# T.C. ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# YÜKSEK LİSANS TEZİ

# NİO YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİNİN SILAR TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLMESİ YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuba ÇAYIR

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZİNCAN 2012

Her Hakkı Saklıdır

# ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

# NiO YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİNİN SILAR TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLMESİ, YAPISAL, OPTİK ve ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuba ÇAYIR

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Yunus AKALTUN

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZİNCAN 2012 Her Hakkı Saklıdır Yrd. Doç. Dr. Yunus AKALTUN danışmanlığında, Tuba ÇAYIR tarafından hazırlanan bu çalışma 30/10/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

 Başkan: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM
 .İmza
 :
 Úuutos

 Üye: Yrd. Doç. Dr. Sümeyra Tuna YILDIRIM
 İmza
 :
 Summer

 Üye: Yrd Doç. Dr. Yunus AKALTUN
 .İmza
 :
 Xummer

Yukarıdaki sonucu onaylarım

R 0 0 Doç. Dr. Recep POLAT

Enstitü Müdürü

# ÖZET

## Yüksek Lisans Tezi

## NiO İNCE FİLMLERİNİN SILAR TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLMESİ, YAPISAL OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## Tuba ÇAYIR

# Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

#### Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yunus AKALTUN

NiO, ZnO ve CdO gibi geçirgen oksit malzemeler, optoelektronik ve fotovoltaik aygıt teknolojisindeki potansiyel uygulamalarından dolayı çok önemli materyallerdir. NiO ince filmi, Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) tekniği kullanılarak cam taban malzemeler üzerine oda sıcaklığında büyütüldü. Filmin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri farklı analiz teknikleri ile karakterize edildi. X-ışını kırınımı ve Taramalı elektron mikroskobu ölçümleri yüzeyin iyi bir şekilde kaplandığını ve polikristal yapıda olduğunu gösterdi. Optiksel soğurma ölçümleri ile filmin yasak enerji aralığı belirlendi. Filmin işik şiddeti ile özdirenç değişimi iki nokta prob tekniği kullanılarak incelendi ve filmin özdirenç değerinin sıcaklık artması ile azaldığı belirlendi.

2012, 71 Sayfa

Anahtar Kelimeler: NiO, İnce Film, SILAR, Yapısal, Optik ve Elektriksel Özellikler

## ABSTRACT

#### Master Thesis

# GROWTH OF NIO THIN FILM WITH SILAR TECHNIQUE, INVESTIGATION OF ITS STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES

#### Tuba ÇAYIR

## Erzincan University Graduate School of Naturel and Applied Sciences Department of Physics

#### Supervisor: Asst. Prof. Dr. Yunus AKALTUN

Transparent conducting oxides, such as NiO, ZnO and CdO thin films are very important materials because of their potential applications in optoelectronic and photovoltaic device technology. NiO thin film was grown on glass substrates using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) technique at room temperature. The structural, optical and electrical properties of the film was characterized with different analysis techniques. The X-ray diffraction and scanning electron microscopy measurements showed that the films are covered well on substrates and have polycrystalline structure. With the help of optical absorption measurements, it was determined that band gap values of the film. The resistivity variation with light intensity of the films was investigated using the two-point probe technique and it was determined that the resistivity of the films decreased with increased temprature.

2012, 71 Pages

Keywords: NiO, Thin Film, SILAR, Structural, Optical and Electrical Properties.

# TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yunus AKALTUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım süresince yardımlarını benden esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM ve Yrd. Doç. Dr. Sümeyra TUNA YILDIRIM'a teşekkür ederim. Erzincan Üniversitesi Fizik Bölümü Yüksek lisans öğrencisi olan İlke CİVANMİRZA'ya laboratuar çalışmalarımda yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca görmüş olduğum destek ve teşviklerinden dolayı çok değerli aileme teşekkür ederim.

Ekim, 2012 Tuba ÇAYIR

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLOLAR LİSTESİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	9
2.1. Katkılı ve Katkısız Yarıiletkenler	9
2.2. Yarıiletken İnce Filmler	12
2.2.1. İnce film büyütme işlemi	16
2.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Değişmesi	19
2.3.1. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına sıcaklığın etkisi	19
2.3.2. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına basıncın etkisi	
2.3.3 Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına manyetik alanın etkisi	21
2.3.4. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına elektrik alanın etkisi	22
2.4. Yarıiletkenlerde Soğurma Olayları	
2.4.1 Temel soğurma olayı	23
2.4.2 Serbest yük taşıyıcılarının soğurması	24
2.4.3. Katkı atomlarının soğurması	25
2.5. Yarıiletkenlerde Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi	25
2.6. X-Işını	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM	

3.1. Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) Tekniği	30
3.2. NiO Çözeltisinin Hazırlanması	34
3.3.Altlıkların Hazırlanması	35
3.4. NiO İnce Filminin Büyütülmesi	35
3.5.Film Kalınlıklarının Ölçülmesi	36
3.6. X-Işını Kırınımı Tekniği	37
3.7.Elektron Mikroskobu	42
3.8. İki Nokta Uç Yöntemi ile Akım-Voltaj Ölçümü	43
3.9. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Belirlenmesi	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	48
4.1. Yapısal Karakterizasyon	48
4.1.1. NiO ince filminin X-ışını kırınım ölçüleri	48
4.1.2. NiO ince filminin yüzey görüntüleri	51
4.2. Optik Karakterizasyon	54
4.2.1.NiO yarıiletken ince filminin soğurma ölçüleri	54
4.3.Elektriksel Karakterizasyon	57
4.3.1. NiO ince filminin elektriksel ölçüleri	57
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	60
5.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçülerin Değerlendirilmesi	63
5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçülerin Değerlendirilmesi	65
5.3. Optik Soğurma Ölçülerinin Değerlendirilmesi	65
5.4. Akım-Voltaj Ölçülerinin Değerlendirilmesi	66
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	71

# SİMGELER ve KISALTMALAR

А	Diyotun Etkin Alanı
A*	Richardson Sabiti
Å	Angstrom
$C_{n,p}$	Elektronların ve Hollerin Kristalde Bozulma Sabitleri
Cm	Santimetre
D	Film Kalınlığı
D	Kristal Düzlemler Arası Mesafe
D	Tane Boyutu
D <sub>n</sub>	Elektron Difüzyon Sabiti
$E_F$	Fermi Enerjisi
Eg	Yasak Enerji Aralığı
E <sub>C</sub>	İletkenlik Bant Enerjisi
$E_V$	Valans Bant Enerjisi
Ea	Akseptör Enerji Seviyesi
E <sub>d</sub>	Donor Enerji Seviyesi
E <sub>H</sub>	Hidrojen Atomunun İyonlaşma Enerjisi
$E_{c}^{'}$	Metal içindeki Termoiyonik Emisyon İçin Gerekli Minimum
	Enerji
eV	Elektron Volt
$f_{\rm F}({\rm E})$	Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu
$g_c(E)$	İletim Bandındaki Elektron Durum Yoğunluğu
Н	Planck Sabiti
hν	Fotonun Enerjisi
$h \nu_{fn}$	Fononun Enerjisi
ħk <sub>e</sub>	Elektronun Kristaldeki Momentumu
$\hbar k_h$	Hollerin Kristaldeki Momentumu
I <sub>hkl</sub>	(hkl) Düzleminin Şiddeti
I-V	Akım-Voltaj
I <sub>0</sub>	Doyum Akımı

J	Akım Yoğunluğu
К	Boltzman Sabiti
К	Kelvin
Μ	Molarite
m <sub>e</sub>	Elektron Kütlesi
m <sub>h</sub>	Hol Kütlesi
m <sup>•</sup> <sub>e</sub>	Elektronun Etkin Kütlesi
$m_{h}^{\bullet}$	Holün Etkin Kütlesi
n <sub>i</sub>	Elektron-boşluk çifti yoğunluğu
no	Termal dengede elektronların yoğunluğu
<b>p</b> 0	Termal dengede boşlukların yoğunluğu
Nm	Nanometre
Nm P	Nanometre Özdirenç
Nm P R <sub>H</sub>	Nanometre Özdirenç Hall Sabiti
Nm P R <sub>H</sub> T	Nanometre Özdirenç Hall Sabiti Mutlak Sıcaklık
Nm P R <sub>H</sub> T $\mu_n$	Nanometre Özdirenç Hall Sabiti Mutlak Sıcaklık Elektron Mobilitesi
Nm P R <sub>H</sub> T $\mu_n$ $\mu_p$	Nanometre Özdirenç Hall Sabiti Mutlak Sıcaklık Elektron Mobilitesi Hol Mobilitesi
Nm P R <sub>H</sub> T $\mu_n$ B	Nanometre Özdirenç Hall Sabiti Mutlak Sıcaklık Elektron Mobilitesi Hol Mobilitesi Kristal Düzlemin Yarı Pik Genişliği
Nm P R <sub>H</sub> T $μ_n$ B Δ	Nanometre Özdirenç Hall Sabiti Mutlak Sıcaklık Elektron Mobilitesi Hol Mobilitesi Kristal Düzlemin Yarı Pik Genişliği Dislokasyon Yoğunluğu
Nm P R <sub>H</sub> T $μ_n$ $μ_p$ B Δ ε <sub>s</sub>	Nanometre Özdirenç Hall Sabiti Mutlak Sıcaklık Elektron Mobilitesi Hol Mobilitesi Kristal Düzlemin Yarı Pik Genişliği Dislokasyon Yoğunluğu
Nm P R <sub>H</sub> T $μ_n$ $μ_p$ B Δ ε <sub>s</sub> ε <sub>r</sub>	Nanometre Özdirenç Hall Sabiti Mutlak Sıcaklık Elektron Mobilitesi Hol Mobilitesi Kristal Düzlemin Yarı Pik Genişliği Dislokasyon Yoğunluğu Yarıiletkenin Dielektrik Sabiti

# KISALTMALAR

BSE	Geri Saçılan Elektron Görüntüsü
EDAX	Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
FE	Alan Emisyonu
TC	Tercihli Yönelme Katsayısı
TCO	Geçirgen İletken Oksit
TE	Termoiyonik Emisyon

TEMK	Termal Elektromotor Kuvveti
TFE	Termoiyonik Alan Emisyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu

# ŞEKİLLER LİSTESİ

Şokri 2.1.d) Asu on yumetkende serbest netkennik bundi elektroman ve serbest	
valans bandı boşlukların eşit yoğunlukları. n $_0=p_0=n_{ m i}$ şartının sağlanması	
için Fermi seviyesi genellikle yasak enerji aralığı ortasındadır b) Aynı	
yarıiletkende $n_0 > n_i > p_0$ şartını sağlamak için karmaşık kusur seviyeleri	
ilave edilmiş n-tipi bir yarıiletken c) p-tipi iletkenlik $p_0 > n_i > n_0$ şartının	
sağlanması için Fermi seviyesi valans bandına yakın işlemi10	
Şekil 2.2.a) Yasak enerji aralığında donor kusur enerjisine bağlı bir elektronun	
gösterimi b) Fosfor katkılanmış silisyum kristalinin iki boyutlu gösterimi 11	
Şekil 2.3.a) Yasak enerji aralığında tek bir nötral akseptör kusurunun gösterimi b)	
Borun katkılanmış silisyum kristalinin iki boyutlu gösterimi12	
Şekil 2.4. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı13	
Şekil 2.5.Kübik (çinkosülfit) kristal yapı14	
Şekil 2.6.(a) Sıkı-paketlenmiş Hekzegonal kristal yapı ve (b) Hekzagonal (wurtzite)	
kristal yapı14	
kristal yapı	
kristal yapı	
kristal yapı	
kristal yapı	
kristal yapı	
kristal yapı	
kristal yapı	
<ul> <li>kristal yapı</li></ul>	
<ul> <li>kristal yapı</li></ul>	
<ul> <li>kristal yapı</li></ul>	
<ul> <li>kristal yapı</li></ul>	

tabakasından atılması. Bu döngü sonunda taban malzeme yüzeyinde
K <sub>m</sub> A <sub>n</sub> bileşiğinin katı tabakası oluşur
Şekil 3.2. NiO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması
Şekil 3.3. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınıma uğratılması
Şekil 3.4. İki nokta uç yöntemiyle özdirenç ölçme devresi
Şekil 3.5.Yarıiletkenlerde (a) sıcaklığın ve (b) elektron konsantrasyonunun dağılımı
Şekil 3.6.Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi
Şekil 4.1.NiO ince filminin 40 turdaki X-ışını kırınım deseni
Şekil 4.2.NiO ince filminin 60 turdaki X-ışını kırınım deseni
Şekil 4.3.NiO ince filminin 80 turdaki X-ışını kırınım deseni
Şekil 4.4.NiO ince filminin 100 turdaki X-ışını kırınım deseni
Şekil 4.5.125 nm kalınlığındaki NiO yarıiletken ince filminin 30000 büyütmedeki SEM görüntüsü
Şekil 4.6.186 nm kalınlığındaki NiO yarıiletken ince filminin 30000 büyütmedeki SEM görüntüsü
Şekil 4.7. 264 nm kalınlığındaki NiO yarıiletken ince filminin 30000 büyütmedeki SEM görüntüsü
Şekil 4.8. 312 nm kalınlığındaki NiO yarıiletken ince filminin 30000 büyütmedeki SEM görüntüsü
Şekil 4.9. NiO ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve (αhv) <sup>2</sup> 'nin enerjiye bağlı değişimi
Şekil 4.10.NiO ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve (αhv) <sup>2</sup> 'nin enerjiye bağlı değişimi
Şekil 4.11.NiO ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve (αhv) <sup>2</sup> 'nin eneriive bağlı değisimi

Х

Şekil 4.12.NiO ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve (ahv) <sup>2</sup> , nin	
enerjiye bağlı değişimi	. 56
Şekil 4.13.İki problu yöntemle özdirenç ölçümü için kurulan düzenek	. 57
Şekil 4.14.40 turda büyütülen NiO ince filmdeki Inp'nun 1000/T 'ye göre değişimi	. 58
Şekil 4.15.60 turda büyütülen NiO ince filmdeki Inp'nun 1000/T 'ye göre değişimi	. 58
Şekil 4.16.80 turda büyütülen NiO ince filmdeki Inp'nun 1000/T 'ye göre değişimi	. 59
Şekil 4.17.100 turda büyütülen NiO ince filmdeki Inp'nun 1000/T 'ye göre değişimi.	. 59

# TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 5.1.NiO ince filmine ait $2\theta$ ve d değerleri	. 64
Tablo 5.2.NiO ince filmine ait yarı pik genişliği ( $\beta$ ), tane büyüklüğü (D) ve dielekeeven voğunluğu ( $\delta$ ) doğerleri	64
	. 04
Tablo 5.3.NiO ince filminin kalinligina bagli olarak yasak enerji araligi $(E_g)$ , dielektrik sabiti $(\varepsilon_0)$ ve kırılma indisi(n)nin değişimi	. 66
Tablo 5.4.NiO ince filminin farklı sıcaklıklardaki özdirenci (ρ) ve aktivasyon	
enerjisi (E <sub>a</sub> )	. 67



# 1.GİRİŞ

Bilim ve teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesiyle enerjiye duyulan ihtiyaç daha fazla artmıştır. Yapılan çalışmalar yeni enerji kaynakları bulmaya yönelik olmuştur. Birçok faktör göz önüne alındığında sürekli bir enerji kaynağı olan güneş pilleri üzerinde yapılan çalışmalar, yarıiletken ince filmler ile ilgili araştırmaların artmasına neden olmuştur.

