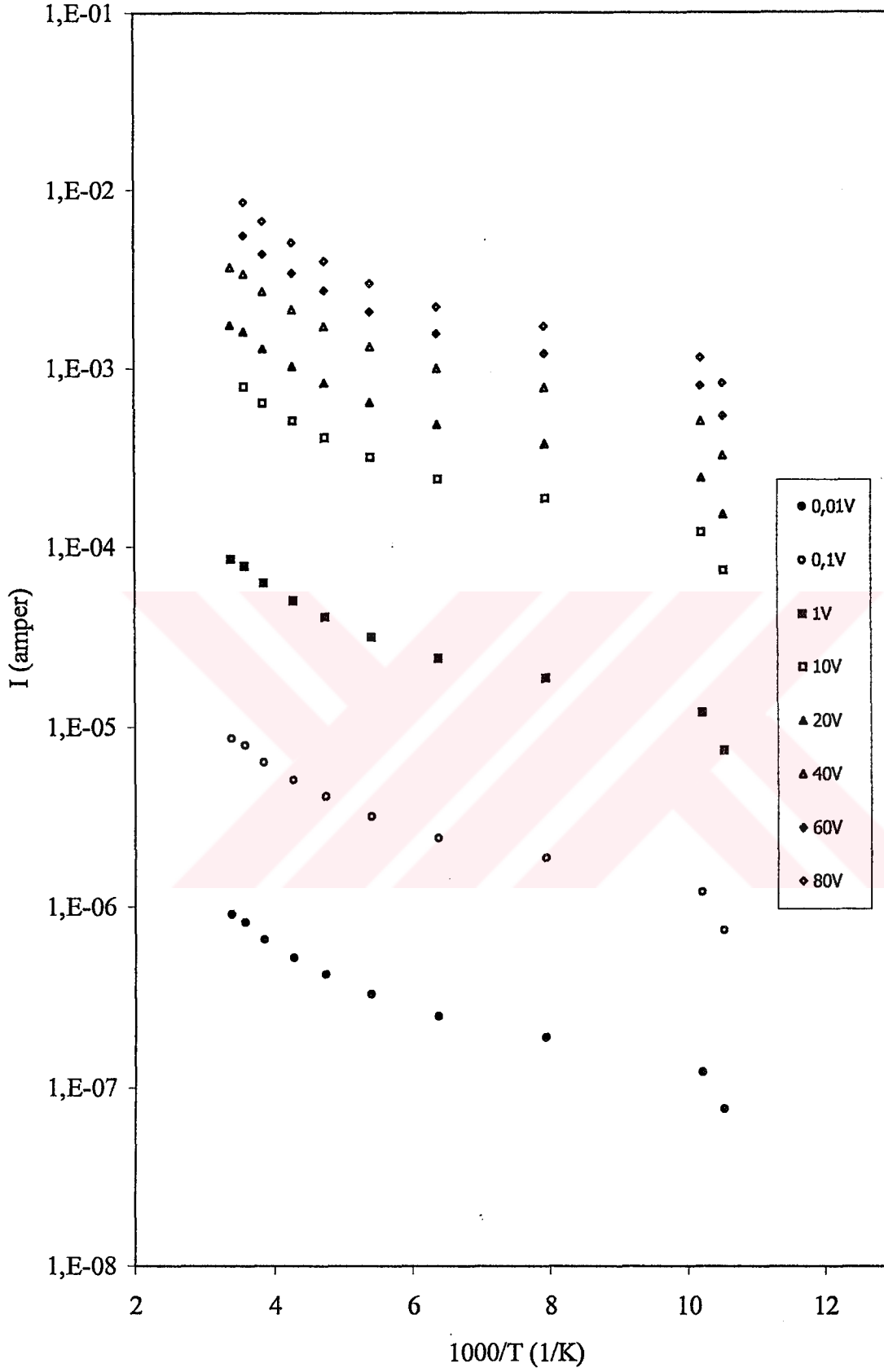
Şekil 6.31. Au-%3 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



