

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN ÇİNKO OKSİT  
FİMLERİN YAPISAL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE BORİK  
ASİDİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Zehra KAYA**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

**ŞUBAT 2015**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN ÇİNKO OKSİT  
FİLMLEİN YAPISAL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE BORİK  
ASİDİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Zehra KAYA  
(125107004)**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ**

**ŞUBAT 2015**



YALOVA ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 125107004 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **ZEHRA KAYA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN ÇİNKO OKSİT FİMLERİN YAPISAL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE BORİK ASİDİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ**  
Yalova Üniversitesi



**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ**  
Yalova Üniversitesi



**Yrd. Doç. Dr Hikmet OKKAY**



**Yrd. Doç. Dr Selçuk MERT**



**Teslim Tarihi : 14.01.2015**  
**Savunma Tarihi : 04.02.2015**



*Kızma,*





## **ÖNSÖZ**

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince; ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, öğrencisi olmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabrından dolayı değerli hocam sayın Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ ' a teşekkür ederim.

Koşulsuz sevgi ve desteği ile her zaman yanımda olarak bana güç veren sevgili eşime teşekkür ederim.

Şubat 2015

Zehra KAYA



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR ÖZETİ .....</b>	<b>3</b>
2.1 Yarıiletkenler.....	3
2.1.1 Katılarda bant oluşumu ve yarıiletkenlerde bant yapısı .....	5
2.1.2 Saf (katkısız) ve katkılı yarıiletkenler .....	8
2.1.2.1 Saf (katkısız) yarıiletkenler .....	8
2.1.2.2 Katkılı yarıiletkenler .....	14
2.1.3 Yarıiletken II-VI grup bileşiklerin kristal yapısı.....	20
2.2 X Işınları.....	22
2.2.1 X ışını kırınım (XRD) yöntemleri.....	24
2.2.1.1 Laue yöntemi.....	27
2.2.1.2 Döner kristal yöntemi.....	27
2.2.1.3 Toz yöntemi .....	28
2.2.2 Bragg yasası .....	29
2.3 Ohm Yasası ve Elektriksel İletkenlik.....	30
2.4 Optik Özellikler .....	32
2.4.1 Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenler .....	32
2.4.2 Dolaylı bant aralıklı yarıiletkenler .....	33
2.4.3 Yarıiletkenlerde yasak enerji aralığının optik metotla belirlenmesi .....	34
2.5 Yarıiletken İnce Filmler .....	35
2.5.1 Yarıiletken ince filmlerin üretme teknikleri .....	36
2.5.2 ZnO yarıiletken ince filmler .....	37
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>39</b>
3.1 Giriş.....	39
3.2 Film Oluşturma Sistemi .....	39
3.3 Püskürtme Sistemi.....	40
3.4 Isıtıcı.....	40
3.5 Sıcaklık Kontrol Sistemi .....	40
3.6 Zaman Ayarlayıcı.....	41
3.7 Alt tabanların Hazırlanması .....	41
3.8 İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemiyle Hazırlanması .....	42
3.9 Püskürtme Çözeltisinin Hazırlanması .....	44
3.10 ZnO İnce Film Örneklerinin Oluşturulması .....	45
3.11 Yapısal Ölçümler .....	45
3.12 Optiksel ölçümler .....	45

<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>47</b>
4.1 ZnO Filmlerin Yapısal Özellikleri .....	47
4.2 ZnO Filmlerin Optik Özellikleri .....	53
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>61</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>63</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>67</b>

## KISALTMALAR

- $A$  : Materyalin kesit alanı  
 $a$  : Soğurma katsayısı  
 $C$  : Işık hızı  
 $D$  : Düzlemler arasındaki uzaklık  
 $E$  : Enerji seviyesi  
 $\vec{E}$  : Elektrik alan  
 $E_a$  : Katkılı yarıiletkende akseptör enerji seviyeleri  
 $E_{c1}$  : İletim bandının alt enerji değerleri  
 $E_{c2}$  : İletim bandının üst enerji değerleri  
 $E_d$  : Katkılı yarıiletkende donör enerji seviyesi  
 $E_F$  : Fermi enerji seviyesi  
 $E_g$  : Materyalin yasak enerji aralığı  
 $E_H$  : Hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisi  
 $E_p$  :  $k_p \vec{}$  fononun enerjisi ve dalga vektörü  
 $E_{v1}$  : Valans bandının alt sınır değerleri  
 $E_{v2}$  : Valans bandının üst sınır değerleri  
 $g_c(E)$  : Elektron durum yoğunluğu  
 $g_v(E)$  : Valans bandındaki hol durum yoğunluğu  
 $h$  : Planck sabiti  
 $\vec{J}$  : Akım yoğunluğu  
 $k$  : Boltzman sabiti  
 $\vec{k}$  : Fotonun dalga vektörü  
 $\vec{k}_c$  : İletim bandına karşılık gelen dalga vektörü  
 $l$  : Elektrotlar arası uzaklık  
 $m_e^*$  : İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi  
 $m_h^*$  : Valans bandındaki holün etkin kütlesini  
 $n$  : Elektron yoğunluğu  
 $N_A$  : Akseptör yoğunluğu  
 $N_c$  : İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu  
 $N_D$  : Donör yoğunluğu  
 $n_i(T)$  : Saf yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu  
 $N_v$  : Valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğu  
 $p$  : Hol yoğunluğu  
 $T$  : Sıcaklık  
 $V_d$  : Elektrik alanla oluşturulan sürüklenme hızı  
 $\epsilon_r$  : Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti  
 $\theta$  : Yansıyan dalganın katının yüzeyi ile yaptığı açı  
 $\lambda$  : X ışınının dalga boyu  
 $\mu$  : Mobilite  
 $\mu_n$  : Elektron mobilitesi  
 $\mu_p$  : Hol mobilitesi  
 $\sigma$  : Elektriksel iletkenlik



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 3.1 :ZnO filmlerin H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (Borik asit) katkı oranları .....	45
Çizelge 4.1 :Bor katkılı ve katkısız ZnO filmlerin tanecik boyutları .....	53
Çizelge 4.2 :Bor katkılı ve katkısız ZnO filmlerinin yasak enerji aralığı.....	58





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 :Metal, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant diyagramları .....	4
Şekil 2.2:Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu.....	6
Şekil 2.3:İzole atomlar bir kristalde bir araya getirilirken ayrı atomik enerji düzeylerinin bantlara yarılmasının şematik gösterimi .....	7
Şekil 2.4a:Saf bir yarıiletkenin mutlak sıcaklıkta iletkenlik ve valans bantları ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler .....	8
Şekil 2.4b :Saf bir yarıiletkenin oda sıcaklığında iletkenlik ve valans bantları ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler .....	8
Şekil 2.5:Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu .....	9
Şekil 2.6a: Bir yarıiletkende $m_e^* = m_h^*$ durumunda iletim ve valans bantları.....	10
Şekil 2.6b: Bir yarıiletkende $m_e^* = m_h^*$ durumunda dağılım fonksiyonu ile elektron ve hollerin durum yoğunluğu .....	10
Şekil 2.7:Saf yarıiletkenlerde ( $m_e^* = m_h^*$ ) Fermi enerji seviyesi.....	13
Şekil 2.8a:Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi: $T = 0$ .....	14
Şekil 2.8b :Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi: $T > 0$ .....	14
Şekil 2.9:Arsenik katkı atomunun iyonlaşmasıyla serbest elektron ortaya çıkışı .....	15
Şekil 2.10a :n-tipi bir yarıiletkenin 0 K sıcaklıkta enerji bant diyagramı .....	16
Şekil 2.10b :n-tipi bir yarıiletkenin $T>0$ K sıcaklıkta enerji bant diyagramı .....	16
Şekil 2.11 :In katkı atomunun iyonlaşmasıyla serbest holün ortaya çıkışı.....	17
Şekil 2.12a :p-tipi bir yarıiletkenin 0K sıcaklıktaenerji bant diyagramı .....	18
Şekil 2.12b:p-tipi bir yarıiletkenin $T>0$ K sıcaklıktaenerji bant diyagramı .....	18
Şekil 2.13a:n-tipi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri.....	19
Şekil 2.13b ::p-tipi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri .....	19
Şekil 2.14 :Yüzey merkezli kübik yapı.....	21
Şekil 2.15 : ZnO'nun kristal yapısı.....	21
Şekil 2.16 :Frenleme ışımalarının oluşumu.....	22
Şekil 2.17 :X ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri .....	23
Şekil 2.18 :Bir X-ışını tüpü.....	25
Şekil 2.19 :Laue yöntemi için deneysel düzenek.....	27
Şekil 2.20 :Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek.....	28
Şekil 2.21:Toz yöntemi için deneysel düzenek .....	29
Şekil 2.22 :Bragg kırınımı .....	30
Şekil 2.23 :Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkende bir fotonun soğurulması .....	32
Şekil 2.24 :Dolaylı bant aralıklı bir yarıiletkende fonon yayınlama veya soğurma yoluyla fotonun soğurulması.....	34
Şekil 2.25 :(ahv)'nin hv'ye karşı değişimi.....	35
Şekil 3.1 :Püskürtme sistemi.....	39
Şekil 3.2 :Cam alt tabanların temizlenme işlemi .....	43
Şekil 3.3 : Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri .....	37
Şekil 4.1 :Katkısız ZnO filmlerinin XRD deseni.....	48
Şekil 4.2:%1,0 Bor katkılı ZnO filmlerinin XRD deseni. ....	49
Şekil 4.3:%3,0 Bor katkılı ZnO filmlerinin XRD deseni. ....	50

<b>Şekil 4.4:</b> %5,0 Bor katkılı ZnO filmlerinin XRD deseni. ....	51
<b>Şekil 4.5:</b> Katkısız ZnO filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ ' ye karşı elde edilen grafiği.....	55
<b>Şekil 4.6:</b> %1,0 Bor katkılı ZnO filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ ' ye karşı elde edilen grafiği .....	56
<b>Şekil 4.7:</b> %3,0 Bor katkılı ZnO filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ ' ye karşı elde edilen grafiği .....	57
<b>Şekil 4.8:</b> %5,0 Bor katkılı ZnO filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ ' ye karşı elde edilen grafiği .....	58

# KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN ÇİNKO OKSİT FİMLERİN YAPISAL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE BORİK ASİDİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

ZnO hem mikroelektronik, hem de optoelektronik uygulamalarda çok ilgi çeken, önemli bir materyaldir. 3,37 eV direkt enerji aralığına sahip, geniş yasak bantlı bir oksit yarıiletkenidir. Bunun sonucu olarak, banttan banda geçişler sebebiyle ZnO film, UV radyasyonunu soğurur. Bundan dolayı yarıiletken oksit ince filmler özellikle güneş pilleri, LCD (Liquid Crystal Display)'ler ve ısı aynaları gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılır. ZnO ayrıca, yarıiletken çoklu katmanlarda, fototermal çevrim sistemlerinde, gaz sensörlerinde ve optik pozisyon sensörlerinde kullanılır.

Sunulan bu tez çalışmasında, güneş hücrelerinin üretiminde kullanıma çok uygun, düşük maliyetli ve geniş alanlara uygulanabilir bir teknik olan kimyasal püskürtme tekniği ile 450°C sıcaklıktaki alt tabanlara Bor kaynağı olarak Borik asit ( $H_3BO_3$ ) kullanarak Bor katkılı ZnO filmler hazırlanmıştır ve bu filmlerin özellikleri Bor konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. X-Ray analizi ile filmlerin hekzagonal yapı ile uyumlu polikristalin olduğu ve (002) yönünde bir oryantasyonu tercih ettiği belirlenmiştir. Optik bant aralığının, katkısız ve Bor katkılı ZnO filmlerde 3.46 dan 3.29 eV a değiştiği saptanmıştır. Filmlerin Borik asit konsantrasyonuyla ilişkili, enerji bant aralığında ve yapısal özelliklerinde gözlemlenen değişiklikler detaylı olarak tartışılmıştır.

Sunulan bu tez çalışmasında, kimyasal püskürtme yöntemi ile elde edilen katkısız ve Bor katkılı ZnO filmlerin yapısal ve optiksel özelliklerinin güçlü bir şekilde Bor konsantrasyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir. Özellikle, ZnO filmler arasında en iyi kristal yapıdaki film, %1,0 (B/Zn) katkı oranında görülmüştür. Elde edilen bu film, polikristalin yapıya sahip olduğu ve (002) boyunca iyi tanımlanmış mikroyapılar ile tercihli oryantasyonu gösterdiği belirlenmiştir. Bor katkısı (% 1,0'de) kristalite düzeyinin arttığı saptanmıştır. Fakat yüksek katkı konsantrasyonlarında (%3,0 ve %5,0) filmlerin kristalizasyon düzeyleri, filmlerin yapısal özelliklerini etkileyen yapı içindeki kusurlar olarak bilinen tanecik sınırlarından dolayı en düşük olduğu belirlenmiştir. XRD analizleri ile Bor konsantrasyonunun ZnO filmlerin kristal ve yapısal özellikleri üzerinde önemli rol oynadığı ve %1,0 Bor konsantrasyonunun en uygun Bor miktarı olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** kimyasal püskürtme, ZnO, Borik asit, optik özellikler



# **EFFECT OF BORIC ACID CONTENT ON THE STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZINC OXIDE FILMS PREPARED BY SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE**

## **SUMMARY**

ZnO is a very interesting material for many different applications in both microelectronic and optoelectronic devices. It is a wide-bandgap oxide semiconductor with a direct energy gap of about 3.37 eV. As a consequence, ZnO absorbs UV radiation due to band-to-band transitions. However, it can be used as transparent conductive oxide (TCO) thin films, mainly for applications such as solar cells, liquid crystal displays and heat mirror. Furthermore, ZnO is used as semiconducting multilayers, photothermal conversion system, gas sensors, and optical position sensors.

In the thesis study, Boron doped ZnO films were prepared by spray pyrolysis technique at 450 °C substrate temperature, which is a low cost and large area technique to be well-suited for the manufacture of solar cells, using Boric acid ( $H_3BO_3$ ) as dopant source, and their properties were investigated as a function of doping concentration. X-ray analysis showed that the films were polycrystalline fitting well with a hexagonal structure and have preferred orientation in (002) direction. And optical band gap of the undoped and Boron-doped ZnO films were found to vary from 3.46 to 3.29 eV. The changes observed in the energy band gap and structural properties of the films related to the Boric acid concentration are discussed in detail.

In the thesis study, the structural and optical properties of undoped and doped ZnO films obtained by the spray pyrolysis technique shows that they are strongly dependent on the Boron concentration. Particularly, it was observed that the best crystallinity of ZnO films is obtained at the atomic percentage of dopants in (B/Zn) solution at %1.0. It was determined that the films have polycrystalline structures and show a preferential orientation along (002) with well-defined microstructures. It was observed that Boron incorporation (at 1.0%) caused the crystallinity levels to increase. It was determined that the crystallization level is low at higher doping level (3.0% and 5.0 %) due to the increasing grain boundaries which behave as defects in the structure affecting the structural properties of the films. From the XRD analyses it was concluded that Boron incorporation plays a significant role in the crystalline and structural properties of the ZnO films, and 1.0% Boron incorporations are the most suitable Boron amounts.

**Key words:** spray pyrolysis, ZnO, Boric acid, optical properties



## 1. GİRİŞ

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

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

ZnO yarıiletken ince filmler ise, ucuz, toksik olmayan bir malzeme olmasının yanında, elektro-optik aygıtlar için istenen birçok özelliği (yüksek eksiton bağlanma enerjisi, yüksek iyoniklik, yüksek yasak enerji aralığı gibi) birlikte bulundurmasıyla hem bilimsel hem de teknolojik öneme sahiptir.

ZnO güneş pili ve düz gösterge panelleri için ideal bir geçirgen iletken metal oksit materyaller arasındadır. Katkılı ve katkısız ZnO ince filmler optoelektronik devre elemanlarında gaz sensörleri, yüzey akustik dalga aygıtlarını içeren çeşitli alanlarda kullanımı bulunmaktadır. Değişik alanlarda uygulama potansiyeline sahip ZnO,

geniş bant aralıklı bir materyaldir. ZnO, UV ışık yayan ve lazer diyotlar için de iyi bir adaydır.

Oksijen boşlukları Zn ara yer atomları gibi kendine özgü kusurlardan dolayı ZnO'nun doğasının n tipi olduğu bilinir. Bu sebepten dolayı da düşük öz dirençli p tipi ZnO üretmek zordur. Fakat üretimi birçok çalışma gurubu tarafından gerçekleştirilmiştir.

Son yıllarda incelenen tüm oksit materyaller arasında ZnO; optik ve elektriksel özellikleri, yüksek kimyasal ve mekanik stabilitesi ve doğada bol miktarda bulunması gibi nedenlerle en yoğun kullanılan geçirgen iletken oksid materyallerle (ITO ve SnO<sub>2</sub>) kıyaslandığında en gelecek vaat eden ve düşük maliyetli bir materyal olarak öne çıkmaktadır.

Filmlerin özelliklerini geliştirmek için, ZnO üretiminde termal buharlaştırma ve kimyasal püskürtme gibi teknikler kullanılmıştır. Daha ucuz, basit, kullanışlı olması, değişik uygulamalar için gerekli olan özelliklerde filmler elde etme olasılığına izin vermesi nedeniyle kimyasal püskürtme tekniği diğer yöntemlere kıyasla daha fazla tercih edilmektedir.

Sunulan bu tez çalışmasında; 450°C alt taban sıcaklığında kimyasal püskürtme yöntemiyle Bor katkılı ve katkısız ZnO yarıiletken ince filmler sentezlenmiştir. Sonrasında Bor konsantrasyonunun filmlerin yapısal ve optiksel özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

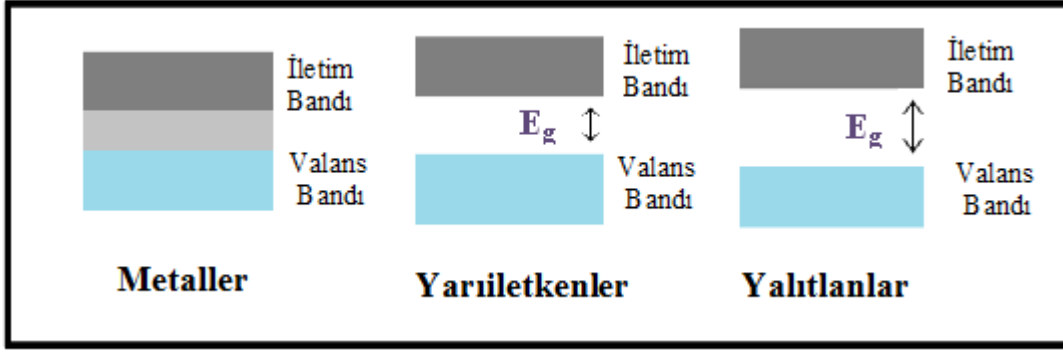


## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1 Yarıiletkenler

Katılar; iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olmak üzere üç sınıfta toplanabilirler. Bunlardan yarıiletkenler teknolojik açıdan en ilginç ve en önemli olanıdır. Yarıiletkenler ile 1920'li yıllardan beri çalışılıyor olmasına karşın, aslında 1940'larda transistörün icat edilmesiyle hayatımıza etkin olarak girmiş ve teknolojinin gelişimini oldukça hızlandırmıştır. Yarıiletkenler diyot, transistör ve tümleşik devreler gibi devre bileşenlerinin yanı sıra, anahtar, fotovoltajik pil, dedektör, termistör gibi aygıtların yapımında kullanılması ile günümüz teknolojisinin merkezinde bulunurlar (Bal, 2006).

Metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar arasındaki fark, katıların bant teorisi ile açıklanabilmektedir. Elektronlar en düşük enerjilerden yukarıya doğru enerji seviyelerini doldururlar, fakat bir katıda atomların dalga özelliklerinden dolayı bazı enerji seviyeleri yasaklanmıştır. Burada izin verilen enerji seviyeleriyle bantlar şekillenir.  $T = 0^{\circ}\text{K}$ ' de tam doldurulan seviyeye valans bandı denir. Valans bandındaki elektronlar iletme katılmazlar. Valans bandının üstündeki ilk boş seviyeye ise iletim bandı denir. İletkenlerden farklı olarak, yarıiletkenler ve yalıtkanlarda iletim ve valans elektronlarının arasında yasak enerji aralığı bulunmaktadır. Yarıiletkenlerin tipik yasak enerji aralığı 1 eV civarındayken, yalıtkanların sahip olduğu yasak enerji aralığı elektronun ısı enerjisinden çok büyüktür. Yasak enerji aralığı yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir. Farklı yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı 0.1 eV'dan 5 eV'a kadar değişebilir. ZnO için yasak enerji aralığı ise 3.3 eV olarak bilinmektedir. Metal, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant diyagramları Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.1:** Metal, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant diyagramları.

Elektrik akımını geçiren iki tür iletken olabilir: elektronik geçişli ve iyonik geçişli iletkenler. Metallerde elektrik akımı taşıyıcıları elektronlar olduğu için metaller elektron iletkenlerdir. İyonik iletkenlerde elektrik akımı malzemenin iyonları ile taşınır ve iyonik iletkenin kompozisyonu akımın geçtiği zamanla değişmektedir. Elektrolitler iyon iletkenler grubunda olabilirler. Yarıiletken malzemeler hem elektron hem de iyon iletkenliğine sahip olabilirler. Yarıiletkenlerin çoğunluğu, silisyum (Si), germanyum (Ge), selenyum (Se), telluryum (Te) ve bileşik yarıiletkenler GaAs, GaP, InSb, InP, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, PbS, PbSe, SiC vb. elektron iletkenliğine sahiptirler (Kırmızıgül, 2008).

Yarıiletkenler katıların en ilginç ve en önemli sınıfını oluştururlar. Yarıiletkenler, iletkenler ve yalıtkanlardan elektrik ve optik özellikleri bakımından farklıdırlar. Yarıiletkenlerde iletkenlerinkinin tersine, sıcaklık ve yabancı madde yoğunluğu arttıkça elektriksel direnç azalmaktadır. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenliğin de artmasına karşın, iletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalmaktadır. Bu durum yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en belirgin özelliktir. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin öz dirençleri  $10^{-2}$ - $10^9$  ohm.cm arasındadır (İlcan, 2001).

Sıcaklık yarıiletkenler için önemli bir faktördür. Yarıiletkenler,  $0^{\circ}\text{K}$  mutlak sıcaklıkta yalıtkan gibi davranırlar. Bu durumda iletim bandı tamamen boş olup, dolu valans bandından yasak enerji aralığı kadar ayrılmıştır.  $0^{\circ}\text{K}$  mutlak sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda elektriği iletir duruma gelirler ve yarıiletken özelliği kazanırlar (Singh, 2003). Sıcaklığa ek olarak, ışık ve manyetik etki altında bırakıldıklarında veya üzerlerine gerilim uygulandığında da bir miktar valans elektronu serbest hale geçer ve yine yarıiletkenlik özelliği kazanırlar (Orhan, 2006).