Yarıiletken ince film ilk defa 1938 yılında elektroliz yoluyla elde edilmiştir. 1852 yılında ilk metal film Bunsen ve Grove tarafından farklı yöntemlerle büyütülmüştür.İlk metal filmin elde edilmesinin ardından Faraday, Nahrwold ve Kundt birçok çalışma yapmışlardır.1857'de Faraday asal gaz içerinde buharlaştırma ile ilk metal filmi, 1887'de Nahrwold Joule ısıtması ile Pt ince filmleri ve 1888'de Kundt yine aynı yöntemi kullanarak değişik metal filmleri büyütmüşlerdir. Vakum cihazlarının gelişmesine kadar, buharlaştırılan ince filmler akademik araştırmalar olarak kalmış ve bilimsel çekiciliğini korumuştur (Zor 1982).

İnce filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında onlara tek başına sağlayamadıkları birçok özellik kattıklarından dolayı optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CdS ve üçlü bileşik yarıiletken ince filmler, gaz sensörleri, ışık yayan diyotlar, optik fiberler ve fotoelektrokimyasal güneş pilleri için uygun özelliklere sahip olduğundan dolayı son 20 yıl içerisinde oldukça cazip hale gelmişlerdir. Bu yarıiletken ince filmlerin ilginç karakteristikleri ve ilgili uygulamaları yüzey morfolojisi, tanecik büyüklüğü, kristalleşme, yasak enerji aralığı ve özdirenç gibi birkaç faktör nedeniyle etkin hale gelmektedirler.Parçacık büyüklüğünün değişmesi elektronların tuzaklanma derecesini değiştirir ve yarıiletkenin elektronik yapısını özellikle de yasak enerji

aralığını etkilemektedir. Son yirmi yılda çeşitli yöntemler ile elde edilen yarıiletken ince filmler, katıların yapısı ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi araştırmada ve entegre devreler, optik ile ilgili aletler, anahtarlama ve manyetik bilgi depolayan aletler gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Başta güneş enerjisi sistemleri olmak üzere, elektronik ve optoelektronik devre elemanlarında kullanılan yarıiletken ince filmlerin optik, elektrik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi teknoloji açısından büyük önem arz etmektedir.

Yarıiletken ince filmler tek katlı epitaxial (homoepitaxial) filmler, çok katlı epitaxial (heteroepitaxial) filmler ve polikristal filmler olmak üzere üç farklı yöntem ile elde edilmektedir. İlk iki yöntem ile elde edilen ince filmler, gelişmiş teknoloji gerektirmesi nedeniyle maliyeti çok yüksektir. Polikristal filmler daha düşük maliyetli yöntemlerle elde edilebilirler. Elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodedektörler, lazerler gibi birçok uygulama alanlarına sahiptirler. Bu nedenle polikristal filmler akademik araştırmalarda da yaygın olarak kullanılırlar.

Optik ve elektriksel özellikleri açısından iletken ve yalıtkanlara göre farklı özellikler taşıyan yarıiletken malzemeler, endüstrideki kullanım açısından her geçen gün daha fazla önem kazanmaktadır. Tek ve polikristal halde gruplandırılan yarıiletkenler, Si, Ge gibi element halinde bulunurken, değişik yöntemlerle ikili, üçlü veya dörtlü bileşikler halinde de elde edilmektedir.

IV. grup elementlerinden olan Si ve Ge diğer gruptaki yarıiletken malzemelere göre üzerinde en fazla araştırma yapılmış ve dolayısıyla özellikleri en iyi bilinen yarıiletken malzemelerdir. Periyodik tablonun II. VI. grup elementlerinden oluşan II-VI bileşikleri ise IV. grup elementlerine göre daha yeni yarıiletken malzemelerdir. Mevcut ve ucuz hammaddelerden yüksek saflıkla elde edilebilmesi, uygun metotlarla kaliteli polikristal tabakalar halinde üretilebilir olması, diğer gruptaki yarıiletkenlere göre üstünlük sağlamaktadır. Son yıllarda periyodik cetvelin II-VI grubu bileşiklerinden olan tek kristallerin optik lüminesans ve iletkenlik özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu bileşikler geniş bir bant aralığına sahip olup, mor üstünden kırmızı altı spektrumuna kadar olan görünür bölgede ışıma yaparak çok iyi bir lüminesans özelliği göstermektedir. Bu nedenle foto ve katodolüminesans ölçümleri için çok elverişli malzemelerdir. Ayrıca, II-VI grubuna dahil bileşiklerin çoğu elektrik enerjisini oldukça iyi iletmekte olup, enerji bant aralığında çok miktarda taşıyıcı iyon sürüklenmesine sahip bulunmaktadır. Bu nedenle Çinko ve Kadmiyum bileşiklerin teknolojide elektrolüminesans diyot, lüminesans ekran ve güneş pili yapımında kullanılabilmesi için geniş araştırma ve incelemeler yapılmaktadır(Erdogan 1991). Yariiletken teknolojisinde, klasik Si, GaAs, InP gibi külçe yarıiletkenler dışında, gerek optoelektronik, gerekse yarıiletken aygıt üretiminde ihtiyaca uygun yeni yarıiletken ince filmlerin üretilmesi ve bu filmlerin üretim teknikleri konusundaki çalışmalar önem kazanmıştır.SILAR tekniği, I-VI, II-VII, III-VI, V-VI, VIII-VI ikili kalkojen gruplarının ince filmlerini ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü kalkojenitleri ve bileşik filmleri katkılamak için kullanışlıdır.

II-VI grubu elementlerinin birleşimiyle oluşan yarıiletken materyallerin temel özellikleri; iletim ve değerlik bantları arasındaki oldukça geniş enerji bant aralığıdır. Geniş bant aralıklarının direk bant aralığı olması, soğurma ve fotolüminesans için yüksek optik geçirgenlik özelliğine sahip olmalarına sebep olur. Bütün bu özelliklerinden dolayı güneş pili, LED, fotorezistör, fotoalgılayıcı, fotodedektör, transistör gibi pek çok katıhal aygıtının yapımında kullanılmaktadırlar. Bunların uygun bant aralıkları ve üretim kolaylıkları en önemli tercih nedenleridir. Özellikle II-VI grubu bileşikleri mavi ve morötesi bölgede optoelektronik aygıtların kullanımı için uygun ve umut vericidir.

NiO yarıiletken bileşiği periyodik tablonun VIII. grup elementlerinden olan Ni ve VI. grup elementlerinden olan O'den oluşan VIII-VI grup bileşiğidir.NiO yarıiletken filmi p-tipi yarıiletken olup 3,5-3,7 eV arasında yasak enerji aralığına sahiptir.NiO ince filmi NaCl tuzu ile aynı kristal yapıdadır. Yani Yüzey Merkezli Kübik yapıya sahiptir. NiO'in yoğunluğu 6700g/cm<sup>3</sup> olan p-tipi bir yarıiletkendir.

NiO film hazırlamak için günümüzde pek çok teknik kullanılmaktadır. Bunlar Solgel, Spray Pyrolysis, Magnetron Co-Sputtering, Elektron Beam Evaporation (D.Y. Jiang 2011), Chemical Bath Deposition (CBD), Photo-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (PA-MOCVD) v.s gibi tekniklerdir.

Literatürde NiO ince filmine ait çalışmalar bulunmakla beraber, SILAR tekniği ile NiO ince filmi ilk defa bu çalışmada büyütülmüş olup bununla ilgili bir literatür bulunmamaktadır.

Berkat et al. (2004), NiO ince filmler CBD tekniği ve Spray pyrolysis olmak üzere iki metodla elde edilip; CBD islemi esnasında banyolama 100 °C ısıtılmıştır. CBD tekniği sonucu oluşan filmler 3Ni(OH)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>Oile uyuşmaktadır. Bu filmler 350 °C de 96 saat tavlandıktan sonra, NiO yapı elde edilmiştir. Spray prolysis için 350 °C'de ısıtılan cam malzemeler (NiCl<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O) örnek olarak seçilmiştir.Bütün filmlerin yasak enerji aralıkları 3.5 eV olup p-tipi yarıiletkenler elde edilmiştir. X-ışını kırınımı diyagramları bütün filmlerin örgü parametrelerinin değerlerinin belirlenmesi ile kübik NiO fazları kristalleştirilmesi sonucunda açığa çıkmıştır. Ancak, yönelme ve taneciklerin boyutları biriktirme yöntemine bağlıdır. Filmler, spray prolysis yöntemiyle (111) düzlemi boyunca yönelmekteyken,CBD yöntemiyle (111) ve (200) düzlemlerine yönelmişlerdir. X-ışınları fotoelektron spektroskobisi ve elektron araştırma mikroanalizi filmlerin bileşimini ölçmede kullanılmıştır.X-ışını filmlerin yüzeyinde hidroksil grubu bulunduğunu fotoelektron spektroskobisi gösterirken elektron araştırma mikroanalizinde filmlerin hacimlerinin stokhimetrik olduğunu göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu mikro fotoğrafları filmlerin CBD filmler olması ihtimaline karşı mikroyapısal özellikleri bulunan sert yüzey de sergilendiğini göstermiştir.

Wang *et al.*(2008), NiO<sub>x</sub> ince filmlerini Vacum evaporation tekniği kullanarak quartz cam yüzey üzerine büyütmüşlerdir. NiO ince filmlerin yapısal optiksel ve elektriksel özellikleri sırasıyla X-ışını difraksiyonu, soğurma spektrası ve Hall ölçümleri ile incelenmiştir. Çok düşük oksidasyon sıcaklığında (623K), oksidasyon işlemi tamamen bitmemiştir. Oksidasyon sıcaklığının artması ile Ni ince filmleri tamamen oksitlenince p-tipi NiO ince filmlere dönüşmüş ve optiksel soğurma kenarları daha da dik olmuştur. NiO ince filmlerin iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu oksidasyon sıcaklığının artması ile azalmıştır.

Patil, *et al.*(2008),NiO yapımı için bir kimyasal sentez işlemi tanımlanmıştır. Bu çalışmada Ni(<sup>+2</sup>) ve amonyak içeren çözeltilerden cam yüzeyde nikel hidroksit hazırlanması için kimyasal bir yolla bilgi edinilmiştir. Katkılama işlemi 333 K' deki nikel iyonları ile karışan amonyağın termal ayrışımına dayanmaktadır. Filmler hazırlanırken yapısal, yüzey morfolojisi ve optiksel özellikleri kullanılmış ve hidroksit aşaması için 2 saat 623 K'de tavlanmıştır. Ni(OH)<sub>2</sub> tavlandıktan sonra kübik fazda bir NiO yapısına dönüştüğü bulunmuştur. Ni(OH) filmlerin yüzey morfolojisi bal peteği gibi birleşmiş ve tavlandıktan sonra gözeneklilikte azalmaya yol açmıştır. Tavlandıktan sonra yasak enerji aralığında değişim gözlenmiştır. NiO ince filminin yasak enerji aralığı 3.65 eV'dan 3.25 eV'a kadar azalmıştır.

Al-Ghamdia *et al.*(2009), NiO ince filmi sol-jel spin coating tekniğiyle hazırlanmıştır. Bu ince film T=600°C'de tavlanmıştır.NiO ince film yapısı X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla incelenmiştir. Elde edilen filmin optiksel özellikleri 300-800 nm değişen spektral dalga boyuyla bulunmuştur. Çalışılan filmlerde kırılma indisi (n), söndürme katsayısı (k), optiksel soğurma katsayısı ( $\alpha$ ) ve yasak enerji aralığı (Eg) gibi bazı önemli parametrelerin değerleri belirlenmiştir. X-ışını difraksiyonu malzemenin nanokristal bir yapıda olduğunu göstermiştir. SEM nanoparçacıkların ortalama parçacık boyutunun yaklaşık 22±3 nm olduğunu açığa çıkarmıştır. Filmin optiksel yasak enerji aralığının 3.44eV olduğu tahmin edilmiştir. Dielektrik sabitinin 4.04'e kırılma indisinin 2.01'e eşit olduğu saptanmıştır. Bu model kullanılarak osilatör kuvveti ve enerjisi sırasıyla 8.89 eV ve 6.84 eV olarak bulunmuştur.

Fasaki *et al.*(2010), NiO ince filmleri 10 Pa oksijen baskılı termal olarak oksitlenmiş Si madde üzerine reaktif pulse laser deposition tekniği ile hazırlanmıştır.Biriktirme işlemi sırasında madde sıcaklığı değişken olup filmin yapısal, elektriksel ve nanomekaniksel özellikleri üzerine etkisi çalışılmıştır.Yapısal özelliklerinin kristal yapıyı iyileştiren maddenin sıcaklığının artması ile etkilendiği kanıtlanmış ayrıca, yüzey sıcaklığı nekadar yüksekse artan tanecik boyutuna katkıda bulunan NiO filmlerin o kadar kalın olmasına yol açmıştır.Bu etki elektriksel özellikleride etkilemiştir.Elektriksel ölçümlerde yüzeyin sıcaklığının artması ile özdirencin arttığı görülmüştür.İlk kez NiO filmlerin nanomekaniksel özellikleri incelenmiştir.Kristal yapının oluşumu ve gelişimi nanomekaniksel özellikleri etkilemiştir.NiO ince filmlerin nanoidentation testi maddenin sıcaklığı arttığında yüzey kalınlığının azaldığı ve sertlik (H) ve elastik modulun (E) arttığını açığa çıkarmıştır.

Lei li et al. (2011), basit ve düşük maliyetli olan sol-gel çözüm tekniği kullanılarak cam yüzey üzerine p-tipi olan NiO ile AZO (Al/Zn=1.5 % olarak) filmi sentezlenmiştir. P-tipi iletkenlik 550 °C de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gaz formunda NiO:AZO filmleri tavlayarak elde edilmiştir. %1.5-2molNiO biriktirilen AZO(Çinkooksit kaplanmış Alüminyum) filmlerin sırasıyla Al/Zn ve Ni/Zn oranı, hole konsantrasyonu, hole mobilitesi ve özdirenci 0.26–0.29, 0.06–0.09,  $3.15 \times 10^{18}$ – $2.18 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, 2.33–12.76  $cm^2/Vs$ , ve  $2.39 \times 10^{-1}$  -  $1.24 \times 10^{-2} \Omega$  cm'dir. I-V karakteristiği p-n eklemi (ITO/NiO:AZO) doğrultusunda açığa çıkan bu NiO:AZO filmlerinin p-tipi iletkenliğinin I-V ölçümleri doğruladığını göstermiştir.Bu çalışma optoelektronik aletler için p-tipi oluşan saydam iletken oksitleri yüksek bir şekilde iletkenliğini geliştirmenin olasılığı olduğunu açıklamıştır.

Castro-Hurtado *et al.*(2011), düşük konsantrasyonlu formaldehit NiO ince filmlerinin performansını test etmişlerdir. NiO ince filmler argon ve oksijenin atmosferde karıştırılmasının çok kısa dalga boylarına püskürtülerek RF tarafından tepkimeye girmesiyle alüminyum oksit yüzeyde biriktirilmiştir. Bir Pt ısıtıcı ayarlı direnç sıcaklığı işleterek bir doğru kontrolle tersine çevrilip biriktirilmiştir. Elde edilen malzemenin mikroyapılarını stabilize etmek için 4 saat 700 °C'de tavlanmıştır. İki farklı kalınlıklar (150 ve 300 nm) bu parametrelerin hem mikroyapı da hem de alıcı tepkilerinde etkilerini çalışmak için biriktirilmiştir. Hem XRD analizinde hem de FEG-SEM görüntülerinde 150 nm kalınlığında örnekler için çok küçük boyutlarda tanecik görülmüştür.En iyi oluşma sıcaklığı sırasıyla 150 ve 300 nm kalınlıklı örnekler için 340 °C ve 300 °C'de olmuştur.