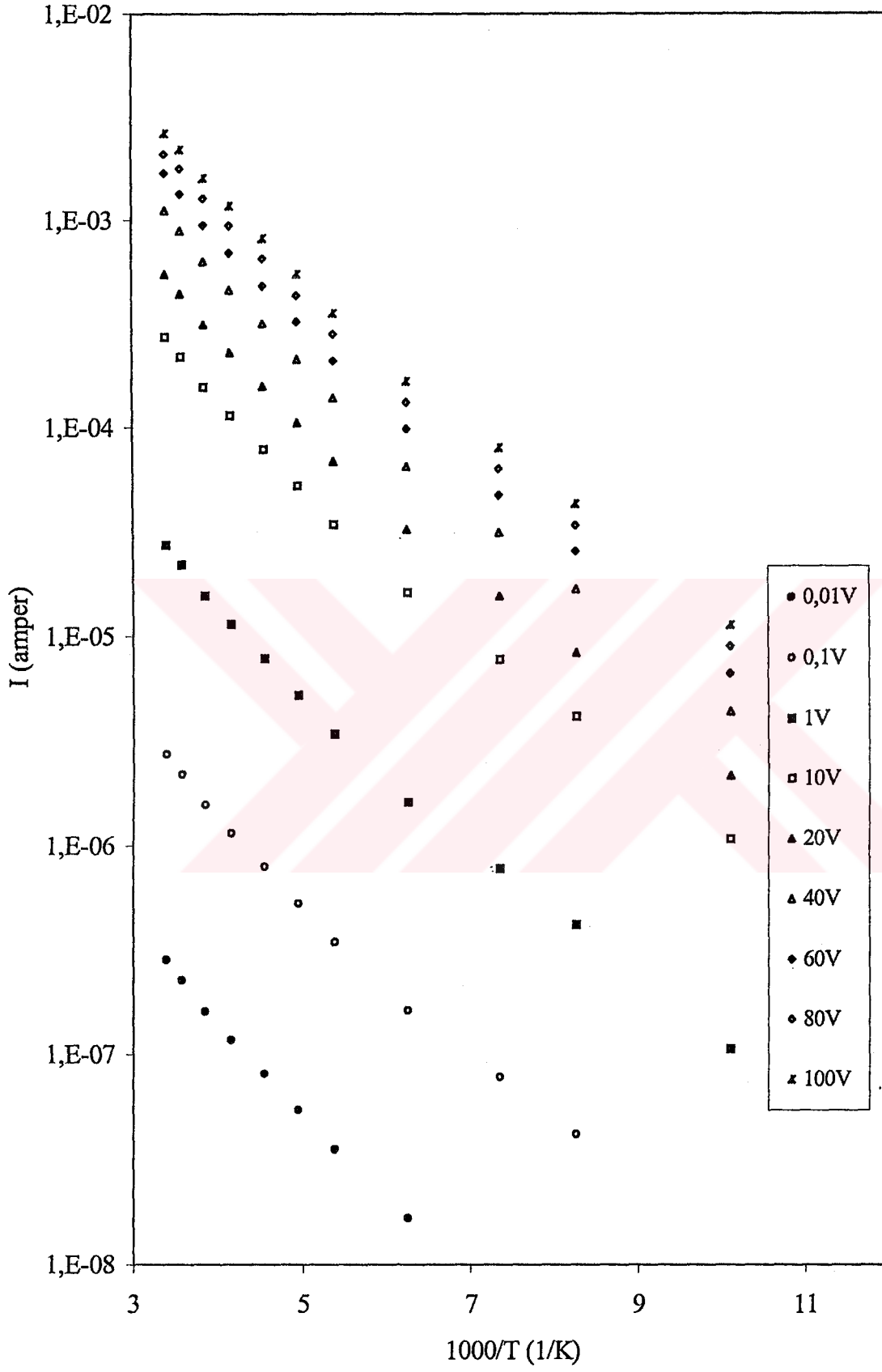
Şekil 6.32. Ag-%3 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