Yarıiletkenler, kristal yapıya sahiplerdir. Yani atomları periyodik bir düzende sıralanmış yapılardan oluşur. Yarıiletkenler tabiatta basit eleman halinde buldukları gibi laboratuvarında bileşik eleman halinde de elde edilebilir. Doğada en iyi bilinen yarıiletken malzemeler IV. Grup elementleri olan Ge ve Si'dur. Bu elementler, elementer yarıiletken olup elektronik cihazlarda sıklıkla uygulama alanı bulmaktadırlar. Yarıiletkenlerin diğer önemli bir sınıfını III-V ve II-VI bileşikleri oluşturur. III-V grubu bileşiklerine örnek olarak GaP, InAs, GaAs ve InSb verilebilir. III-V grubu yarıiletkenleri genellikle direkt bant aralığına sahiplerdir. II-VI grubu bileşiklerine örnek olarak da CdS, CdZnS ve ZnS örnek olarak verilebilir. Bu bileşikler hem kübik, hem de hegzagonal yapıda kristallenirler (Omar, 1975).

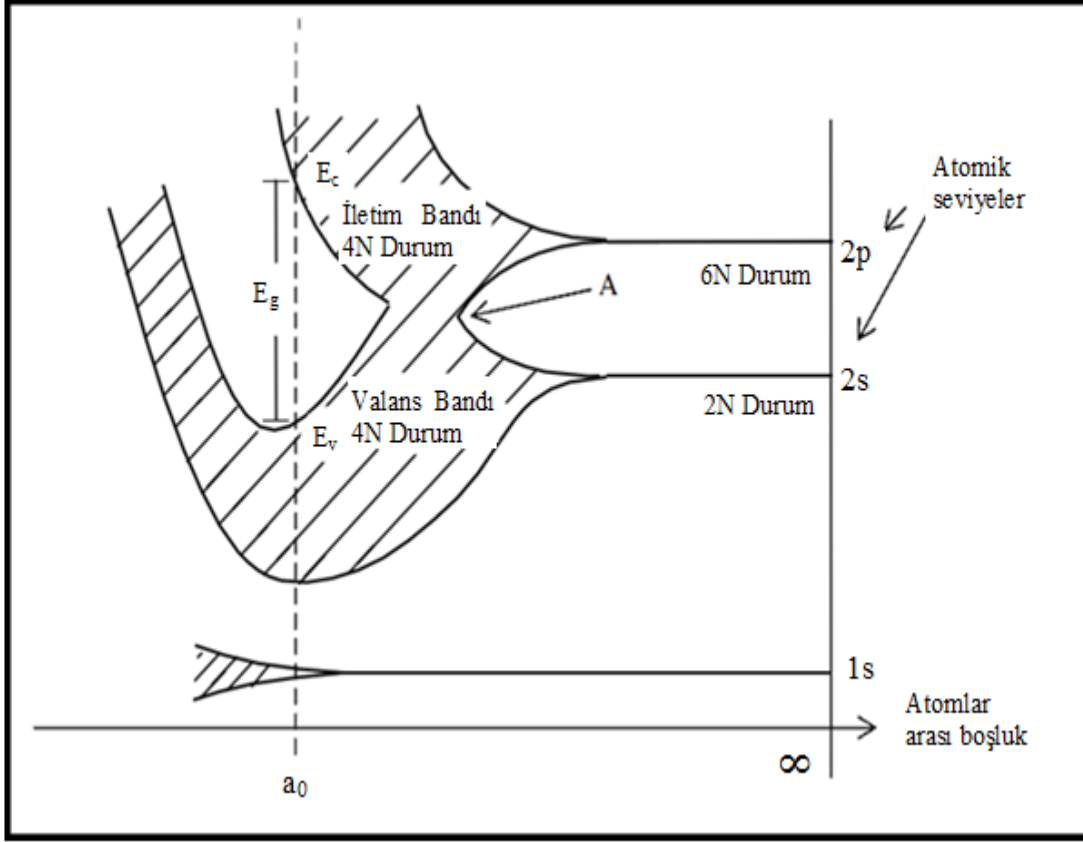
### **2.1.1 Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı**

Kuantum Mekaniği yasalarına göre, elektronlar atoma bağlı olan yapılarında spesifik ve diskre enerjilere sahiptirler. Eğer iki izole atom birbirlerine yaklaştırılırsa her atomik enerji seviyesi ikiye yarılar. Eğer 3 atom birbirine yaklaştırılırsa her enerji düzeyi üçe yarılacaktır. Bir katı cisim ele alındığında birbirine örgü sabiti mesafesinde yakın N sayıda atom bir arada bulunuyor demektir. Dolayısıyla enerji düzeyleri N' ye yarılmış olacaktır. Bu enerji seviyeleri arasındaki fark o kadar küçüktür ki bu enerji grubu sürekli bir enerji bandı olarak düşünülebilir. Başka sözlerle katıdaki her enerji seviyesine prensip olarak bir enerji bandı karşılık gelmektedir (Kırmızıgül, 2008).

Enerji seviyelerinin dağılımı atomlar arası mesafeye kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Karbon (elmas), germanyum ve silisyum gibi elmas yapıda kristalleşen kovalent yarıiletkenlerde elektron ve boşluk (hol) iletiminin fiziksel mekanizması Şekil 2.2'den anlaşılabilir.

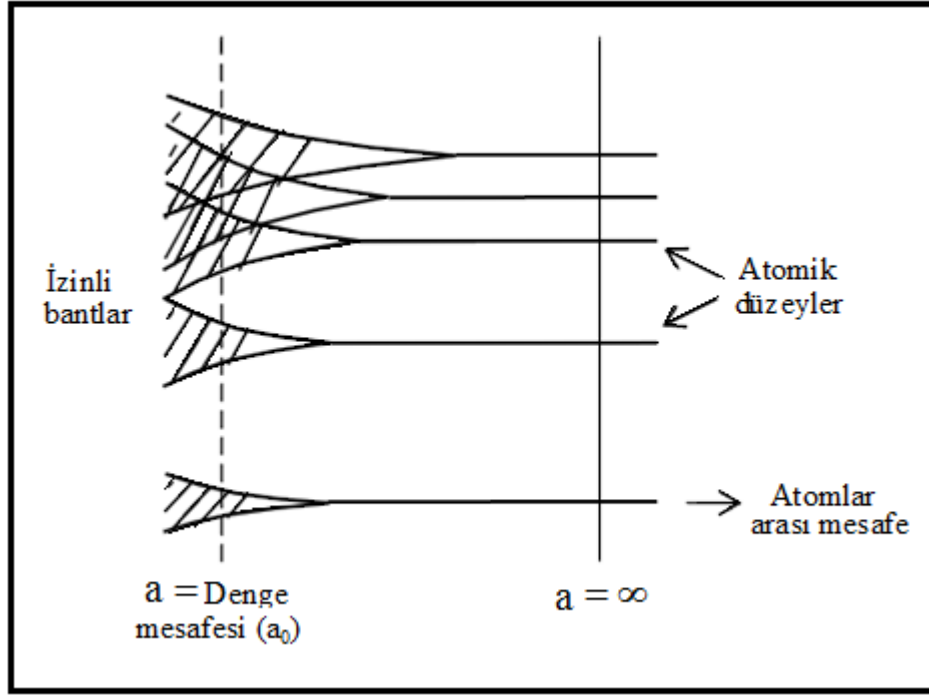
Şekil 2.2 elmasın hesaplanmış enerji bant yapısının atomlar arası mesafeye karşı çizilmiş grafiğini gösterir. N tane izole edilmiş atom, bir kristalde bir araya getirildiğinde, 2s ve 2p atomik seviyeleri önce enerji bantlarına genişler; atomlar arası mesafe azaldığında bu bantlar daha da genişler ve sonunda üst üste gelirler. Atomlar arası mesafe küçülmeye devam ederken, aslında 2s ve 2p olan durumların sürekliliği bir kez daha 2 banda yarılar. Bu iki bandın her biri, bu durumda tam olarak 4N durum içerirler. Atomlar arası denge mesafesinde ( $a_0$ ), bu bantlar  $E_g$  genişliğinde bir "enerji aralığı" ya da yasak bölge ile ikiye ayrılır. Karbonun elektronik yapısı

$1s^2 2s^2 2p^2$  olduğundan 4N değerlik elektronu vardır. Bu iki banttan daha alçak olan bant elektronlar kadar durum içerir. Bu değerlik elektronları iki bantın daha alçak olanını doldurmaya tam yeterli gelir ve kristalin valans bandını oluşturur. Valans bandı tamamen elektronlarla dolu olması gerçeğiyle karakterize edilir. Durumların elektron içermeyen üstteki bandına iletim bandı denir (McKelvey, 1966).



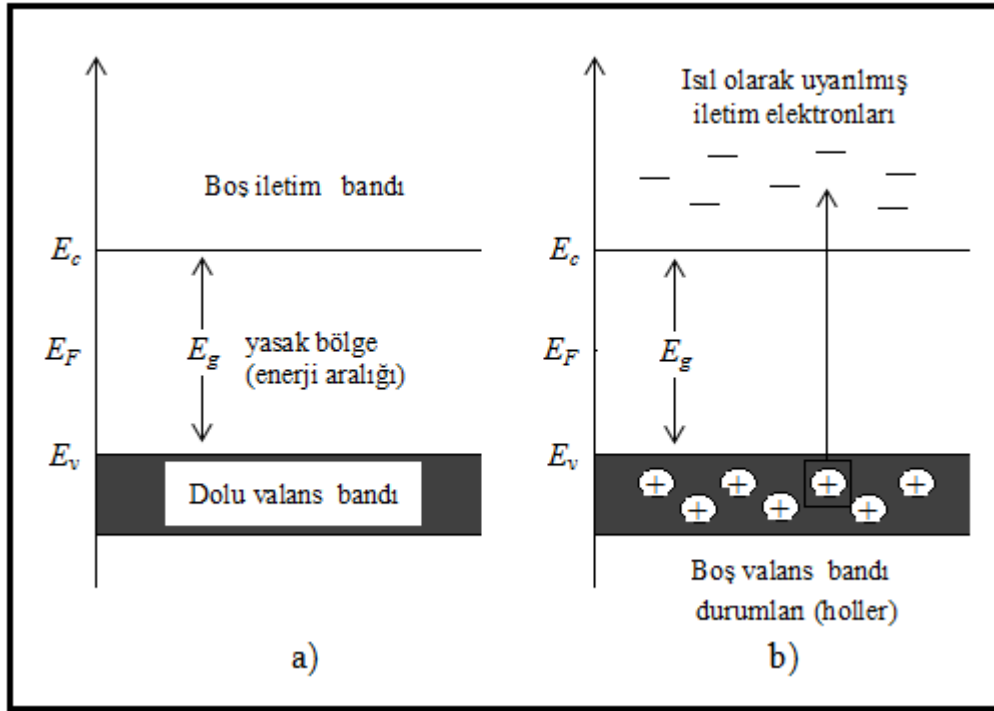
**Şekil 2.2:** Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu (McKelvey, 1966).

Yasak enerji bölgesinin genişliği normal koşullar altında, elmasta 7 eV, silisyumda 1,2 eV, germanyumda 0,7 eV'luk genişliğe sahiptir. Örgünün ısı genişlemesinden dolayı, bu "enerji aralığı" sıcaklığa zayıf olarak bağlıdır. Kristal genişlerken enerji aralığının azalacağı şekilden açıkça görülmektedir. Bu diyagramdan ayrıca,  $E_g$  yasak enerji aralığının basıncın bir fonksiyonu olacağı ve hidrostatik ya da başka yollarla basınç uygulanarak atomlar arası mesafe azaltılırken,  $E_g$  yasak enerji aralığının daha büyük olacağı bellidir.  $a_0$  noktasının ötesinde, Şekil 2.3'de, 1s ve 2s bantlarının üst üste geldiği elektronik durumların s ve p karakterleri kaybolmuştur; yarıiletkenin valans bandında, o nedenle, elektron dalga fonksiyonları s ve p dalga fonksiyonlarının bir karışımıdır (McKelvey, 1966).



**Şekil 2.3:** İzole atomlar bir kristalde bir araya getirilirken ayrı atomik enerji düzeylerinin bantlara yarılmasının şematik gösterimi (McKelvey, 1966).

Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı, sıfır sıcaklıkta tamamen dolu elektronik durumlardan oluşan bir valans bandı, mutlak sıfırda tamamen boş bir iletim bandı ve bu iki bant arasında dar bir yasak enerji aralığı şeklindedir. Yarıiletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında iletim bandında hiç elektron bulunmayıp valans bandı da tam dolu olduğundan dolayı mükemmel bir yalıtıcıdır (Şekil 2.4 a). Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda, valans bandından birkaç elektron en az yasak enerji aralığına eşit ısı enerjisi temin ederek daha önce boş olan iletim bandına geçebilir (Şekil 2.4b). Valans bandında kalan, hol adını verdiğimiz pozitif yüklü boş durumlar da iletkenliğe katkıda bulunurlar. Artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektronların ve hollerin sayısı artacağından dolayı elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olur (McKelvey, 1966).



**Şekil 2.4:** Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (b) oda sıcaklığında iletkenlik ve valans bantları ısı olarak uyarılmış elektron ve holler (McKelvey, 1966).

## 2.1.2 Saf (katkısız) ve Katkılı Yarıiletkenler

### 2.1.2.1 Saf (katkısız) Yarıiletkenler

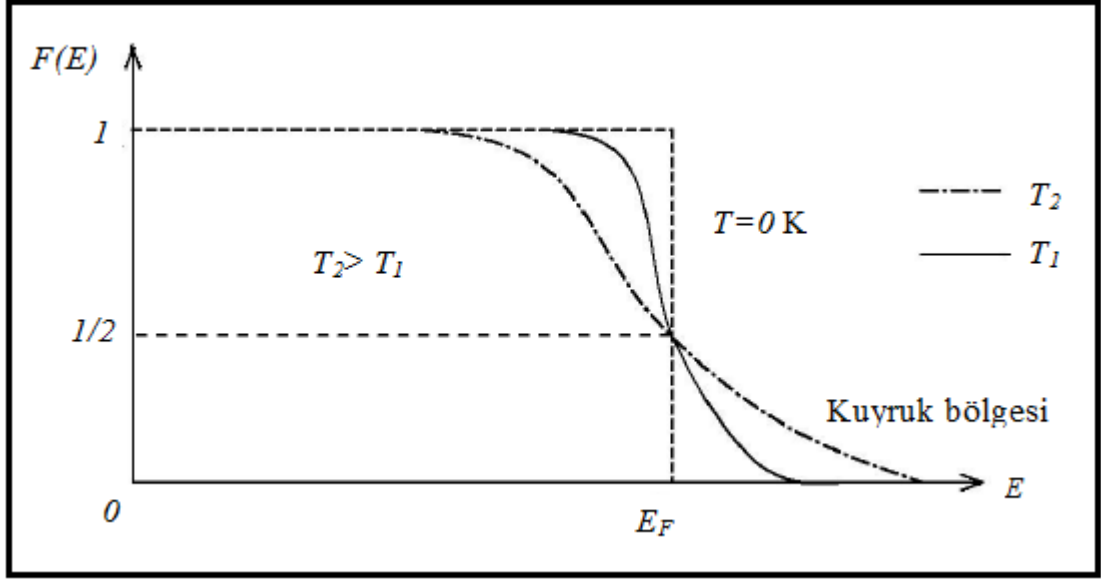
Yarıiletkenlerde elektron ve holler iletkenliği sağladığından onlara genellikle serbest taşıyıcı ya da taşıyıcı denir.

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

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

Bağıntısı ile verilir. Burada;  $E_F$ , Fermi enerji seviyesi,  $k$ , Boltzman sabitidir.

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, elektronun  $T$  sıcaklığında  $E$  enerji seviyesinde bulunma olasılığını verir. Bu fonksiyonun  $E$  enerjisine göre değişimi Şekil 2.5'te gösterildiği gibidir.



**Şekil 2.5:** Fermi-Dirac dağılımfonksiyonu (Streetman, 1980).

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

Fermi-Dirac denkleminde 1 sayısı ihmal edilerek, denklem Maxwell-Boltzman dağılım fonksiyonuna dönüşür. Bu fonksiyon,

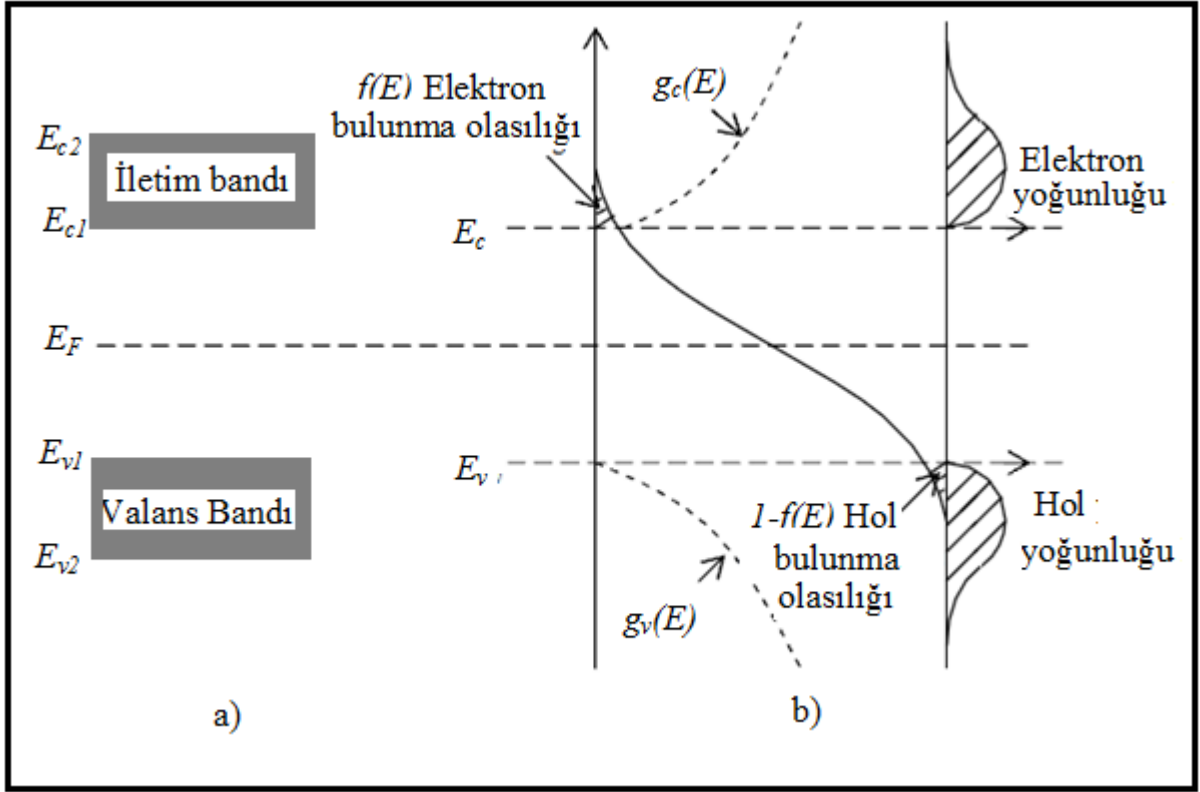
$$f(E) = e^{-\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} \quad 2.2$$

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

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

bağıntısı ile verilir. Burada,  $E_{c1}$  ve  $E_{c2}$ , iletim bandının sırasıyla alt ve üst enerji değerleridir.

Şekil 2.6'da dağılım fonksiyonu ve durum yoğunluğunun enerjiye göre değişimi verilmiştir.



**Şekil 2.6:** Bir yarıiletkende  $m_e^* = m_h^*$  durumunda a) iletim ve valans bantları b) dağılım fonksiyonu ile elektron ve hollerin durum yoğunluğu (Omar, 1975).

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

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

bağıntısı ile verilir. Burada;  $m_e^*$ , iletim bandındaki elektronların etkin kütesidir.

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

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

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

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right)} \quad 2.6$$

olur ve  $N_c$

$$N_c = 2 \left( \frac{2m_e^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad 2.7$$



olarak alınır

$$n = N_c e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right)} \quad 2.8$$

olarak bulunur. Burada,  $N_c$ , iletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğudur.

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

Aynı şekilde valans bandında hol yoğunluğu  $p$  ise

$$p = \int_{E_{v1}}^{E_{v2}} (1 - f(e)) g_v(E) dE \quad 2.9$$

bağıntısı ile verilir. Burada;  $g_v(E)$ , valans bandındaki hol durum yoğunluğu,  $g_v(E)dE$ , holler için  $(E, E+dE)$  enerji bölgesindeki durumların sayısı  $E_{v1}$  ve  $E_{v2}$ , valans bandının alt ve üst sınır değerleridir.

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

$$p = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi^2 \hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_F - E_v}{kT}\right)} \quad 2.10$$

olar ve  $N_v$

$$N_v = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi^2 \hbar^2}\right)^{3/2} \quad 2.11$$

olarak alınır

$$p = N_v e^{-\left(\frac{E_F - E_v}{kT}\right)} \quad 2.12$$

olarak bulunur. Burada;  $N_v$ , valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğu,  $m_h^*$ , holün etkin kütle göstermektedir (McKelvey, 1966; Omar, 1975).

Eğer yarıiletken, saf bir yarıiletken ise elektron yoğunluğu ile hol yoğunluğu birbirine eşit olmalıdır. Çünkü valans bandındaki bir elektron, ısı uyarılmayla iletim bandına çıkarsa valans bandında bu elektrona karşılık sadece bir tane hol oluşur. Bu

nedenle iletim bandındaki elektron yoğunluğu ( $n$ ), valans bandındaki hol yoğunluğu ( $p$ )'ye eşit ve çarpımları sabit olup

$$n = p \quad \mathbf{2.13}$$

$$np = n_i^2(T) \quad \mathbf{2.14}$$

ile verilir ve bu eşitliğe mass-action yasası denir. Burada;  $n_i(T)$ , has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğudur.