Shweta *et al.*(2012), bakır dopedilmiş NiO ince filmler chemical spray pyrolysis tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Bu filmlerin incelenmesi X-ışını kırınımı, atomik kuvvet mikroskobu, iki-probe yöntemi ve UV/visible spektroskobisi kullanılarak yapılmıştır. 439 nm'ye karşılık bir pikin 1%, 5% ve 10% bakırla dopedilmiş örnekler için soğurma spektraları gözlemlenmiştir.Pikin alanı bakır konsantrasyonun artması ile artmıştır.Bu sonuç AFM verileri ile uyuşmaktadır. Özdirenç sonuçları bakır konsantrasyonunun artması ile aktivasyon enerjisinin azaldığını göstermiştir. Özdirencin bakır konsantrasyonun artması ile azaldığı ve aktivasyon enerjisinin 0.307 eV'dan 0.282 eV'a azaldığı bulunmuştur. Bakır konsantrasyonunun artması ile optiksel yasak enerji aralığının 3.20 eV'dan 2.96 eV'da düştüğü bulunmuştur.

Nalage *et al.*(2012), NiO ince ince flmleri sol-jel tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. NiO tozları havada 1 saat 400-700 <sup>0</sup>C 'de toplanılmıştır.İnce filmlerin toplanan tozları spin coating metodu kullanılarak cam yüzey üzerinde hazırlanmış ve yapısal, morfolojiksel, elektriksel ve optiksel özelliklerindeki değişiklikler incelenmiştir. Nikeloksit ince filmlerin yapısal ve mikroyapısal özellikleri X-ışını kırınımı ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM)aracılığıyla çalışılmıştır. Yapısal analiz filmlerin hepsinin kübik fazda kristalleştiğini ve rastgele bir yönelimin olduğunu göstermiştir. Nikel oksit ince filmlerin yüzey morfolojisi rastgele bir şekilde yönelen morfoloji ile malzemenin yüzeyini düzenli kaplayan nanokristal taneciklerden oluşmuştur. 400-700 °Cde tavlanan NiO ince filmlerinin elektron kariyer konsantrasyonu (n) ve mobilitesi (M) 1.30'da  $3.75 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>ve 1.98' de  $4.20 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> olduğu tahmin edilmiştir. Yasak enerji aralığının 3.86 eV'dan 3.47eV'da kadar azalması 400-700 °C arasında toplanan NiO için gözlemlenmiştir. Bu NiO filmlerin optiksel kalitesinin toplanarak arttığı anlamına gelmektedir.

Wang *et al.*(2012), PA-MOCVD ile oluşturulan NiO filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. NiO yarıiletken ince filmlerin kristal kalitesinin sıcaklığın artması ile arttığı bulunmuştur. Sıcaklık düştüğünde NiO ince filminin küçük ve belirsiz taneciklerden oluşurken, sıcaklık arttıkça filmlerin NaCl tipi yapıda kübik şekle sahip tanecikler oluşmaktadır. Yasak

enerji aralığının sıcaklığın artması ile azaldığı elde edilmiştir.510, 540, 570, 600  $^{\circ}$ C'de sırasıyla yasak enerji aralıkları 3.93 eV,3.82 eV, 3.73 eV ve 3.55 eV'dir.

Bu tezin birinci bölümünde konuyla ilgili genel literatür taraması, ikinci bölümünde yarıiletkenlerin optik özellikleri ve ince filmlerin oluşum aşamaları hakkında geniş bilgi, üçüncü bölümde materyal ve kullanılan teknikten, dördüncü bölümde NiO ince filminin büyütülmesi ve deneysel ölçümlerin alınması, beşinci bölümde ise sonuçlar tartışılmaktadır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

## 2.1. Katkılı ve Katkısız Yarıiletkenler

Asal (intrinsic), yarıiletken ilginç bir malzemedir. Fakat yarıiletkenlerin gerçek gücü, az ve kontrol edilebilir miktarda özel katkı atomları eklenmesi ile ortaya çıkmıştır. Bu katkılama işlemi yarıiletkenin elektriksel ve optik karakterizasyonunu büyük ölçüde değiştirir. Katkılanmış bir yarıiletken, katkılı (exstrinsic) bir malzemedir ve bir çok farklı yarıiletken aygıtın oluşturulabilmesinin en önemli kaynağıdır.

Asal yarıiletken davranışı yalıtkan katılarda yasak enerji aralığının yeterince büyüklükte olması ile elektronların termal olarak dolu bandın üst kısmından diğer boş bandın alt kısmına uyarılması ile elde edilir. Dolu bant, valans (değerlik) bandı olarak bir sonraki boş bant ise iletkenlik bandı olarak tanımlanır.

Eğer yarıiletken tamamen saf ve kristal yapısı açısından mükemmel ise  $n_0$  ve  $p_0$  yoğunluğu eşit olmalıdır. Burada  $n_0$  ve  $p_0$  sırasıyla termodinamik denge durumu için iletkenlik bandı elektronlarının ve valans bandı boşluklarının yoğunluğunu verir. İletkenlik bandı elektronları sadece valans bandı elektronlarının uyarılması ile üretilir. Fermi seviyesi serbest boşlukların ve elektronların her ikisinin de enerji dağılımını karakterize eder ve asal yarıiletkenlerde taşıyıcı kütlelerinin de eşit olması durumunda bant aralığının tam ortasındadır (Şekil 2.1a). Taşıyıcı kütlelerinin ve mobilitelerinin farklı olmasından dolayı Fermi seviyesi az da olsa iletkenlik veya valans bandına doğru yaklaşabilir.

Özellikle düşük sıcaklıklarda asal elektron-boşluk çifti yoğunluğu n<sub>i</sub>, kusur seviyelerinin termal uyarılması ile üretilen serbest taşıyıcıların bir türünün yoğunluğu ile karşılaştırıldığında ihmal edilecek kadar küçüktür. Sonuç olarak yarıiletken soğutulduğu zaman asal iletkenliğin n-tipine veya p-tipine dönüşümü kaçınılmazdır.



**Şekil 2.1.** a) Asal bir yarıiletkende serbest iletkenlik bandı elektronları ve serbest valans bandı boşlukların eşit yoğunlukları.  $n_0=p_0=n_i$  şartının sağlanması için Fermi seviyesi genellikle yasak enerji aralığı ortasındadır b) Aynı yarıiletkende  $n_0 > n_i > p_0$ şartını sağlamak için karmaşık kusur seviyeleri ilave edilmiş n-tipi bir yarıiletken c) p-tipi iletkenlik  $p_0 > n_i > n_0$  şartının sağlanması için Fermi seviyesi valans bandına yakın işlemi

n-tipi olan katkılı yarıiletkenlerde serbest elektronlar boşluklardan daha fazladır. "ntipi" ifadesi bize bir yarıiletkendeki iletkenlik işleminin negatif yüklü hareketli parçacıklar tarafından sağlandığını ve Hall etkisi ile termo elektrik etkinin negatif olduğunu bildirir. Aynı şekilde "p-tipi" yarıiletkende bu etkiler pozitiftir ve pozitif yüklü serbest boşluklar baskın olan serbest taşıyıcılardır.

Bir donor katkısı pozitif olarak yüklenmiş bir kseviyesidir ve bunun için sisteme bir veya daha fazla elektron serbest bırakır. Kusur serbest bırakılan elektron iletkenlik bandında hareketli hale geçebilir. Benzer olarak akseptör katkısı bir veya daha fazla negatif yükü kabul edebilen bir kusurdur. n-tipi yarıiletkende donorlar akseptörlerden fazladır ve p-tipi davranış gösteren yarıiletkende ise tersidir.

Katkılı yarıiletkenlerde  $n_0$  ve  $p_0$  değerleri sıcaklık ve konumlanmış kusur seviyelerinin her ikisine birden bağlıdır. Donor seviyesinin iyonize olması serbest elektron yoğunluğunun artışı ile sonuçlanır.Bununla birlikte serbest boşluk yoğunluğunun azalmasını sağlar. Şekil 2.1 b ve c'de görüldüğü gibi  $n_0p_0$  çarpımının değeri asal yarıiletken durumundan uzaklaştığımızda  $n_i^2$ 'ye eşittir.

Bir yarıiletkende bir donor kusurunun basit bir örneği için silikon kristalinin bir atomik yerinin fosfor atomuyla işgal edildiğini düşünelim. Kristaldeki her bir atomun etrafındaki dört komşu atomuyla dört kovalent bağını kurduğu Şekil 2.2b'de görülmektedir. Fakat fosfor atomu ekstra bir elektrona sahiptir ve bu elektronun bağ yapmaya ihtiyacı yoktur. Bu ekstra elektron tamamen serbest değildir. Fosfor çekirdeği silisyum çekirdeğinden bir tane fazla pozitif yüke sahiptir.



**Şekil 2.2.** a) Yasak enerji aralığında donor kusur enerjisine bağlı bir elektronun gösterimi b) Fosfor katkılanmış silisyum kristalinin iki boyutlu gösterimi

Bu fazla elektron kusura hafifçe bağlıdır. Böylece kusurun nötral durumu (elektron bulunması) iletkenlik bandının altında konumlanmış elektron durumu ile tanımlanmıştır. Şekil 2.2a iletkenlik bandı aşağısındaki  $E_d$  enerjisi kadar bir ilave enerji ile yükseltilebileceğini ifade ederek gösterir. Bu durum gerçekleştiğinde donor iyonize olur ve bir net pozitif yük oluşur.

Şekil 2.3b silisyumda en basit akseptör katkısının oluşumunu gösterir yani boron atomunun silisyum atomu yerine yerleşmesidir. Boron atomunun bağlı dört kovalent

bağdan birisinin bağ yapamayacağı açıktır. Ama gerçekte bu bağ yapmamış kısmın konumu bir atomik pozisyondan diğerine hareket edebilir. Bu boşluk eğer  $E_a$  enerjisi sağlanmamışsa tamamen konumlanmamıştır ve akseptörün nötral durumunu valans bandının üzerindeki  $E_a$  enerjisi ve işgal edilmemiş elektron durumu ile tanımlanır. Bu durum Şekil 2.3b'de gösterilmektedir.



Şekil 2.3. a) Yasak enerji aralığında tek bir nötral akseptör kusurunun gösterimib) Borun katkılanmış silisyum kristalinin iki boyutlu gösterimi.

# 2.2. Yarıiletken İnce Filmler

Alt tabaka olarak katı bir malzeme üzerine malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir. İnce film depolama teknikleri iki ana kategoriye ayrılabilir:

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

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

İnce filmler küçük kalınlıkları, geniş yüzeye karşı hacim oranı ve büyütme tekniklerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapı oluştururlar. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar başlar. Değişik ortam koşullarında; ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri üzerinde durulmaya başlanmıştır. İnce filmlerin büyük yüzeye sahip olmalarına karşın hacim oranı onları küçük kalınlık ve mikroyapıların oluşturulmasına sebep olduğundan bu filmler gaz soğurması, difüzyon olaylarına maruz bırakılabilir (Chopra 1983).



Şekil 2.4. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı

II-VI grup bileşiklerinden olan yarıiletkenler kübik (nikelklorür), hekzagonal (wurtzite) ya da kaya tuzu (sodyum klorür) yapıda kristalleşirler. Şekil 2.4'de yüzey merkezli kübik yapı (fcc) görülmektedir. Kübik yapıda bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Atomlar tetrahedral olarak birbirine bağlanmışlardır. Kübik nikelklorür kristal yapı, Şekil 2.5'de görüldüğü gibi,

elmas yapıdaki cisim köşegeninin çeyreği kadar ötelenmiş koordinatta bulunan iki yüzey merkezli kübik yapıdan (fcc) oluşmaktadır. Elmas yapıda her komşu iki atomun orta noktasına göre inversiyon simetrisi olmasına karşın, kübik nikelklorür kristal yapısında inversiyon simetrisi yoktur.



Şekil 2.5. Kübik (çinkosülfit) kristal yapı

Hekzagonal wurtzite yapıda atomların dizilişi kübik nikeloksit yapıya benzerlik gösterir. Bu kristal yapıda bir cins atom diğer ikinci tür dört atom tarafından tetrahedral olarak çevrilmektedir. Ancak tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki atomların yerleşimi iç içe geçmiş iki sıkı paketlenmiş hekzagonal örgülere uygundur. Bu nedenle wurtzite yapı iki atomlu sıkı paketlenmiş hekzagonal yapı olarak düşünülür. Bu yapıda atomların bir türü 000,  $^{2}/_{3}$   $^{1}/_{3}$   $^{1}/_{2}$  noktalarında bulunurken diğer cins atomlar  $00^{3}/_{8}$ ,  $^{2}/_{3}$   $^{1}/_{3}$   $^{7}/_{8}$  noktalarında bulunmaktadır. Şekil 12.6.a'da sıkı paketlenmiş hekzagonal yapı ve Şekil 2.6.b'de ise wurtzite yapı görülmektedir.



**Şekil 2.6.** (a) Sıkı-paketlenmiş Hekzegonal kristal yapı ve (b) Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı

Sodyum Klorür (NaCl) yapısı ise iki tane iç içe girmiş paralel yüzey merkezli örgü olarak tanımlanabilir. Bu örgülerden birinin köşesi bir köşegen uzunluğunun yarısı kadar mesafede, diğerinin cisim köşegeni üzerinde yer almıştır. Sodyum Klorür kristal yapısının uzay örgüsü yüzey merkezli kübik örgü olup, örgü sabiti a kadardır. Sodyum Klorür (NaCl) yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Sodyum Klorür yapısı ile kübik yapı birbiriyle karşılaştırıldığında, ilkel öteleme vektörleri, birim hücredeki atomların sayısı, ters örgü gibi özellikler aynı olmasına rağmen baz vektörlerinin uzunlukları farkından dolayı iki önemli fark göze çarpmaktadır. Birincisi, Sodyum Klorür yapısında bir atom altı atom tarafından çevrelenmiştir ve sonraki en yakın komşuları on iki tanedir. Kübik yapılar için bu sayılar dört ve on ikidir. İkincisi, Sodyum Klorür yapısında inversiyon simetrisi varken kübik yapıda inversiyon simetrisi yoktur (Kittel 1996; Nag 1980).



Şekil 2.7. Sodyum Klorür (NaCl) yapısı

Modern fotovoltaik ve optoelektronik cihazlarda ümit verici özellikler gösteren ZnO, CdO, NiO yariiletken filmler geçirgen iletken oksitlerdir (Ferro *et al.* 2001). Geçirgen iletken oksitler (Transparent Conducting Oxides-TCO) yariiletken optoelektronik cihaz teknolojisinde, ince film fotovoltaiklerinde, güneş pillerinde, gaz sensörlerde, anti-yansıtıcı kaplamalarda, ara tabakalar olarak diyotlarda kullanılmaktadırlar (Li *et al.* 2001; Lokhande and Uplane 2001).