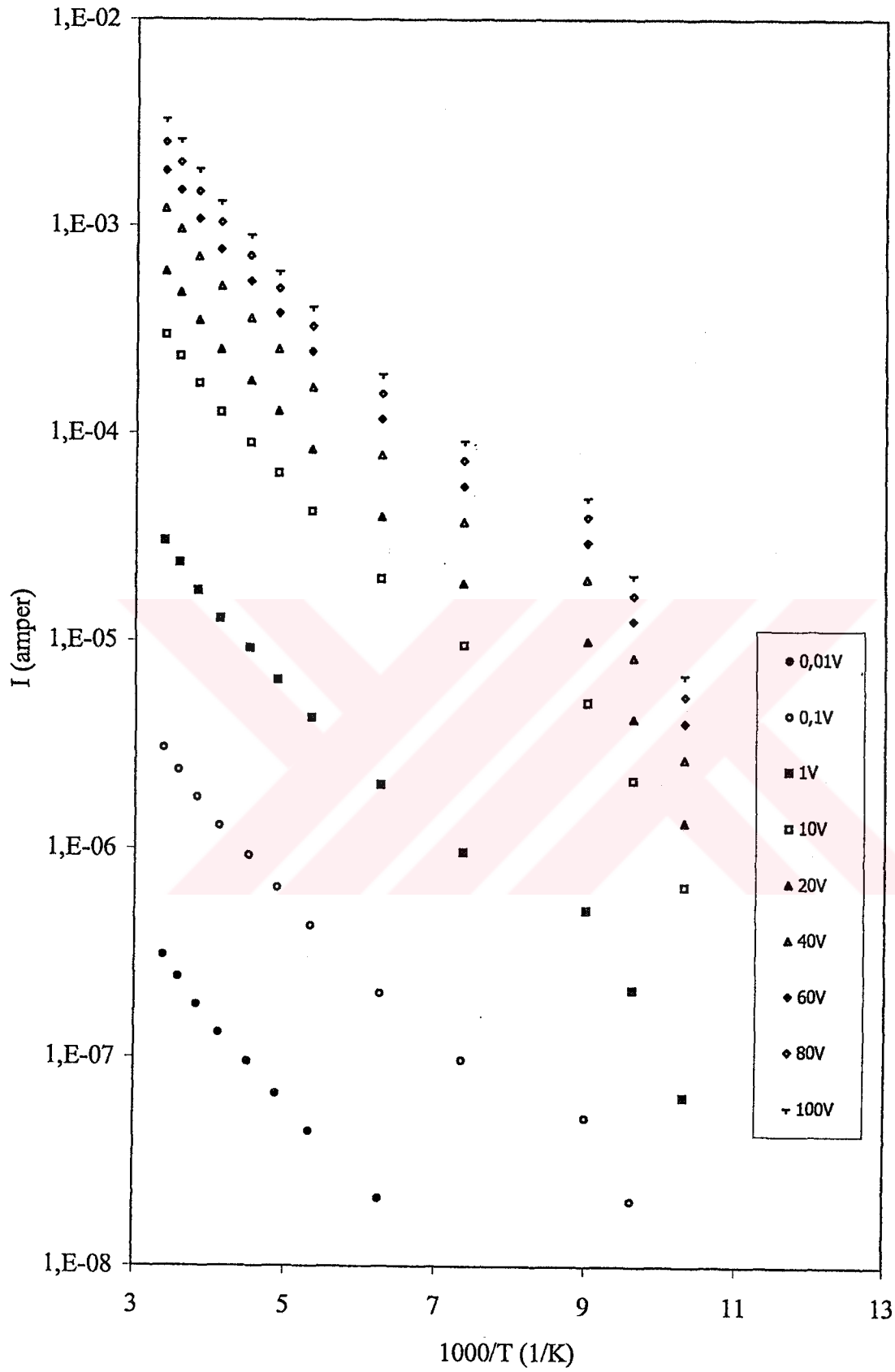
Şekil 6.33. Au-%4 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



Şekil 6.34. Ag-%4 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



Şekil 6.35. Au-%5 In katkılı ZnO-Au filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi



Şekil 6.36. Ag-%5 In katkılı ZnO-Ag filmine ait çeşitli sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, püskürtme yöntemi kullanılarak $300\pm 5^\circ\text{C}$, $325\pm 5^\circ\text{C}$ ve $350\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklıklarında ZnO filmleri ve $350\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında %1, %2, %3, %4 ve %5 oranlarında In katkılı ZnO filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin elektriksel ve optiksel özellikleri incelenmiştir.

ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden, elde edilen filmlerin polikristal ve hegzagonal (wurtzite) yapıda oldukları belirlenmiştir. Taban sıcaklığı, katkı konsantrasyonu ve başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu elde edilen filmlerin yapısında önemli bir etkiye sahiptir. 300°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmleri (101) doğrultusunda tercihli bir yönelmeye sahipken, taban sıcaklığı artırıldığında kristal yapı (002) yönünde yeni bir tercihli yönelime doğru gitmiş ve diğer piklerin şiddetlerinde bir azalma olmuştur. $325\pm 5^\circ\text{C}$ ve $350\pm 5^\circ\text{C}$ 'de elde edilen ZnO filmleri (002) eksenini boyunca tercihli bir yönelime sahiptir. ZnO'ye In katkılanması ile birlikte kristal (002) yönünden (101) tercihli yönelimine doğru bir kayma göstermiştir. Bu tercihli yönelmedeki değişim yapıya sonradan katılan In atomundan kaynaklanmaktadır. Düşük In katkı oranlarında pikler şiddetli ve keskindir. Bu da kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelmektedir. Fakat yüksek In katkı oranlarında piklerin şiddetleri zayıflamakta ve pikler yayvanlaşmaktadır. Yani kristallenme iyi olmamakta ve yapı gittikçe kendi özelliğini kaybetmeye başlamaktadır. In katkılı ZnO filmleri için elde edilen x-ışını kırınım desenlerinde In ve onun oksitlerine ait bir pike rastlanmamıştır. Fakat pikler In katkısı arttıkça sola doğru yani küçük açılara doğru çok az da olsa kayma göstermiştir. Bunun nedeninin ZnO'in içerisindeki In'dan kaynaklandığı ve büyük çaplı olan In atomlarının katkısının artmasıyla düzlemler arası mesafenin de artmasının küçük açılara kayma ile sonuçlanacağı düşünülmektedir.

ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları tartı yöntemiyle bulunmuş ve kalınlıklarının 1.1-2.46 μm arasında olduğu saptanmıştır. Elde edilen filmlerin, sıcak uç yöntemi ile n-tipi iletim özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak $(\alpha h\nu)^2 \approx (h\nu)$ değişimleri çizilmiş ve

filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarının 3.1eV ile 3.2eV arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar literatürdeki değerler ile uyum içindedir.

ZnO filmlerine In katkılanması bu filmlerin yasak enerji aralıklarında önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Fakat katkılanan In miktarı arttıkça daha yüksek enerjilerde absorpsiyon olayı gerçekleşmektedir. Bunun sebebi, ya örgüye iri bir atom olan In atomunun girmesiyle örgüde oluşan genişleme ve bunun sonucunda yasak enerji aralığında bir artış olması, ya da dejenere bir yarıiletken özelliği gösteren ZnO'e In katkılı olduğunda iletim bandının alt kısmının kısmen dolu olması sonucunda, buraya olan geçişlerin bloke edilerek daha yüksek enerjili geçişlerin gözlenmesidir. Böyle bir durumda katkı miktarı arttıkça iletkenlikte artış beklenir. Fakat bizim çalışmamızda katkı miktarındaki artışlarda iletkenlikte önce bir artış daha sonra bir azalma gözlenmiştir. Bu azalma yüksek In katkı miktarlarında oluşan kusurlar ve saçılma mekanizmalarından dolayı mobilitedeki azalmaya bağlanabilir.

ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin dc elektriksel iletkenlik özelliklerini belirleyebilmek için, düzlemsel formda metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulmuştur. Bu yapıları oluşturmak için, kontak metali olarak altın (Au) ve gümüş (Ag) kullanılmıştır. Kontak metaller, yarıiletken film üzerine düzlemsel formda buharlaştırılmışlardır. Kullanılan kontak materyallerin dc elektriksel ölçümlere bir etkisi olmamıştır.

Düzlemsel formda oluşturulan Au-Au ve Ag-Ag kontaklı ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin çeşitli sabit sıcaklıklardaki akım-voltaj grafikleri çizilmiştir. Çizilen akım-voltaj grafiklerinden filmlerin ohmik iletim özelliği gösterdiği saptanmıştır. Bu yüzden yapılan hesaplar ve yorumlar filmlerin ohmik iletim özelliği gösterdikleri dikkate alınarak yapılmıştır.