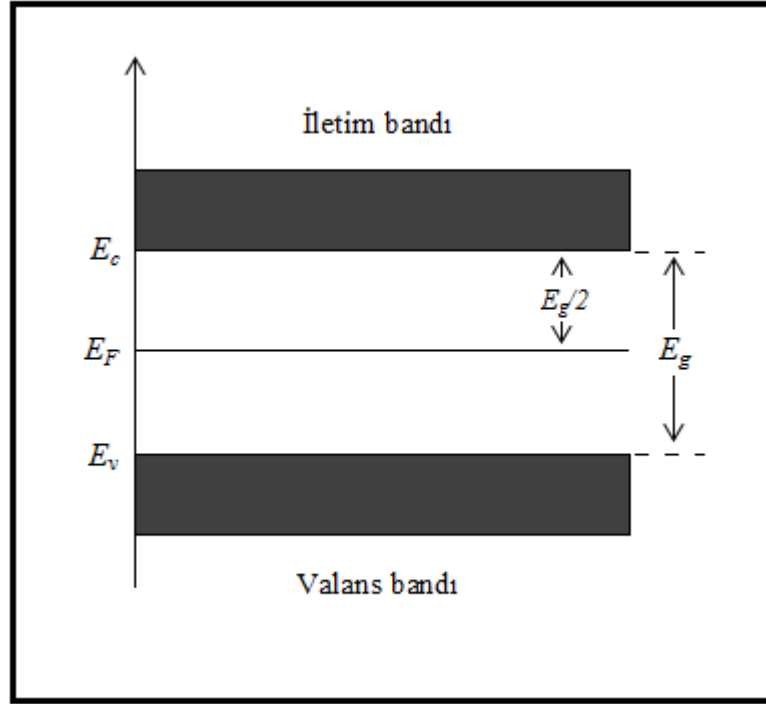
Elektron ve hollerin taşıyıcı yoğunlukları için bulunan bağıntıları denklem (2.13)'da yerine yazarsak, taşıyıcı yoğunluğu  $n_i(T)$ ,

$$n_i(T) = 2 \left( \frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{e_g}{2kT}} \quad \mathbf{2.15}$$

bağıntısı ile verilir. Verilen bir yarıiletkende yasak enerji aralığı ve etkin kütleler belli ise taşıyıcı yoğunluğu yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonu olacaktır. Mutlak sıfır sıcaklıkta bir katının elektronlarının Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki seviyeye  $E_F$  Fermi enerji seviyesi denir. Has yarıiletkenlerde elektron ve hol konsantrasyonları eşit olacağından, (2.8) ve (2.12), (2.13)'de yerine yazılırsa Fermi enerji seviyesi  $E_{Fi}$ ,

$$E_{Fi} = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad \mathbf{2.16}$$

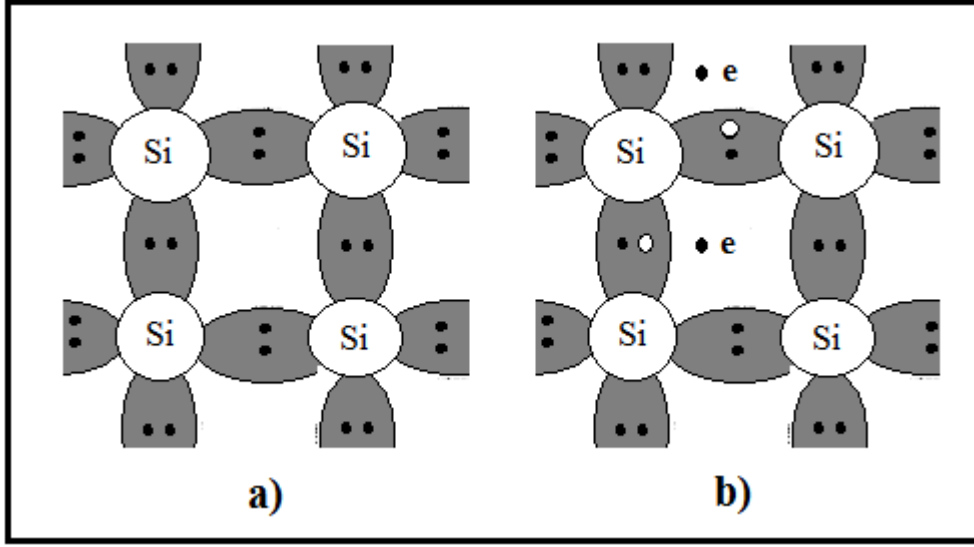
ile verilir. Saf yarıiletkenlerde, elektron ve hol etkin kütleleri birbirine eşit alındığında ( $m_h^* = m_e^*$ ) Fermi enerji seviyesi Şekil 2.6'da görüldüğü gibi yasak enerji aralığının tam ortasında olur.



**Şekil 2.7:** Saf yarıiletkenlerde ( $m_e^* = m_h^*$ ) Fermi enerji seviyesi.

Saf (katkısız) yarıiletkenlere silisyum yarıiletkenini örnek verebiliriz. Bu örnekte saf yük taşıyıcılarının üretimini göz önüne alalım. Silisyum atomu periyodik cetvelin dördüncü grubunda bulunmaktadır ve atom kabuklarında elektronların dağılımı şöyledir:  $_{14}\text{Si} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2)$ . Silisyum atomunun dış (veya valans) kabuğunda dört elektron ( $3s^2 3p^2$ ) yerleşmektedir. Silisyum kristali oluştuğunda, her silisyum atomunun dört valans elektronları ( $3s^2 3p^2$ ) durumundan ( $sp^3$ ) durumuna geçmektedirler. Silisyum örgüsünde her atom tetraedrin merkezinde yerleşmektedir ve etrafında dört komşu atom bulunmaktadır. Yarıiletken silisyumun yapısı elmas (C) kristalin yapısına benzemektedir. Elmas yapıya benzer tipteki kristal örgüsü kübik yapıya sahiptir ve bu yapıda her silisyum atomunun dört valans elektronu komşu atomlarla kovalent bağla birleşirler. Silisyumun her kovalent bağında iki elektron bulunmaktadır (Kırmızıgül, 2008).

Silisyum örgüsündeki kovalent bağların iki boyutta gösterimi şekil 2.8’de verilmektedir. Burada örgü düğümlerinde +4 yüklü silisyum iyonları yerleşmektedir. Her silisyum iyonu dört valans elektronuna sahiptir. Kovalent bağı oluşturan valans elektronları (her bağda iki elektron) şekil 2.8’ de koyu noktalarla gösterilmektedir (Kırmızıgül, 2008).



**Şekil 2.8:** Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi: a)  $T = 0$ , b)  $T > 0$  (Caferov, 1998).

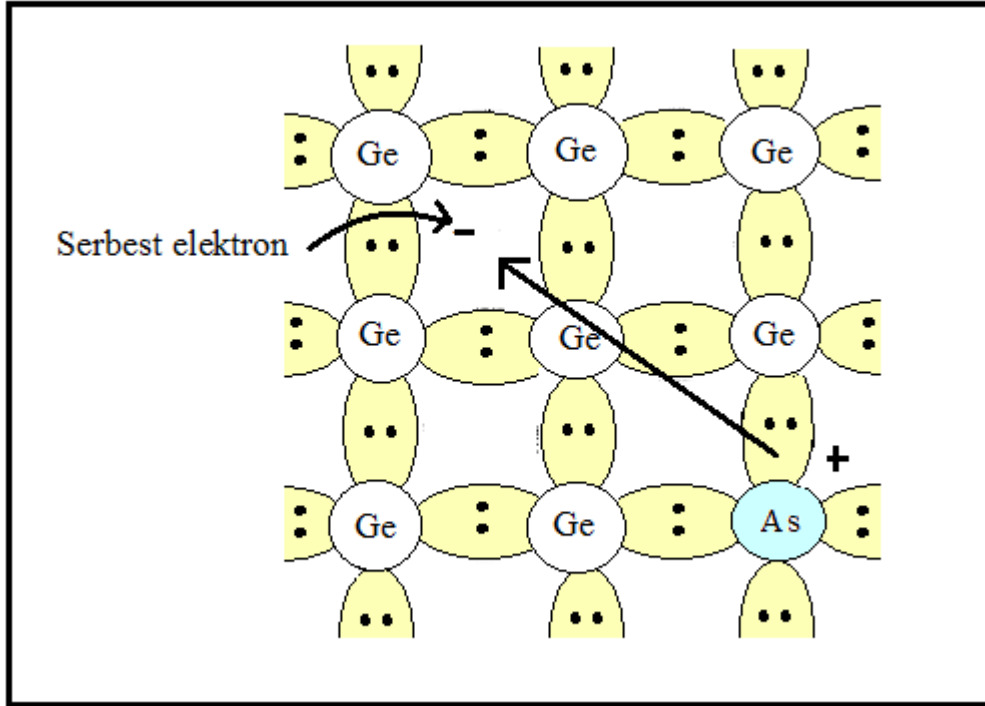
Mutlak sıfırda kovalent bağlarda hiç bir elektron eksikliği söz konusu değildir (Şekil 2.8a). Isısal enerjinin etkisiyle bazı kovalent bağlarda kopma meydana gelebilir. Bunun sonucunda kopan elektron serbest kalır ve elektronunun boş yerinde deşik oluşur (Şekil 2.8b). Böylece ısının etkisiyle silisyumda elektron ve deşik çifti oluşur. Saf yarıiletkenler, valans bağların kopması nedeniyle, eşit sayıda serbest elektronlar ve deşikler oluşması ile tanımlanır. Saf yarıiletkende yasak band genişliği ( $E_g$ ) ana atomlar arası bağların kopma enerjisinin veya elektron-deşik çiftlerin aktivasyon enerjisini karakterize eder. Dış elektrik alan saf yarıiletkene uygulandığında, elektrik akımı elektron ve deşik yönlenmiş hareketinden meydana gelir.

### 2.1.2.2 Katkılı Yarıiletkenler

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

### n-tipi yarıiletkenler

Saf yarıiletken olan silisyum ve germanyum kristallerine katkı atomları katkılıandığında bu yapıların özelliklerini değiştirir. Silisyum ve germanyum elmas yapısında kristalleşir ve IV. grup elementlerindedir. Her atom komsu dört atomla kovalent bağlı olup değerliği dördür. Deęerlięi beş olan fosfor, arsenik veya antimon gibi bir katkı elementi, örgüdeki normal bir atomla yer değiştirirse, dört kovalent bağı tamamladıktan sonra geriye bir valans elektronu kalır. Böylece, bir katkı maddesi örgüyü en az bozacak şekilde yerleşmiş olur (Kittel, 1996). Şekil 2.9'da germanyum kristaline arsenik atomunun katkılanması görülmektedir. Kristal içerisinde arsenik atomunun beş değerlik elektronundan dördü, germanyum atomunun dört değerlik elektronu ile kovalent bağ yapar. Arsenik atomunun besinci elektronu arsenik atomuna zayıf bir kuvvetle bağlıdır. Bu beşinci elektron ortamdaki ısı ile kolayca iyonlaşabilir ve bir ekstra iletim elektronu ortaya çıkar. Arsenik atomu ise dört komsu germanyum atomu tarafından sıkı bir bağla bağlı olduğu için hareketsizdir.



Şekil 2.9: Arsenik katkı atomunun iyonlaşmasıyla serbest elektron ortaya çıkması (McKelvey 1966).

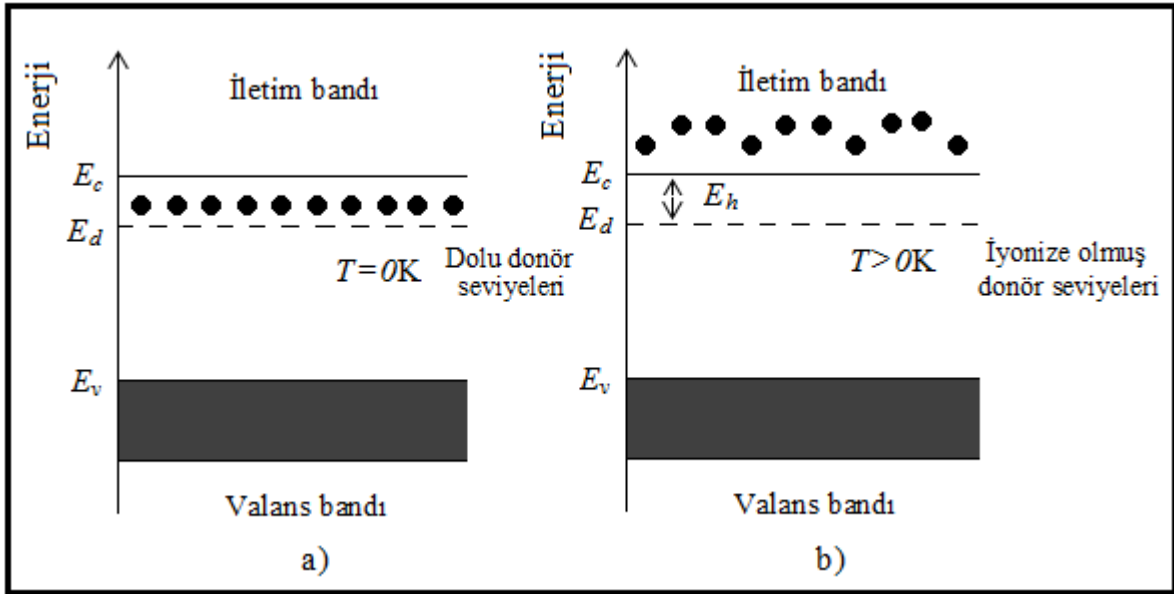
Donörün iyonlaşma enerjisi Bohr atom modeli kullanılarak hesaplanır. Hidrojen atomunun birinci iyonizasyon enerjisi  $-13,6$  eV'dur. Buna göre katkılı yarıiletkende donör enerji seviyesi  $E_d$ ,

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \quad 2.17$$

bağıntısı ile verilir. Burada;  $\epsilon_r$ , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti,  $E_H$ , hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisidir.

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

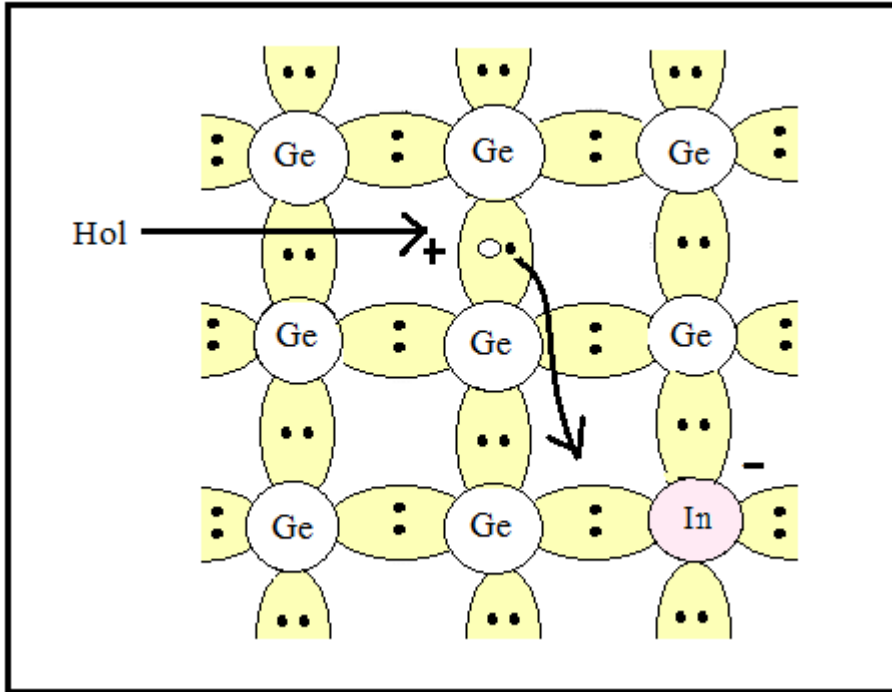
Donörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve iletim bandının biraz aşağısında bulunur (Şekil 2.10). Bununla birlikte n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak iletim bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar. Bu sayede, küçük bir enerjiyle donör atomlarının iyonlaşmasıyla birlikte donör elektronları iletim bandına geçerler. Bu enerjiye katkılanan atomun iyonlaşma enerjisi denir (Omar, 1975).



**Şekil 2.10:** n-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K'de b)  $T > 0$  K sıcaklıkta enerji bant diyagramı (Allison, 1990).

### p-tipi yarıiletkenler

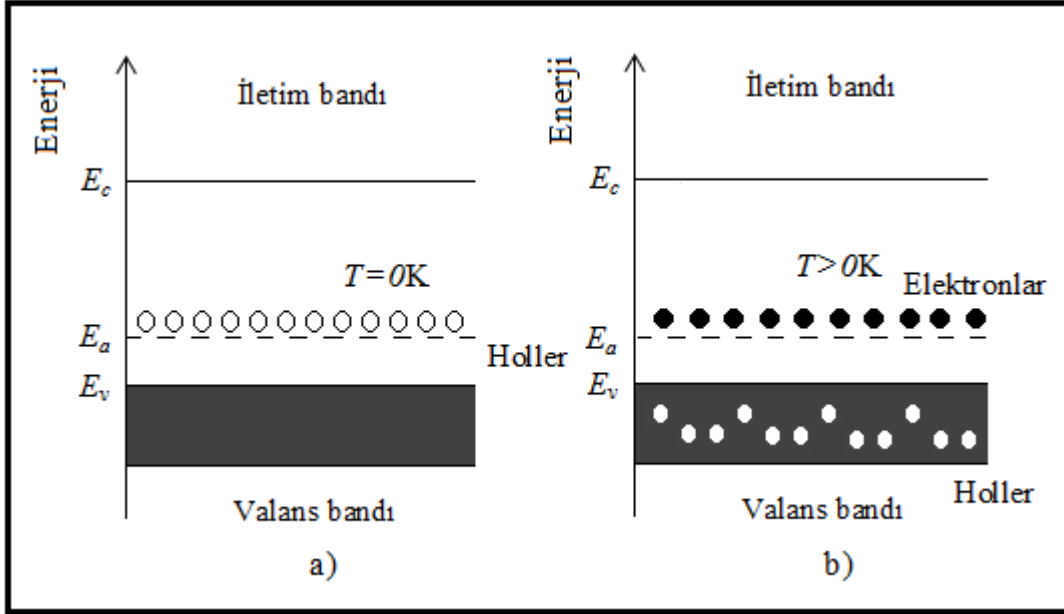
Periyodik tablonun dördüncü grubunda yer alan silisyum ve germanyum elementlerine periyodik tablonun üçüncü grubunda yer alan Bor, alüminyum, galyum ve indiyum gibi bir element katkılanabilir. Germanyum kristaline indiyum atomu katkılanması durumunu göz önüne alalım. İndiyum atomu üç tane değerlik elektronuna sahiptir ve germanyum kristaline katkıldığında elektron bağlarından biri boş kalır (Şekil 2.11). Bu boşluk yani hol bir diğer bağlanmadan kapılan bir elektronla doldurulabilir ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket etmiş olur. B, Al, Ga ve In gibi üç değerlik katkı atomları, komşu atomlarla kovalent bağı tamamlayabilmek için komşu atomdan elektron alıp komşu atomun valans bandında bir boşluk bıraktıkları için kabul edici anlamında akseptör olarak adlandırılırlar ve buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir.



**Şekil 2.11:** In katkı atomunun iyonlaşmasıyla serbest holün ortaya çıkışı (McKelvey 1966).

Bir akseptörün iyonlaşarak boşluğun serbest kalması için enerji verilmesi gerekir. Enerji bant diyagramında görüldüğü gibi bir elektron enerji aldığında bandın üst tarafına çıkar, boşluk ise enerji aldığında aşağı iner. Şekil 2.12’de görüldüğü gibi akseptör enerji seviyeleri yasak enerji aralığında yer alır ve valans bandına yakındır.

Ayrıca p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak valans bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar.



**Şekil 2.12:**p-tipi bir yarıiletkenin (a) 0K'de (b) T>0 K sıcaklıklarda enerji bant diyagramı (Allison, 1990).

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

Donör enerji seviyelerine benzer olarak akseptör enerji seviyeleri  $E_a$ ,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h}\right) E_H \quad 2.18$$

bağıntısı ile verilir.

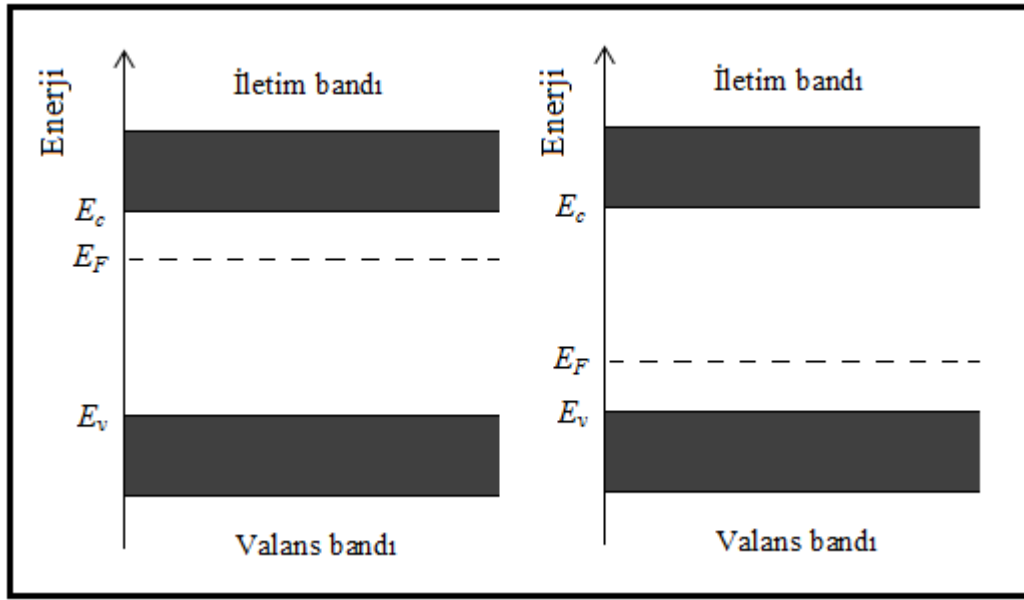
Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi saf durumdakinden farklıdır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişir. n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına yakındır.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



$$E_F = E_{Fi} + kT \ln h^{-1} \left( \frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad 2.19$$

bağıntısı ile verilir. Burada;  $N_D$ , donör yoğunluğu,  $N_A$ , akseptör yoğunluğu,  $E_{Fi}$ , saf yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesidir.

Bu bağıntıdaki,  $(N_D - N_A)$  net katkı yoğunluğuna bağlı olarak, katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, n-tipi yarıiletkenlerde iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına daha yakındır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri Şekil 2.13'de görülmektedir.



Şekil 2.13:(a) n-tipi, (b) p-tipi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri.

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

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2(T) \quad 2.20$$

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

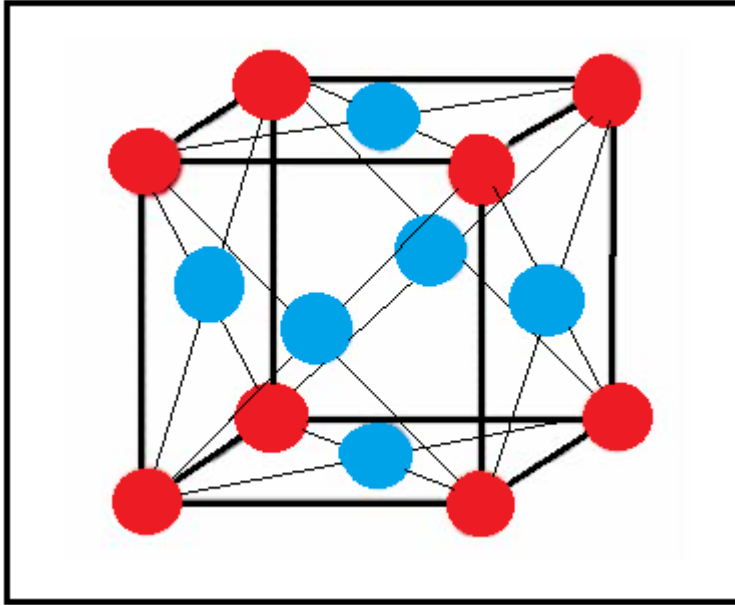
### 2.1.3 Yarıiletken II-VI Grup Bileşiklerinin Kristal Yapısı

Periyodik tablonun II. Grup elementi olan Zn, Cd ve Hg ile VI. Grup elementleri O, S, Se ve Te aralarında on iki tane ikili bileşik oluştururlar. Bu bileşikler ile yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. II-VI grup ikili bileşiklerin enerji bant aralığı 1,4-4 eV

arasında oldukça geniş bir aralıktır. Bu nedenle de farklı optiksel dalga boylarına sahip lazerlerin yapımında kullanılmaktadır (Ilıcan, 2001).