## 2.2.1 İnce film büyütme işlemi

Herhangi bir ince film katkılama işlemi üç ana basamak içerir:

- 1. Uygun atomik, moleküler yada iyonik türlerin üretimi
- 2. Bunların alt tabakaya geçişini sağlayacak bir ortam

3. Alt tabaka üzerine yoğunlaştırma hem doğrudan hem de kimyasal, elektrokimyasal reaksiyonlarla bir katı katkılaması yapılır.

İnce filmin oluşumu çekirdek ile ve büyütme tekniklerinin yer almasıyla olur. Genel olarak, basamak basamak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyütme işlemlerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan bir çeşit madde, hız bileşenlerini alt tabakada normale düşürür (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde soğurulurlar.

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

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

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

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

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

Katkılanmanın ve alt tabakanın yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak,

- a. Adacık (island) tipi
- b. Tabaka (layer) tipi
- c. Karışık (Stranski-Krastanov) tip

üç grupta toplanabilir. Bu evreler Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşur.



Şekil 2.8. Temel büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi , (b) tabaka (layer) tipi ve(c) karışık (Stranski – Krastanov) tip (Chopra 1983)

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

Tane sınırları yanında, epitaxial filmlerde ayrılma hattı, istifleme hatası, mikroçiftler ve çift sınırları, çoklu yer alan sınırlar (multiple-positioning boundaries) ve nokta hatalarının toplamından oluşmuş önemsiz hatalar (örneğin ayrılma hataları, istifleme hatası, tetrahedra ve küçük nokta hataları) gibi diğer yapısal bozuklukları içerir. İstifleme hatası ve çift sınarlar gibi bozukluklar aşağı yukarı polikristallerde de oluşmaktadır.  $10^{10}$  ve  $10^{11}$  çizgiler cm<sup>-2</sup> olan boşlukları yoğunluğu en çok

polikristallerde karşılaşılır ve boşlukların yoğunluğu çoğunlukla farklı adalar arasındaki uygun olmayan düzenlenişlerden (yerinden çıkmadan) dolayı boşluk ve ağlar boyunca bulunur.

İnce film boşlukların artmasına neden olabilecek diğer mekanizmalar;

- 1. Alt tabaka-film yapısının uygun olmaması
- 2. İnce film doğasında olan büyük gerilimler
- 3. Filmin alt tabaka yüzeyine kadar boşlukların devam etmesidir.

## 2.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Değişmesi

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının dış etkenlerle değiştirilmesi mümkündür. Bu dış etkenler;

1. Sıcaklık, 2. Basınç, 3. Manyetik alan, 4. Elektrik alan, 5. Kusurların konsantrasyonlarının değişmesi olarak sıralanabilir.

## 2.3.1. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına sıcaklığın etkisi

Sıcaklık arttıkça kristal örgünün titreşimi artar ve kristal örgüsü genişler. Çoğu yarıiletkenlerde sıcaklıkla yasak enerji aralığı küçülür. Bu ise temel soğurmanın uzun dalga boylu bölgeye kaymasına sebep olur. Sıcaklık arttıkça elektron– fonon etkileşmesi artar. Bu dikkate alınırsa yasak enerji bandının termal değişim değeri aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT}\right)_p + \left(\frac{dE_g}{dT}\right)_{e-f}$$
(2.1)

Denklem (2.1)'in sabit basınçlı birinci terimde, kristalin örgüsü değiştiğinden kristalde bozulma meydana gelir ve kristalin yasak enerji aralığı değişebilir.

Denklem (2.1)'in ikinci terimi ise, elektron-fonon etkileşmesi sonucu enerjinin sıcaklık değişimidir ve

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_{e-f} = \frac{4k_B}{9\hbar^2 m^* j^2} \left[6p^{-4}V^2\right]^{1/3} \left(m_n C_n^2 + m_p C_p^2\right)$$
(2.2)

ile verilmektedir. Burada k<sub>B</sub>, Boltzmansabiti, V ise hacimdir. Diğer sabitler ise,

$$C_{n,p}^{2} = 7.2 \times 10^{-5} \frac{C}{\mu_{n,p}} \left(\frac{m^{*}}{m_{n,p}}\right)^{5/2} T^{-3/2}$$
(2.3)

 $\mu_{n,p}$  elektron ve boşluğun mobilitesi C= $\rho \vartheta^2$ ,  $\rho$ =mg/V kristalin özağırlığı, m<sup>\*</sup> etkin kütle,  $\vartheta$  sesin kristalde yayılma hızıdır.

Denklem (2.2) bandların yapısına bağlı olarak negatif veya pozitif değerler alabilir. Denklem (2.3) ise bütün kristaller için sürekli olarak negatiftir ve kristalin kendi yapısının bir sonucudur.

#### 2.3.2. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına basıncın etkisi

Hidrostatik basınç, atomlar arasındaki mesafeyi küçülttüğünden yasak enerji aralığının daralmasına sebep olabilir (Allakhverdiev *et. al.* 1985). Direk band geçişli yarıiletkenlerin bir çoğunda (GaN, InN, AlN) hidrostatik basınç arttıkça, yasak enerji aralığının arttığı gözlenmiştir (Dridi et. al. 2002). İndirek band geçişli yarıiletkenlerde, yasak enerji aralığının hidrostatik basınca bağlılığı karmaşık karakter taşımaktadır. Spektrumun analizinden yararlanarak soğurma spektrumunun küçük değerlerinde indirekt bant geçişleri incelenebilir. Yasak enerji aralığının basınçla değişiminin negatif değer alması, valans bandının tabakalı yapıya sahip olması ve iletkenlik bandının düzensizliği ile izah edilebilir. Basınç yarıiletkenin yasak enerji bandının enerji değerinin küçülmesine sebep olmaktadır ve ani değişimler faz geçişleri ile izah edilmektedir (Ves 1989).
# 2.3.3. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına manyetik alanın etkisi

Magnetik alanın etkisi altında olan yarıiletkenin soğurma eğrisi, alanın olmadığı hale göre değişiklik gösterir. Elektromagnetik teoriden bilindiği üzere *B* vektörü *A* (x,y,z) vektör potansiyeli ile,

$$B = rotA \tag{2.4}$$

ilgilidir. Bu durumda –e yüküne ve P momentumuna sahip olan elektron A (x,y,z) vektör potansiyeli ile belirlenen magnetik alanda,

$$P = p + eA \tag{2.5}$$

olacaktır. Burada P magnetik alan varken, p ise magnetik alanın 0 olduğu haldeki momentumlardır. Kinetik enerji  $T=p^2/2m_o$  olduğuna göre elektron için Hamiltonyen fonksiyonu,

$$H = T + U(x, y, z) = \frac{1}{2m_o} (p + eA)^2 + U(x, y, z)$$
(2.6)

ile ifade edilir. Burada U(x,y,z) potansiyel enerjidir. Magnetik alana yerleştirilen kristallerin içindeki elektronun enerji seviyelerine Landau seviyeleri denir. Magnetik alan elektronun enerjisini kuantlaştırdığı gibi, hem iletkenlik hem de valans bandının da yerini değiştirir, yani bantları kaydırır.

Magnetik alanın tesiri altında yarıiletkenin yasak bandının enerjisi  $\Delta E_g$  kadar artacaktır.

$$\Delta E_g = \frac{ehB}{2} \left( \frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) = \frac{ehB}{2m^*}$$
(2.7)

Burada  $1/m^*=1/m_n^*+1/m_p^*$  ile verilir. Bu denklemde görüldüğü gibi yasak enerji aralığının magnetik alan etkisiyle kayması  $m_n^*$  ve  $m_p^*$  ile ters orantılıdır. Magnetik alanın etkisi altında yasak enerji bandının büyümesi, soğurma spektrumunun temel soğurma kenarının kısa dalga boylu bölgesine kaymasını gerektirir. Soğurmaya bağlı olarak enerjinin magnetik alan altında değerlendirme yapılarak  $m^*$  veya  $m_n^*$  ve  $m_p^*$  hesaplanabilir. Soğurma spektrumunun magnetik alan etkisi altında pikleri gözlenir. Bu piklerin maksimum veya minumumları arasındaki enerjitik mesafe  $hw_o$  kadar olmaktadır.

#### 2.3.4. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına elektrik alanın etkisi

Dış elektrik alana yerleştirilen yarıiletkenlerde enerji bandlarının bükülmesi gözlenebilir. Bu durumda elektronlar valans banddan iletkenlik bandına tünel yoluyla geçebilirler. Tünel engelinin yüksekliği,

$$d = E_g / e\delta \tag{2.8}$$

ile verilir. Burada tünelleme engelinin yükseklik enerjisi  $E_g$ , tünel engel yüksekliği d ve dış elektrik alanın potansiyeli δ'dır. δ arttıkça engel yüksekliği azalır ve elektronların tunelleme yolu ile geçişi kolaylaşır. Dış elektrik alan altında kalan yarıiletkene ışık demeti düşürüldüğünde elektron geçişi dış elektrik alan olmadığı hale göre ħw enerjisinden daha küçük enerjiyle mümkün olmaktadır.  $\delta \neq 0$  olduğunda elektron geçişine uygun ħw'nın değeri yasak enerji aralığının küçük değerinde de mümkündür. Bu durum engelin yüksekliğini daha da azaltır ve

$$d' = (E_g - \hbar w)/e\delta$$
(2.9)

şeklinde ifade edilir. Işık enerjisinin etkisi altında, dış elektrik alanına konulmuş yarıiletkenlerde elektronların fotonları soğurarak tünel yoluyla valans banddan iletkenlik bandına geçme hadisesine Franz-Keldysh etkisi denir.

#### 2.4. Yarıiletkenlerde Soğurma (Absorpsiyon) Olayları

Genel olarak soğurma, bir malzemenin içerisinde elektriksel yüklerin üzerine gelen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır. Yarıiletken malzemelerde fotonların soğurulması temel soğurma, serbest yük taşıyıcılarının soğurması ve katkı atomlarının soğurması şeklinde sıralanabilir.

# 2.4.1. Temel soğurma olayı

Temel soğurma olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan büyük olduğunda, bu foton yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektron tarafından soğurularak bir elektron boşluk çifti oluşturulur. Böylece değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Temel soğurma olayı Şekil 2.5'da görülmektedir. Temel soğurma olayında frekansı v olan bir fotonun enerjisi hv olmak üzere,

$$hv \ge E_g \tag{2.10}$$

veya

$$\lambda_g \le \frac{hc}{E_g} \tag{2.11}$$

olmalıdır. Buradaki  $\lambda_g$  yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyunu ve c ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Soğurma katsayısı  $\alpha$ , doğrudan ve dolaylı band yapılı yarıiletkenlerde fotonun enerjisine sırasıyla denklem (2.12) ve (2.13) ifadelerinde verildiği gibi bağlıdır:

$$\alpha = \left[ A(hv - E_g)^{1/2} \right] / hv$$
(2.12)

$$\alpha = B(h\nu - E_{gi} + E_p)^2 / \left[ \exp(E_p / kT) - 1 \right]$$
(2.13)

Bu ifadelerdeki A ve B fotonun enerjisinden bağımsız sabitlerdir,  $E_p$  fononun enerjisi ve  $E_{gi}$  dolaylı band genişliğidir.



Şekil 2.9. Yarıiletkenlerde temel soğurma spektrumu.

# 2.4.2. Serbest yük taşıyıcılarının soğurması

Yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcıları olan elektronlar ve boşluklar bir banttan diğer banda uyarılmadan da fotonu sogurabilirler. Bu durum, gelen foton enerjisi  $hv \leq E_g$  olduğunda görülür ve bu enerji iletim bandındaki elektronun veya valans bandındaki boşluğun aynı band içerisinde bulunan daha yüksek enerji düzeylerine uyarılmasını sağlar (Şekil 2.6).

Serbest yük taşıyıcı soğurmasında bir fotonun enerjisi yasak enerji aralığı değerinden büyük olduğunda, aynı anda hem temel soğurma, hem de serbest yük taşıyıcı soğurması olayı meydana gelebilir (Seeger 1982).



Şekil 2.10. Serbest yük taşıyıcılarının soğurması

#### 2.4.3. Katkı atomlarının soğurması

Katkı atomlarının soğurması, katkılama türüne ve katkı konsantrasyonuna bağlıdır. Katkılı yarıiletkenlere gelen foton enerjisi,  $E_g$ 'den küçük ise valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına uyarılamayacak ve bu fotonun alıcı ve verici atomlar tarafından soğurulması ihtimali artacaktır. Böylece katkı atomlarının iyonlaşması, soğurma tayflarında keskin pikler şeklinde görülür.

# 2.5. Yarıiletkenlerde Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi

Katı cisimler, elektriksel özdirençlerine göre üç guruba ayrılırlar: metaller (iletkenler), yalıtkanlar ve yarı iletkenler. Süper iletkenler oda sıcaklığında metal özelliği göstermektedirler ve düşük sıcaklıklarda süper iletkenliğe sahiptirler. Katı cisimlerin özdirençlerine göre sınıflandırılması şu şekildedir.

- 1. Metaller :  $\rho = 10^{-6} 10^{-4}$  ohm.cm
- 2. Yariiletkenler:  $\rho=10^{-4}-10^{10}$  ohm.cm
- 3. Yalıtkanlar :  $\rho \ge 10^{10}$  ohm.cm

Özdirenç kriterleri açık değildir. Çünkü bir cisimden diğerine geçildiğinde özdirenç değerleri üst üste gelmektedir. Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, özdirencin

sıcaklıkla değişiminden daha açık bir şekilde görülebilir. Kimyasal olarak temiz metallerde özdirenç sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır.

$$\rho = \rho_0 \alpha T \tag{2.14}$$

Burada  $\rho_0$  metalin 0 <sup>0</sup>C'deki özdirenci,  $\alpha = 1/273$  direncin termal genleşme katsayısı, T mutlak sıcaklıktır. Şekil 2.7 sırasıyla bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) özdirencinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi metallerde sıcaklık arttıkça özdirenç de artar.



Şekil 2.11. Bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) özdirencinin sıcaklıkla değişimi.

Temiz (katkısız) yarıiletkenlerin özdirenci, metallerin aksine sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak azalır.

$$\rho = A \exp\left(\frac{E_s}{kT}\right) \tag{2.15}$$

Burada  $E_g$  yarıiletkenin yasak enerji aralığı, k Boltzmann sabiti ve A da bir sabittir. Metallerin ve yarıiletkenlerin özdirencinin veya iletkenliğinin ( $\sigma$ ) şu şekilde verildiği bilinmektedir.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu} \tag{2.16}$$

Burada n elektron konsantrasyonu, e elektronun yükü (e=1,6x10<sup>-19</sup>C) ve  $\mu$  elektronların mobilitesidir. Metallerde atomlar tam iyonlaşmış durumdadırlar. Bu nedenle elektron konsantrasyonu çok yüksektir ve sıcaklığa bağlı değildir. Metallerde sıcaklık arttıkça elektron konsantrasyonu değişmemekte, fakat mobilite bir miktar küçülmektedir. Sonuçta (2.16) eşitliğine uygun olarak metallerin özdirenci sıcaklıkla artmakta veya iletkenliği azalmaktadır. Katkısız yarıiletkenlerde, metallerin aksine elektron konsantrasyonu sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmakta ve elektron mobilitesi az miktarda küçülmektedir. Bu iki mekanizmanın sonucunda yarıiletkenlerin özdirenci sıcaklık arttıkça (2.16) eşitliğine uygun olarak exponansiyel bir şekilde azalmaktadır.