Elde edilen tüm filmlerde serbest taşıyıcı yoğunluğu çok fazla olduğu için sıcaklık artışlarında akımda fazla bir artış gözlenmemiştir, yani taşıyıcı konsantrasyonu sıcaklıktan bağımsızdır. Dolayısıyla elde edilen filmler dejenere yarıiletken özelliği göstermektedir. Bununla birlikte ZnO yarıiletkenine In katkılanması, taşıyıcı konsantrasyonunda ilave bir artışa sebep olacaktır. Nitekim

%1 In katkı miktarında maksimum bir iletkenliğe ulaşılmıştır . Fakat daha yüksek katkı oranlarında iletkenlik azalmıştır. İletkenlikteki bu azalma, serbest taşıyıcı yoğunluğu fazla değişmediği dikkate alındığında, mobilitedeki azalmadan dolayı olabilir. Mobilitedeki azalmanın ise yüksek katkı oranlarında oluşan kusurlardan, impurity saçılmalarından ve grain boundary saçılmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinde oda sıcaklığındaki iletkenliğin $4.86 \times 10^{-2} - 3.445 (\Omega \text{cm})^{-1}$ değerleri arasında ve serbest taşıyıcı yoğunluğunun $1.51 \times 10^{18} - 1.076 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ değerleri arasında değiştiği bulunmuştur. ZnO ve In katkılı ZnO filmleri ile yapılan çeşitli çalışmalarda da oda sıcaklığındaki iletkenliğin ve serbest taşıyıcı yoğunluğunun $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{+3} (\Omega \text{cm})^{-1}$ ve $1 \times 10^{17} - 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ değerleri arasında değiştiği belirtilmektedir.

Elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin çeşitli sabit voltaj değerlerinde akım-sıcaklık değişimleri incelenmiştir. Bu akım-sıcaklık değişimlerinden, yaklaşık 188K-300K sıcaklık aralığında ve 0.01V sabit voltaj değerinde hesaplanan aktivasyon enerji değerlerinin 0.018eV ile 0.11eV arasında değiştiği bulunmuştur. ZnO ve In katkılı ZnO filmleri n-tipi iletkenlik özelliği göstermekte ve bu n-tipi iletkenlik materyal içinde bulunan ve donör gibi davranan oksijen boşlukları ve interstitial çinko atomlarından kaynaklanmaktadır. Literatürde oksijen boşluklarının ve interstitial çinko atomlarının iyonlaşma enerjilerinin 0.02eV ile 0.2eV arasında değiştiği belirtilmektedir. Burada küçük aktivasyon enerjilerini, yukarıda sözü edilen interstitial çinko atomları ve oksijen boşluklarına bağlayabiliriz. Ancak; çalışmamız kapsamında, %4-5 mertebesinde In katkılanan numunelerde gözlenen yüksek aktivasyon enerjisini, indiyumun oksijen boşluklarını işgal etme ihtimalini göz önüne alarak ve interstitial çinko atomlarını da değerlendirerek, In-Zn adacıklarının oluşabileceğinin bir sonucu şeklinde değerlendirmek mümkündür. İletkenlikte de önemli ölçüde azalmanın görülmesi bu durumun bir sonucu olarak değerlendirilebilir. In-Zn adacıkları oluşumu bundan sonraki çalışmalarda önemli bir inceleme konusu olacaktır.

KAYNAKLAR

1. ZOR, M., *Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS₂ Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye (1982).
2. KUL, M., *Cd(In₂S₃)S Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1996).
3. PEKER, D., *CuAl_xIn_{1-x}S₂ Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1999).
4. KÖSE, S., *Spray Pyrolysis Metodu ile Elde Edilen Cd_{1-x}Zn_xS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1993).
5. JAIN, M., *II-VI Semiconductor Compounds*, World Scientific Publishing, Singapore (1993).
6. AL-ANI, S.K. J., MAKADSI, M.N., AL-SHAKARCHI, I.K. ve HOGARTH, C. A., *Preparation, Structural, Optical and Electrical Properties of the CdTe_{1-x}S_x System*, J. Mater. Sci., **28**, 251-258 (1993).
7. NAG, B.R., *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer Verlag, New York (1980).
8. FAHRENBRUCH, A.L., *II-VI Compounds in Solar Energy Conversion*, J. Cryst. Growth, **39**, 73-91 (1977).
9. OKTIK, S., RUSSELL, G.J. ve BRINKMAN, A.W., *Properties of ZnO Layers Deposited by "photo-assisted" Spray Pyrolysis*, Journal of Crystal Growth, **159**, 195-199 (1996).

10. STUDENIKIN, S.A., GOLEGO, N. ve COCIVERA, M., *Fabrication of Green and Orange Photoluminescent, Undoped ZnO Films Using Spray Pyrolysis*, Journal of Applied Physics, **84**, 2287-2294 (1998).
11. YOON, K.H., CHOI, J.W. ve JEE, D.H., *Characteristics of ZnO Thin Films Deposited onto Al/Si Substrates by R.F. Magnetron Sputtering*, Thin Solid Films, **302**, 116-121 (1997).
12. ADDONIZIO, M.L., ANTONAIA, A., CANTELE, G. ve PRIVATO, C., *Transport Mechanisms of RF Sputtered Al-Doped ZnO Films by H₂ Process Gas Dilution*, Thin Solid Films, **349**, 93-99 (1999).
13. MESSAOUDI, C., SAYAH, D. ve LEFDIL, M.A., *Transparent Conducting Undoped and Indium-Doped Zinc Oxide Films Prepared by Spray Pyrolysis*, Phys. Stat. Sol. (a), **151**, 93-97 (1995).
14. SANCHEZ-JUAREZ, A., TIBURCIO-SILVER, A., ORTIZ, A., ZIRONI, E.P. ve RICKARDS, J., *Electrical and Optical Properties of Fluorine-doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis*, Thin Solid Films, **333**, 196-202 (1998).
15. GOYAL, D.J., AGASHE, C., TAKWALE, M.G., MARATHE, B.R. ve BHIDE, V.G., *Development of Transparent and Conductive ZnO Films by Spray Pyrolysis*, Journal of Materials Science, **27**, 4705-4708 (1992).
16. TRAN, N.H., HARTMANN, J. ve LAMB, R.N., *Structural Order of Nanocrystalline ZnO Films*, J. Phys. Chem. B, **103**, 4264-4268 (1999).
17. MAJOR, S., BANERJEE, A. ve CHOPRA, K.L., *Highly Transparent and Conducting Indium-Doped Zinc Oxide Films by Spray Pyrolysis*, Thin Solid Films, **108**, 333-340 (1983).
18. GOULD, R.D. ve CARTER, B.A., *Electrical Conduction and Trapping Distributions in ZnO and ZnO-Sn Composite Varistors*, J. Phys. D: Appl. Phys., **16**, L201-L206 (1983).

19. GOULD, R.D., *The Interpretation of Space-Charge-Limited Currents in Semiconductors and Insulators*, Journal of Applied Physics, **53**, 3353-3355 (1982).
20. GOULD, R.D. ve RAHMAN, M.S., *Power-Law Currents in Some ZnO-Sn Composite Materials*, J. Phys. D: Appl. Phys., **14**, 79-89 (1981).
21. NUNES, P., FERNANDES, B., FORTUNATO, E., VILARINHO, P. ve MARTINS, R., *Performances Presented by Zinc Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis*, Thin Solid Films, **337**, 176-179 (1999).
22. OMAR, M.A., *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Menlo Park, California (1975).
23. DURLU, T.N., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim yayınları, Ankara (1992).
24. MCKELVEY, J.P., *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper ve Row Press., New York (1966).
25. STREETMAN, B.G., *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall Int., Englewood Cliffs, New Jersey (1980).
26. NEAMEN, D.A., *Semiconductor Physics and Devices*, Irwin Book Team (1997).
27. ALLISON, J., *Electronic Engineering Semiconductors and Devices*, Mc Graw-Hill Book Company, London (1990).
28. PIERRET, R.F., *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison-Wesley Publishing Company, New York (1996).
29. AMBIA, M.G., ISLAM, M.N. ve OBAIDULHAKIM, M., *The Effects of Deposition Variables on The Spray Pyrolysis of ZnO Thin Film*, Journal of Materials Science, **29**, 6575-6580 (1994).
30. MAJOR, S., BANERJEE, A. ve CHOPRA, K.L., *Thickness-Dependent Properties of Indium-Doped ZnO Films*, Thin Solid Films, **143**, 19-30 (1986).

31. KITTEL, C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons. Inc., New-York (1986).
32. BAR-LEV, A., *Semiconductors and Electronic Devices*, Prentice-Hall International, London (1984).
33. AYBEK, A.Ş., *Zn(In₂S₃)S Yariletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1996).
34. SIEFERT, W., *Properties of Thin In₂O₃ and SnO₂ Films Prepared by Corona Spray-Pyrolysis and a Discussion of the Spray-Pyrolysis Process*, *Thin Solid Films*, **121**, 275-282 (1984).
35. BLAKEMORE, J.S., *Solid State Physics*, Cambridge University Press., Cambridge (1985).
36. PARAGUAY, F.D., ESTRADA, W.L., ACOSTA, D.R.N., ANDRADE, E., ve MIKI-YOSHIDA, M., *Growth, Structure and Optical Characterization of High Quality ZnO Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis*, *Thin Solid Films*, **350**, 192-202 (1999).
37. VAN HEERDEN, J.L. ve SWANEPOEL, R., *XRD Analysis of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis*, *Thin Solid Films*, **299**, 72-77 (1997).
38. KRUNKS, M. ve MELLIKOV, E., *Zinc Oxide Thin Films by The Spray Pyrolysis Method*, *Thin Solid Films*, **270**, 33-36 (1995).
39. PUSHPARAJAH, P., AROF, A.K. ve RADHAKRISHNA, S., *Physical Properties of Spray Pyrolysed Pure and Doped ZnO Thin Films*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27**, 1518-1521 (1994).
40. STUDENIKIN, S.A., GOLEGO, N. ve COCIVERA, M., *Optical and Electrical Properties of Undoped ZnO Films Grown by Spray Pyrolysis of Zinc Nitrate Solution*, *Journal of Applied Physics*, **83**, 2104-2111 (1998).

41. PANKOVE, J.I., *Optical Processes in Semiconductors*, Princeton Press., New Jersey (1971).
42. MOTT, N.F. ve DAVIS, E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London (1971).
43. SILVER, A.T., JOUBERT, J.C. ve LABEAU, M., *Optical Band-Gap Shrinkage in Highly Transparent and Conducting ZnO Thin Films Deposited by The Pyrosol Process*, Journal of Applied Physics, **76**, 1992-1994 (1994).
44. SRIKANT, V. ve CLARKE, D.R., *Optical Absorption Edge of ZnO Thin Films: The Effect of Substrate*, Journal of Applied Physics, **81**, 6357-6364 (1997).
45. NATSUME, Y. ve SAKATA, H., *Zinc Oxide Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating*, Thin Solid Films, **372**, 30-36 (2000).
46. NATSUME, Y., SAKATA, H. ve HIRAYAMA, T., *Low-Temperature Electrical Conductivity and Optical Absorption Edge of ZnO Films Prepared by Chemical Vapour Deposition*, Phys. Stat. Sol. (a), **148**, 485-495 (1995).
47. GOULD, R.D., HASSAN, A.K. ve MAHMOOD, F.S., *Electronic Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering for Varistor Applications*, Int. J. Electronics, **76**, 895-901 (1994).
48. SZE, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley, New York (1981).
49. BUBE, R.H., *Photoconductivity of Solids*, John Wiley and Sons Inc., London (1970).
50. KAO, K.C. ve Hwang, W., *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Manitoba, Canada (1979).
51. HOGARTH, C.A. ve ZOR, M., *Observations of the Anomalous Poole-Frenkel Effect in Al-Polyethylene-Al Thin Film Structures*, phys. stat. sol. (a), **98**, 611-616 (1986).

52. SIMMONS, J.G., *Poole-Frenkel and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems*, Phys. Rev., **155**, 657-660 (1967).
53. MURGATROYD, P.N., *Theory of Space-Charge-Limited Current Enhanced by Frenkel Effect*, J. Phys. D: Appl. Phys., **3**, 151-156 (1970).
54. LAMPERT, M.A. ve MARK, P., *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York (1970).
55. SOLYMAR, L. ve WALSH, D., *Lectures on the Electrical Properties of Materials*, Oxford (1970).
56. MARTIN, T.L. ve LEONARD, W.F., *Electrons and Crystals*, Brooks/Cole Publishing Company, New York (1970).
57. MOTT, N.F. ve GURNEY, R.W., *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford Univ. Press., London (1940).
58. ZOR, M. ve HOGARTH, C.A., *High-Field Electrical Conduction in Thin Films of Polyethylene*, phys. stat. sol. (a), **99**, 513-519 (1987).
59. BUGET, U., *Metal-Semiconductor Contacts and Related Phenomena*, University of Gaziantep, Gaziantep, Turkey (1992).
60. PASCOE, K.J., *Properties of Materials for Electrical Engineers*, John Willey and Sons, Toronto (1978).
61. HURLEY, M., *Chemistry Principles and Reactions*, Saunders College Pub., New York (1993).
62. PETRUCCI, R.H. ve HARWOOD, W.S., *Genel Kimya* (Ed: Tahsin Uyar), Cilt II, Palme Yayıncılık, Ankara (1994).
63. SEGAL, B.G., *Chemistry Experiment and Theory*, John Wiley and Sons., New York (1989).

64. OXTOBY, D.W. ve NACHTRIEB, N.H., *Principles of Modern Chemistry*, Saunders Golden Sunburst Series, Philadelphia (1990).
65. NUNES, P., FORTUNATO, E. ve MARTINS, R., *Influence of The Post-Treatment on The Properties of ZnO Thin Films*, *Thin Solid Films*, **383**, 277-280 (2001).
66. NUNES, P., FORTUNATO, E., TONELLO, P., FERNANDES, F.B., VILARINHO, P. ve MARTINS, R., *Effect of Different Dopant Elements on the Properties of ZnO Thin Films*, *Vacuum*, **64**, 2781-285 (2002).
67. NUNES, P., FORTUNATO, E. ve MARTINS, R., *Influence of the Annealing Conditions on the Properties of ZnO Thin Films*, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 1125-1128 (2001).
68. NUNES, P., FORTUNATO, E., VILARINHO, P. ve MARTINS, R., *Effect of Different Dopants on the Properties of ZnO Thin Films*, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 1211-1213 (2001).
69. WEIBENRIEDER, K.S. ve MULLER, J., *Conductivity Model for Sputtered ZnO-Thin Film Gas Sensors*, *Thin Solid Films*, **300**, 30-41 (1997).
70. GHOSH, S., SARKAR, A., CHAUDHURI, S. ve PAL, A.K., *Grain Boundary Scattering in Aluminium-Doped ZnO Films*, *Thin Solid Films*, **205**, 64-68 (1991).
71. AKTARUZZAMAN, A.F., SHARMA, L. ve MALHOTRA, L.K., *Electrical, Optical and Annealing Characteristics of ZnO:Al Films Prepared by Spray Pyrolysis*, *Thin Solid Films*, **198**, 67-74 (1991).
72. MAJOR, S., BANERJEE, A. ve CHOPRA, K.L., *Optical and Electronic Properties of Zinc Oxide Films Prepared by Spray Pyrolysis*, *Thin Solid Films*, **125**, 179-185 (1985).
73. OLVERA, M.L., MALDONADO, A., ASOMOZA, R., SOLORZA, O. ve ACOSTA, D.R., *Characteristics of ZnO:F Thin Films Obtained by Chemical*

Spray. Effect of the Molarity and the Doping Concentration, Thin Solid Films, **394**, 242-249 (2001).

74. FIDDES, A.J.C., DUROSE, K., BRINKMAN, A.W., WOODS, J., COATES, P.D. ve BANISTER, A.J., *Preparation of ZnO Films by Spray Pyrolysis*, *Journal of Crystal Growth*, **159**, 210-213 (1996).

75. JOSEPH, B., GOPCHANDRAN, K.G., THOMAS, P.V., KOSHY, P. ve VAIDYAN, V.K., *A Study on the Chemical Spray Deposition of Zinc Oxide Thin Films and Their Structural and Electrical Properties*, *Materials Chemistry and Physics*, **58**, 71-77 (1999).

76. RAMAKRISHNA REDDY, K.T., GOPALASWAMY, H., REDDY, P.J. ve MILES, R.W., *Effect of Gallium Incorporation on the Physical Properties of ZnO Films Grown by Spray Pyrolysis*, *Journal of Crystal Growth*, **210**, 516-520 (2000).

77. KOUDELKA, L., HORAK, J. ve JARIABKA, F., *Morphology of Polycrystalline ZnO and its Physical Properties*, *Journal of Materials Science*, **29**, 1497-1500 (1994).