Elektronik ve opto-elektronik cihazların temelini teşkil eden, II-VI grup bileşikleri hem kübik hem de hekzagonal örgü yapısına sahiptir.

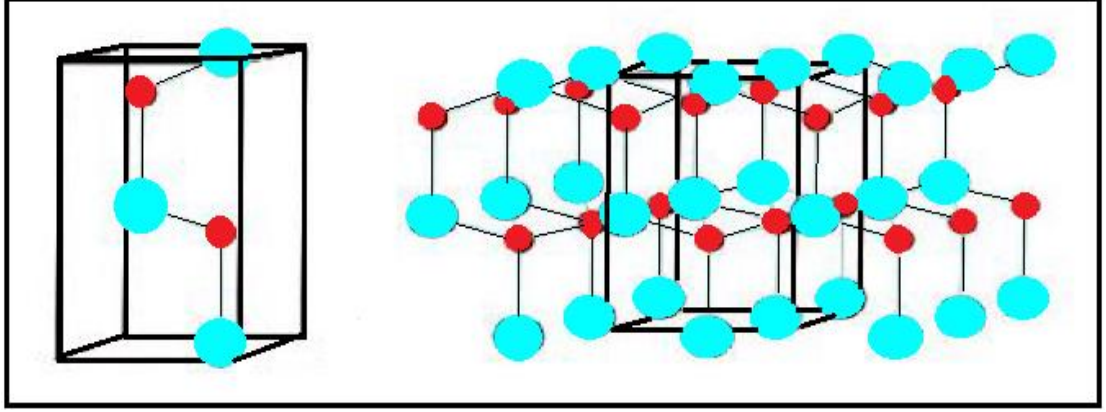
Kübik yapıda, bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik yapıdan oluşur. Her kübik örgü aynı cins atomlar tarafından oluşturulmuştur. İki kübik örgü diğerine paralel olacak şekilde ve bir küpün kösesi, köşegen uzunluğunun dörtte biri uzaklıkta diğer küpün köşegeni olacak şekilde örgü simetrisine göre yerleştirilmiştir. Örgü sabiti, kübik örgünün kenar uzunluğu olan  $a$ , kadardır. Şekil 2.14'te yüzey merkezli kübik (fcc) yapı görülmektedir (Nag, 1980). Örgüyü oluşturan iki atom farklı olduğu için kristal yapı çinko sülfür (zinc-belende) yapı olarak adlandırılır.



**Şekil 2.14:** Yüzey merkezli kübik yapı.

Hegzagonal yapıda ise atomların yerleşim düzeni kübik yapıya benzemektedir. Bu yapıda, bir cins atom diğer ikinci tür dört atom tarafından tetrahedral olarak çevrilmektedir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki, atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı paketlenmiş hekzagonal örgüden oluşmuştur (Nag, 1980).

ZnO, hekzagonal sıkı paket yapıya sahip bir yarıiletken materyaldir. Hekzagonal (altıgen) yapı için örgü parametrelerinin  $a = b \neq c$  ve  $a = b = 90$ ,  $g = 120$  olduğu bilinmektedir.



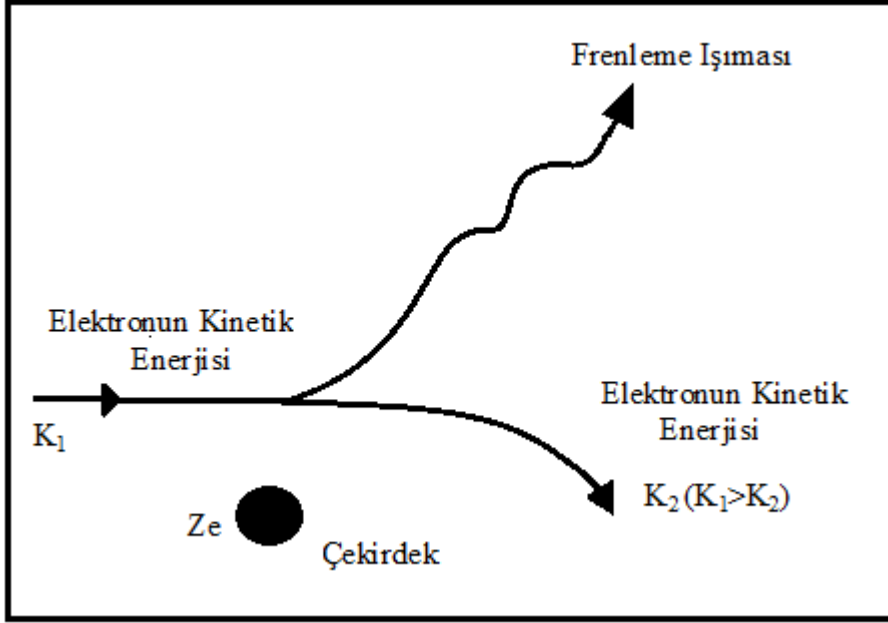
Şekil 2.15: ZnO'nun kristal yapısı

Şekil 2.15'te ZnO'nun tek birim hücrenin şematik gösterimi ve yanında birim hücre ve komşu birim hücrelerdeki atomların diziliminin şematiği görülmektedir. Küçük koyu renkli küreler  $O^{2-}$ , büyük açık renkli küreler ise  $Zn^{+2}$  'yi temsil etmektedir (Kara, 2008).

## 2.2 X Işınları

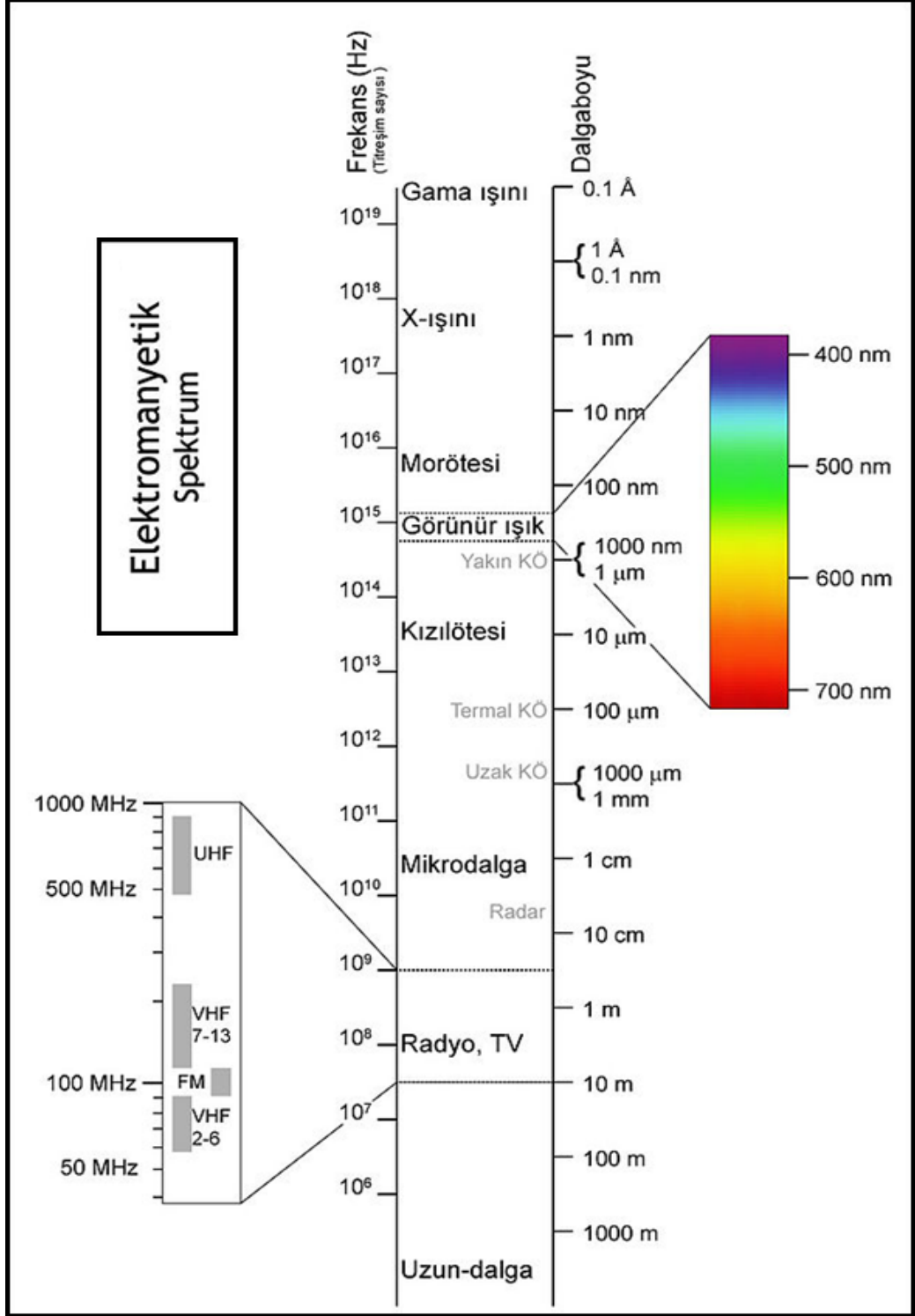
X ışınları, Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 8 Kasım 1895'te keşfedilmiştir. Bu tarihte Würzburg'da fizik profesörü olan W.C. Röntgen (1845-1923) tümüyle havası boşaltılmış vakum tüp kullanarak gazlarda elektriğin iletilmesi konusunda deneyler yaparken rastlantı sonucu; baryum platin siyanür kaplı bir kağıt yaprağının, yakınında duran tamamen siyah karton kaplı bir katot ışını tüpünü açtığı anda ışıdamaya başladığını fark etti. Katot ışını tüpünde elektronlar vakumda, bir elektrik alanı ile hızlandırılırlar. Bu elektronların tüpün cam ucuna vurmaları, tuzun parlamasına yol açan girici "X ışınları"nı oluşturmuştu. Bu ışığın tabiatı tam olarak bilinmediği için X-ışını adı verilen bu ışınlar, günümüzde de Röntgen'in adına ithafen aynen kullanılmaktadır (Kırmızıgül, 2008).

X ışınları elektromanyetik dalgalarıdır. Elektromanyetik kuram, ivmeli bir elektrik yükünün elektromanyetik dalgalar yayımlanmasını öngördüğünden aniden durdurulan hızlı bir elektron tabii ki ivmelenir. Bu şartlarda oluşturulan ışınımın Almanca'daki ismi ile bremsstrahlung (frenleme ışınımı) adı verilir.



Şekil 2.16: Frenleme ışınımının oluşumu (Özyetiş, 2005).

Dalga boyları 0.01 ile 10 nm civarına kadar olan elektromanyetik ışınımın, X ışınları kategorisine girer. Bu kategorinin sınırları keskin değildir: Kısa dalga boyu ucu gama ışınlarıyla, uzun dalga boyu ucu ise morötesi ışıkla karışır. X ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri Şekil 2.17'de gösterilmiştir.



Şekil 2.17: X ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri.

X ışınlarının dalga boyu, katlardaki atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte tipik olarak  $1 \text{ \AA}$  'dur. Bu durum x-ışınları için kristalin, üç-boyutlu kırınım ağı gibi davranacağı anlamına gelir. Optiksel bir kırınım deneyinde, kırınım ağı üzerindeki çizgilerin mesafesini kırınım maksimumlarının aralarındaki

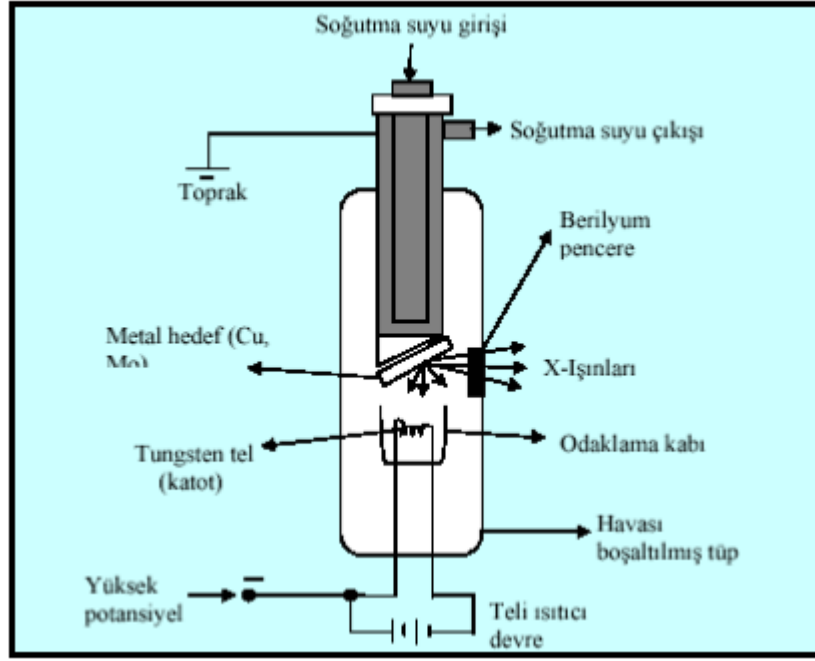
uzaklıkların ölçülmesinden elde etmek mümkündür. Farklı mertebelerdeki maksimumların bağıl şiddetini ölçerek de ağ üzerindeki çizgilerin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Tümüyle benzer bir yolla, bir kristalden oluşan x ışını kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların ölçülmesi, birim hücrenin büyüklüğünü belirlememize izin verir ve kırınımına uğramış demetlerin şiddetlerinden de hücre içindeki atomların düzenlenmesi hakkında bilgi elde ederiz (Hook ve Hall, 1999).

Kristal yapısı tayin edilmeyen bir maddenin fiziksel özellikleri tam olarak belirlenemez. Elektronik sanayinde kullanılan kristallerin yapılarının belirlenebilmesi için maddelerin sıcaklık ile faz değişiklikleri arasındaki ilişkilerin ve polikristallerin özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bunun yanı sıra kristallerin elektriksel, manyetik, iletkenlik, kapasitif, elastikiyet ve benzeri özellikleri kristal yapısına ve anizotropik maddeler için kristallerin doğrultularına bağlıdır. Kristal yapı tayininde kullanılan teknikler elektron difraksiyonu, nötron difraksiyonu ve X-ışını difraksiyonudur (Mansur, 2007).

### **2.2.1 X Işını Kırınım (XRD) Yöntemleri**

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı X ışınları kırınımı (XRD) kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X ışını kırınımı, aşırı miktarlardaki X-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. XRD yöntemi, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir yöntemdir. X ışınının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma oluşur. Eğer X ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık X ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım meydana gelir (Kırmızıgül, 2008).

XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit X ışınları kullanılır. X ışınları kaynağı olarak X ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit X ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır (Şekil 2.18).



**Şekil 2.18:** Bir X-ışını tüpü (Şişman, 2006).

Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik X ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad 2.21$$

bağıntısıyla belirlenir. Burada; h: Planck sabiti ( $6.62 \times 10^{-34}$  J.s), c: ışık hızı ( $3 \times 10^8$  m/s),  $\lambda$  ise X ışınının dalga boyudur.

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen X-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. X ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen X ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansımaları olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansımaları olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen X-ışını demeti, kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-

ışınlarının, aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez (Şekil 2.18) (Şişman, 2006).

X-ışını kırınımı ile filmlerin kalınlık, kimyasal bileşim, amorflik, tek kristal ya da polikristal durum, kristal yapı bozuklukları, kristal içerisinde bulunabilecek katkı atomları, kristalografik yönelim, örgü parametreleri, tane boyutu ve benzeri pek çok özellik incelenebilmektedir.

Bir malzeme için yapılan basit kimyasal analiz ancak malzeme içerisinde var olan elementlerin hangileri olduğu hakkında bilgi verebilir. Halbuki X ışını kırınımı ile malzemenin içinde bulunan kimyasal bileşenlerin cinsi ve bu bileşenlerin malzeme içinde hangi fazda buldukları belirlenerek nitel analiz yapılabilir.

Aynı zamanda nicel analiz de mümkündür. Çünkü malzeme içinde var olan bileşenlerin sahip olduğu piklerin şiddeti, bu bileşenin malzeme içindeki oranına bağlıdır. Bu şekilde bilinmeyen bir malzeme, kırınım spektrum ve JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kartları kullanılarak tayin edilebilir. XRD ile kimyasal analizde kullanılacak bilinmeyen malzeme zarar görmez ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. Bir cismin toz deseni o cismin karakteristik bir özelliğidir.

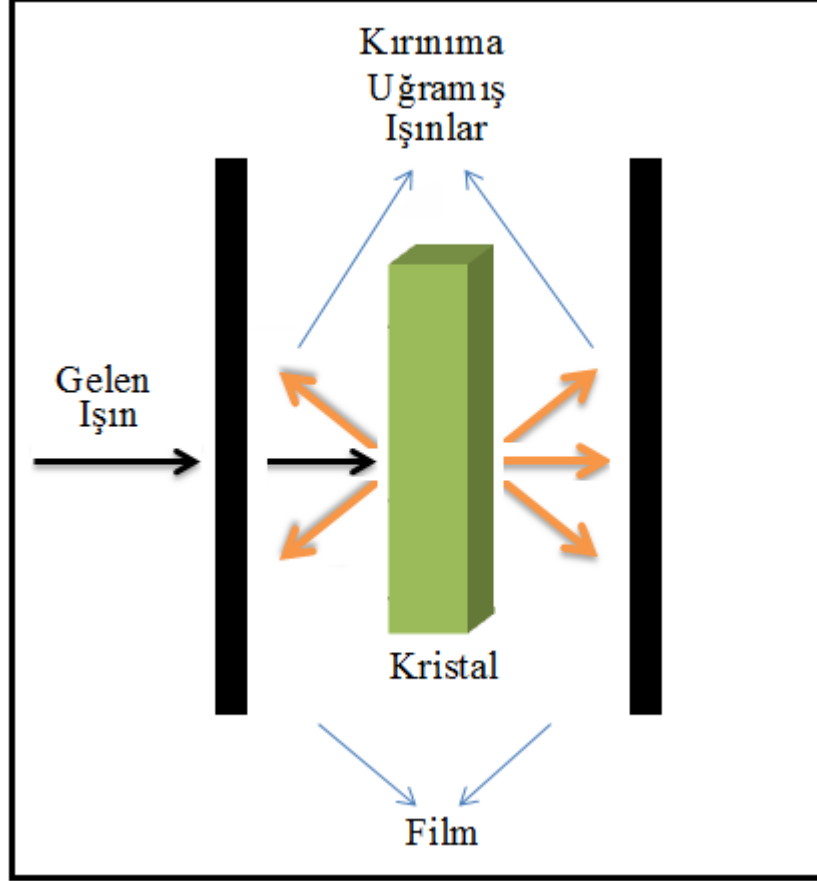
Spektrum üzerindeki piklerin şiddetlerine, yarı pik genişliklerine ve zemin (background) şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. İyi bir kristalleşme seviyesine sahip malzemenin XRD spektrumu, şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde bulunan yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahiptir.

Eğer zemin şiddeti yüksek, yarı pik genişlikleri geniş ve pik şiddetleri düşük ise kristalleşme seviyesinin kötü olduğu söylenebilir. Spektrum üzerinde zemin şiddetinin yüksek olması düşük şiddete sahip pikleri görüntülenemeyecek hale getirir (Demirci, 2006) .



### 2.2.1.1 Laue Yöntemi

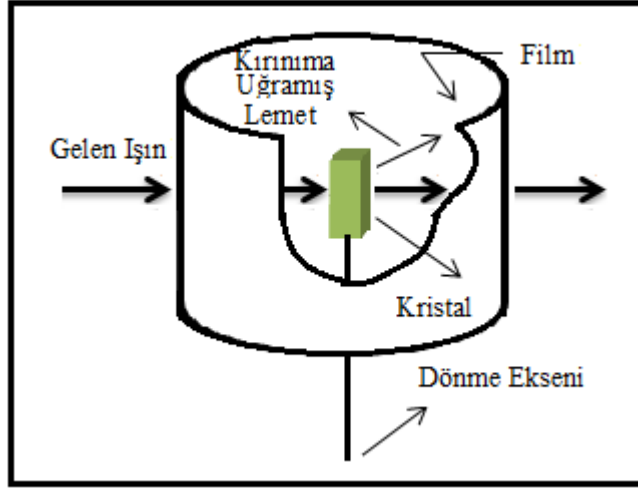
Laue yönteminde sürekli dalga boylu X ışını ya da nötron ışınımı demetinde tekli bir kristal hareketsiz durur. Bu kristal Bragg yasasını sağlayan  $d$  aralıklı ve  $q$  gelme açılı düzlemler için  $l$ 'nin kesikli değerlerini seçer ve saçılmaya uğratar. Geniş dalga boyu aralığında  $0,2 \text{ \AA}$ 'dan  $2\text{ \AA}$ 'a kadar X ışını verecek şekilde bir kaynak kullanılır.



Şekil 2.19: Laue yöntemi için deneysel düzenek (Dikici, 1993).

### 2.2.1.2 Döner Kristal Yöntemi

Tek kristal, tek renkli X ışını veya nötron demetinin yolu üzerine, sabit bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde yerleştirilir. Dönme eksenini ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine fotoğraf filmi yerleştirilir. Gelen ışın bir süzgeçten geçirilerek veya bir kristalden yansıtılarak tek renkli (tek dalga boylu) hale getirilir. Yine, kristalin belirli düzlemlerinden birinin dönme eksenine paralel hale getirilmesine dikkat edilir.