Metallerin yarıiletkenlerin ve yalıtkanların özdirenç kriterlerine göre ayırt edilmesi her zaman mümkün değildir. Zira yarıiletkenlerin özdirenci, bazı sıcaklık aralıklarında metallere, bazı sıcaklık aralıklarında ise (mutlak sıfıra yaklaşıldığında) yalıtkanlar benzer davranışlar sergileyebilir.

### 2.6. X-Işını

Bazı kristal katıların yapıları hakkındaki yararlı bilgiler bir malzemenin makroskopik ve mikroskopik gözlemleri sonucunda elde edilir. Örneğin görünür ışığın yüzey kusurlarından yansımasıyla kristal yapısı bilinen tek kristalli yapının kristalografik yönelimi hakkında değerli bilgiler elde edilir. Yinede görünür ışık veya morötesi ışıklar atomlar arası mesafenin ve konumlarının belirlenmesinde gerekli olan çözünürlüğe sahip değildirler. Atomlar arası mesafe yaklaşık olarak 1 A<sup>0</sup> civarındadır. Dolayısı ile kristal yapı hakkında bilgi edinebilmek için kullanılacak olan enerji bu dalgaboyu civarında olmalıdır. Kristal yapıların belirlenmesinde kırınım teknikleriyle ilgilenilir. Kırınım bize düzlemlerin arasındaki ortalama mesafeyi, bu düzlemler arasındaki açıları, nokta grubu simetrileri ve atomların konumları hakkında bilgiler verir. Laue tarafından bir kristalin dalgaboyu, atomik mesafe ile karşılaştırılabilir olan, belli bir enerjiye sahip elektromanyetik dalgalar için üç boyutlu bir kırınım ağı olarak davranabileceği öngörülmüştür. Elde edilen kırınım deseni atomların düzgün olan dizilişleri hakkında bilgiler sağlar. Bir kristal yapının belirlenmesinde üç tip dalga veya parçacık radyasyonu kullanılır. Bunlar x-ışınları, elektron ve nötron radyasyonudur. Bu üç tip radyasyonun sahip oldukları enerjiler birbirlerinden çok farklıdır. X-ışını fotonları için;

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$
,  $\lambda = 1$  A<sup>0</sup> için  $E = 12000$  eV'dur.

Elektron radyasyonu için daha düşük olan;

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{(2mE)^{1/2}}, \quad \lambda = 1 \text{ A}^0 \text{ için } E = 150 \text{ eV enerjiye ve } v = 7 \times 10^6 \text{ m/s hız}$$

gereklidir. Nötron radyasyonu için;

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{(2M_n E)^{1/2}}, \quad \lambda = 1 \text{ A}^0 \text{ için } E = 0,08 \text{ eV enerjiye ve } v = 4000 \text{ m/s gibi çok}$$

daha düşük enerjili ve hıza sahip olan parçacıklar gereklidir.

Bu üç tip dalga-parçacık radyasyonu periyodik örgü ile aynı genel geometrik kanunlara göre etkileşirler. Foton enerjileri 10-100 keV arasında olan x-ışınları kristalin yüzeyinden aşağı tabakalara doğru hareket edebilir ve kristal yapısı bilinmeyen malzemeler için en uygun tekniğin temelini oluşturur. X-ışınları Hidrojen gibi çok hafif atomların yerlerini belirlemede başarılı değildirler fakat daha ağır elementler için çok iyi sonuçlar verir.

Elektronun bir tek kristalden veya bir kristal filmindeki kırınımı katıların periyodik yapısını ve elektronun dalga-parçacık ikilemini göstermesinden dolayı çok etkileyicidir. Elektronlar yüklü parçacıklar olduklarından dolayı madde ile çok güçlü bir etkileşime sahiptirler. Bunun sonucu olarak kristal içerisinde birkaç yüz Angstrom kadar ilerleyebilirler. Bu durum elektron kırınımını bulk malzemelerde kullanılmasını kısıtlar. Fakat iki durum için çok uygundurlar;

1) Kristalin yüzey tabakalarının ve yüzey durumlarının incelenmesinde

2) İnce filmlerin incelenmesinde

De-Broglie dalgaboyları atomik mesafe ile kıyaslanabilir olan ağır nötronlar katıyla bir çok şekilde etkileşime girebilirler. Manyetik olmayan katılarda sadece çekirdek ile etkileşime girerler. Çünkü nötronlar yüksüzdür ve elektronlara göre kütlesi çok büyüktür. Bu yüzden hafif atomların incelenmesinde daha uygundurlar (Blakemore 1989).

# **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

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

1) Chemical Bath Deposition (Kimyasal Banyo Biriktirme) (CBD)

2) Successive Ioinic Layer Adsorption and Reaction (Sıralı İyonik Tabaka Çökelmesi ve Reaksiyonu) (SILAR)

3) Vacuum Evaporation (Vakum Buharlaştırma ile Büyütme)

- 4) Sputtering (Püskürtme)
- 5) Spray Pyrolysis (Eriterek Püskürtme ile Büyütme) (SP)
- 6) Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Yoluyla Büyütme) (CVD)
- 7) Molecular Beam Epitaxy (Moleküler Demet Tabaka Yoluyla Büyütme) (MBE)
- 8) Dip (Daldırma Tekniğiyle Büyütme)
- 9) Physical Vapor Transport (Fiziksel Buhar Transferi ile Büyütme) (PVT)
- 10) Hot Wall Deposition (Sıcak Duvar Biriktirme ile Büyütme)

NiO yarıiletken ince filmlerin büyütülmesinde, büyütme yönteminin pratik olması, fazla zaman kaybına sebep olmaması, ucuz olması, büyüme boyunca zaman, kalınlık, batırma sayısı, çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti pH'sı gibi parametrelerin kolaylıkla kontrol edilebilmesine imkan veren bir teknik olması sebebiyle SILAR tekniğinin kullanılmasına karar verilmiştir.

# 3.1. SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Tekniği

Günümüz elektronik bileşenlerin temelini, ince filmler oluşturmaktadır. Kompleks aygıt yapıları bile ince filmlerden yapılmaktadır. İnce filmlerin fabrikasyonu için gerekli olan teknikler iki ana gruba ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi fiziksel teknikler, ikincisi ise kimyasal tekniklerdir. Fiziksel tekniklerde film malzeme, bir hedef kaynaktan taban malzeme (substrate) yüzeyine doğru hareket eder. Kimyasal reaksiyonları içeren kimyasal teknikler ise çoğunlukla bileşenler taban malzemenin yüzeyinde veya çevresinde bir reaksiyona maruz kalmaktadır. Ayrıca, ince filmlerin oluşumunda kimyasal teknikler, gaz fazı ve çözelti fazı olmak üzere ikiye ayrılabilmektedir.

İnce filmlerin oluşumunda en yeni çözelti tekniklerinden birisi, SILAR tekniğidir. SILAR, taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki ardışık reaksiyonları içeren sulu çözelti tekniğidir. İnce filmlerin, her bir türün iyonlarını içeren sulu çözeltiler içerisine taban malzemenin belli bir sıra ile batırılarak, taban malzeme üzerinde çökelmesi ile oluşmasını sağlayan basit bir tekniktir. SILAR tekniği ile büyüme işlemi genellikle oda sıcaklığında ve kullanılan sulu çözeltileri çevreleyen basınç altında gerçekleştirilir. SILAR ilk olarak, 1980'li yılların ortalarında Y.F. Nicolau tarafından ZnS, CdS ve ZnS/CdS gibi çok tabakalı ince filmlerin büyütülmesi için kullanılmıştır.

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

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

şeklinde verilir. SILAR ile büyütme şekil 3.1.'de görüldüğü gibi dört adımdan oluşur.

i) adsorption, ii) rinsing 1 (çalkalama 1), iii) reaction (reaksiyon), iv) rinsing 2 (çalkalama 2).



**Şekil 3.1.** SILAR büyütme tekniğinin şematik gösterimi. i) taban malzemenin yüzeyi katyonik çözelti olan  $KL_p$  çözeltisine batırılması ve elektriksel çift tabaka oluşumu, ii) çalkalama adımı 1, difüzyon tabakasından zayıf bağlı K<sup>+</sup> ve L<sup>-</sup> iyonları atılması, iii)  $KL_p$  ile  $AL'_q$  reaksiyonu, iv) çalkalama adımı 2, zayıf bağlı ve reaksiyona girmeyen A<sup>-</sup>, L<sup>+</sup>, L<sup>-</sup> iyonları difüzyon tabakasından atılması. Bu döngü sonunda taban malzeme yüzeyinde  $K_mA_n$  bileşiğinin katı tabakası oluşur.

Bir SILAR döngüsünün ilk adımı, taban malzemenin başlangıç katyonik çözeltisine  $[KL_p]^{n+}$  batırılması ve belli bir süre bekletildikten sonra taban malzeme yüzeyinde bir elektriksel çift tabaka oluşması ile sonuçlanır. Bu tabaka, daha iç (pozitif yüklü) ve daha dış (negatif yüklü) iki tabakadan oluşur. Pozitif tabaka katyonları ( $K^+$ ), negatif tabaka ise katyonların karşıt iyonlarını (L<sup>-</sup>) içerir. Taban malzemenin, saf su veya deiyonize su içerisinden geçirilmesi sonucunda zayıf bağlı ve reaksiyona girmemiş  $K^+$  ve  $L^-$ iyonları difüzyon tabakasından uzaklaştırılır. Bu işlem çalkalama 1 adımında gerçekleştirilir. Böylece doygun bir elektriksel çift tabaka oluşur. Bu da SILAR döngüsünün ikinci adımıdır. Doygun bir elektriksel çift tabaka oluştuktan sonra taban malzeme başlangıç anyonik çözeltisine  $[AL_{a}]^{m-}$  batırılır. Bu adım da kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmesinden dolayı reaksiyon fazı olarakta adlandırılır.  $K_mA_n$  katı malzemenin düşük çözünürlüğünden dolayı ( $K^+A^-$ ) tabakası arayüzeyde oluşur. Reaksiyon fazı, SILAR döngüsünün üçüncü adımıdır. Son adım ise taban malzemenin tekrar ayrı saf su veya deiyonize su içerisinden geçirilerek her iki başlangıç çözeltisindeki karşıt iyonları ( $L^-$ ,  $L^{+}$ ) ve zayıf bağlı  $A^-$  iyonları difüzyon tabakasından uzaklaştırılır. Bu adım çalkalama 2 adımı olarak adlandırılır. Bu dört adıma bir SILAR döngüsü adı verilir. Bu döngünün tekrarlanması sonucunda istenilen kalınlıkta K<sub>m</sub>A<sub>n</sub> ince filmi elde edilmiş olur. Dikkat edilmesi gereken

önemli husus, her bir farklı malzeme için batırma süreleri farklıdır. Örneğin NiO için katyon ve anyon çözeltilerinde 30 saniye, su içerisinde 60 saniye iken, MnS için sırasıyla 30 ve 50 saniyedir.

Yukarıda bahsedildiği gibi her bir SILAR döngüsünde film kalınlığındaki maksimum artış teorik olarak bir tek tabakadır. Ölçülen toplam film kalınlığı SILAR döngü sayısına bölünürse, döngü başına büyüme oranı belirlenir (Nicolau ve Menard 1988). Bu, verilen şartlar altında büyüme oranı için sayısal bir değer verir. Eğer ölçülen büyüme oranı, malzemenin örgü sabitini aşarsa çözeltide homojen bir çökelme vuku bulur. Pratikte, yinede kalınlık artışı tipik olarak bir tabakadan daha azdır.

SILAR bir çok yönden chemical bath deposition (CBD) tekniğine benzemektedir. Her iki teknikte de sulu çözeltiler ve karmaşık olmayan aparatlar kullanılır. Her iki tekniğinde temeli, yüzey ile iyonlar arasında kimyasal kuvvetlerin kullanılmasıdır. Bir ince film büyütmek için, dış bir enerjiye gerek yoktur. CBD'de reaksiyon sıcaklığını, büyüme oranını artırmak için bazen artırılır. Ayrıca bütün başlangıç çözeltileri bir reaksiyon kabında aynı anda bulunur ve reaksiyon oranı güçlü komplekslerden iyonların yavaşça serbest kalması ile kontrol edilir. İnce filmler, taban malzeme yüzeyinde, iyonların reaksiyonu ve katkılanması ile elde edilirken, atomik seviyede film kalınlığının kontrolü chemical bath deposition (CBD) ve electrodeposition teknikleri ile çok zor iken SILAR tekniği ile daha kolay sağlanmaktadır. Böylece elde edilen filmler, yüzey düzgünlüğü, multilayer yapılar ve kalınlık gibi özellikleri bakımından daha yüksek kaliteye sahip olabilmektedirler.

Bunun yanında, SILAR tekniğinin çalışma prensibi, atomic layer deposition (ALD) veya atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD) diye adlandırılan gaz fazındaki tekniklere de benzemektedir. Her iki teknikte de büyütme ortamında suya daldırma veya arıtma ile ayrıştırma ve sırasıyla başlangıç çözeltilerine batırma sonucu reaksiyon işlemleri mevcuttur (Kanniainen 2001).

SILAR tekniği, II-VI grubu yarıiletken malzemelerin büyütülmesinde sıkça kullanılmaktadır: ZnS (Nicolau 1985-87, Kanniainen *et al.* 1995, Lindroos *et al.* 

1997, Valkonen *et al.* 1997), CdS (Nicolau 1985, Sankapal *et al.* 2000), Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S (Laukaitis *et al.*2000), onların kombinasyonlar gibi: Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S:In ve ZnS :Mn (Lindroos *et al.* 1995). Bunlardan başka kurşun ve bakır sülfürler, PbS ve CuS (Lindroos *et al.* 2000) SILAR tekniği ile büyütülmüştür.

Çeşitli oksit filmlerin büyütülmesinde de kullanılmıştır. Taban malzeme olarak soda lime glass (Nicolau 1985-87); (111)Si, (111)Ge, (100) GaAs, (111)InP, (111)CaF<sub>2</sub>, (0112)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (0110)LiNbO<sub>3</sub> tek kristalleri; Mo, Ti ve Ta polikristal levhaları; ITO (indium tin oxide) kaplı (150 nm) camları, kuartz, amorf Corning (7059) camı; polikarbonat ve polyester polimer yüzeyler (Lindroos *et al.* 1997) kullanılmaktadır.

Son yıllarda, birkaç yeni malzeme SILAR tekniği ile büyütülebilen malzemeler listesine girmiştir. SILAR tekniği AgS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, SnS<sub>2</sub>, ZnSe, InSe gibi malzemelerin büyütülmesinde kullanılmaktadır.

SILAR tekniği ile ince film çalışmak ucuz, basit ve az zaman harcanması ile diğer tekniklerle mukayese edilmektedir. Bu tekniğin en önemli avantajı büyüme boyunca bazı parametreleri örneğin zaman, kalınlık, tur sayısı, çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti pH'sı kolay kontrol edilebilir. Büyüme olayını başlangıç çözeltilerinin özellikleri, onların pH değerleri, konsantrasyonları, karşıt iyonlar, daldırma ve çalkalama zamanları ve çalkalama su türü gibi değişik faktörler etkilemektedir.