**Şekil 2.20:** Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek (Dikici, 1993).

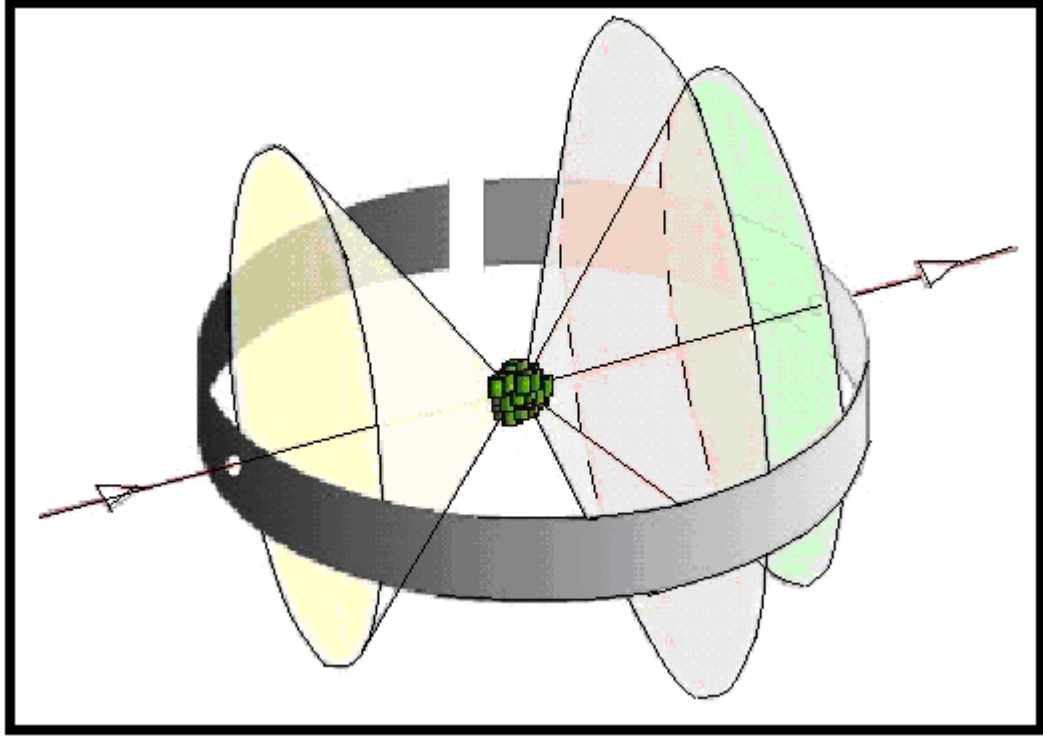
Kristal, eksenini etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yansıması için uygun konumlara gelirler. Gelen demetteki ışınların dalga boyu sabit olduğundan, ışının düştüğü paralel düzlem takımı için gelme açısı  $q$  ve düzlemler arası  $d$  uzaklığı Bragg yasasını sağladığı zaman kırınım meydana gelir. Düşey dönme eksenine paralel bütün düzlemlerden yansıyan ışınlar yatay düzlem içinde meydana gelen sıfır tabaka çizgisini oluşturacak şekilde kırınım verir. Diğer tabakalar ise yansıma verirler. Değişik kristal yönelimleri için, açılar ve şiddetler kırınım deseninden çıkarılarak birim hücredeki atomların yerleri ile birim hücrenin şekli ve büyüklüğü tayin edilir (Dikici, 1993).

### 2.2.1.3 Toz Yöntemi

Bu yöntemde, toz haline getirilmiş örnek kullanılır. Toz örnek, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konulur. Tek renkli ışın, bu tüpün dönme eksenine dik olarak gelecek şekilde, yeteri kadar ince bir demet şeklinde olmalıdır. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme eksenine ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilmelidir.

Çok sayıda küçük kristal taneleri tüpte rastgele yöneldiğinden, her zaman Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bundan dolayı kırınımına uğramış ışın saçılır.  $\lambda$  ve  $\theta$ 'nın her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası  $d$  uzaklığı hesaplanır. Tüpün içindeki örnek, tüple beraber döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer.

Böylece, aynı dalga boylu ışın için, farklı her düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabiti büyük bir duyarlılıkla tayin edilir (Durlu, 1992).



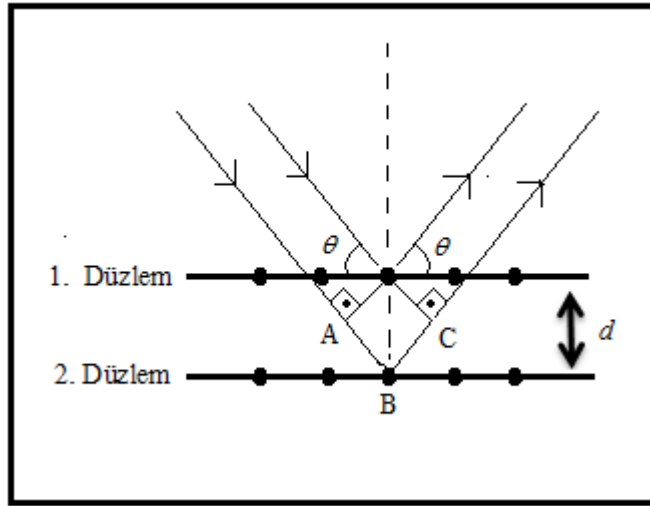
Şekil 2.21: Toz yöntemi için deneysel düzenek (Özçelik, 2005).

### 2.2.2 Bragg Yasası

Elektron dalgalarının (elektronlar için de Broglie dalgaları) dalga boylarını ölçülmek için çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemlerden bir tanesi elektron dalgalarının Bragg kırınımı yardımıyla belirlenmesidir. Bu yöntem, Davisson ve Germer tarafından 1927 yılında, de Broglie varsayımını doğrulamak için kullanılmıştır. Bragg kırınımı, kristal yapıdaki katı maddelerden dalgaların saçılması sırasında meydana gelir. Şekil 2.21'de kristal yapı üzerine gönderilen elektron dalgaları görülmektedir. Kristal katılarda moleküller, belirli geometrik şekillerde bir araya gelerek düzlem katmanlar halinde katıyı oluştururlar. Katıya gönderilen dalgalar, kristal yapıdaki farklı düzlemlerden saçılabilir. Bu ise saçılan dalgalar arasında bir yol farkı oluşmasına neden olur. Komşu düzlemlerden saçılan dalgalar arasındaki yol farkı,  $d$  bu düzlemler arasındaki uzaklık olmak üzere  $2d\sin\theta$  kadardır. Burada  $\theta$  yansıyan dalganın, katının yüzeyi ile yaptığı açıdır (Şekil 2.21). Bu durumda kırınım şartı;

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

2.21



Şekil 2.22: Bragg kırınımı (Hook ve Hall, 1999) .

$n = 0, 1, 2, \dots$  olacaktır. Bu formül Bragg kırınım şartı olarak bilinir. Buradaki  $[AB] + [BC]$  uzunluğu optik yol farkıdır.

### 2.3 Ohm Yasası ve Elektriksel İletkenlik

Ohm yasası basit tanımlama yapılırsa devre parametreleri olan,  $I=V/R$  cinsinden tanımlanır. Akım ve gerilim değişken, direnç ise orantı sabitidir.

Ohm yasası aynı zamanda;

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad 2.22$$

$\vec{J}$ 'nin akım yoğunluğu,  $\sigma$ 'nin elektriksel iletkenlik ve  $\vec{E}$ 'nin elektrik alan olduğu durumda (2.22) denkleminle tanımlanabilir. Eğer,  $A$  materyalin kesit alanı ve  $l$  elektrotlar arası uzaklıksa iki Ohm yasası arasındaki ilişki;  $\vec{J} = \vec{I} / A$ ,  $E=V/l$  ve  $s = (1/R) l/A$  şeklinde yazılabilir. Ohm yasası geçerli olması için  $\sigma$ ,  $\vec{J}$  veya  $\vec{E}$ 'den bağımsız olmalıdır.

Elektriksel akım yoğunluğu;

$$\vec{J} = nqV_d \quad 2.23$$

ile verilir.  $n$  serbest taşıyıcıların yoğunluğu,  $q$  bunların yükü ve  $V_d$ 'de elektrik alanla oluşturulan sürüklenme hızıdır.

Sürüklenme hızı rasgele yönü olan  $V = (2kT/m^*)^{1/2}$  termal hızından elde edilir.  $V_d$  sürüklenme hızı elektrik alanla orantılı olduğundan, genellikle bunu birim elektrik alandaki hız olan mobilite,  $\mu$ , cinsinden tanımlarız.

$$|V_d^{\rightarrow}| = \mu E^{\rightarrow} \quad 2.24$$

denklemleri birleştirirsek;

$$\sigma = nq\mu \quad 2.25$$

şeklinde elde edilir. Benzer bir ifade hem elektronlar hem de deşikler için yazılırsa en genel şekliyle;

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad 2.26$$

elde edilir.  $n$  ve  $p$  elektron ve hollerin yoğunlukları,  $\mu_n$  ve  $\mu_p$  de elektron ve hollerin mobiliteleridir. (2.26) denklemini düşünürsek, Ohm yasasının geçerliği, hem  $n$  hem de  $\mu$  ' nün elektrik alanın fonksiyonu olmamasını gerektirir. Bununla beraber uygun koşullarda hem  $n$  hem de  $\mu$  elektrik alanın fonksiyonu haline gelir ve Ohm yasası geçerliliğini yitirir.

Artan elektrik alan  $n$  ' nin değişik birçok mekanizma ile artmasına sebep olur.

- a. Elektrottan taşıyıcıların enjeksiyonu termal denge taşıyıcılarını baskın hale getirir ve uzay yük nötralizasyonun olmadığı durumda uzay yük durumlarıyla sınırlandırılan akımın artmasını sağlar.
- b. Bazı serbest taşıyıcılar kusurlarda bulunan taşıyıcılara aktarmak için yeterli miktarda elektrik alandan sağlar.
- c. Kusurlardaki yerleşik taşıyıcılar veya değerlik bandındaki elektronlar elektrik alanları yardımıyla en yakın banda tünelleme ile alan yayılımını sağlayarak geçerler.

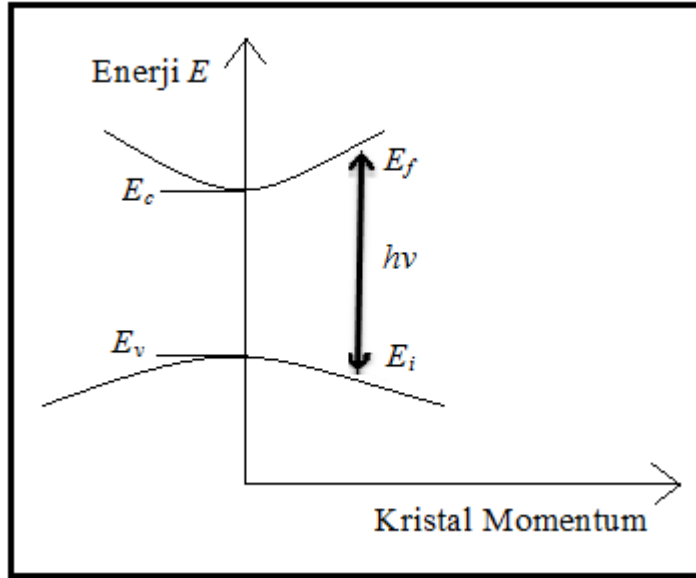
Mobilite aynı zamanda, mobilitiyi kontrol eden saçılma işlemleri taşıyıcı enerjisinin fonksiyonu ise elektrik alanın fonksiyonu haline gelir. Örneğin, yarıiletkenlerde akustik örgü saçılması için saçılma durulma zamanı, artan taşıyıcı enerjisiyle azalır, çünkü artan enerjinin anlamı yüksek hız ve birim zamanda yüksek saçılma olasılığıdır (Köroğlu, 2005).

## 2.4 Optik Özellikler

Günümüzde yarıiletken malzemelerin incelenmesi optoelektronik devrelerin kullanımı ve teknolojisi geliştikçe önem kazanmaktadır. Optoelektronik devrelerin çalışma şekli yarıiletkenin elektronları ile ışığın etkileşmesi sonucunda yarıiletken içerisinde serbest yük taşıyıcılarının oluşturulması olayı ile gerçekleşmektedir. Bu yüzden elektronların fotonlar ile etkileşmesini incelemek yarıiletkenlerin pratikte yaygın olarak uygulanması açısından önem kazanmaktadır (Sing, 1995).

### 2.4.1 Doğrudan Bant Aralıklı Yarıiletkenler

Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkenin şematik enerji-momentum ilişkisi (bant yapısı) şekil 2.21’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.23:** Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkende bir fotonun soğurulması  
(Mansur, 2007).

Elektron değerlik bandından iletim bandına geçişinde ( $h\nu$  enerjili fotonun soğurulmasıyla)

$$E_f - E_i = h\nu \quad 2.27$$

eşitliği sağlanır(Enerjinin korunumu). Elektronun bu geçişinde momentum veya dalga vektörü de korunur. Elektron ve deşğin bantlardaki enerjileri sırasıyla,

$$E_f - E_c = \frac{p^2}{2m_e} \quad 2.28$$

$$E_v - E_i = \frac{p^2}{2m_h} \quad 2.29$$

dir. Dolayısıyla doğrudan soğurma,

$$hv - E_g = \frac{p^2}{2} \left( \frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) \quad 2.30$$

eşitliği ile verilen kristal momentumunun özel bir değerinde olmaktadır. Bu eşitlik (2.27), (2.28), (2.29) eşitliklerinin taraf tarafa toplanmasıyla elde edilmektedir.

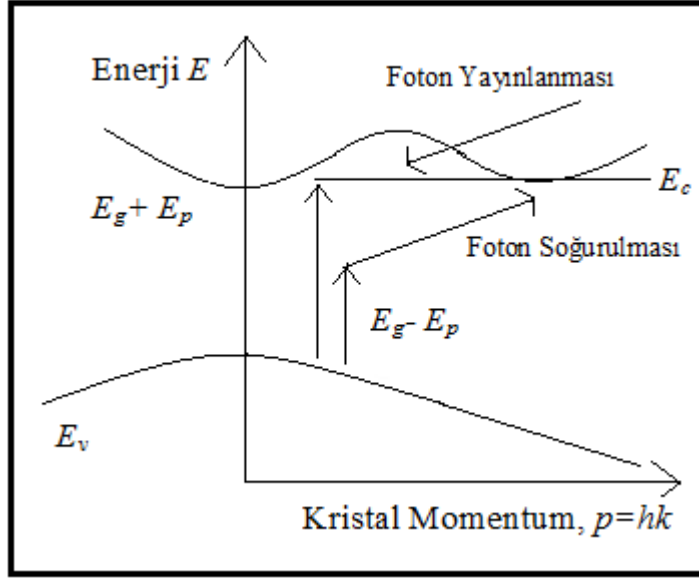
Bir fotonun soğurulması hem fotonun enerjisine hem de elektronların bantlardaki yoğunluğuna bağlıdır. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken için soğurulma katsayısı teorik olarak,

$$a(hv) = A^*(hv - E_g)^{1/2} \quad 2.31$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada  $a$ , soğurma katsayısıdır. Eşitlikteki  $a(cm^{-1})$  olarak alındığında,  $A^* = 2.104 cm^{-1} (eV)^{-1/2}$  olan bir sabit olup  $hv$  ve  $E_g$ , eV olarak alınır.

#### 2.4.2 Dolaylı Bant Aralıklı Yarıiletkenler

Bu yarıiletkenlerde değerlik bandı kenarı ile iletim bandı kenarı aynı kristal momentumunda veya dalga vektöründe olmaz.



**Şekil 2.24:** Dolaylı bant aralıklı bir yarıiletkende fonon yayınlama veya soğurma yoluyla fotonun soğurulması (Mansur, 2007).

Minimum enerjili bir fotonla bir elektronu değerlik bandından iletim bandına geçirmek için fonon (titreşim kuantumu) denilen bir parçacığa gerek olur (lineer momentumun korunumu için). Dolaylı soğurma için enerjinin ve dalga vektörünün korunumu,

$$h\nu = E_g - E_p \text{ (fonon soğurulmasında)} \quad 2.32$$

$$h\nu = E_g + E_p \text{ (fonon salımında)} \quad 2.33$$

$$\vec{k} = \vec{k}_c + \vec{k}_p \cong 0 \quad 2.34$$

olur.  $E_p$ ,  $k_p$  fononun enerjisi ve dalga vektörü,  $k$  fotonun dalga vektörü,  $k_c$  ise iletim bandı kenarına karşılık gelen dalga vektörüdür. Dolaylı bant aralıklı bir yarı iletkende fonon yayınlama veya soğurma yoluyla fotonun soğurulması (Şekil 2.22).

Dolaylı soğurmada fazlalık bir parçacık gerektiğinde bu soğurma olasılığı doğrudan soğurmaya göre küçüktür (Mansur, 2007).

### 2.4.3 Yarıiletkenlerde Yasak Enerji Aralığının Optik Metotla Belirlenmesi

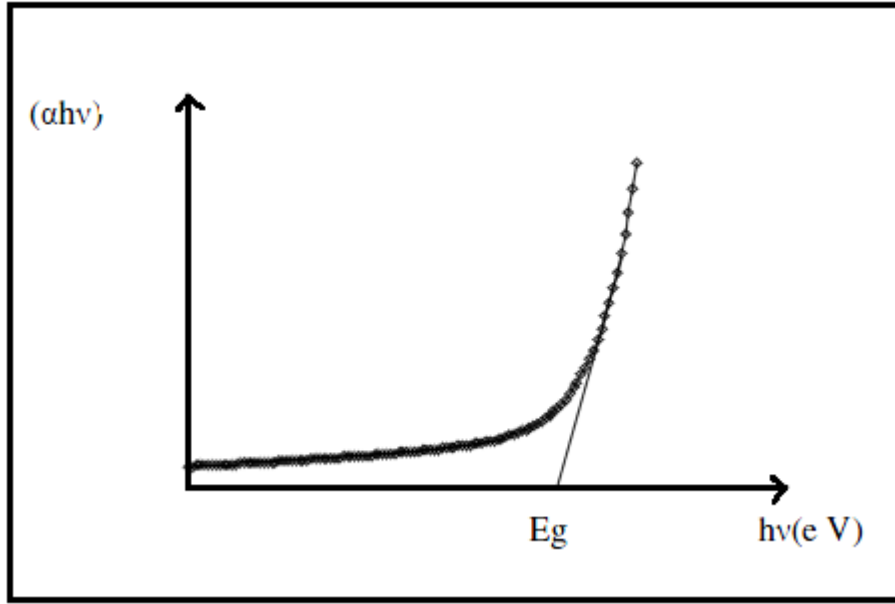
Yarıiletkenlerin optik özelliklerinin belirlenmesi için o yarıiletkene ait enerji-bant yapısının iyi bilinmesi gerekmektedir. Yarıiletkenlerin bant yapısının belirlenmesinde çok kesin ve basit bir metot olarak soğurma spektrumundan faydalanılır (Pankove, 1971).



Yarıiletkenlerdeki optik soğurma için,  $a$  soğurma katsayısı ile  $h\nu$  foton enerjisi arasında;

$$ah\nu = k(h\nu - E_g)^m \quad 2.35$$

bağıntısı vardır. Buradaki  $E_g$  materyalin yasak enerji aralığı,  $k$  ise sabit bir katsayıdır.  $a$  'nın, materyal üzerine gönderilen fotonların dalga boyu olan  $\lambda$ 'ya karşı grafiğinden faydalanılarak,  $(ah\nu)$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye karşı grafiği elde edilir.  $(ah\nu)$ 'nin  $h\nu$ 'ye karşı değişim grafiğinde eğrinin lineer kısmının doğrultusunun  $h\nu$  eksenini  $(ah\nu)=0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri Şekil 2.23'de görüldüğü gibi bize incelenen materyalin yasak enerji aralığını verir (Nag, 1980).



Şekil 2.25:  $(ah\nu)$ 'nin  $h\nu$ 'ye karşı değişimi.

## 2.5 Yarıiletken İnce Filmler

Yarıiletken materyaller ve seçilen alt tabaka arasında kristalografik bir ilişkiyle yarıiletken ince filmler elde edilir. Yarıiletken filmler, tek katlı epitaksiyel filmler, çok katlı epitaksiyel filmler ve polikristal filmler olmak üzere üç farklı şekilde elde edilebilir. Tek katlı epitaksiyel filmlerde tek kristal film, aynı materyalden taban üzerine tek kristal olarak büyütülür. Çok katlı epitaksiyel filmlerde tek kristal film, farklı tek kristal taban üzerine biriktirilir. Polikristal filmlerde ise büyük yüzeyli cam ve mika gibi yalıtkan tabanlar kullanılır.

Yarıiletken teknolojisi, geniş alanlara yüksek kalitede ince filmlerin üretilmesine bağlı olarak gelişir. Kristal büyütme tekniklerinin amacı, mümkün olan en az kusurla ve yine mümkün olan en geniş alanlara tek kristaller ya da polikristallerin üretimini gerçekleştirmektir. Teknolojik açıdan yüksek özdirence sahip alt tabakaların üretilmesi, yalıtkan cihazlar ve yüksek hızda çalışan elektronik cihazlar için faydalıdır (Singh, 2003)

Son yıllarda hızla artan yaygın kullanım alanlarına sahip saydam iletken oksit (SiO) filmlerinin üretilmesi ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi üzerine pek çok çalışma yapılmaktadır. SiO filmler düşük elektriksel özdirence, görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip ve özellikle güneş pillerinde kullanım için uygun bant aralıklı yarıiletken malzemelerden meydana gelir. Bu elektro-optik özellikleri sebebiyle SiO filmleri güneş pilleri, elektroluminesans devreler, sıvı kristal ekranları, detektörler ve gaz sensörleri gibi opto-elektronik devrelerde yaygın kullanım alanları bulmaktadır. SiO olarak çok sık tercih edilen kalay oksit (SnO<sub>2</sub>), indiyum oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve indiyum kalay oksit (ITO) filmleri gibi yüksek geçirgenlik ve iletkenlik gösteren, düşük sıcaklıklarda ve sabit tabanlar üzerinde homojen kalınlığa sahip alternatif filmler üretmek amacı ile yapılan çalışmalar ZnO ve CdO gibi filmleri gündeme getirmiştir. (Engin, 2006).

### **2.5.1 Yarıiletken İnce Filmlerin Üretim Teknikleri**

Yarıiletken ince film elde edilmesinde kullanılan başlıca metotlar:

- a. Vakumda Buharlaştırma (Vacuum Evaporated),
- b. Kimyasal Banyoda Çöktürme (Chemical Bath Deposition (CBD)),
- c. Kimyasal Püskürtme (Spray Pyrolysis (SP)),
- d. Metalorganik Kimyasal Buhar Çöktürme(Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD))
- e. Moleküler Demet Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy (MBE)) olarak sıralanabilir.

Sunulan bu tez çalışmasında kimyasal püskürtme yöntemi çalışıldığından bu yöntem deneysel çalışmalar kısmında ayrıca anlatılmıştır.

### 2.5.2 ZnO Yarıiletken İnce Filmler

ZnO hem mikroelektronik, hem de optoelektronik uygulamalarda çok ilgi çeken, önemli bir materyaldir. 3,37 eV direkt enerji aralığına sahip, geniş yasak bantlı bir oksit yarıiletkendir. Bunun sonucu olarak, banttan banda geçişler sebebiyle ZnO film, UV radyasyonunu soğurur. Bundan dolayı yarıiletken oksid ince filmler özellikle güneş pilleri, LCD (Liquid Crystal Display)'ler ve ısı aynaları gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılır. ZnO ayrıca, yarıiletken çoklu katmanlarda, fototermal çevrim sistemlerinde, gaz sensörlerinde ve optik pozisyon sensörlerinde kullanılır.

Son yıllarda incelenen tüm oksit materyaller arasında ZnO; optik ve elektriksel özellikleri, yüksek kimyasal ve mekanik stabilitesi ve doğada bol miktarda bulunması gibi nedenlerle en yoğun kullanılan geçirgen iletken oksit materyallerle (ITO ve SnO<sub>2</sub>) kıyaslandığında en gelecek vaat eden ve düşük maliyetli bir materyal olarak öne çıkmaktadır.

Filmlerin özelliklerini geliştirmek için, ZnO üretiminde termal buharlaştırma ve kimyasal püskürtme gibi teknikler kullanılmıştır. Daha ucuz, basit, kullanışlı olması, değişik uygulamalar için gerekli olan özelliklerde filmler elde etme olasılığına izin vermesi nedeniyle kimyasal püskürtme tekniği diğer yöntemlere kıyasla daha fazla tercih edilmektedir.



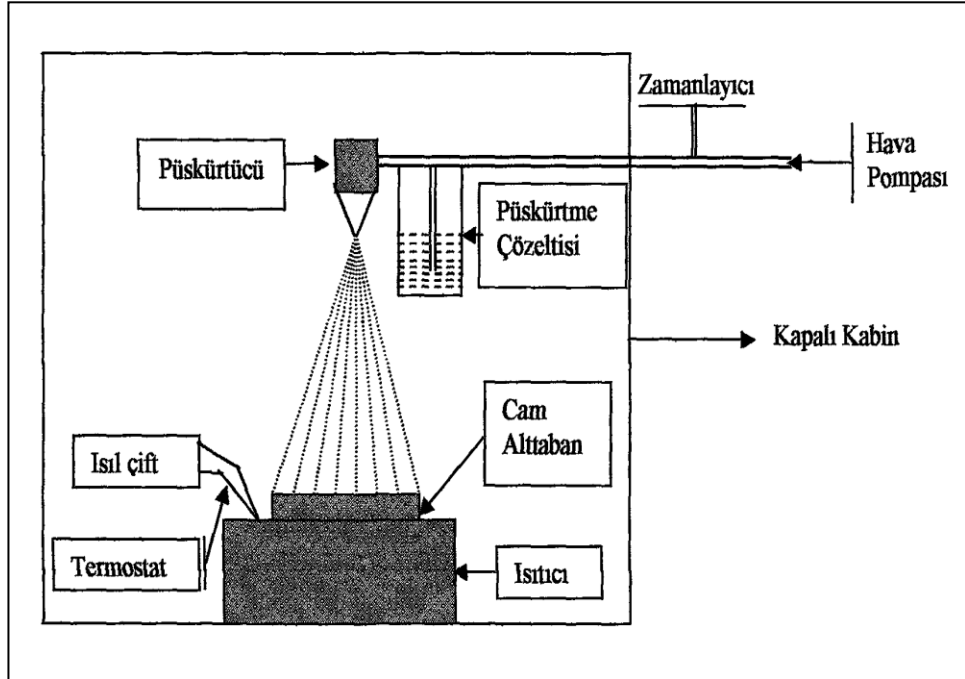
### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Giriş

Bu bölümde, ilk önce Bor katkılı ZnO ince filmlerinin oluşturulması daha sonra da elde edilen bu ince filmlerin elektriksel, optik ve yapısal özelliklerini belirlemek için kullanılan ölçüm yöntemleri açıklanacaktır.

#### 3.2 Film Oluşturma Sistemi

Bu çalışmada, kimyasal püskürtme yöntemine dayalı atmosferik ortamda yarıiletken filmler oluşturmaya elverişli şematik görüntüsü Şekil 3.1’de verilen sistem kullanılarak Bor katkılı ZnO filmleri oluşturulmuştur. Kullanılan sistem şekilde görüldüğü gibi, püskürtme sistemi, ısıtıcı, sıcaklık kontrol sistemi ve zaman ayarlayıcısından oluşmaktadır.



Şekil 3.1: Püskürtme Sistemi.

### **3.3 Püskürtme Sistemi**

Bu sistem püskürtme eriyiğinde ısıtılmış cam alt tabanlar üzerine homojen ve damlacıklı bir yapıda püskürtme yapabilmesi için kullanılmaktadır. Damlacıklar, kendilerini ve aynı zamanda taşıyıcı gaz akış oranını meydana getirmek için kullanılan püskürtücü ağzının geometrisine bağlı olarak farklı büyüklüklerde olabilir. Bu çalışmada, taşıyıcı gaz olarak hava kullanıldı ve püskürtme eriyiğinin akış oranı bir hava motorunun yardımıyla dakikada 5 ml püskürtme yapacak şekilde ayarlandı. Diğer taraftan, damlacıkların büyüklüğünü etkileyen başka bir faktör vardır. Bu da püskürtme ağzının alt taban yüzeyinden olan yüksekliğidir. Bu yükseklik ayarlanabilir ve en iyi kaliteye sahip örnekleri oluşturmak için uygun olan en iyi yükseklik deneysel olarak bulunur.

### **3.4 Isıtıcı**

Üzerinde film oluşturulacak alt taban olarak kullanılan cam lamellerin ısıtılmasında kullanılır ve bir çelik plaka altına izole edilerek sarılmış rezistanstan oluşmaktadır. Isıtıcının gücü 2500 W olup 220 V ve 50 Hz'de alternatif akımla çalışmaktadır.

### **3.5 Sıcaklık Kontrol Sistemi**

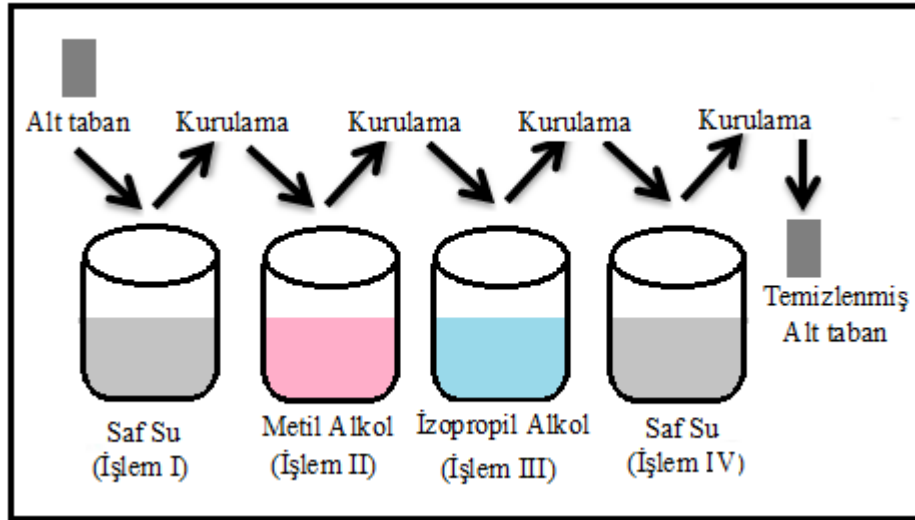
Kaliteli ince film özelliklerinin oluşturulmasında filmin oluşumunu etkileyen en önemli faktörlerden biri alt taban sıcaklığının istenilen değerde sabit tutulmasıdır. Bu nedenle, film oluşturma sisteminde ısıtıcıyı istenilen sıcaklıkta sabit tutabilmek için 0-1200°C arasında  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  duyarlılıkta sıcaklığı kontrol edebilen termostat sistemi kullanılmıştır. Sıcaklık kontrol sisteminin çalışma prensibi şu şekildedir; alt taban istenilen sıcaklığa ulaştığında ısıtma işlemi durur ve otomatik olarak hava motoru devreye girerek püskürtme işlemini başlatır. Püskürtme işlemi esnasında alt tabanda bir sıcaklık düşüşü olursa, hava motoru durur ve termostat sistemi tekrar devreye girerek ısıtma işlemini başlatır. Bu işlem ince film oluşumu tamamlanana kadar devam eder.

### 3.6 Zaman Ayarlayıcı

Sistemde püskürtme boyunca hava motorunun çalışma zaman aralığını (gaz akış zamanını) ayarlar. Bu zaman 1 saniyeden 9 saniyeye kadar ayarlanabilir. Termostatla uyumlu şekilde çalışır. Çalışmamızda püskürtme ve durdurma zamanları 3 saniye olarak seçilmiştir.

### 3.7 Alt Tabanların Hazırlanması

Üzerine yarı iletken ince film oluşturulacak olan alt tabanların fiziksel özellikleri, yarı iletken filmin kalitesi üzerinde en etkili olan faktörlerden biridir. Oluşturulan filmlerde kristalleşme alt tabanın kristal yapısına, ZnO tuzundan elde edilen eriyiklerdeki Zn iyonunun oranına bağlıdır. Amorf tabanlar üzerinde kristalleşme oranı yüksek olduğu için ve cam amorf yapıya sahip olduğundan dolayı alt taban olarak kullanılmıştır. Kristalleşme, aynı zamanda cam alt tabanların yüzey düzgünlüğüne ve temizliğine de sıkı sıkıya bağlıdır. Bu nedenle, ince film oluşturulmadan önce cam alt tabanlar bir ön temizlemeye tabi tutulurlar. Bu işlem Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Cam alt tabanların temizlenme işlemi.

Şekil 3.2’deki işlem sırasına göre tüm cam alt tabanlar temizlenir;

1. İşlem: Cam alt tabanlar üzerinde bulunabilecek tozların temizlenmesi için birinci kaptaki saf su içerisinde 15 dakika bekletilir. Daha sonra saf sudan çıkarılarak temiz bir ortamda kurutulur.

2. İşlem: Saf su ile temizlenmiş olan alt tabanlar üzerlerinde bulunabilecek yağ ve diğer lekelerden temizlenmesi için içerisinde metil alkol bulunan ikinci kapta 15 dakika bekletilir. İşlem tamamlandıktan sonra alt taban dışarı alınır ve temiz bir ortamda kurutulur.
3. İşlem: İkinci kapta metil alkolle temizlenmiş ve kurutulmuş olan cam alt tabanlar yüzeyinde oluşabilecek pürüzlerin giderilerek yüzey düzgünlüğünün sağlanması için içerisinde izopropil alkol bulunan üçüncü kapta 15 dakika bekletilir ve daha sonra kaptan çıkarılarak kurutulur.
4. İşlem: Bu aşama ön temizlemenin son aşamasıdır. Yukarıdaki işlemlerle temizlenmiş olan cam alt tabanlar üzerlerinde kalabilecek istenmeyen son kalıntıların da temizlenmesi için dördüncü kapta bulunan saf su içerisinde 15 dakika daha bekletilir ve daha sonra kurutularak ön temizleme işlemi tamamlanmış olur.

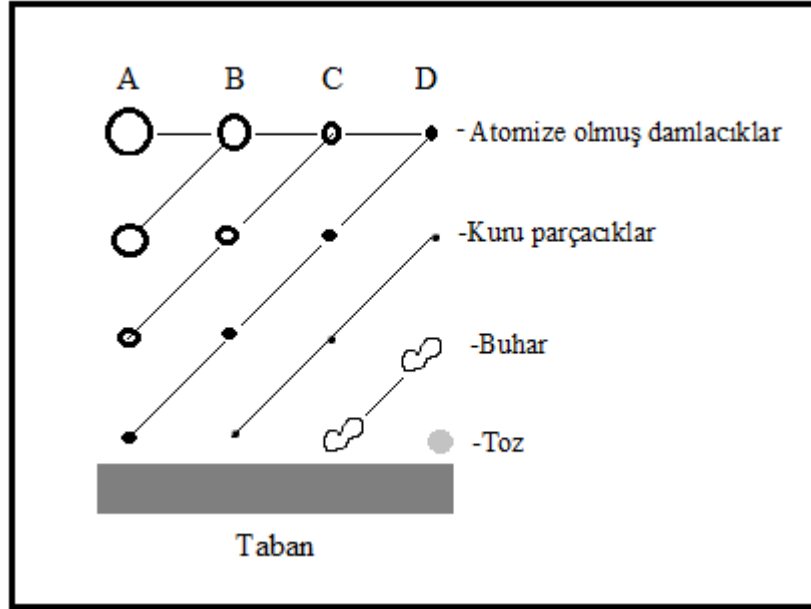
### **3.8 İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemiyle Hazırlanması**

ZnO ince filminin özellikleri, kullanılan büyütme yöntemine ve filmin kalınlığına bağlıdır. Filmin kalitesi, püskürtme oranı, filmin kalınlığı, alttaban materyali ve sıcaklığı gibi deneysel parametrelerle değişir. Aynı zamanda püskürtme başlığının çapı, püskürtme başlığının alttabandan uzaklığı, saf su, metil alkol ve çözültideki oranları gibi deneysel parametreler de iyi kalitede film elde edilmesinde önemlidir (Mansur, 2007).

Kimyasal püskürtme, çözültü püskürtme ya da sıcak püskürtme yöntemi olarak da adlandırılan spray pyrolysis yöntemi elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözültülerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir.

Çözültü damlacıklarının film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaştırılmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Bununla beraber damlacıkların oluşumunda uniform bir damlacık boyutu elde edilemeyebilir. Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşamaması onların kütlelerine bağlıdır. Damlacıkların boyutlarının farklı olmasından dolayı farklı depozisyon yöntemleri vardır (Şekil 3.3).





**Şekil 3.3:** Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri (Irmak, 2006).

Şekil 3.3'te A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları oldukça büyüktür. Bu durumda damlacıkların çevresinden absorpladığı ısı tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yeterli olmayacaktır. Damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak tamamen buharlaşır ve filmi oluşturacak kimyasal reaksiyon oluşmaz. Damlacığın taban üzerinde belirli bir yere buharlaşması sonucu tabanın sıcaklığı düşer. Böylece yüzeyi pürüzlü ve kötü bir film oluşur ve iletim önemli derecede azalır.

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

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

- Yüzeyde oluşan reaksiyon moleküllerinin tabana difüzyonu,
- Yüzeyde bir veya birden çok molekülün absorbe ve desorbe olması,
- Molekülün örgü içerisinde birleşmesi,

- d. Tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşması gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.
- e. Buhar durumunda, yüzeyde meydana gelen moleküllerin difüzyonudur.

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

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

Kimyasal püskürtme yönteminde, üzerinde film oluşturmak üzere başta silisyumlu camlar olmak üzere çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metal tabanlar kullanılmaktadır. Ayrıca payreks cam, seramik, plastik ve polimer tabanlar da kullanılmaktadır.

Kimyasal püskürtme yöntemi ile film elde etmenin diğer yöntemlere göre bazı dezavantajları olmasına karşın ekonomik ve kolay bir yöntem olduğu için tercih edilmektedir. Ayrıca film elde etmek için püskürtülmek üzere hazırlanan çözeltiye istenen miktarda katkı yaparak filmin fiziksel özelliklerini kolaylıkla değiştirebilmek gibi avantajları vardır (Irmak, 2006).

### **3.9 Püskürtme Çözeltisinin Hazırlanması**

Bu çalışmada, kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak birçok Bor katkılı ZnO filmleri hazırlanmıştır. Bu yöntemle Bor katkılı ZnO film oluşturmak için kullanılan çözelti püskürtme çözeltisi olarak adlandırılır. İlk olarak, istenilen miktarlarda  $ZnCl_2$  tuzu tartılır ve saf su eklenerek 100 ml çözelti hazırlanır. Daha sonra %0,0, %1,0, %3,0, %5,0 oranlarında  $H_3BO_3$  (Borik asit) eklenir. Böylece püskürtme çözeltisi hazırlanmış olur.

### 3.10 ZnO İnce Film Örneklerinin Oluşturulması

Bor katkılı ZnO filmleri oluşturmak için ilk olarak, çözeltinin püskürtme hızı yaklaşık olarak 5 ml/dk olacak şekilde ayarlanır ( bu işlem otomatik olarak yapılır) ve püskürtme ağzı alt tabakadan 20 cm yükseklikte sabitlenir. Daha sonra, hazırlanan püskürtme çözeltisinden 100 ml alınarak püskürtme içerisine konulur ve termostat 450°C’de ayarlanarak ısıtıcının ısıtma işlemine geçmesi sağlanır. Cam alt taban sıcaklığı 450°C’ye ulaştığı zaman otomatik olarak ısıtıcı devreden çıkar hava basma sistemi devreye girerek püskürtme işlemi başlatılır. Hava pompa sistemi zaman ayarlayıcı sistem yardımıyla püskürtme işlemini 20 saniye aralıklarla 3 saniye püskürtme yapacak şekilde ayarlanır.

Hazırlanan 100 ml çözelti, alt taban sıcaklığı 450°C olan cama tamamen püskürtülür. Bu süreç sonunda cam üzerinde katkısız ZnO ve Bor katkılı ZnO filmler katı olarak cam üzerinde oluşur. Ayrıca bu teknikle elde edilen filmler polikristal yapıda olmaktadır.

**Çizelge 3.1:** ZnO filmlerin H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Borik asit) katkı oranları.

T (taban sıcaklığı)	ZnO (çinko oksit)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (Borik asit katkısı)
450°C	1 g	%0,0
		%1,0
		%3,0
		%5,0

### 3.11 Yapısal Ölçümler

Bor katkılı ZnO filmlerinin yapısal karakterizasyonu Braker AXS D5005 difraktometre (monokromatik CuK $\alpha$  radyasyonu,  $\lambda = 1.54056$  A) kullanılarak X-ışını kırılım (XRD) tekniği ile yapılmıştır.

### 3.12 Optiksel Ölçümler

Örneklerin bant aralığı enerji değerini belirlemek için, farklı dalga boylu fotonlara karşılık gelen örneğin soğurma katsayılarını bilmek gerekir. Soğurma katsayısını belirlemek amacıyla, 500-1100 nm. dalga boyu aralığında çalışan bir UV/VIS DOUBLE-BEAM JASKO 7800 Model Spektrofotometre kullanılmıştır.

Soğurma ölçümleri yapılırken, spektrometredeki çift ışığın birinin önüne ince film örneği diğerinin önüne de kaplanmamış alt taban cam konularak alt taban camından kaynaklanan soğurma etkisi ortadan kaldırılmıştır. İlk olarak, spektrometre kullanılarak farklı dalga boylarına karşılık gelen geçiş değerleri ( $I / I_0$ ) bulundu. Daha sonra farklı dalga boylarına karşılık gelen soğurma katsayısı  $\alpha$ , aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.1)$$

Burada  $d$ , örneğin optik yol uzunluğudur.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 ZnO Filmlerin Yapısal Özellikleri

Bir malzemenin kristal yapısını incelemek için yaygın olarak kullanılan tekniklerden birisi X-ışını kırınımı (XRD) tekniğidir. Polikristal yapıya sahip malzemelerin incelenmesinde toz metodu kullanılır. Bu metotta kristal toz veya ince film halindeki kristal yapı taşıyan filmlerin içine monokromatik X-ışınları demeti gönderilir. Malzeme üzerine gönderilen X-ışınları, Bragg kanununa ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) göre belirli açılarda kırınımına uğrar. Böylece kırınım deseni, saçılan ışının şiddetinin kırılma açısı  $2\theta$ 'ya göre değişimiyle elde edilir.

Bilinmeyen bir alaşımın kırınım deseni ve ASTM (American Society for Testing Materials) kartları kullanılarak bu cisim tayin edilir. Difraksiyon desenlerinden pikin şiddetine ve bu pikin genişliklerine bakılarak malzemenin kristalleşme seviyesi belli olur. Kristalleşmenin iyi olması için pik şiddetinin keskin, yüksek, genişliğinin dar olması gerekmektedir. Eğer tam tersi durum söz konusu ise kristalleşme kötü olur (Cutillity, 1969).

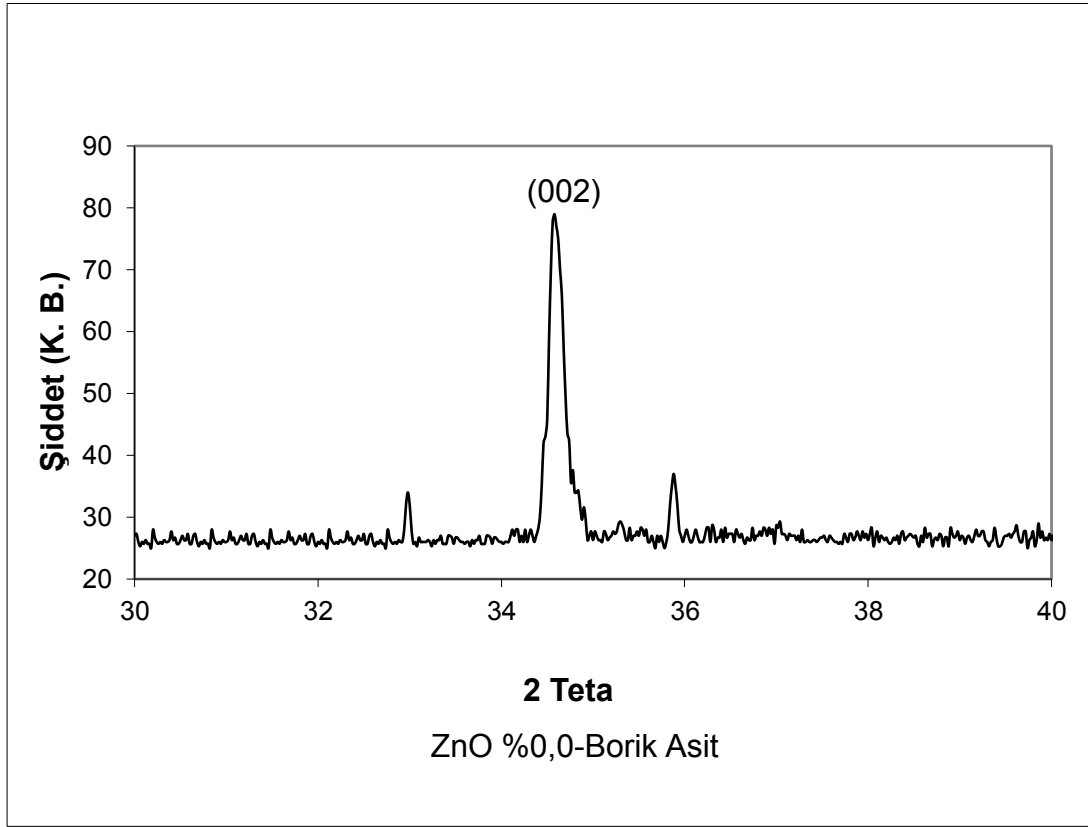
Katı malzemeler çok küçük boyutlarda tanelerden meydana gelmiştir. Tane, malzeme içerisinde atom dizilimlerinde aynıdır, fakat atomların yönelimi her komşu tane için farklıdır. Bu durum malzemenin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri üzerinde tanelerin büyüklüklerinin çok büyük bir etkisi olduğunu göstermektedir.

XRD sonuçlarına göre elde edilen kırınım desenlerindeki piklerin şiddetlerinin büyük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin küçük olması bize kristalleşmenin iyi olduğunu bildirir. Pik şiddetlerinin küçük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin geniş olması ise malzemenin kristalleşmesinin bozulduğunu ve amorf yapıya dönüştüğünü gösterir.