# 3.2.NiO Çözeltisinin Hazırlanması

Ni kaynağı olarak kullanılan saf NiCl<sub>2</sub> tuzu, suda kolay çözünebilen ve formül ağırlığı 129,616 g/mol olan bileşiktir. Çözelti 0,1 M konsantrasyonunda ve 100 mL saf su içerisinde 1,29616 g NiCl<sub>2</sub> çözülecek şekilde hazırlanmıştır.

Hazırlanan çözelti bir gün süreyle bekletilmiş ve çökelti olup olmadığı gözlenmiştir. Bu süre sonunda çözeltide çökelmelerin olmadığı gözlenmiştir. Eğer herhangi bir çökelme olduğunda, çözelti ısıtılıp karıştırılarak çökelme engellenmektedir. Yukarıdaki çözeltinin hazırlanmasında, tartım işlemi on binde bir hassasiyetli (0.0000 g) GEC Avery markalı elektronik terazi ile yapılmıştır.

# 3.3. Altlıkların Hazırlanması

Taban malzemesi (substrate) olarak, kalınlığı 1mm ve kenarları yaklaşık olarak 2 cm x1cm olan mikroskop camlar (lam) kullanıldı. Taban malzemeler, öncelikle yağlardan arındırılmak için sabunlu suda iyice yıkandıktan sonra aseton içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Daha sonra bire bir (1:1) etanol-su karışımı içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Temizlenmiş taban malzemeler kurutulduktan sonra desikatör içerisinde tutuldu.

# 3.4. NiO İnce Filmlerinin Büyütülmesi

NiO ince filmlerinin üretimi için( $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ ) tetraminnikel (II) kompleksi kullanılır. Nikel-amonyak kompleksini hazırlamak için 0,1M NiCl<sub>2</sub> (pH $\approx$ 6,7)ve % 25-28 NH<sub>3</sub> çözeltileri [10:1] oranında karıştırılır. NiO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Büyüme aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:

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

NiCl<sub>2</sub> ve NH<sub>3</sub> çözeltileri karıştırıldığında yukarıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  (pH $\approx$ 10) kompleksi oluşur. Taban malzemesi 90 °C deki su içerisine batırıldığında ise;

$$[\operatorname{Ni}(\operatorname{NH}_3)_4]^{2+} + 4\operatorname{H}_2\operatorname{O} \rightarrow \operatorname{Ni}(\operatorname{OH})_2(s) + 4\operatorname{NH}_4^+ + 2\operatorname{OH}^-$$
$$\operatorname{Ni}(\operatorname{OH})_2(s) \rightarrow \operatorname{NiO}(s) + \operatorname{H}_2\operatorname{O}$$

reaksiyonları gerçekleşir ve NiO ince filmi taban malzemesi üzerinde oluşur.

Taban malzemesi  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  çözeltisi içerisinde 30 saniye bekletilir ve  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  kompleksini içeren bir sulu ince film tabakası taban malzeme yüzeyine kaplanır. Taban malzemesi çözelti içerisinden çıkarılır ve 90 °C sıcaklığındaki saf su içerisinde 7 saniye bekletilir. Burada amaç, Ni(OH)<sub>2</sub> $\rightarrow$ NiO dönüşümünü sağlamaktır.



Sekil 3.2. NiO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması

Taban malzemesi 90 °C sıcaklığındaki saf su içerisinden çıkartılarak 60 saniye boyunca hava ortamında kurutulur. Son olarak taban malzemesi oda sıcaklığındaki saf su içerinde 30 saniye çalkalanır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı bir NiO tabakası elde edilir. Döngü sayısını artırarak istenilen kalınlıkta filmler elde edilir. Bu SILAR döngüsünü 40, 60, 80, 100 kere tekrarlayarak farklı kalınlıkta NiO ince filmler elde edildi.

#### 3.5. Film Kalınlıklarının Ölçümü

Cam taban malzemenin üzerine elde edilen NiO ince filminin kalınlıkları tartım metoduyla belirlenmiştir. Tartım işlemi 0,0001 gram hassasiyete sahip elektronik terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri iki aşamada yapılmıştır. Cam taban malzemeler büyütme işleminden önce tek tek tartılıp taban malzemeler numaralandırılmıştır. Aynı taban malzemeler, üzerine film oluşturulduktan sonra

tekrar tartılmıştır. İki tartım arasındaki fark taban malzemeler üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Elde edilen film kalınlıkları,

$$d = \frac{\Delta m}{S\rho} \tag{3.1}$$

belirlenmiştir. Burada;  $\rho$  film yoğunluğunu,  $\Delta m$  film kütlesini, S filmin yüzey alanını, d ise filmin kalınlığını ifade etmektedir. NiO bileşiğinin yoğunluğu ( $\rho$ ) 6700 kg/m<sup>3</sup>şeklindedir. Tartım metodu kullanılarak cam taban malzemesi üzerine büyütülen NiO ince filminin kalınlığını 40, 60, 80 ve 100 tur için sırasıyla 125 nm, 186 nm, 264 nm, 312 nm olarak hesaplanmıştır.

SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülen NiO ince filmlerin XRD, SEM, optik soğurma ile yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

#### 3.6. X-Işını Kırınımı Tekniği

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

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



Şekil 3.3. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınıma uğratılması

Bir kristalde kırınım olayının açıklanması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Bu yasayı açıklamak için Şekil 3.3'de gösterildiği gibi aralarındaki mesafe d olan birbirine paralel bir düzlemler takımı ele alalım. Bu paralel düzlemlere  $\lambda$  dalgaboylu X-ışınları  $\theta$  açısında gelsinler. Ancak X-ışınlarının kırılmadığını kabul edelim. Bu durumda, her düzlemdeki atomlardan; X-ışınları, düzlemle  $\theta$  açısı yapacak şekilde Snell yasasına (geliş açısı ile yansıma açısı birbirine eşittir) göre yansırlar. Bu ışınlar, yol farkından dolayı birbirini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkilerler. Kuvvetlendirici girişimi düzlemden yansıyan aynı fazdaki ışınlar meydana getirir. Bu şartın sağlanabilmesi için Şekil 3.3'de görülebileceği gibi gelen ışınlar arasındaki yol farkının  $\lambda$  dalgaboyunun tam katları olmasıdır. Böylece gelen ışınlar arasındaki yol farkı,

$$2d\sin\theta = n\lambda \ (n=1,2,3,\dots) \tag{3.2}$$

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

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

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

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

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{3.3}$$

Burada D tane boyutu,  $\beta$  ilgili kristal yönü için yarı pik genişliği ve  $\theta$  Bragg açısıdır (Cullity and Stock 2001).

Dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ), bir malzemenin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsüdür. Dislokasyon çizgisel bir kusur olduğu için

 $\delta$ , dislokasyonun birim hacimdeki toplam uzunluğu olarak da tanımlanır. Yani, birim alanı kesen dislokasyon çizgisi sayısıdır. Dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ),

$$\delta = \frac{n}{D^2} \tag{3.4}$$

ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Minimum  $\delta$  değeri için n=1 alınır. Küçük $\delta$  değerlerimalzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Callister 1997).

Soğurma ölçümleri oda sıcaklığında alınmıştır. NiO ince filminin yasak enerji aralığı optiksel soğurma spektrası kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen yasak enerji aralığı hem Moss denklemine hem de Herve ve Vandamme denklemlerine göre kullanılarak kırılma indisi değerleri hesaplanmıştır. Moss denklemine göre;

$$E_{g}n^{4} = k \tag{3.5}$$

K sabitinin değeri 108eV olarak alınıp hesaplamalar yapılmıştır. Herve ve Vandamme denklemine göre;

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \tag{3.6}$$

Kırılma indisini bulmak için kullanılan bu denklemde A değeri 13.6 ve B değeri 3.4eV dur.

Moss denklemi ve Herve ve Vandamme için yapılan hesaplamalarda dielektrik sabitini kırılma indisine bağlı denklemi;

$$\mathbf{\varepsilon}_{\infty = n}^{2} \tag{3.7}$$

kullanılırken yasak enerji aralığına bağlı dielektrik sabiti;

$$\mathcal{E}_{0=18.52-3,08Eg}$$
 (3.8)

formülleri kullanılarak elde edilmiştir. Bu değerler 5. Bölümde tablolar halinde gösterilmiştir.

#### 3.7. Elektron Mikroskobu

Katıların atomik yapısını incelemek için X-ışınlarını kullanmak tek yol değildir. Elektronlar ve nötronlar bir kristaldeki atomlar arası mesafeyle kıyaslanabilecek veya daha kısa dalga boyuna sahip dalga tabiatı gösterirler. Nötronların saçılması Xışınları ile elde edilen desenlere benzer saçılma desenleri üretirler. Fakat nötronlar magnetik momente sahip olduklarından, magnetik malzemelerle çalışırken ilave bilgiler sağlarlar. Bunun tersi elektronlar daha farklı yollarla kullanılırlar. Elektronun yükü olması nedeniyle bir elektrik ve magnetik alan vasıtasıyla odaklanması mümkündür. Dolayısıyla elektronlar kullanılarak optik mikroskoba benzer sistemler yapılabilir ve bunlar kristalin atomik yapısını doğrudan görmemizi sağlar. Kuantum teorisine göre kütlesi m olan parçacığın dalga boyu,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \tag{3.9}$$

olarak verilir. Burada E parçacığın kinetik enerjisi ve h Planck sabitidir. Bu formüle göre, birkaç elektron volt büyüklüğünde enerjiye sahip elektronlar kullanılarak kristal yapı içindeki atomlar incelenebilir. Fakat bu enerjiye sahip elektron şuası kristal üzerine gönderilirse, elektronların kristal tarafından soğurulmasından dolayı atomların dizilişleri hakkında hiçbir bilgi elde edilemeyecektir. Bunu önleyebilmek için birkaç yüz keV gibi çok yüksek enerji değerine sahip elektronlar kullanılmalıdır ve elektronların büyük bir kısmının kristalden geçebilmesi için kristal birkaç yüz nanometre kalınlığında olmalıdır. 100 keV enerjiye sahip elektronun dalga boyu 0,004 nm olduğuna göre böyle bir sistemle tek bir atomu görme imkânı mevcuttur. Ancak Heisenberg belirsizlik ilkesi gibi sebeplerden dolayı elektron mikroskobunun çözünürlüğü 0,5 nm ile sınırlıdır. Fakat bu bile tek bir atomu görmek için yeterlidir. Şunu da belirtmek gerekir ki elektron mikroskobundan daha hassas mikroskoplar da geliştirilmiştir. Malzemenin yüzeyini tarayarak, çok ince ucuyla tek bir atomu görebilecek taramalı prob mikroskobu bunlardan biridir. Böyle bir sistem ilk defa 1981'de IBM Zurih laboratuarlarında taramalı tünel mikroskobu adıyla geliştirilmiştir. Taramalı prob mikroskobunun temel prensibi, probun yüzeyden sabit bir mesafede tutulmasına (tipik olarak 1 nm) dayanmaktadır. Böylece yüzeyin halkalar şeklinde haritası çıkarılmakta ve böylece tek bir atom tanımlanabilmektedir.

# 3.8. İki Nokta Uç Yöntemi ile Akım-Voltaj Ölçümü

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki uçlu, dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken belli bir bölgedeki elektriksel potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemin temelidir. İki uçlu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir. İki uçlu yöntemde kullanılan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alana sahip olmalıdırlar. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde akım için kullanılan omik kontaklar bulunmalıdır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. İki nokta uç yöntemiyle özdirenç ölçme devresi

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

$$\rho = \frac{S}{l} \frac{V_{34}}{I_{12}} \tag{3.10}$$

Burada  $I_{12}1$  ve 2 numaralı kontaklardan geçen sabit akım,  $V_{34}3$  ve 4 kontakları arasında oluşan gerilim, S=ab akımın yönüne dik olan örneğin kesit alanı, *l*ise 3 ve 4 gerilim uçları arasındaki uzaklıktır.

Akımın birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarının birimi santimetre olduğu zaman (3.10) formülüyle hesaplanan özdirencin birimi ohm-cm ( $\Omega$ -cm) olur. Özdirenç ölçümlerinde kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için yüksek iç dirençli voltmetreler kullanılmaktadır.

# 3.9. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Tayin Edilmesi

Yarıiletkenlerin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için, birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri Hall sabitinin ( $R_H$ ) işaretine bağlıdır. Donor veya n-tipi yarıiletken için Hall sabitinin işareti negatiftir, akseptör veya p-tipi yarıiletken için Hall sabitinin işareti pozitiftir. Termoelektrik ölçümlerden daha basit yöntemle yarıiletkenin iletkenlik tipi belirlenebilir.

Önce, yariiletkenlerde termoelektrik olayı göz önüne alalım. Yariiletken (örneğin ntipi yariiletken) homojen olamayacak şekilde ısıtıldığında  $T_1(x_1)>T_2(x_2)$  (Şekil 3.5.a) elektronların konsantrasyonu daha sıcak bölgede artmakta, x-eksenin pozitif yönünde elektronların konsantrasyon gradyenti oluşmakta ve bu nedenle elektronlar daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye doğru hareketlenmektedirler (Şekil 3.5.b). n-tipi yarıiletkende elektronların daha sıcak bölgeden soğuk bölgelere difüzyonu neticesinde, daha sıcak bölgede pozitif hacimsel yük (pozitif yüklü donor iyonlarından oluşmuş)ve daha soğuk bölgede elektron konsantrasyonunun fazlalığından oluşmuş negatif yük meydana gelmektedir. Böylece, sıcaklık gradyenti şartında ısınan yarıiletkende,  $x_1$  ve  $x_2$  noktaları arasında termal elektromotor kuvveti (TEMK) oluşmaktadır. Eğer yarıiletkenin bu noktaları kapalı devre haline getirilirse, bu durumda devreden termoelektrik akımı geçecektir. p-tipi yarıiletkende, tersine, pozitif yüklü boşlukların daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye difüzyonu nedeniyle, daha sıcak bölgede hacimsel negatif elektrik yükü oluşmaktadır.



Şekil 3.5. Yarıiletkenlerde (a) sıcaklığın ve (b) elektron konsantrasyonunun dağılımı.

Böylece, sıcaklık gradyenti şartında ısınan yarıiletkende, kapalı devre termoelektrik akımı oluşmaktadır. n-tipi yarıiletkende, elektronlardan oluşmuş akım ve p-tipi yarıiletkende, boşluklardan oluşmuş akım daha sıcak bölgelerden daha soğuk bölgeler yönünde hareket etmektedir. n-tipi yarıiletkende daha sıcak bölgenin elektrik kutbu pozitif, p-tipi yarıiletkende ise daha sıcak bölgenin elektrik kutbu negatiftir. Şekil 3.6 termal elektromotor kuvveti yöntemiyle yarıiletkenin yük taşıyıcılarının tipini bulmak için kullanılan devreleri göstermektedir. Bu yöntemde iki prob kullanılır. Probun biri (tı) ısıtılmakta (yaklaşık 200–300 °C ye kadar) ikinci probun sıcaklığı (t2) oda sıcaklığında tutulmaktadır. n-tipi yarıiletkende elektronlar daha sıcak (t1) probu civarından, oda sıcaklığında (t2) tutulan probun yönünde hareketlenmektedirler. Netice de, daha sıcak probun civarındaki yarıiletken bölgesinin elektrik kutbu pozitiftir ve bu işaret devredeki voltmetre ile kaydedilmektedir (Şekil 3.6a). p-tipi yarıiletkende ise tersine, daha sıcak probun elektrik kutbu negatif olmaktadır (Şekil 3.6b). Deneysel ölçümlerde, yarıiletken örneklerin iletkenlik tipini bulmak için, öncelikle belirli tipe sahip yarıiletkenin TEMK ölçümü ile devredeki voltmetrenin kalibrasyonu yapılır ve daha sonra incelenen örneğin tipi belirlenir. TEMK yöntemiyle düşük özdirençli katkılı yarıiletkenlerin tipini belirlemek daha uygundur. Asal yariiletkenlerin iletkenlik tipi daha yüksek mobilitesi olan yük taşıyıcılarının (elektronların) mobilitesi ile belirlenmektedir.



**Sekil 3.6.** Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi.

# 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

# 4.1. Deney Sistemleri ve Ölçülerin Alınması

Büyütülen NiO ince film örnekleri üzerinde yapılan SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu), X-ışını kırınımı, optik soğurma, elektriksel karakterizasyon ölçümleri yapılmış ve elde edilen veriler bu bölümde sunulmuştur.

# 4.2. Yapısal Karakterizasyon

# 4.2.1. İnce filmlerin X-ışını kırınım ölçüleri

SILAR tekniği ile büyütülen ince filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla filmlerin XRD desenleri Rigaku 2200 D/Max Difraktometre cihazında  $\lambda$ =1.5405 A<sup>o</sup>dalgaboylu CuK $\alpha$  ışını kullanılarak $2\theta$ =20-70<sup>o</sup> aralığında 0.1<sup>o</sup>'lik adımlarla alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak filmlerin yapısal özellikleri analiz edilmiştir. Bu amaçla, XRD desenlerinden alınan kırınım açısı (2θ), yarı pik genişliği (FWHM) değerleri, düzlemler arası mesafe (d), tane boyutu (D), tercihli yönelme katsayısı (TC), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) değerleri hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla yapısal özellikler açıklanmaya çalışılmıştır. Elde edilen NiO filminin X-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üzerine parantez içerisinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri belirtilmiştir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve genişlikleri dar ise filmlerde kristalleşmenin iyi olduğu, piklerin şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük ise filmlerde kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Pik genişlikleri büyük olan filmlerin amorf yapıya yakın olduğu düşünülmektedir. Sılar tekniği ile cam malzeme üzerine 40, 60, 80 ve 100 tur büyütülen NiO ince filminin XRD desenleri tur sayısına bağlı olarak sırası ile Şekil 4.1- 4.4'te verilmiştir.



Şekil.4.1. NiO ince filminin 40 turdaki X-ışını kırınım deseni



Şekil.4.2. NiO ince filminin 60 turdaki X-ışını kırınım deseni



Şekil.4.3. NiO ince filminin 80 turdaki X-ışını kırınım deseni



Şekil.4.4. NiO ince filminin 100 turdaki X-ışını kırınım deseni

# 4.2.2 NiO ince filminin yüzey görüntüleri

Son yıllarda, malzeme inceleme tekniklerinden en çok kullanılanlardan birisi SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) tekniğidir. SEM tekniğinde, numune kesit yerine bütünü ile incelenir. Böylece özellikle yüzeysel yapıların üç boyutta analiz edilmesi sağlanmış olur.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Bu olgu elektron demetinin kristal madde ile etkileşiminin fiziğini temel almaktadır. Çeşitli analiz yöntemleri de aynı ilkeyi temel almaktadır. Kullanılan enerjinin kaynağı, ampul ışığınınkinden çok daha fazla miktarda üretilen elektron demetleridir. İnce bir rezistans teli elektrik akımına bağlanmıştır. Bu rezistans madde elektrik enerjisini diğer tür enerjiye (ışık enerjisi) dönüştürmektedir. Sapan elektronlar elektromagnetler ile demetler biçiminde incelenecek materyale doğru yönlendirilirler. Elektron mikroskoplarda ayırım/çözünürlük gücü Taramalı Elektron Mikroskopta (SEM) 25 A<sup>0</sup>, Gecirimli Elektron Mikroskopta (TEM) 1-1.9 A<sup>0</sup> iken, optik mikroskoplarda 2000  $A^0$  düzevindedir. Diğer taraftan SEM yöntemindeki odaklama derinliği optik mikroskoplara göre 300-600, alan derinliği ise 30 kat daha ividir.

Sılar tekniği kullanılarak büyütülen NiO ince filminin yüzey özelliklerini incelemek amacıyla filmlerin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.5- 4.8'de NiO ince filminin 30000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil.4.5.125 nm kalınlığındaki NiO yarıiletken ince filminin 30000 büyütmedeki SEM görüntüsü



**Şekil.4.6**.186 nm kalınlığındaki NiO yarıiletken ince filminin 30000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil.4.7. 264 nm kalınlığındaki NiO yarıiletken ince filminin 30000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil.4.8. 312 nm kalınlığındaki NiO yarıiletken ince filminin 30000 büyütmedeki SEM görüntüsü

# 4.2. Optik Karakterizasyon

# 4.2.1.NiO yarıiletken ince filminin soğurma ölçümleri

SILAR tekniği ile büyütülen ince filmlerinin optik özelliklerini ve tavlama işleminin bu özellikler üzerinde etkisini incelemek amacıyla filmlerin optik soğurma ölçümleri  $\pm$  0.3 nm hassasiyete sahip ve çalışma aralığı dalga boyu cinsinden 190-1100 nm olan Perkin Elmer UV/VS Lambda 2S spektrometresi ile alınmıştır. Oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak soğurma spekturumu ve ( $\alpha$ hv)=A(hv-E<sub>g</sub>)<sup>1/2</sup> denklemine göre ( $\alpha$ hv)<sup>2</sup> (eVcm<sup>-1</sup>)<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler yardımıyla ince filmlerin yasak enerji aralığı belirlenmiştir.

SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen NiO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen soğurma spekturumu ve  $(\alpha hv)^2 (eVcm^{-1})^2$ , nin enerjiye bağlı grafikleri sırası ile Şekil 4.9- 4.12'de verilmiştir.



**Şekil.4.9.** NiO ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve  $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye bağlı değişimi



**Şekil.4.10.** NiO ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve  $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye bağlı değişimi



**Şekil.4.11.** NiO ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve  $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye bağlı değişimi



**Şekil.4.12.** NiO ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve  $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye bağlı değişimi
#### 4.3. Elektriksel Karakterizasyon

#### 4.3.1.NiO ince filminin elektriksel ölçümleri

Büyütülen NiO ince filminin özdirencini ölçmek için iki nokta uç yöntemi kullanıldı. Büyütülen filmler ilk olarak, belli bölgelerindeki bakır kısımları, hidroklorik asit (HCl) ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) karışımı kullanılarak baskı devresi çıkarılan bakır pertenaks üzerine yapıştırıldı. Sonra numune ve pertenaks üzerine Şekil 4.13'de gösterildiği gibi kontaklar yapılarak kapalı devre soğutma sistemi içerisine yerleştirildi. Sistem 300 K sıcaklığına getirildi ve 1 ve 2 numaralı kontaklardan numuneye 50 V sabit gerilim uygulanarak numune üzerinden geçen akım ölçüldü. Akım ölçme işlemi 0,000001 µA hassasiyetine sahip Keithley 487 pikoampermetre kullanılarak gerçekleştirildi. Ayni işlem, 500 K sıcaklık değerine kadar, sıcaklığı 10 K adımlarla arttırmak suretiyle tekrarlandı. Her bir sıcaklık değişiminde sistemin dengeye gelmesi için birkaç dakika beklendi. Elde edilen ölçümlerden faydalanılarak büyütülenince filmlerin özdirencinin sıcaklığa bağlılığı incelendi.



Şekil 4.13. İki problu yöntemle özdirenç ölçümü için kurulan düzenek



Şekil.4.14.40 turda büyütülen NiO ince filmdeki Inp'nun 1000/T 'ye göre değişimi



Şekil.4.15.60 turda büyütülen NiO ince filmdeki Inp'nun 1000/T 'ye göre değişimi



Şekil.4.16. 80 turda büyütülen NiO ince filmdeki Inp'nun 1000/T 'ye göre değişimi



Şekil.4.17. 100 turda büyütülen NiO ince filmdeki Inp'nun 1000/T 'ye göre değişimi

#### 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, son yıllarda optoelektronik ve fotovoltaik güneş pilleri alanlarında önemi giderek artan geçirgen iletken oksit malzemelerden (TCO) olan NiO ince filmi incelenmiştir. Bu ince filmler, vakum gerektirmeyen, geniş yüzeylere film büyütme imkanı sunan, uygulanabilirliği ve kontrol edilebilen parametreleri açısından ucuz ve basit olması nedeniyle SILAR tekniği kullanılarak cam üzerine büyütülmüştür. Büyütme işleminde büyütme şartları ve kullanılacak çözeltilerin türlerinin, konsantrasyonunun ve karışma oranlarının en uygun değerleri için SILAR tekniği ve bu ince filmler ile ilgili literatür çalışmalarının detaylı incelenmesi yapılmış ve yapılan birçok deneysel çalışma sonucunda mümkün en uygun değerler belirlenmiştir.

Büyütme işleminde kullanılan çözeltilerin türleri ve konsantrasyon değerleri (molarite) kaliteli ince film elde etmek için çok önemlidir. Eğer kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerden düşük olursa bu durumda filmlerin kristal yapıda değil amorf yapıda elde edilmesi demektir(Salunkhe et al.2008). Çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça iyonlarında konsantrasyonu artmakta ve böylece film büyümesi kararlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu durumda daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri pek mümkün olamamaktadır. Çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır ve böylece özdirencin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Çözelti konsantrasyonun çok yüksek olması durumunda ise filmler aşırı büyümekte ve filmlerin kristalliğinin bozulmasına neden olmaktadır. Lindroos et al. (1997) tarafından ZnS ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesinde kullanılan çözeltilerin konsantrasyon değerlerinin iki katına çıkartılması ile döngü başına büyüme oranının 0.16 nm'den 0.22 nm'ye arttığı gözlenmiştir. Reguig et al. (2005) tarafından NiO ince filmi için çözelti konsantrasyonunun etkisi araştırılmış ve konsantrasyonun filmler için önemli bir parametre olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca Cattin et al. (2008) tarafından chemical spray prolysis tekniği ile farklı çözeltiler kullanılarak NiO ince filmler elde edilmiş ve yapılan ölçümler sonucunda çözelti türlerinin filmlerin özelliklerini etkilediği sonucuna varılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel ölçümleri sonucunda filmler için en uygun değerler belirlenmiştir. NiO ince filmleri için 0,1 M NiCl<sub>2</sub> ve % 25-28 NH<sub>3</sub> çözeltileri [10:1] oranında karıştırılarak [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> kompleksi elde edilmiştir.

NiO ince filminin SILAR tekniği ile büyütülme mekanizması Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Büyütülme mekanizmasının ikinci aşamasında kullanılan suyun sıcaklığı yüksek kalitede NiO ince filmler elde etmek için önemli bir faktördür. Taban malzemesi [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>kompleksinden oluşan çözelti içerisinde belli bir süre bekletilerek taban malzemesi yüzeyinde bu kompleksleri içeren sulu ince film tabakalarının oluşması sağlanmıştır. Daha sonra taban malzemesi sıcak su içerisine batırıldığında taban malzemesi yüzeyinde oluşan kompleks ince film tabakaları içinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir:

 $[Ni(NH_{3})_{4}]^{2+} + 4H_{2}O \rightarrow Ni(OH)_{2 (s)} + 4NH_{4}^{+} + 2OH^{-}$ Ni(OH)<sub>2 (s)</sub>  $\rightarrow$  NiO<sub>(s)</sub> + H<sub>2</sub>O

Bu reaksiyonların sonucu olarak[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>kompleksinin Ni(OH)<sub>2</sub> fazına ve daha sonra bu fazlardaki ince filminin NiO ince filme dönüşümü 90°C üzerindeki sıcaklığa sahip saf suyun kullanılması ile gerçekleşmektedir. Buda taban malzeme yüzeyinde homojen, iyi kristalleşmiş ve yoğun NiO ince filmi elde etmek için kullanılan suyun sıcaklığının ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Bu amaçla, kullanılan su sıcaklığının en uygun değerini belirlemek için birçok deney yapılmış ve ince filmler için en uygun sıcaklık değerinin 90 °C olduğu sonucuna varılmıştır.

NiO ince filminin SILAR tekniği ile büyütülmesi işleminde taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki reaksiyon süresi de filmlerin özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi NiO ince filminin SILAR tekniği ile büyütülme mekanizmaları dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada taban malzemesi, NiO ince filmi için  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  çözeltisinde 30 s bekletilmiştir. İkinci aşamada taban malzemesi 90 °C sıcaklığındaki su içerisinde 7 s bekletilmiştir. Üçüncü aşamada taban malzemesi hava ortamında 60 s bekletilerek taban malzeme yüzeyinde oluşan sulu fazdaki NiO ince filminin kuruması sağlanmıştır. Dördüncü aşamada ise taban malzemesi oda sıcaklığındaki saf su içerisinde 30 s çalkalanarak zayıf bağlı NiO parçacıklarının yüzeyden atılması sağlanmıştır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı NiO ince film tabakası elde edilmiştir. Eğer bu süreler olması gereken değerden küçük veya büyük olursa bu durumda istenilen özellikte, kalitede ve yapıda filmler elde edilemez. Birinci aşamada taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki reaksiyon süresinin yetersiz olması, filmin oluşması için gerekli olan reaksiyonların tamamlanamaması anlamına gelmektedir ve sonuçta film taban malzeme yüzeyinde büyüyememektedir. Reaksiyon süresinin fazla olması durumda ise filmler aşırı büyümekte, filmlerin homojenliğinin ve kristalliğinin bozulmasına neden olmaktadır. İkinci aşamadaki sıcak su içerisindeki bekleme süresinin yetersiz olması Ni(OH)<sub>2</sub> fazının NiO fazına dönüşümü tam olarak sağlanamaz ve hidroksit fazlarında ince filmlerin büyümesine neden olmaktadır. Bekleme süresinin fazla olması durumunda ise sıcak suyun taban malzeme yüzeyinde oluşan filmin yüzeyden ayrılmasına neden olmaktadır. Üçüncü aşamada ki kuruma süresi de filmler için önemlidir. Bu sürenin kısa olması durumunda, sulu fazdaki ince filmlerin kuruması gerçekleşemeyecek ve filmlerin taban malzemeye tutunması azalacaktır. Sürenin uzun olması durumunda ise film yüzeyinde çatlakların oluşmasına neden olacaktır. Özellikle bu durum, ilk SILAR turlarında daha belirgin görülmektedir.

SILAR döngü (tur) sayısı da kaliteli film büyütülmesi için önemlidir. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir(Shinde *et al.* 2007; Yıldırım ve Ateş 2010). Eğer döngü sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince olacağından dolayı amorf yapıda filmler elde edilecektir. Döngü sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların yapıya girmelerine izin verilmez ve tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalacaktır. Böylece daha kaliteli ince filmler elde edilebilir. Yüksek SILAR

döngü sayısı da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşınca bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacaklar ve böylece filmlerin kalitesi kötüleşecektir. Yapılan deneyler sonucunda, NiO ince filmi için en iyi SILAR döngü sayısının 80 tur (cam taban için) olduğu görülmüştür. SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülen NiO ince filminin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Cam taban malzeme üzerine elde edilen NiO ince filminin kalınlıkları tartım metoduyla belirlenmiştir. (3.1) ifadesi kullanılarak, cam taban malzemesi üzerine büyütülen NiO ince filminin kalınlığı tur sayısına bağlı olarak sırasıyla 40, 60, 80 ve 100 tur için 125 nm, 186 nm, 264 nm ve 312 nm olarak hesaplanmıştır.