450 °C sıcaklığında değişik konsanrasyonlarda Bor püskürtülmüş Bor katkılı ZnO filmlerinin yapısal karakterizasyonu Braker AXS D5005 difraktometre (monokromatik  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) kullanılarak X-ışını kırılım (XRD) tekniği ile yapılmıştır. Bunun ışığında elde edilen X ışını kırılım desenleri Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de gösterilmektedir.

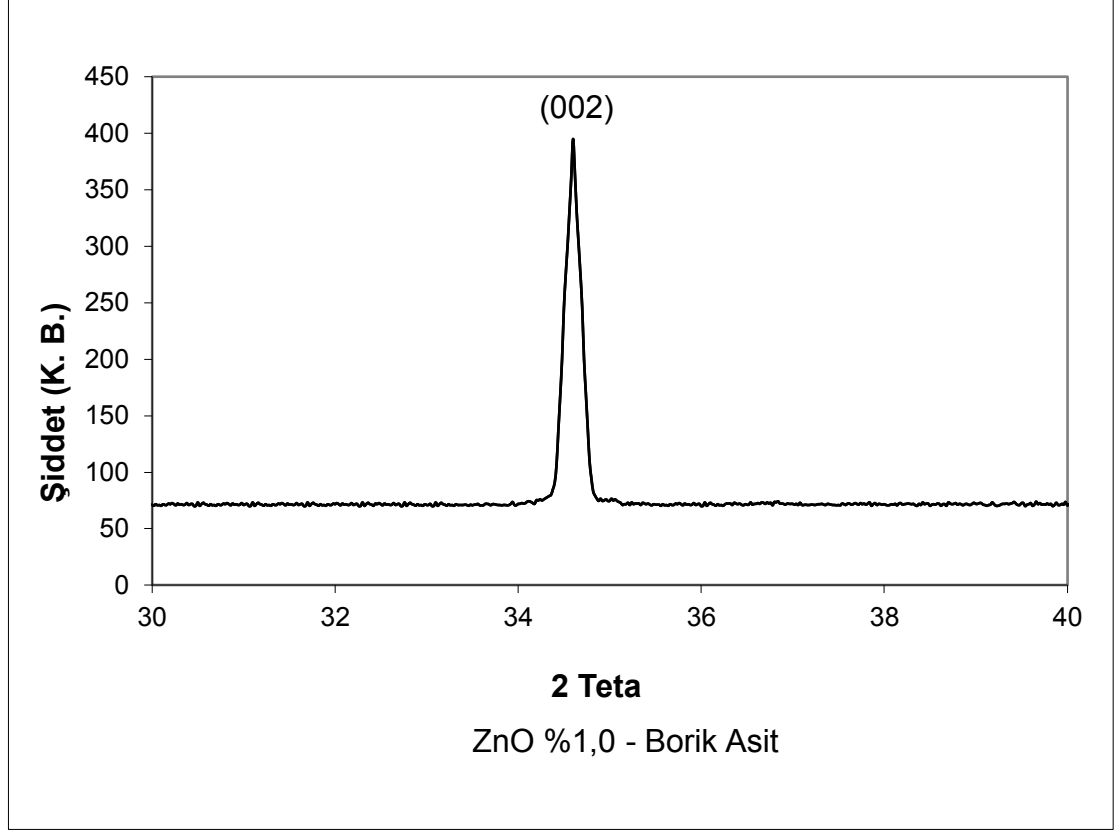
Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de dikey eksenlerde kırınım ışık şiddeti, yatay eksenlerde ise  $\theta$  Bragg kırılma açısı olmak üzere  $2\theta$  gösterilmiştir. Filmler (002) tercihli düzlemi ile karakterize edilmiştir. Tüm filmlerin tercihli yönelimi (002) kristal düzlemi boyunca olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, kimyasal püskürtme metodu ile hazırlanan ZnO:B filmlerinin heksagonal yapıya polikristalin olduklarını ve alt tabana dik iyi bir c-ekseni yönelimi sergilediklerini göstermektedir.

Şekil 4.1’de katkısız ZnO yarıiletken filminin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Bu kırınım deseninde farklı şiddet ve genişliklere sahip olan keskin pikler görülmektedir. Bu desende  $2\theta \sim 34,52^\circ$ ’de gözlenen şiddetli ZnO piki hariç, diğer pikler düşük şiddetlidir. (002) düzlemi boyunca görülen yönelimin şiddeti yaklaşık olarak 80 cps değerindedir. Bu grafiğe göre film (002) düzlemi doğrultusunda kristalize olmuştur.



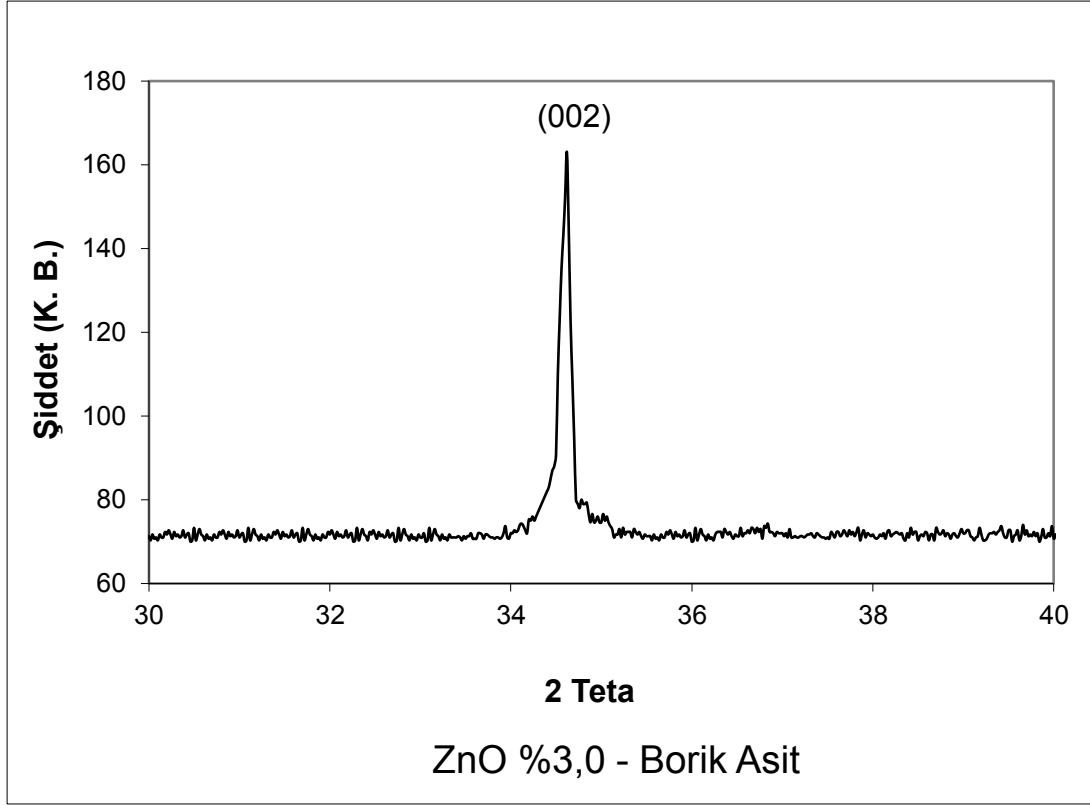
Şekil 4.1: Katkısız ZnO filmlerinin XRD deseni.

Şekil 4.2’de % 1,0 Bor katkılı ZnO yarıiletken filminin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Bu desende  $2\theta \sim 34,60^\circ$ ’de gözlenen %1,0 Bor katkılı ZnO filminin (002) düzlemi boyunca görülen yönelimin şiddeti yaklaşık 400 cps değerindedir. %1,0 Bor katkılı hazırlanan ZnO yarıiletken filmin en belirgin pikinde daha iyi kristalleşmenin olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.2:** %1,0 Bor katkılı ZnO filmlerinin XRD deseni.

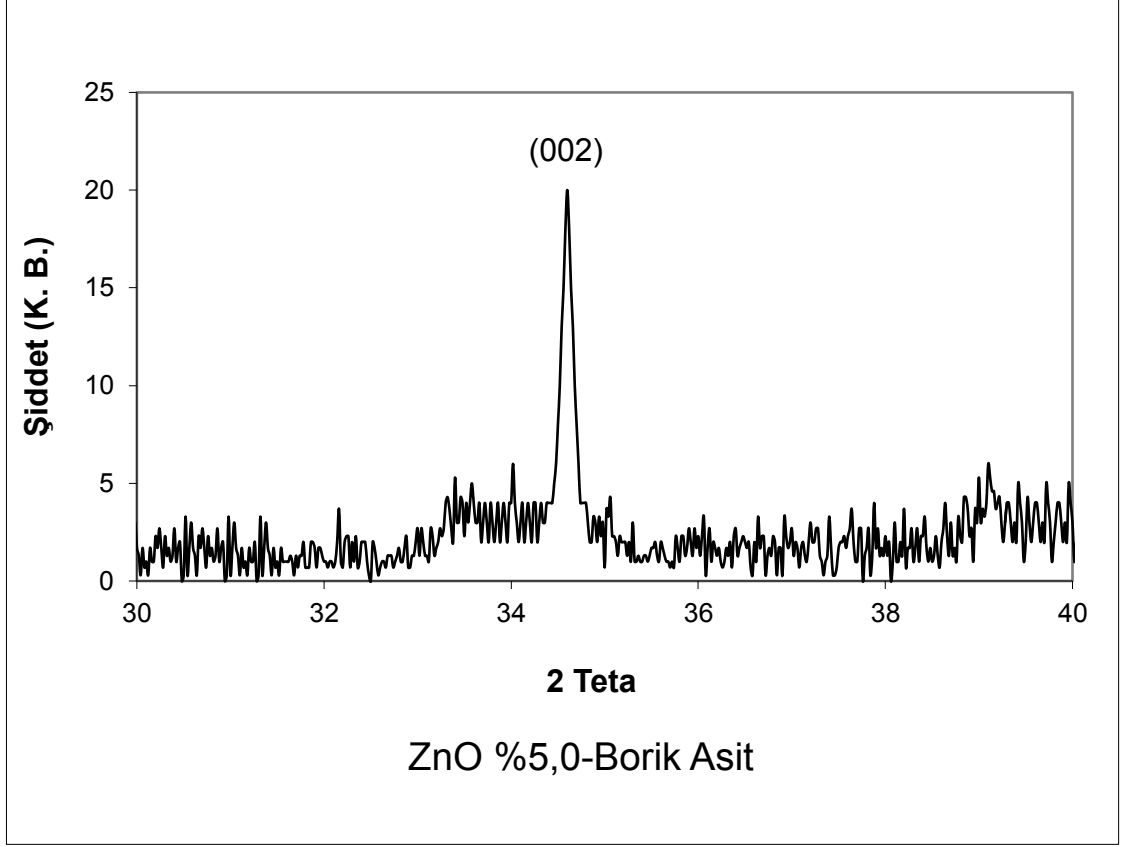
Şekil 4.3’de % 3,0 Bor katkılı ZnO yarıiletken filminin X-ışını kırınım deseni grafiği görülmektedir. Bu desende  $2\theta \sim 34,57^\circ$ ’de gözlenen %3,0 Bor katkılı ZnO filmine ait pikin, (002) düzlemi boyunca görülen yönelimin şiddeti yaklaşık 170 cps değerindedir. Eklenen Bor miktarı arttıkça şiddette azalma olduğu bu değerden anlaşılmaktadır.



**Şekil 4.3:** %3,0 Bor katkılı ZnO filmlerinin XRD deseni.

Şekil 4.4'de % 5,0 Bor katkılı ZnO yarıiletken filminin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Bu desende  $2\theta \sim 34,57^\circ$ 'de gözlenen %5,0 Bor katkılı ZnO filminin piki (002) düzlemi boyunca görülen yönelimin şiddeti yaklaşık 20 cps değerindedir. Eklenen Bor miktarını %3,0'ten % 5,0'e çıkardığımızda şiddetin daha da azaldığını görmekteyiz.





**Şekil 4.4:** %5,0 Bor katkılı ZnO filmlerinin X ışını kırılım deseni.

Genel olarak; Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 incelendiğinde (002) pik şiddetinin Bor konsantrasyonu artışı ile %1,0 Bor katkısında arttığı ve sonraki Bor konsantrasyonu artışlarında ise (002) pik şiddetinin (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) azaldığı görülmektedir. Bu davranış iki farklı süreç ile açıklanabilir.

İlk süreçte; %1,0 Bor katkılı filmlerde bulunan Bor iyonlarının filmin kristal kalitesini geliştirdiği belirlenmiştir. İkinci süreçte ise; yüksek Bor katkılı (%3,0-5,0'de) filmlerin B-B iç tanelerinde (intragrain cluster) küme olduğu saptanmıştır. Bu sonuç ile Bor katkılı ZnO filmlerinin Bor konsantrasyonunun XRD şiddetini güçlü bir şekilde etkilediği belirlenmiştir.

XRD şiddetinin maksimum olduğu Bor konsantrasyonu %1,0 olarak saptanmıştır. %1,0 oranında Bor katkılı ZnO:B filmlerin kristal tanecik büyüklüğünün diğer filmlere nazaran en fazla olduğu görülmüştür. 450°C'de kimyasal püskürtme yöntemi ile hazırlanan bu ZnO:B filmlerin yüksek kalitede olması %1,0 katkılama oranını optimum yapmaktadır.

Ayrıca yüksek oranda Bor katkılı filmlerde XRD şiddetlerindeki düşüş nedeniyle film kalitesinde azalma olduğu görülmektedir. Bu pik düşüşü iki faktör ile açıklanabilir: ilki, yeni çekirdeklendirme merkezlerinin saturasyonu, ikincisi ise, çarpışma sırasında enerji absorpsiyon değişikliği olduğu söylenilebilir.

Bununla birlikte, katkısız ve 3 farklı Bor katkılı ZnO filmleri için elde edilen XRD grafiklerinde görüldüğü gibi, ZnO filmlerinin tek yönelim pikini gösteren kırınım desenleri, bize filmlerin hekzagonal yapıda olduğunu gösterir ve bunun nedeni (002) düzleminden gelen yansımalarıdır. (002) yönü, çinko oksidin sıkı-paket yapısını ifade eder. Alt taban sıcaklığı sabit (450°C) tutularak elde edilen filmlerde ortaya çıkan pik şiddetlerine göre %1,0 Bor katkılı filmde en iyi yönelimle en iyi kristalleşmenin gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Bor oranı arttıkça şiddette bir azalma görülmektedir. Fakat %5,0 oranında Bor katkılı ZnO filmin şiddetinin, katkısız ZnO filmin şiddetinden daha az olduğunu rahatça görebilmekteyiz. Bu da göstermektedir ki fazla oranda Bor katkısı malzemenin amorf yapıya dönüşebileceğini göstermektedir.

XRD sonuçlarında görüldüğü gibi, Bor oranının değişimi hem XRD pik şiddetini, hemde yarı maksimum genişliği (FWHM) değerini etkilemektedir. Bu durum filmlerin doku büyüklüğünü etkilemektedir. Yani yarı maksimum genişliği küçük, XRD pik şiddetinin büyük olması daha büyük doku büyüklüğünü ve filmlerin daha iyi kristal yapıya sahip olmasını ifade eder. Eğer olayın tersi gerçekleşirse, yani yarı maksimum genişliği büyür, XRD pik şiddeti küçülürse, bu durumda küçük doku büyüklüğünü ve filmlerin kristal yapısının bozulduğunu gösterir. Bu sonuçlara göre filmlerin yapısal parametrelerinin Bor oranına doğrudan bağlı olduğu söylenebilir.

ZnO ve Bor katkılı ZnO filmlerin tanecik boyutu düzlemi Scherrer formülü kullanarak (002) hesaplanabilir.

$$d = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad 4.1$$

Burada d tane büyüklüğü,  $\lambda$  kullanılan X ışını dalga boyu, D açısız çizgi genişliği ve  $\theta$  Bragg açısıdır. Bor katkılı ve katkısız ZnO filmlerin tanecik boyutları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.1:** Bor katkılı ve katkısız ZnO filmlerin tanecik boyutları.

<b>T (taban sıcaklığı)</b>	<b>ZnO (çinko oksit)</b>	<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Borik asit katkısı)</b>	<b>Tanecik boyutu (nm)</b>
450°C	1 g	%0,0	152,0
		%1,0	175,0
		%3,0	155,0
		%5,0	135,0

Optimum miktarda (%1,0) bor katkılı ZnO filmlerin XRD analizlerinde, bor katkısı ile filmlerin pik şiddetlerinde artış olduğu belirlenmiştir. Bu analiz ışığında Scherrer formülü kullanılarak filmlerin tanecik boyutları hesaplanmıştır. Çizelge 4.1 incelendiğinde optimum miktarda (%1,0) bor katkısının ZnO filmlerin tanecik boyutunda büyüme görülüyor, bu durumu aynı zamanda XRD sonuçları da desteklemektedir. Çünkü, XRD pik şiddetinin daha keskin ve şiddetinin yüksek olması tanecik boyutlarının büyüdüğünü gösterir. Bununla birlikte, tane boyutunun artması tane sınırlarının sayısını azaltacağı için kristalleşme düzeylerinin iyi olacağını gösterir.

Fakat Bor katkısının %1,0'den daha fazla arttırılması ile durum tam tersine dönerek tanecik boyutunda azalma gözlenmiştir. Bor katkısının aşırı arttırılması ile filmlerin kristal yapısında tahribat ve tanecik boyutunda azalma olduğu belirlenmiştir. Bu durum, bor ve çinko iyon yarıçapları arasındaki boyut farkının filmlerin tanecik boyutunda önemli bir değişikliğe sebep olmasından kaynaklanıyor olabilir. Bu sonuç, tanecik boyutu ve katkı konsantrasyonunun birbiri ile yakından ilişkili olduğunu göstermektedir. 450°C'de kimyasal püskürtme yöntemi ile hazırlanan ZnO-B filmler için %1,0 Bor katkısının iyi temizlenmiş cam alt tabaka üzerinde kaliteli bir film oluşturduğu belirlenmiştir. Bu verilere göre, en ideal değer %1 bor katkılı ZnO yarıiletken filmidir. %3 oranı ve daha yüksek oranlar için ise tane boyutunu küçülmesi sonucu tane sınırlarının boyutları artacak ve yüksek oranlardaki bor katkılı filmlerin kristalleşmesinin ise bozulacağını görülmektedir.

#### **4.2 ZnO Filmlerin Optik Özellikleri**

Günümüzde yarıiletken malzemelerin incelenmesi optoelektronik devrelerin kullanımını ve teknolojisi geliştikçe önem kazanmaktadır. Optoelektronik devrelerin çalışma şekli yarıiletkenin elektronları ile ışığın etkileşmesi sonucunda yarıiletken

içerisinde serbest yük taşıyıcılarının oluşturulması olayı ile gerçekleşmektedir. Bu yüzden elektronların fotonlar ile etkileşmesini incelemek yarıiletkenlerin pratikte yaygın olarak uygulanması açısından önem kazanmaktadır.

Yarıiletkenlerin optik özelliklerinin belirlenmesi için o yarıiletkene ait enerji-bant yapısının iyi bilinmesi gerekmektedir. Yarıiletkenlerin bant yapısının belirlenmesinde çok kesin ve basit bir metot olarak soğurma spektrumundan faydalanılır (Pankove, 1971). Bu yöntemle yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi edinilebilmektedir. Absorpsiyon yarıiletkene gelen elektromagnetik dalgaların malzemedan geçerken soğurulması olayıdır. Bir foton bir elektronla etkileştiğinde eğer fotonun enerjisi, elektronun daha üstteki bir enerji seviyesine geçmek için ihtiyacı olan enerjiye eşitse elektron fotonu soğurarak üst enerji seviyesine uyarılabilir. Yani kullanılan ışığın frekansı elektron geçişleri için uygun olduğundan absorpsiyon daha fazla olacaktır. Böylece, absorpsiyon spektrumuna bakılarak yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi sahibi olunur.

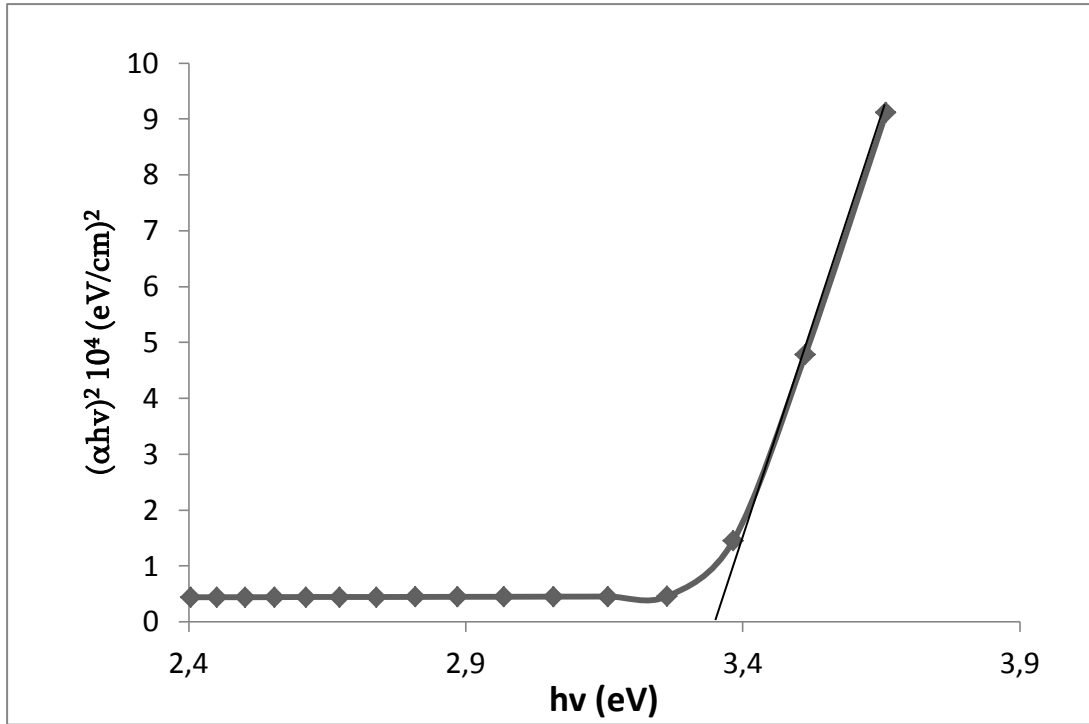
Soğurma ölçümleri geniş bir dalga boyu aralığında yapılırsa, ortam tarafından soğurulan ışınların bağıl şiddetleri ile dalga boyları arasındaki ilişki soğurma spektrumunu verir. Her bir malzemenin hassas olduğu dalga boyu farklıdır. Malzemelerin bu özelliğine göre bir yarıiletken malzemenin bant yapısı incelenebilir ve malzemenin yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Eğer malzeme üzerine bir ışık düşürülse, ışığın taşımış olduğu fotonların enerjisine göre malzemenin valans bandındaki elektron uyarılır ve iletim bandına geçer. Bu gerçekleşen olay soğurma işlemidir. Yarıiletken malzemede soğurma işleminin oluşması için, malzeme üzerine gelen fotonun enerjisinin yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük olması gerekir. Yani;  $h\nu \geq E_g$  gerçekleşmesi gerekir. Bu eşitlikte  $h\nu$  fotonun sahip olduğu enerjiyi gösterir ve  $E_g$  ise yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığını göstermektedir.

Bu çalışmada elde edilen bor katkılı ZnO filmleri valans bandı ile iletim bandı arasındaki direkt geçişlerdir. Direkt bant geçişlerinde  $\alpha$  ve gelen fotonun enerjisi  $h\nu$  ile  $E_g$  arasındaki ilişki Eş. 2.35'de belirtilen bağıntıda gösterilmiştir.

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde, temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiğinden yararlanılmıştır. Bu değişim

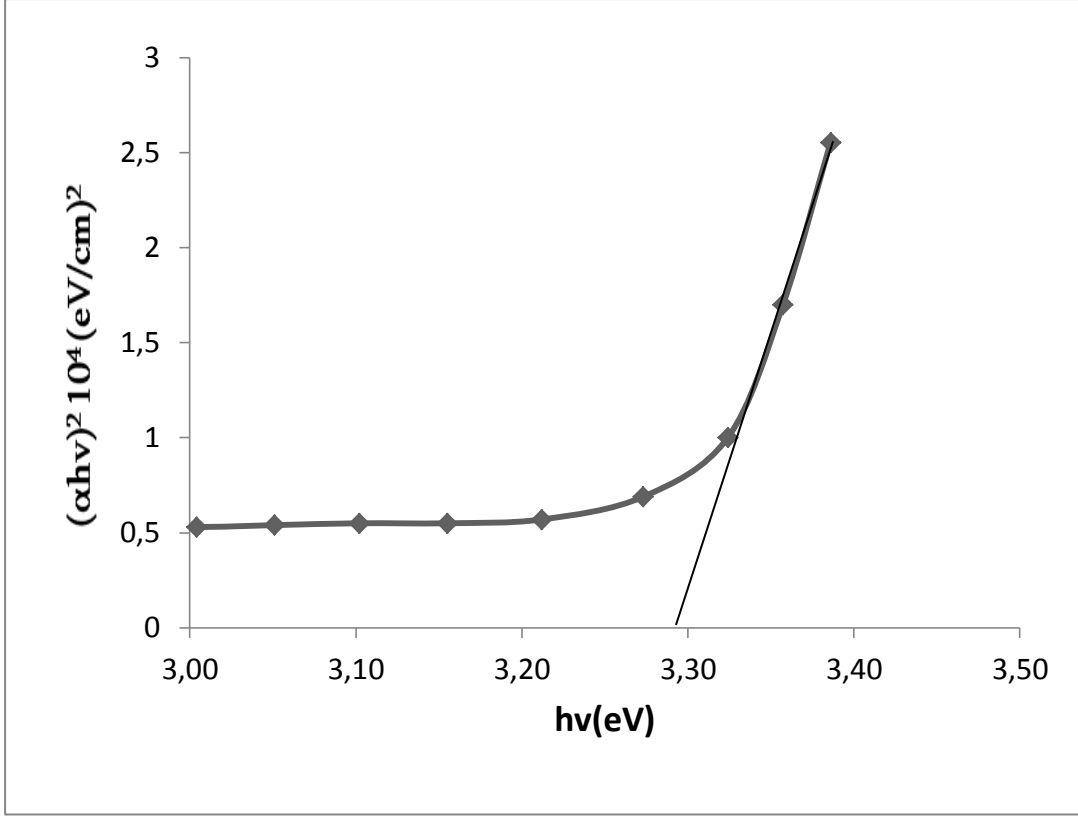
grafiginde görülen lineer kısmının doğrultusunun enerji eksenini kestiği nokta malzemenin yasak enerji değerini verir. Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8'de hazırlanan çözeltilerden elde edilen film örneklerinin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye karşı elde edilen grafikleri görülmekte ve Çizelge 4.2 de ise bulunan tüm yasak enerji aralığı değerleri gösterilmiştir. Aynı zamanda bu grafikler geçişlerin direkt geçişler olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.5'de katkısız ZnO yarıiletken filminin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye karşı elde edilen enerji grafiği verilmektedir. Film örneğinin enerji bant aralığı değerleri, grafikte verilen eğriye bir teğet çizmek suretiyle bulunur. Bulunan değer 3,38 eV olarak tespit edilmiştir.



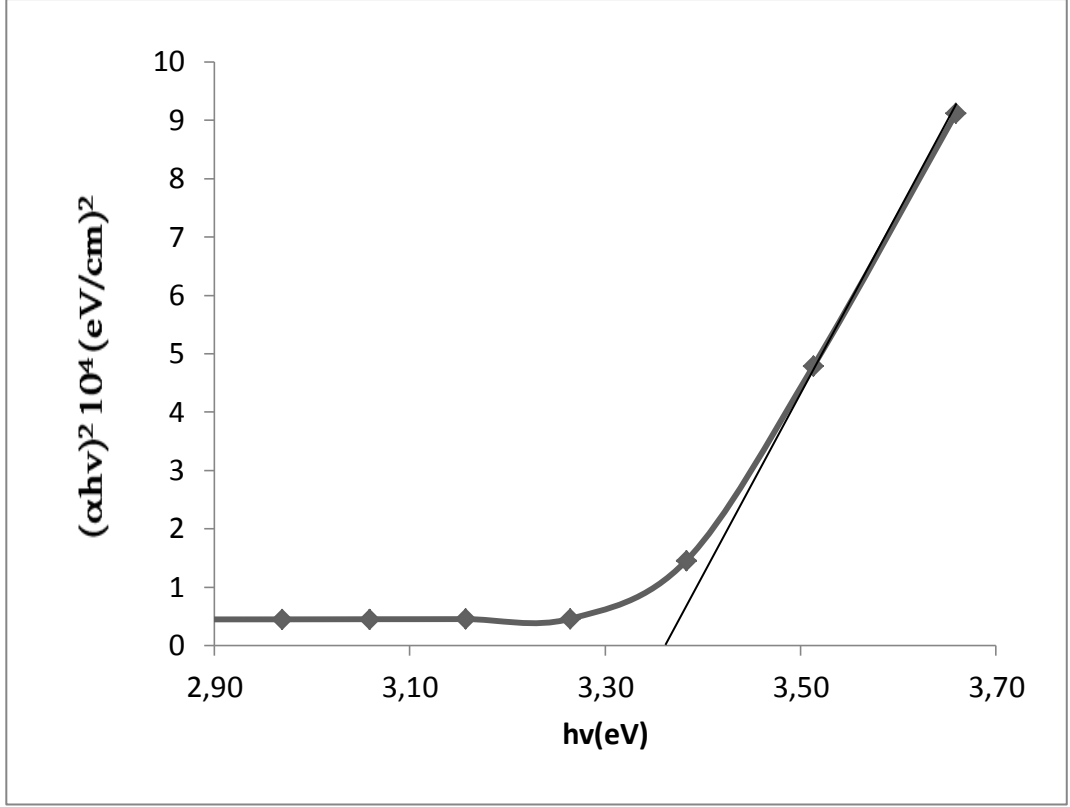
Şekil 4.5: Katkısız ZnO filmlerin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye karşı elde edilen grafiği.

Şekil 4.6'da %1,0 bor katkılı ZnO yarıiletken filminin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye karşı elde edilen enerji grafiği verilmektedir. Bulunan değer 3,29 eV olarak tespit edilmiştir. Bor katkısıyla beraber enerji bant aralığı değerinde azalma gözlenmiştir. Bu da direncin düştüğünü ve iletkenliğin yükseldiğini gösterir.



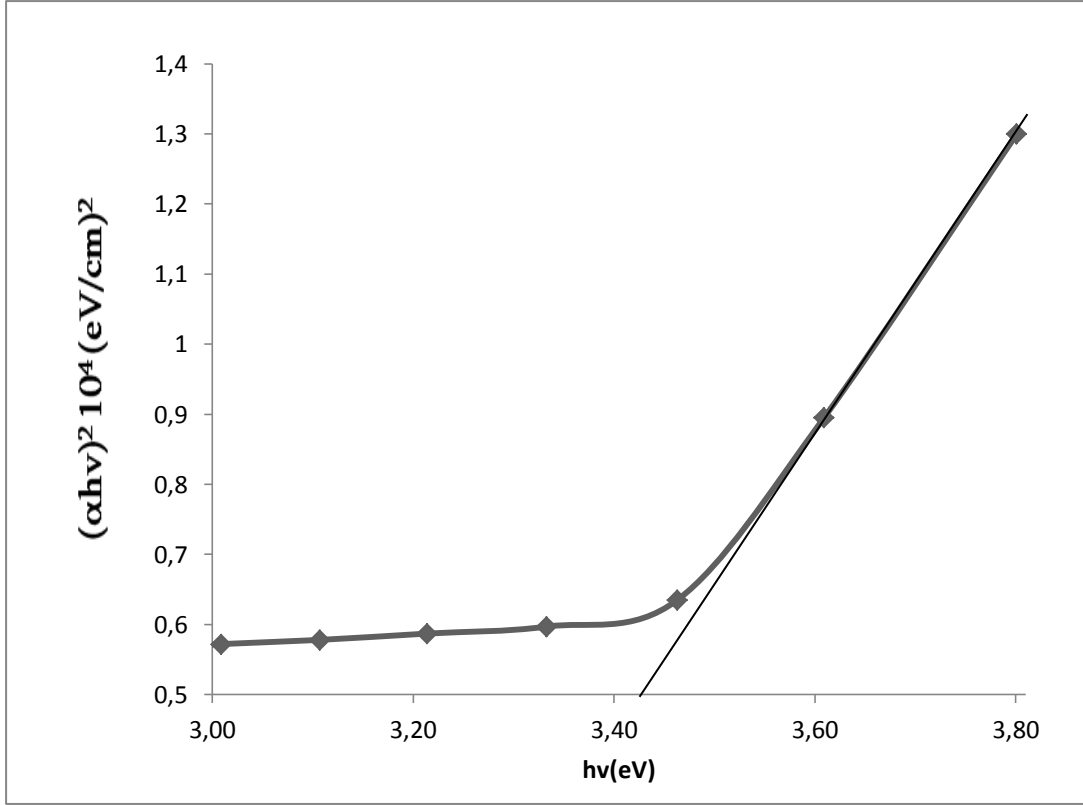
**Şekil 4.6:** % 1,0 Bor katkılı ZnO filmlerin  $(\alpha hv)^2$ 'nin  $hv$ ' ye karşı elde edilen grafiği.

Şekil 4.7' de %3,0 bor katkılı ZnO yarıiletken filminin  $(\alpha hv)^2$ 'nin  $hv$ ' ye karşı elde edilen enerji grafiği verilmektedir. Örneğin enerji bant aralığı değerleri, grafikte verilen eğriye bir teğet çizmek suretiyle bulunur. Bulunan değer 3,35 eV olarak tespit edilmiştir. Yani bor katkısız ZnO yarıiletken filmine yaklaşmıştır. Direnç tekrar yükselmiş ve iletkenlik düşmüştür.



**Şekil 4.7:** %3,0 Bor katkılı ZnO filmlerin  $(\alpha hv)^2$ 'nin  $hv$ ' ye karşı elde edilen grafiği.

Şekil 4.8'de %5,0 bor katkılı ZnO yarıiletken filminin  $(\alpha hv)^2$ 'nin  $hv$ ' ye karşı elde edilen enerji grafiği verilmektedir. Film örneğinin enerji bant aralığı değerleri, grafikte verilen eğriye bir teğet çizmek suretiyle bulunur. Bulunan değer 3,42 eV olarak tespit edilmiştir. Bu durum malzemenin direncinin yükseldiğini gösterir. Çünkü, XRD sonuçlarına göre XRD piklerinin azalması ve tane boyutlarının küçülmesi malzemenin bozulduğunu gösterir, buda malzemenin direncine direk olarak etkisi vardır.



Şekil 4.8: %5,0 Bor katkılı ZnO filmlerinin yasak enerji aralığı.

Çizelge 4.2: Bor katkılı ve katkısız ZnO filmlerinin yasak enerji aralığı.

T (taban sıcaklığı)	ZnO (çinko oksit)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (Borik asit katkısı)	Yasak enerji aralığı (eV)
450°C	1 g	%0,0	3,38
		%1,0	3,29
		%3,0	3,35
		%5,0	3,42

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi, ZnO yarıiletken film örneklerinin enerji bant aralığı değerleri 3,29 eV ile 3,42 eV arasında değişmektedir. Bor katkısı yapılmadan elde edilen film örneğinin bant aralık değeri 3,38 eV iken %1,0 oranında bor eklendiği zaman 3,29 eV değerine düşüyor. Bu durumda direnç düştüğü için iletkenlikte yükselme söz konusudur. Bunun yanında bu durum aynı zamanda filmlerin tane boyutunun da büyüdüğü anlamına gelir. Yani malzemelerin kristalleşmesi bu orana kadar iyi oluyor. Bor katkı oranını %3,0’e çıkardığımızda bant aralık değerinin tekrar 3,35 eV değerine çıktığını, % 5,0’e çıkardığımızda 3,42 eV değerine çıktığını görüyoruz. Buradan anlayabiliriz ki; bor katkısı için en ideal değer %1,0’dır. %1,0’dan sonra yükseltelen bor değerleri yapı üzerinde olumsuz etki yapmaktadır.



Fakat Bor katkısının daha da arttırılması ile durum tam tersine dönerek ZnO filmlerin optik bant aralığında artış gözlenmiştir. Bor katkısının aşırısı ile filmlerin tanecik boyutu azaldığından bu filmlerin optik bant aralığı artmıştır. Bor katkılı ZnO filmlerin yasak enerji aralığındaki bu değişiklik, yarıiletken ince filmlerde gözlenen kuantum boyut etkisi ile anlaşılabilir. Bu yüzden aşırı miktarda Bor katkılı ZnO filmlerin optik bant aralığı katkısız ZnO filmlerinkinden daha geniştir. Bir diğer sebep ise aşırı miktarda katkı ile tane sınırlarında biriken kusurlar olabilir. Bu sonuçlar katkı konsantrasyonunun optik davranışlar üzerine olan etkisinin önemini vurgular niteliktedir.

Yaptığımız bu çalışmada doku oluşumunun en iyi olduğu, tane boyutunun en yüksek ölçüldüğü örnek olan % 1,0 Bor katkılı ZnO yarıiletken film örneğidir.



## 5. SONUÇLAR

1. Sunulan bu tez çalışmasında, kimyasal püskürtme yöntemi ile hazırlanan Bor katkılı ve katkısız ZnO yarıiletken ince filmler sentezlenmiş ve bu filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri incelenmiştir. Gerçekleştirilen analizler ışığında filmlerin yapısal ve optiksel özelliklerinin güçlü bir şekilde Bor konsantrasyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir.
2. XRD analizlerinde filmler (002) tercihli düzlemi ile karakterize edilmiştir. Tüm filmlerin tercihli yönelimi (002) kristal düzlemi boyunca olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, kimyasal püskürtme metodu ile hazırlanan ZnO:B filmlerinin heksagonal yapıya polikristalin olduklarını ve alt tabana dik iyi bir c-ekseni yönelimi sergilediklerini göstermektedir.
3. XRD analizleri ile (002) pik şiddetinin Bor konsantrasyonu artışı ile %1,0 değerinde arttığı belirlenmiştir. XRD şiddetinin maksimum olduğu Bor konsantrasyonu %1,0 olarak saptanmıştır.
4. XRD analizleri ile %1,0'den sonraki Bor konsantrasyonlarında ise (002) pik şiddetinin azaldığı belirlenmiştir.
5. XRD analizi ışığında Scherrer formülü kullanılarak filmlerin tanecik boyutları hesaplanmıştır. Optimum miktarda (%1,0) Bor katkısının ZnO filmlerin tanecik boyutunda XRD pik şiddetine bağlı olarak iyi bir artış sağladığı belirlenmiştir. Bu sonuç 450°C'de kimyasal püskürtme yöntemi ile hazırlanan ZnO filmler için %1,0 değerinde Bor katkısının filmlerin Kristal özelliğini geliştirdiğini göstermektedir. ZnO:B filmlerin yüksek kalitede olması %1,0 katkı oranını optimum yapmaktadır.
6. Fakat Bor katkısının %1,0'den daha fazla artırılması ile durum tam tersine dönerek tanecik boyutunda azalma gözlenmiştir. Bor katkısının aşırı artırılması ile filmlerin kristal yapısında kristalden amorfaya dönme ve tanecik boyutunda azalma olduğu belirlenmiştir.
7. ZnO:B yarıiletken filmlerin soğurma spektrumundan yararlanılarak filmlerin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. %1,0 oranında Bor katkılı ZnO

filmlerin optik bant aralığında azalma gözlenmiştir. Bu sonuç %1,0'a kadar Bor katkısının ZnO filmlerin optiksel özelliğini geliştirdiğini göstermektedir.

8. Fakat Bor katkısının daha da artırılması ile durum tam tersine dönerek ZnO filmlerin optik bant aralığında artış gözlenmiştir. Bor katkısının aşırısı ile filmlerin tanecik boyutu azaldığından bu filmlerin optik bant aralığı artmıştır. Aşırı miktarda Bor katkılı ZnO filmlerin optik bant aralığı katkısız ZnO filmlerinkinden daha geniş olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar katkı konsantrasyonunun optik davranışlar üzerine olan etkisinin önemini vurgular niteliktedir.

## KAYNAKLAR

- Abrahart, R., See, L.**, 1998: National network vs. ARMA modelling: controducting benchmark case studies of river flow prediction, GeoComputation'98, Proceeding of the Third International Conference on GeoComputation, Bristol Üniversitesi, UK 17-19.
- Abrahart, R., See, L.**, 2000: Comparing national network and autoregressive moving average tecniques for the provision of continuous river flow forecasts in two contrasting catchment, Hydrolog. Process., 14, 2157-2172.
- Acar, M.H., Yılmaz, P.**, 1997: Effect of tetramethylthiuramdisulfide on the cationic polymerization of cylohexeneoxide, The 2<sup>nd</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Orlando, Florida, USA.
- Allison, J.**, 1990:Electronic Engineering Semiconductors and Devices, McGraw-Hill Book Company, UK.
- Aybek, A.S.**, 1996: Zn(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)s yarıiletken filmlerin bazı fiziksel özellikleri, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Bal, H.**, 2006: Püskürtme yöntemiyle elde edilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' ün elektriksel özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Box, G.E.P., Jenkins, J.M.**, 1996: Time series analysis : forecasting and control. Holden-Day, San Francisco, CA.
- Burger, J., Gochfeld, M., Jeitner, C., Burke, S., Stamm, T., Snigaroff, R., Werton, J.**, 2007: Mercurity level and potential risk from subsistence foods from the Aleutians, Science of the Total Environment, 384, 93-105.
- Burlando, P., Rosso, R., Cadavid, L.G., Salas, J.D.**, 1993: Forecasting of shortterm rainfall using ARMA Models, J. Hydrol., 144, 193-211.
- Caferov, T.**, 1998: Yarıiletken Fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.
- Cutillityb.D.**, 1969: X-ışınları difraksiyonu ( Çeviri, A.Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Demirci, B.**, 2006: İndiyum katkılı ZnO ince filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Dikici, M.**, 1993: Katıhal fiziğine giriş, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
- Durlu, T.**, 1992: Katıhal fiziğine giriş,Set ofset Ltd, Ankara.
- Engin, M.**, 2006:CuO:Zn filmlerinin ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen BilimleriEnstitüsü, Eskişehir.
- Hook, J.R., Hall, H.E.**, 1999:Katıhal fiziği (çev: F. Köksal), Literatür Yayıncılık, İstanbul.

- Ilcan, S.**, 2001: Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen In kakılı CdZnS filmlerin özellikleri, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Irmak, S.**, 2006:Flor katkılı CdO yarıiletken bileşiminin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kara, K.**, 2008:Atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemiile p-tipi ZnO (çinko oksit) üretimi ve yapısal özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kırmızıgül, F.**, 2008: CdO ince filmlerin püskürtmeyöntemi ile hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kittel, C.**, 1996: Katihal fiziğine giriş (çev: B. Karaoğlu), Güven Yayınları, İstanbul.
- Köroğlu, G.**, 2005: Bileşik yarıiletken filmlerde fotoiletkenlik ölçümleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Mansur, F.**, 2007: Püskürtme yöntemi ile hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince filmlerin özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- McKelvey, J.P.**, 1966: Solid state and semiconductor physics, Harper and Row Ltd., London.
- Nag, B.R.**, 1980: Electron transport in compound semiconductors, Springer-Verlag, Berlin.
- Omar, M.A.**, 1975: Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, Addison-Wesley Publishing Company, USA.
- Orhan, N.**, 2006: Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S filmlerinin optik ve yapısal özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen BilimleriEnstitüsü, Eskişehir.
- Özbaş, Ö.**, 1993: Spray pyrolysis yöntemiyle elde edilen Cds<sub>x</sub>se<sub>1-x</sub> filmlerin bazı fiziksel özellikleri, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen BilimleriEnstitüsü, Eskişehir.
- Özçelik, S.**, 2005: Tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S ve C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> kristallerinin yapı analizi, Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Özyetiş, A.**, 2005: X-ışınları toz difraksiyon metodu ile bazı organik bileşiklerin kristal yapılarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Pankove, J.I.**, 1971: Optical processes in semiconductors, Solid State Physical Electronics Series, Princeton Pres, N.J.
- Sing, J.**, 1995: Semiconductor optoelectronics, McGraw-Hill Inc., USA.
- Singh, J.**, 2003: Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures, Cambridge University Press, USA.
- Smith, W.T.**, 1990: Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill Inc., USA.
- Soriaga, M.P., Stickney, J.,Bottomley, L.A., Kim, Y.G.**, 2002: Thin films: preparation, characterization, applications, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, USA.
- Streetman, B.G.**, 1980: Solid state electronic devices, Prentice Hall Int., New Jersey.

**Şişman, İ.**, 2006:CdS, CdSe ve CdTe bileşik yarıiletken ince filmlerinin aynı çözeltiliden elektrokimyasal olarak Au(11) elektrodu üzerinde büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS spektroskopisi ile karakterizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.







## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad:** Zehra KAYA

**Doğum Tarihi ve Yeri:** 19.04.1980 / Ceyhan

**E-Posta:** zehraakkaynak@gmail.com

**Yüksek Lisans:** Lisans: Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ve Süreç Mühendisliği(Tezli)

**Lisans:** Gaziantep Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği (17.02.2005)

### Uluslararası dergilerdeki yayınlar:

1. **Kaya, Z.**, Öztaş M., 2013: Effect of Boric Acid Content on the Structural and Optical Properties of ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique, International Conference on Energy, Regional Integration and Socio-economic Development, EcoMod, Azerbeycan; Bakü.