## 5.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçülerin Değerlendirilmesi

SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen NiO ince filminin XRD desenleri sırası ile Şekil 4.1-4.4'te verilmişti. Kırınım desenlerinde bulunan farklı şiddetlere ve yönelimlere sahip pikler filmin polikristal yapıda olduğunu göstermiştir. Bu piklerin NiO ince filmine ait olduğu ve filmin yüzey merkezli kübik yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir(Al-Ghamdi*et al.* 2009; Kue*et al.* 2011; Reguig 2005). Bu pikler (111), (200), (220), (311) şeklindedir.Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve yarı pik genişlikleri dar ise filmlerde kristalleşmenin iyi olduğu, piklerin şiddetleri küçük ve yarı pik genişlikleri büyük ise filmlerde kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir.

X-ışını kırınım ölçüleri ve bragg yasası ifadesi kullanılarak (hkl) yansıma düzlemlerine ait  $2\theta$  açılarının ve düzlemler arası mesafenin (d) değişimi Tablo 5.1'de verilmiştir.

(hkl)	Standard d (Å)	125 nm		186 nm		264 nm		312 nm	
		2 <del>0</del> (deg.)	d (Å)	2 <del>0</del> (deg.)	d (Å)	2 <del>0</del> (deg.)	d (Å)	2 <del>0</del> (deg.)	d (Å)
(111)	2,412	37,3	2,408	37,1	2,421	37,3	2,408	37,1	2,421
(200)	2,089	43,1	2,097	43,1	2,097	43,2	2,092	43,3	2,087
(220)	1,477	62,9	1,476	62,7	1,480	62,8	1,478	62,9	1,476
(311)	1,259	75,6	1,256	75,5	1,258	75,5	1,258	75,5	1,258

**Tablo 5.1.**NiO ince filmine ait  $2\theta$  ve d değerleri

NiO ince filminin tercihli yönelimini belirlemek amacıyla şiddeti yüksek olan (111), (200) ve (220) üç pik için tercihli yönelme katsayısı (TC), kırınım ölçüleri ve (3.2) ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır. XRD kırınım desenine göre (200) düzlemindeki tercihli yönelimin daha baskın olduğu görülmüştür.

NiO ince filmleri için şiddeti en yüksek olan (200) düzleminin kırınım ölçüleri, (3.3) ve (3.4) ifadeleri kullanılarak tane büyüklüğü (D) ve dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) değerleri hesaplanmış ve Tablo 5.2'te verilmiştir. İlgili düzlemin yarı pik genişliği ( $\beta$ ), tane büyüklüğü ve dislokasyon yoğunluğu filmin kristalleşme seviyesi hakkında bilgi verir. Tane büyüklüğünün büyük, yarı pik genişliğinin ve dislokasyon yoğunluğunun küçük olması filmin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Callister 1997). Tane büyüklüğünün artması ile taneler arasındaki yarıkların ve dislokasyon olarak görünen tane sınırlarının sayısında bir azalma olacaktır.

**Tablo 5.2.** NiO ince filmine ait yarı pik genişliği ( $\beta$ ), tane büyüklüğü (D) ve dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) değerleri

NiO	125 nm	186 nm	264 nm	312 nm
FWHM(β)	0,9703	0,9094	0,6713	0,9184
<b>D</b> (nm)	8,802	9,392	12,728	9,306
$\delta x 10^{-4} (nm^{-2})$	129,073	113,366	61,728	115,471

## 5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçülerin Değerlendirilmesi

SILAR tekniği ile büyütülen NiO ince filminin yüzey özelliklerini incelemek amacıyla filmlerin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.4-4.8'de NiO ince filminin 30000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde parlak bölgelerle birlikte nispeten karanlık bölgeler de görülmektedir. Bu durum farklı yüksekliklerden gelen elektron sinyallerinin sonucudur ve ince filmlerin kalınlık olarak homojen olmadığını göstermektedir. Filmin daha karanlık görüldüğü bölgelerdeki oluşumlar daha küçük tanelerden veya boşluklardan oluşmakta, nispeten daha kalın olan parlak bölgelerde ise daha büyük tanelerden oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.5-4.6'da NiO filminin görüntüsünden, taban malzeme yüzeyinde yoğun bir tabakalaşmanın olduğu ve homojenliği bozan bölgesel yığılımların oluşumu görülmektedir. Şekil 4.7'de NiO filminin boşlukların ve yüzey pürüzlüğünün azaldığı, bölgesel yığılımların birbirleriyle birleşerek daha homojen ve düzgün bir tabakalaşmanın oluştuğu gözlenmiştir.

### 5.3. Optik Soğurma Ölçülerinin Değerlendirilmesi

SILAR tekniği ile cam taban malzemesi üzerine büyütülen NiO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen soğurma spekturumu ve  $(\alpha hv)^2 (eVcm^{-1})^2$ 'nin enerjiye bağlı grafikleri sırası ile Şekil 4.9-4.12'de verilmiştir. Tablo 5.3'de NiO ince filminin yasak enerji aralığı ve ona bağlı birçok parametre hesaplanmıştır. NiO ince filminin kalınlığı arttıkça yasak enerji aralığı azalmıştır.(Wang 2012)

NiO	E <sub>g</sub> (eV)	£ <sub>0</sub>	Moss R	elation	Herve &Vandamme	
			Ν	<b>€</b> ∞	n	$\mathbf{E}_{\infty}$
125 nm	3,85	6,66	2,30	5,29	2,12	4,51
186 nm	3,78	6,87	2,31	5,33	2,14	4,58
264 nm	3,70	7,12	2,32	5,38	2,16	4,67
312 nm	3,64	7,30	2,33	5,42	2,17	4,73

**Tablo 5.3.**NiO ince filminin kalınlığına bağlı olarak yasak enerji aralığı ( $E_g$ ), dielektrik sabiti ( $\epsilon_0$ ) ve kırılma indisi (n)'nin değişimi.

# 5.4. Akım-Voltaj Ölçülerinin Değerlendirilmesi

•

SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen NiO ince filmi için oda sıcaklığında alınan *I-V* ölçüleri kullanılarak çizilen akım-voltaj grafikleri sırası ile Şekil 4.14-4.17'de verilmiştir. Termal elektromotor kuvveti ölçümü yöntemiyle NiO ince filminin p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Film kalınlığının NiO ince filminin *I-V* ölçülerive özdirenci üzerinde etkisini araştırmak için, iki nokta uç yöntemi kullanılarak numuneye 10-100 V arasında 10 V'luk adımlara karşılık numuneden geçen akım değerleri okunmuştur. *I-V* ölçüleri ve (3.10) ifadesi kullanılarak filmin özdirenç değeri hesaplanmıştır. Çizelge 5.4'de NiO ince filminin özdirenç değerinin sıcaklığın artması ile azaldığı görülmüştür (Jimenez-Gonzalez 1997; Shinde *et al.* 2005; Yıldırım ve Ateş 2010).

NiO	ρ (Ω-	-cm)	E <sub>a</sub> (eV)			
	300 K	500 K	Düşük sıcaklık bölgesi	Yüksek sıcaklık bölgesi		
125 nm	802,16	20,17	0,27	0,29		
186 nm	329,41	10,01	0,25	0,26		
264 nm	91,68	4,11	0,19	0,22		
312 nm	537,70	13,52	0,26	0,28		

**Tablo 5.4**. NiO ince filminin farklı sıcaklıklardaki özdirenci ( $\rho$ ) ve aktivasyon enerjisi ( $E_a$ )

Bu çalışmada basit, uygulanabilmesi kolay ve büyütme parametrelerinin kolaylıkla kontrol edilebilmesi nedeniyle SILAR tekniğiyle NiO ince filmleri başarılı bir şekilde büyütülmüş, bu filmlerin optik, yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar literatürle çoğunlukla uyuşmaktadır. Bundan sonraki çalışmalarda SILAR tekniği kullanılarak geçirgen iletken oksit malzemelerden (TCO) ince filmlerin büyütülmesine devam edilecektir.

# KAYNAKLAR

1. A.A. Al-Ghamdi, Waleed E. Mahmoud, S.J. Yaghmour, F.M. Al-Marzouki, Structure and optical properties of nanocrystalline NiO thin film synthesized by sol-gel spin-coating method. *Journal of Alloys and Compounds*. 486: 9-13,(2009)

2. Allakhverdiev, K.R., Mammadov, T.G., Suleymanov, R.A., Gasanov, N.Z., Deformation effects in electronic spectra of the layered semiconductors TlGaS2,TlGaSe2 and TlInS2. *Journal of Phys.*15:1291-1298.(1985)

3. B.A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou, J.C. Berne`de, Effect of the precursor solution concentration on theNiO thin film properties deposited by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 90:1381-1392,(2005)

4. Blakemore, J.S. Solid State Physics 2. edition, *Cambridge University*, UnitedKingdom.(1989)

5. Callister, W. D., Materials science and engineering-an introduction. *New York: John Wiley and Sons.*(1997)

6. I.Castro-Hurtado, J. Herrán, G.G. Mandayo, E. Castaño, Studies of influence of structural properties and thickness of NiO thin films onformaldehyde detection,*Thin Solid Films*, 520: 947-952, (2011)

7. L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Berne`de, Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis usingdifferent precursor solutions, *Applied Surface Science*, 253: 4330-4334,(2008)

8. Chopra, K., Kaur, I., Thin Film Device Applications, *Plenum Pres*, New York, 244,(1983).

9. Cullity, B. D., Stock, S. R., Elements of X-Ray Diffraction. Third Ed. *Prentice-Hall*, New York. (2001).

10. Dridi, Z., Bouhafs, B., Ruterana, P., Pressure dependence of energy band gaps forAlxGa1-xN, InxGa1-xN and InxAl1-xN,*New Journal of Physics* 94:1-15,(2002).

11. Erdogan, Z., Yariiletken ZnSe ince filmlerin optik ve iletkenlik özellikleri. Istanbul Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Istanbul.(1991).

12. I. Fasaki, A. Koutoulaki, M. Kompitsasb, Charitidis, Structural, electrical and mechanical properties of NiO thin films grown bypulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 257: 429-433, (2010)

13. H. Wang, Guoguang Wu, X.P. Cai, Y. Zhao, Z.F. Shi, J. Wang, X.C. Xia, X. Dong, B.L. Zhang, Y. Ma, G.T. Du, Effect of growth temperature on structure and optical characters of NiO filmsfabricated by PA-MOCVD, *Vacuum*, 86:2044-2047, (2012)

14. Kittel, C., Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, Inc., USA, (1986).

15. L. Berkat, L. Cattin, A. Reguig, M. Regragui, J.C. Bern`ede,Comparison of the physicochemical properties of NiO thin films deposited by chemicalbath deposition and by spray pyrolysis,*Materials Chemistry and Physics*, 89: 11-20,(2004)

16. Lei Li, K.S. Hui, K.N. Hui, H.W. Park, D.H. Hwang, Shinho Cho, S.K. Lee, P.K. Song, Y.R. Cho, Heesoo Lee, Y.G. Son, W. Zhou, Synthesis and characterization of NiO-doped p-type AZO films fabricated bysol-gel method, *Materials Letters*, 68: 283-286, (2011)

17. Li, X., Gessert, T., Dehart, C., Barnes, T., Moutinho, H., Yan, Y., Young, D., Young, M., Perkins, J. and Coutts, T, A comparison of composite transparent conducting oxides based on the binary compounds CdO and SnO2, Conference paper, To be presented at the NCPV Program Review Meeting Lakewood, Colorado, *USA*.(2001).

18. Lindroos, S., Kanniainen, T., Leskela, M., Growth of ZnS thin films by the SILAR method on polyester substrates. *Materials Research Bulletin*, 32,(12): 1631-1636,(1997).

19. Lokhande, B. J., Uplane, M. D., Effect of deposition temperature on spray deposited cadmium oxide films. *Materials Research Bulletin*, 36: 439-447, (2001).

20. Nag, B. R., Electron Transport in Compound Semiconductors. *Springer Verlag*, Germany.(1980).

21. Nicolau, Y.F., Solution deposition of thin solid compound films by a successiveionic- layer adsorption and reaction process. *Applied Surface Science*, 22-23:1061-1074,(1985)

22. Nicolau, Y. F., and Menard J. C., Solution growth of ZnS, CdS and  $Zn_{1-x}Cd_xS$  thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism. *Journal of Crystal Growht*. 92: 128-142, (1988).

23. Salunkhe, R. R., Dhawale, D. S., Gujar, T. P., Lokhande, C. D., Structural, electrical and optical studies of SILAR deposited cadmium oxide thin films: Annealing effect. *Materials Research Bulletin*, 44:364-368,(2009).

24. Shinde, V. R., Lokhande, C. D., Mane, R. S., Han, S., Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect. *Applied Surface Science*, 245: 407-413,(2005).

25. Shinde, V. R., Gujar, T. P., Lokhande, C. D., Mane, R. S., Han, S., Development of morphological dependent chemically deposited nanocrystalline ZnO films for liquefied petroleum gas (LPG) sensor. *Sensors and Actuators B*, 123: 882–887, (2007).

26. Shweta Moghe, A.D. Acharya, Richa Panda, S.B. Shrivastava , Mohan Gangrade, T. Shripathi, V. Ganesan, Effect of copper doping on the change in the optical absorption behaviourin NiO thin films, *Renewable Energy* , 46: 43-48,(2012).

27. S.R. Nalage, M.A. Chougule, Shashwati Sen, P.B. Joshi, V.B. Patil,Sol-gel synthesis of nickel oxide thin films and their characterization, *Thin Solid Films*, 520:4835-4840, (2012)

28. T.Y. Kuo, S.C. Chen , W.C. Peng, Y.C. Lin , H.C. Lin, Influences of processparameters on texture and microstructure of NiO films, *Thin Solid Films*, 519:4940-4943, (2011).

29. U.M. Patil, R.R. Salunkhe, K.V. Gurav, C.D. Lokhande, Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application, *Applied Surface Science*, 255: 2603-2607,(2008).

30. Xin Wang, Ye Li, GuoZheng Wang, Rong Xiang, DeLong Jiang, ShenCheng Fu, Kui Wu, XiaoYu Yang, QingDuo DuanMu, JingQuan Tian, LiChen Fu, Characterization of NiO thin film grown by two-step processes, *PhysicaB*, 404:1058-1060,(2009).

31. Ves, S., Effects of hydrostatic pressure on the fundamental absorption edge of TlGaSe2. *Physical Review B*, 40:11,(1989).

32. Yıldırım, M. A., Ateş, A., Influence of films thickness and structure on the photo-response of ZnO films. *Optics Communications*, 283: 1370-1377,(2010).

33. Zor, M., Spray-Pyrolysis ile elde edilen  $AgInS_2$  bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri. Doçentlik Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara.(1982).

# ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Erzincan'da doğdu.İlk, orta ve lise öğrenimini Erzincan'da tamamladı. 2006 yılında Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. 2010 yılında bu bölümden mezun oldu. 2010 yılında Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı.