T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAYDAM İLETKEN OKSİT TABAKALARDA YAPISAL ÖZELLİKLERİN ARAŞTIRILMASI

AHMET TEKO

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÜRETİM PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. AHMET EKERİM

İSTANBUL, 2014

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAYDAM İLETKEN OKSİT TABAKALARDA YAPISAL ÖZELLİKLERİN ARAŞTIRILMASI

Ahmet TEKO tarafından hazırlanan tez çalışması 27.05.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Tez konumun tespitinde, yönlendirmesinde samimi alaka ve yardımlarını esirgemeyen, lisans ve lisansüstü öğrenimim boyunca derin tecrübelerinden istifade ettiğim muhterem hocam Prof. Dr. Ahmet EKERİM'e teşekkür ve hürmetlerimi sunarım.

Tez çalışma sürecim boyunca güleryüz ile ilgi gösteren, hiçbir zaman kıymetli desteklerini esirgemeyen hocam Dr. Nilüfer EVCİMEN DUYGULU'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında TÜBİTAK MAM laboratuvarlarının imkanlarını sunan sayın Doç. Dr. Alp Osman KODOLBAŞ'a ve Adem YENİSOY'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamdaki değerli yardımlarından dolayı Doç.Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu süreçte birlikte çalışmaktan memnun olduğum değerli arkadaşım Mustafa SALKIM'a;

Manevi desteğinden mahrum bırakmayan değerli meslektaşım Sevilay AKPINAR'a teşekkür ederim.

Mükemmel bir aile oldukları için kendilerine ebediyyen minettar olduğum sevgili babam Zekeriya TEKO, annem Şener TEKO ve ablam Zeynep TEKO'ya bana her zaman sabır ve anlayış gösterdikleri için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2014

Ahmet TEKO

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ ix

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xv

ABSTRACT xvii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4

BÖLÜM 2

LİTERATÜR İNCELEMESİ 5

2.1 Saydam İletken Oksit Tabaklar 5
2.1.1 Saydam İletken Oksit Tabakaların Genel Özellikleri 6
2.1.2 Saydam İletken Oksit Tabakaların Kullanım Alanları 6
2.1.3 Saydam İletken Oksit Tabakaların Güneş Pili Uygulamaları 7
2.1.4 Saydam İletken Oksit Tabakalarda Kullanılan Malzeme Çeşitleri 9
2.1.4.1 Kalay Oksit Filmler (SnO_2) 10
2.1.4.2 İndiyum-Kalay Oksit Filmler (ITO) 10
2.1.5 Çino Oksit (ZnO) Filmler 10
2.1.5.1 Çinko Oksit (ZnO) Filmlerin Elektriksel Özellikler 12
2.1.5.2 Optik Özellikler 15
2.1.5.3 Çinko Oksit Filmlere Katkı Elemanlarının Etkisi 16

2.1.5.4 Alüminyum Katkılı Çinko Oksit Filmler 17
2.1.5.5 Galyum Katkılı Çinko Oksit Filmler 17
2.1.6 Saydam İletken Oksit Tabakaların Üretiminde Kullanılan Yöntemler 18
2.1.6.1 Sıçratma Tekniği 19
2.2 Saydam İletken Oksit Tabakaların Büyütme Sonrası İşlemleri 22
2.2.1 Saydam İletken Oksit Tabakaların Kaplama Sonrası Isıl İşlemleri 22
2.2.2 Saydam İletken Oksit Tabakaların Büyütme Sonrası Yüzey Aşındırma İşlemleri 27

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 32

3.1 Saydam İletken Oksit Tabakalar 32
3.2 Saydam İletken Oksit Tabakalarda Büyütme Sonrası İşlemler 33
3.2.1 Büyütme Sonrası Isıl İşlem 35
3.2.2 Büyütme Sonrası Yüzey Aşındırma 36
3.3 Büyütme Sonrası İşlemler Uygulanan Filmlerin Karakterizasyonu 37
3.3.1 Kalınlık 37
3.3.2 Elektriksel Özdirenç 37
3.3.3 Optik Geçirgenlik 39
3.3.4 Yüzey Pürüzlülüğü 39

BÖLÜM 4

DENEY SONUÇLARI 41

4.1 Isıl İşlemin Saydam İletken Oksit Filmler Üzerine Etkisinin İncelenmesi ..41
4.1.1 Isıl İşlemin ZnO Filmler Üzerine Etkisi 42
4.1.1.1 Isıl İşlemin ZnO Filmlerin Elektriksel Özellikleri Üzerine Etkisi 42
4.1.1.2 Isıl İşlemin ZnO Filmlerin Optik Özellikleri Üzerine Etkisi 46
4.1.1.3 Isıl İşlemin ZnO Filmlerin FOM Değerleri Üzerine Etkisi 57
4.1.2 Isıl İşlemin AZO Filmler Üzerine Etkisi 60
4.1.2.1 Isıl İşlemin AZO Filmlerin Elektriksel Özellikleri Üzerine Etkisi 60
4.1.2.2 1.2.2 Isıl İşlemin AZO Filmlerin Optik Özellikleri Üzerine Etkisi 64
4.1.2.3 Isıl İşlemin AZO Filmlerin FOM Değerleri Üzerine Etkisi 75
4.1.3 Isıl İşlemin GZO Filmler Üzerine Etkisi 78
4.1.3.1 Isıl İşlemin GZO Filmlerin Elektriksel Özellikleri Üzerine Etkisi 78
4.1.3.2 Isıl İşlemin GZO Filmlerin Optik Özellikleri Üzerine Etkisi 82
4.1.3.3 Isıl İşlemin GZO Filmlerin FOM Değerleri Üzerine Etkisi 92
4.2 Yüzey Aşındırmanın Saydam İletken Oksit Filmler Üzerine Etkisinin İncelenmesi 95
4.2.1 Yüzey Aşındırmanın GZO Filmler Üzerine Etkisinin İncelenmesi 95
4.2.1.1 Yüzey Aşındırmanın GZO Filmlerin Elektriksel Özellikleri Üzerine Etkisi 96
4.2.1.2 Yüzey Aşındırmanın GZO Filmlerin Optik Özellikleri Üzerine Etkisi 98
4.2.1.3 Yüzey Aşındırmanın GZO Filmlerin FOM Değerleri Üzerine Etkisi 101

4.2.1.4 Yüzey Aşındırmanın GZO Filmlerin Yüzey Özellikleri Üzerine Etkisi 103

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA 107

KAYNAKLAR 115

ÖZGEÇMİŞ 120

SİMGE LİSTESİ

Sn	Kalay
In	İndiyum
Zn	Çinko
Cd	Kadminyum
Si	Silisyum
σ	Elektriksel iletkenlik
α	Optik emilim
Ω	Ohm
Å	10^{-10} m
°C	Santigrad derece
kg	Kilogram
m	Metre
μ	Mikron
eV	Elektrovolt
Mg	Magnezyum
nm	10^{-9} m
V	Volt
cm	10^{-2} m
MHz	Megahertz
sccm	Standart kübik santimetre-dakikada
Pa	Pascal
E	Elektriksel alan
J	Akım yoğunluğu
ρ	Elektriksel rezistivite
R	Direnç
Rs	Levha direnci
Rq	Karakök ortalama pürüzlülük (nm)
Ra	Ortalama pürüzlülük (nm)
hV	foton enerjisi

KISALTMA LİSTESİ

AZO	Alüminyum Katkılı Çinko Oksit
AFM	Atomik Güç Mikroskobu
CdTe	Kadminyum-Tellür Güneş Pili
CIGS	Bakır İndiyum-Galyum Diselenyum Güneş Pili
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
D.I.	De-iyonize Su
DC	Doğru Akım
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
FOM	Başarımın Ölçütü
GZO	Galyum Katkılı Çinko Oksit
HCl	Hidroklorik Asit
HF	Hidroflorik Asit
HIT	Heteroeklem Güneş Pili
ITO	İndiyum Kalay Oksit Film
IPA	İzopropil Alkol
IR	Kızılötesi
KOH	Potasyum Hidroksit
LCD	Sıvı Kristal Ekran
low-e	Düşük Emisyon
OLED	Organik Işık Yayan Diyot
R.F.	Radyo Frekansı
SİO	Saydam İletken Oksit Tabaka
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SnO_2	Kalay Oksit
UV	Ultraviyole
UV-VIS	Optik Geçirim Spektrometresi
ZnO	Çinko Oksit

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Saydam iletken oksit tabakaların kullanım alanları (a)LCD görüntü paneli[22], (b) Dokunmatik ekran uygulaması[23], (c) Düşük emisyona sahip cam[24], (d) OLED uygulaması[25].....7

Şekil 2. 2 SİO tabakaların kullanıldığı güneş pili uygulamaları (a) HIT, (b) CdTe[27], (c) Amorf Si[13], (d) Gratzell Hücresi[28], (e) CIGS[29].....9

Şekil 2. 3 Zincite minerali ve sentetik çinko oksit (a) turuncu zincite minerali, (b) sentetik çinko oksit kristali[16].....11

Şekil 2. 4 Çinko oksitin wurtzite örgüsü. Küçük daireler çinko atomlarını, büyük daireler oksijen atomlarını göstermektedir[31]. 12

Şekil 2. 5 Çinko oksidin yapısında üç değerlikli yabancı atomlar ve anyon boşlukları kusuru.....14

Şekil 2. 6 ZnO filmlerde iletkenliğin alüminyum katkı miktarı ile değişimi[30,31] 14

Şekil 2. 7 Yarı iletken şeffaf malzemelerin spektral dağılımı: λgap ve λpl, bant aralığı soğurması ve serbest elektron plazma soğurmasının oluştuğu dalgaboylarıdır[30,31] 16

Şekil 2. 8 Sıçratma yöntemi iyon taşınım mekanizması şematik görüntüsü.....19

Şekil 2. 9 Radyo frekansı ile sıçratma tekniği 21

Şekil 3. 1 Yüzey aşındırma işleminin akış şeması olarak gösterimi.....36

Şekil 3. 2 Büyütme sonrası işlemler uygulanan film karakterizasyonunun akış şeması olarak gösterimi.....37

Şekil 3. 3 (a) Rezistivite ve sheet rezistansın tanımı, (b) Dört-nokta prob tekniği[30,31].....38

Şekil 3. 4 (a) Dört-nokta prob tekniğinin şematik görünümü, (b) Dört-nokta prob resmi.....39

Şekil 4. 1 ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri 43

Şekil 4. 2 ZnO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri 44

Şekil 4. 3 ZnO filmlerin 300°C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri 45

Şekil 4. 4 ZnO filmin taramalı elektron mikroskobundaki kesit görüntüsü.....46

Şekil 4. 5 ZnO filmlerin 100°C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri. 47

Şekil 4. 6 ZnO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri 48
Şekil 4. 7 ZnO filmlerin 300°C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri 50
Şekil 4. 8 ZnO filmlerin 100°C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası 52
Şekil 4. 9 ZnO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası 54
Şekil 4. 10 ZnO filmlerin 300°C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası 56
Şekil 4. 11 ZnO filmlerin 100°C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri.....58
Şekil 4. 12 ZnO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri.....59
Şekil 4. 13 ZnO filmlerin 300°C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri.....60
Şekil 4. 14 AZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri 61
Şekil 4. 15 AZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri 62
Şekil 4. 16 AZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri 63
Şekil 4. 17 AZO filmin taramalı elektron mikroskobundaki kesit görüntüsü 64
Şekil 4. 18 AZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri 65
Şekil 4. 19 AZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri 67
Şekil 4. 20 AZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri 68
Şekil 4. 21 AZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası 70
Şekil 4. 22 AZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası 72
Şekil 4. 23 AZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası 74
Şekil 4. 24 AZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri.....75
Şekil 4. 25 AZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri.....76
Şekil 4. 26 AZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri.....77

Şekil 4. 27 GZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri 79
Şekil 4. 28 GZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri 80
Şekil 4. 29 GZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri 81
Şekil 4. 30 GZO filmin taramalı elektron mikroskobundaki kesit görüntüsü 82
Şekil 4. 31 GZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri 83
Şekil 4. 32 GZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri 84
Şekil 4. 33 GZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri 85
Şekil 4. 34 GZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası 87
Şekil 4. 35 GZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası 89
Şekil 4. 36 GZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası 91
Şekil 4. 37 GZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri 92
Şekil 4. 38 GZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri 93
Şekil 4. 39 GZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri 94
Şekil 4. 40 GZO filmlerin %0,1 HCl çözeltisinde 1 saniye, 2 saniye, 3 saniye, 4 saniye ve 5 saniye yüzey aşındırma sonrası elektriksel özdirenç değişimleri 97
Şekil 4. 41 Yüzey aşındırma işlemlerinde kullanılan GZO filmin taramalı elektron mikroskobundaki kesit görüntüsü.....98
Şekil 4. 42 GZO filmlerin %0,1 HCl çözeltisi ile yüzey aşındırma sonrası optik geçirgenlik değişimleri.....99
Şekil 4. 43 GZO filmlerin %0,1'lik HCl çözeltisinde yüzey aşındırma sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 1 saniye, (c) 2 saniye, (d) 3 saniye, (e) 4 saniye, (f) 5 saniye.....101
Şekil 4. 44 GZO filmlerin %0,1'lik HCl çözeltisinde yüzey aşındırma sonrası FOM değişimleri 102
Şekil 4. 45 GZO filmlerin %0,1'lik HCl çözeltisinde yüzey aşındırma sonrası yüzey SEM görüntüleri 104
Şekil 4. 46 GZO filmlerin %0,1'lik HCl çözeltisinde yüzey aşındırma sonrası AFM görüntüleri 105

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Çinko oksitin fiziksel özellikleri[16] 11
Çizelge 2. 2 Literatür çalışmalarında kullanılan malzeme çeşitleri ve aşındırma parametreleri[14,15,16,17,18,19,20].....30
Çizelge 3. 1 Isıl işlem çalışmalarda kullanılan numuneler ve kodlandırılması.....33
Çizelge 3. 2 Yüzey pürüzlendirme çalışmalarındak kullanılan numuneler ve kodlandırılması.....35
Çizelge 4. 1 100°C'de uygulanan ısıl işlemin ZnO filmler üzerine etkisi ve kalınlık değerleri.....42
Çizelge 4. 2 200°C'de uygulanan ısıl işlemin ZnO filmler üzerine etkisi ve kalınlık değerleri.....43
Çizelge 4. 3 300°C'de uygulanan ısıl işlemin ZnO filmler üzerine etkisive kalınlık değerleri.....44
Çizelge 4. 4 ZnO filmlerin 100°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri.....47
Çizelge 4. 5 ZnO filmlerin 200°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri.....48
Çizelge 4. 6 ZnO filmlerin 300°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri.....49
Çizelge 4. 7 ZnO filmlerin 100°C'de ısıl işlem öncesi ve ısıl işlem sonrası bant aralığı değerleri 51
Çizelge 4. 8 ZnO filmlerin 200°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri.....53
Çizelge 4. 9 ZnO filmlerin 300°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri.....55
Çizelge 4. 10 ZnO filmlerin 100°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri ...57
Çizelge 4. 11 ZnO filmlerin 200°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri ...58
Çizelge 4. 12 ZnO filmlerin 300°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri ...59
Çizelge 4. 13 100°C'de uygulanan ısıl işlemin AZO filmler üzerine etkisi ve kalınlık değerleri.....61
Çizelge 4. 14 AZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri 62

Çizelge 4. 15 AZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri 62
Çizelge 4. 16 AZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri.....65
Çizelge 4. 17 AZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri.....66
Çizelge 4. 18 AZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri.....67
Çizelge 4. 19 AZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri.....69
Çizelge 4. 20 AZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri.....71
Çizelge 4. 21 AZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri.....73
Çizelge 4. 22 AZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri ...75
Çizelge 4. 23 AZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri ...76
Çizelge 4. 24 AZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri ...77
Çizelge 4. 25 GZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri 78
Çizelge 4. 26 GZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri 79
Çizelge 4. 27 GZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri 80
Çizelge 4. 28 GZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri.....83
Çizelge 4. 29 GZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri.....84
Çizelge 4. 30 GZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri.....85
Çizelge 4. 31 GZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri.....86
Çizelge 4. 32 GZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri.....88
Çizelge 4. 33 GZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri.....90
Çizelge 4. 34 GZO filmlerin 100°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri ...92
Çizelge 4. 35 GZO filmlerin 200°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri ...93
Çizelge 4. 36 GZO filmlerin 300°C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri ...94
Çizelge 4. 37 %0,1'lik HCl çözeltisi kullanılarak uygulanan yüzey aşındırma işleminin GZO filmler üzerine etkisi 96
Çizelge 4. 38 GZO filmlerin %0,1 HCl çözeltisi ile yüzey aşındırma öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri 99
Çizelge: 4. 39 GZO filmlerin %0,1'lik HCl çözeltisinde yüzey aşındırma öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri 100
Çizelge 4. 40 GZO filmlerin %0,1'lik HCl'de yüzey aşındırma öncesi ve sonrası FOM değerleri.....102

Çizelge 4. 41 GZO filmlerin %0,1'lik HCl'de yüzey aşındırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük değerleri 106

ÖZET

SAYDAM İLETKEN OKSİT TABAKALARDA YAPISAL ÖZELLİKLERİN ARAŞTIRILMASI

Ahmet TEKO

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Saydam iletken oksit (SİO) tabakalar, yüksek elektrik iletkenliğine ve optik geçirgenliğe sahip olan fotovoltaik malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı güneş pillerinde ön yüzey elektrotu olarak kullanılmalarının dışında düşük emisyona sahip camlarda ve dokunmatik uygulamalarda da kendisine kullanım alanı bulmuştur. Ticari uygulamalarda şimdiye kadar kalay oksit (SnO_2), indiyum-kalay oksit (ITO) ve çinko oksit (ZnO) olmak üzere üç tip saydam iletken oksit tabaka kullanılmıştır. Çinko oksit filmlere alüminyum, galyum, magnezyum, indiyum gibi katkı elemanları ilave edilmektedir. Bu katkı elemanlarının ilavesiyle yapıdaki taşıyıcı konsantrasyonu artırılarak elektriksel özellikler iyileştirilmektedir.

Saydam iletken oksit tabakaların optik, elektriksel ve yüzey özelliklerini iyileştirmek için büyütme sonrası bazı işlemler uygulanmaktadır. Bu işlemlerden başlıca olanlar ısıl işlem ve yüzey aşındırmadır. Isıl işlemler ile yapının tane boyutu ve bileşimi değiştirilerek, filmin optik ve elektriksel özellikleri iyileştirilmektedir. Yüzey aşındırma ile büyütme sonrası yüzey pürüzlülüğü istenen değerde olmayan filmlerin yüzey pürüzlülükleri arttırılarak ışık tuzaklama özellikleri geliştirilmektedir.

Bu çalışmada saydam iletken oksit tabakalara büyütme sonrası işlemlerin etkisi incelenmiştir. Isıl işlemin elektriksel, yapısal ve optik özelliklere etkisinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen işlemler farklı süre ve sıcaklıklarda atmosfere açık ortamda

ısıtıcı tabla yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler 100 °C, 200 °C ve 300 °C'de her bir sıcaklık değeri için, 15 dakika, 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika sürelerince gerçekleştirilmiştir. Yüzey aşındırmanın etkisini incelemek amacıyla GZO filmler; 1 saniye, 2 saniye, 3 saniye, 4 saniye ve 5 saniye sürelerde % 0,1'lik HCl çözeltisine daldırılarak kimyasal aşındırma işlemi yapılmıştır.

Büyütülen ince filmlerin karakterizasyonunda çok çeşitli teknikler kullanılmıştır. Film kalınlıkları taramalı elektron mikroskobisi (SEM) yöntemiyle ölçülürken, filmlerin öz direnç değerleri dört uçlu ölçüm probu ile hesaplanmıştır. Optik geçirgenlik değerleri optik geçirim (UV-VIS) yardımıyla ölçülürken, yüzey pürüzlülük değerleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile belirlenmiştir. Saydam iletken oksit tabakalarda verimlilik ölçütünü belirlemek için "figure of merrit" olarak adlandırılmış iletkenliğin ve optik emilimin birbirleri ile oranı hesaplanmıştır.

Isıl işlem deneyleri sonucunda sadece ZnO filmlerin özdirenç değerleri $>10^{-2}$ Ω.cm mertebelerine ulaşırken, % optik geçirim değerleri >% 83 değerlerinde ölçülmüştür. Bant aralığı 3,40 eV'den 3,30 eV değerlerine düşerken FOM değerleri 100 °C'de 45. dakikanın sonunda, 200 °C'de 15. dakika ve 30. dakikanın sonunda artışa uğramıştır. AZO filmlere uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda özdirenç değerleri en yüksek $>10^{-2}$ Ω.cm mertebelerine ulaşırken % optik geçirim değerleri >% 87 değerlerinde ölçülmüştür. Bant aralığı değerleri 3,98 eV'den 3,71 eV değerlerine düşerken FOM değerleri FOM değerleri %40 oranında düşüş göstermiştir. GZO filmlerde ise elektriksel özdirenç değerleri genellikle $>10^{-3}$ Ω.cm mertebesinin üstüne çıkmamış, % optik geçirgenlik değerleri >% 81 değerlerinde seyretmiştir. Bant aralığı değerleri 4,00 eV'den 3,80 eV değerlerine düşmüş, FOM değerleri ise en fazla % 31 oranında düşüş göstermiştir.

Yüzey aşındırma işlemleri uygulanan GZO filmlerin 5. saniyenin sonucunda neredeyse 2 katına çıkarak 1,222 $x10^{-3}$'den 2,2461 $x10^{-3}$'ye ulaşmıştır. Filmlerin % optik geçirgenlik değerleri % 84-85 civarında değişmiştir. Bant aralığı değerleri 4,00 eV'den 3,85 eV'ye düşmüştür. FOM değerleri 5. saniyenin sonunda % 50 oranında azalmıştır. Yüzey pürüzlülük değerleri ise 5. saniyenin sonunda iki katına çıkarak 5,10 nm'den 9,35 nm değerlerine ulaşmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Saydam iletken oksit tabaka, büyütme sonrası yüzey işlemleri, ısıl işlem, yüzey aşındırma, yüzey pürüzlülük

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL PROPERTIES OF TRANSPARENT CONDUCTIVE OXIDES

Ahmet TEKO

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Transparent conductive oxide (TCO) films are photovoltaic materials which have high electrical conductivity and optical transmission features. Because of these properties, they are used in solar cells as front surface electrode and also in low-emission glasses and touch-operated applications. So far in commercial applications three types of transparent conductive oxide films are used which are Tin-Oxide (SnO2), Indium-Tin-Oxide (ITO) and Zinc-Oxide (ZnO). Aluminum, gallium, magnesium, indium are added as the doping elements to the Zinc-Oxide films. Electrical properties are improved by increasing carrier mobility in the structure with this addition of elements.

Some post deposition techniques are used to the transparent conductive oxide films to improve optical, electrical and surface properties. The main ones of these techniques are annealing and surface etching. Post annealing change grain size and composition of the structure, thus optical and electrical properties of the film is improved. Films that are not at the desired values of surface roughness after the deposition are applied surface etching to improve to increase light trapping features.

After deposition of transparent conductive oxide film in the present study examined the effect of the process. Processes of determining the effects of post-annealing on electrical, structural and optical features were performed in different durations and temperatures in atmosphere with the help of hot plate. Experiments carried out at 100 °C, 200 °C and 300 °C for each temperature value at 15 minutes, 30 minutes, 45

minutes and 60 minutes of durations. In order to examine the effect of surface etching; GZO films immerged into 0.1% of HCl solution for performing the chemical etching process at 1 second, 2 seconds, 3 seconds, 4 seconds and 5 seconds of periods.

Wide variety of techniques used in characterization of grown thin films. Film thicknesses were measured by the method of scanning electron microscope (SEM). Resistivity values of films were calculated with four-point probe. Optical transmittance values have been measured with optical transmittance (UV-VIS). Surface roughness values were determined with atomic force microscope (AFM). To determine the efficiency criteria in the transparent conductive oxide layers, conductivity and optical absorption rate which is also called as “figure of merit” was calculated with each other.

As a result of the post-annealing experiments resistivity values of only ZnO films are reached to >10-2 Ω.cm, optical transmission values were calculated > 83% amounts. Band gap decreased to 3.30 eV from 3.40 eV, FOM values increased at the end of 15th and 30th minutes at 200 °C. Resistivity values of AZO films are reached to maximum >10-2 Ω.cm and optical transmission values were calculated > 87% amounts after the heat treatment processes. Band gap values decreased to 3.71 eV from 3.98 and FOM values have undergone a decrease of 40%. Electrical resistivity values of GZO films generally have not overcome the >10-3 Ω.cm level, optical transmission values were measured at 81% amounts. Band gap decreased to 3.80 eV from 4.00 eV, FOM values decreased maximum 31% rate.

Resistivity values of GZO films which were performed surface etching increased almost 2 times to 2.2461x10-3 from 1.222x10-3 after the 5th second. Optical transmission values of the films were changed 84-85% rate. Band gap values have undergone a decrease to 3.85 eV from 4.00 eV values. FOM values decrease 50% rate at the end of the 5 seconds and surface roughness amounts increased approximate 2 times to 9.35 nm from 5.10 nm.

Keywords: Transparent conductive oxide film, surface processes after deposition, annealing, chemical etching, surface roughness.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünyada enerji tüketimi, nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak hızla artmaktadır. Bu artışla birlikte alternatif enerji kaynaklarına duyulan gereksinimde arttırmıştır. Son yıllarda araştırmalar birbirine dönüştürülebilen, yenilenebilir kaynakların geliştirilmesi ve bunların kullanımı alanlarının yaygınlaştırılması üzerine yoğunlaşmıştır. Yapılan çalışmalar, güneş, rüzgâr, su gücü ve hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanıldığı yeni sistemler ve bu sistemler oluşturan bileşenleri geliştirmek yönünde ilerlemektedir.

Güneş pillerinde enerji kaynağı olarak güneş ışınlarının kullanılmasıyla gelecekte yaygın bir kullanım alanına sahip alternatif enerji türelerinden biri olacaktır. Güneş pillerinin genel çalışma prensibi incelendiğinde; sisteme uygulanan güneş ışınlarıyla sistem içerisinde bir elektron taşınım mekanizması meydana gelmesi ve böylece elektriksel bir taşınımın meydana gelmesidir. Bu mekanizmanın verimli bir şekilde çalışması için en önemli kriterlerden biri de performansı yüksek bir saydam iletken oksit tabakalar kullanmaktır.

Saydam iletken oksit (SİO) tabakalar, yüksek elektrik iletkenliğine ve optik geçirgenliğe sahip olan fotovoltaik malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı güneş pillerinde ön yüzey elektrotu olarak kullanılmalarının dışında düşük emisyona sahip camlarda ve dokunmatik uygulamalarda da kendisine kullanım alanı bulmuştur[1,2].

Saydam iletken oksit filmlerin üretiminde kullanılan malzeme çeşidi çok fazla olmasına rağmen özellikle Sn, In, Zn ve Cd en çok tercih edilen yarı iletken oksitlerdir[1,3].

İndiyum kalay oksit filmler (ITO), görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve düşük elektriksel direnç gibi özelliklerinden dolayı günümüzde yaygın olarak saydam iletken oksit tabakalardır. Ama ITO hem pahalı hem de toksik özelliğe sahiptir[4]. Çinko oksit (ZnO) filmler, nontoksik, düşük malzeme maliyeti, yüksek kimyasal kararlılık özellikleriyle ITO'ya alternatif oluşturmaya başlamıştır[5].

ZnO'nun elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek için III. Grup elementleri olan Alüminyum, Galyum ve İndiyum üzerinde n-tipi katkı maddeleri olarak araştırmalar yapılmıştır[6].

Saydam iletken oksit tabakaların optik, elektriksel ve yüzey özelliklerini iyileştirmek için büyütme sonrası bazı işlemler uygulanmaktadır. Bu işlemlerden başlıca olanlar ısıl işlem ve yüzey aşındırmadır.

Büyütme sonrası uygulanan ısıl işlem ile ısıl işlem süresi, sıcaklığı ve atmosferi ile SİO tabakaların optik, elektriksel ve yüzey özelliklerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Isıl işlem parametrelerine bağlı olarak taşıyıcı olarak adlandırılan yapıda bulunan serbest metal atomları ve oksijen boşluklarının oranın değiştiği, bunun da SİO tabakaların özelliklerini doğrudan etkilediği görülmüştür[7-12].

SİO tabakaların özellikle fotovoltaik uygulamalar için özelliklerini geliştirmek amacıyla uygulanan bir diğer büyütme sonrası işlem yüzey aşındırmadır. Pürüzlü ara yüzeylerde Si ve SİO malzemeleri arasında kırılma indeksi farkından kaynaklı ışık saçınımı güneş pillerinin daha ince yapıda olmasına neden olup, pürüzlü yüzeyin ışık tuzaklayıcı olarak davranmasına neden olmaktadır. Böylece daha düşük üretim maliyetli daha yüksek performanslı güneş pilleri elde edilmesine olanak sağlanmış olur.

SİO malzemelerin pürüzlendirilmelerine yönelik uygulanan işlemler temel olarak iki guruba ayrılmaktadır; SİO tabakasının pürüzlendirilmiş bir cam yüzeyine büyütülmesi ya da büyütme işlemi sonrasında yüzeyin pürüzlendirilmesi. Tez çalışmasında büyütme işlemi sonrasında yüzeyin pürüzlendirilmesi yöntemi kullanılacaktır[13].

SİO tabakalarda büyütme sonrası uygulanan yüzey aşındırma işleminin yüzey pürüzlülük değerlerini arttırarak ışık yakalama özelliğini geliştirdiği görülmüştür[14-20].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın ana amacı, büyütme sonrası işlemler ile yüksek optik geçirgenliğe, düşük elektriksel özdirence ve uygun yüzey pürüzlülük değerlerine sahip saydam iletken oksit tabakalar elde etmektir. Bu sebeple saydam iletken oksit tabaka türlerinde son dönemde revaçta olan çinko oksit(ZnO), alüminyum katkılı çinko oksit(AZO) ve galyum katkılı çinko oksit(GZO) filmler kullanılmıştır.

Isıl işlem ve yüzey aşındırma büyütme sonrası işlemler olarak seçilmiştir. Isıl işlemler kolay uygulanabilirlik ve maliyet açısından atmosferik ortamda düşük sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem saydam iletken oksit tabakaların optik geçirim ve iletkenlik değerlerini uygun şartlarda birlikte arttırabilmesi sebebiyle kullanılmaktadır. Isıl işlem süresi, sıcaklığı, atmosferinin saydam iletken oksit tabakalar üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Saydam iletken oksit tabakalar üzerinde ısıl işlem etkisini incelemek için 100 °C - 300 °C arasında 15 dakika - 60 dakika aralığında atmosferik ortamda ısıtıcı tabla üzerinde ısıl işlem deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Büyütme sonrası film özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılan ikinci bir yöntem yüzey aşındırmadır. Yüzey aşındırma işlemi özellikle fotovoltaik uygulamalarda filmlerin ışık yakalama özelliğini arttırmak için kullanılmaktadır. Yüzey aşındırma deneyleri değişik sürelerde GZO filmler için denenmiştir.

Saydam iletken oksit tabakalar üzerinde yüzey aşındırma işleminin etkisini incelemek için GZO filmler üzerin %0,1'lik HCl asit çözeltisinde 1-5 saniye arasında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Filmlerin karakterizasyonu için çok çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bu teknikler; dört uçlu ölçüm probu, optik geçirim spektrometresi(UV-VIS), taramalı elektron mikroskobu(SEM) ve atomik güç mikroskobu(AFM) olarak özetlenebilir. Filmlerin ayrıca bant aralığı ve fotovoltaik uygulamalar için başarımın ölçütü olan "FOM" değerleri ölçülmüştür.

1.3 Hipotez

Fotovoltaik uygulamalarda kullanılan yeni nesil saydam iletken oksit tabakalar ZnO, AZO ve GZO'dur. Bu filmlerin elektriksel, optik ve yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla büyütme sonrası ısıl işlem ve yüzey aşındırma işlemleri uygulanmaktadır. Bu çalışmada ısıl işlem ve kimyasal aşındırma gibi ucuz ve kolay uygulanabilir yöntemlerle saydam iletken oksit tabakaların özellikleri geliştirilerek fotovoltaik uygulamalar için yüksek verimli filmler üretilecektir. Bu sayede performans arttırmak için yüksek maliyetli malzeme kullanmaya ve kaplama sırasında altlık ısıtması gibi pahalı yöntemlere gerek kalmadan güneş pillerinin performansları arttırılacaktır.

Çalışmada literatürden farklı olarak üç farklı oksit film(ZnO, AZO, GZO) filmler üzerine aynı sıcaklık, süre ve atmosfer şartlarında ısıl işlemin etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Ayrıca GZO filmler üzerinde yüzey aşındırmanın etkisi üzerine çalışılmıştır.

Film karakterizasyonları çok çeşitli yöntemler ile yapılmış, ısıl işlem ile saydam iletken oksit filmlerin başarımın ölçütü olan "FOM" değerlerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Kimyasal aşındırma ile filmlerin yüzey pürüzlülükleri artmış, bu sayede ışık yakalama özellikleri gelişerek güneş pili uygulamaları için uygun saydam iletken oksit tabakalar üretilmiştir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR İNCELEMESİ

2.1 Saydam İletken Oksit Tabaklar

Saydam iletken oksit (SİO) tabakalar, yüksek elektrik iletkenliğine ve optik geçirgenliğe sahip olan fotovoltaik malzemelerdir. Bu tabakalar genellikle sprey piroliz, sol-jel, kimyasal veya fiziksel buhar biriktirme, lazer kaplama ve sıçratma gibi ince film teknolojileri ile hazırlanırlar ve güneş pilleri gibi opto-elektronik uygulamalarda kullanılırlar[13,21]. Saydam iletken oksit tabakalar; kalay, indiyum, çinko ve kadmiyum gibi yarı iletken oksitler ve altın, gümüş, titanyum nitrit gibi çok çeşitli malzemelerden üretilebilir.

Saydam iletken oksit tabakalarda verimlilik ölçütünü belirlemek için "figure of merrit" olarak adlandırılmış iletkenliğin ve optik emilimin birbirleri ile oranını veren bir ifade kullanılmaktadır. Fiziksel, kimyasal ve termal kararlılık; pürüzlendirilebilme; iletkenlik; plazma dalga boyu; çalışma fonksiyonu; kalınlık; biriktirme sıcaklığı; üniformluk; toksiklik ve fiyat saydam iletken oksit filmlerin seçiminde ve kullanımında diğer önemli kriterleri oluşturur[1].

2.1.1 Saydam İletken Oksit Tabakaların Genel Özellikleri

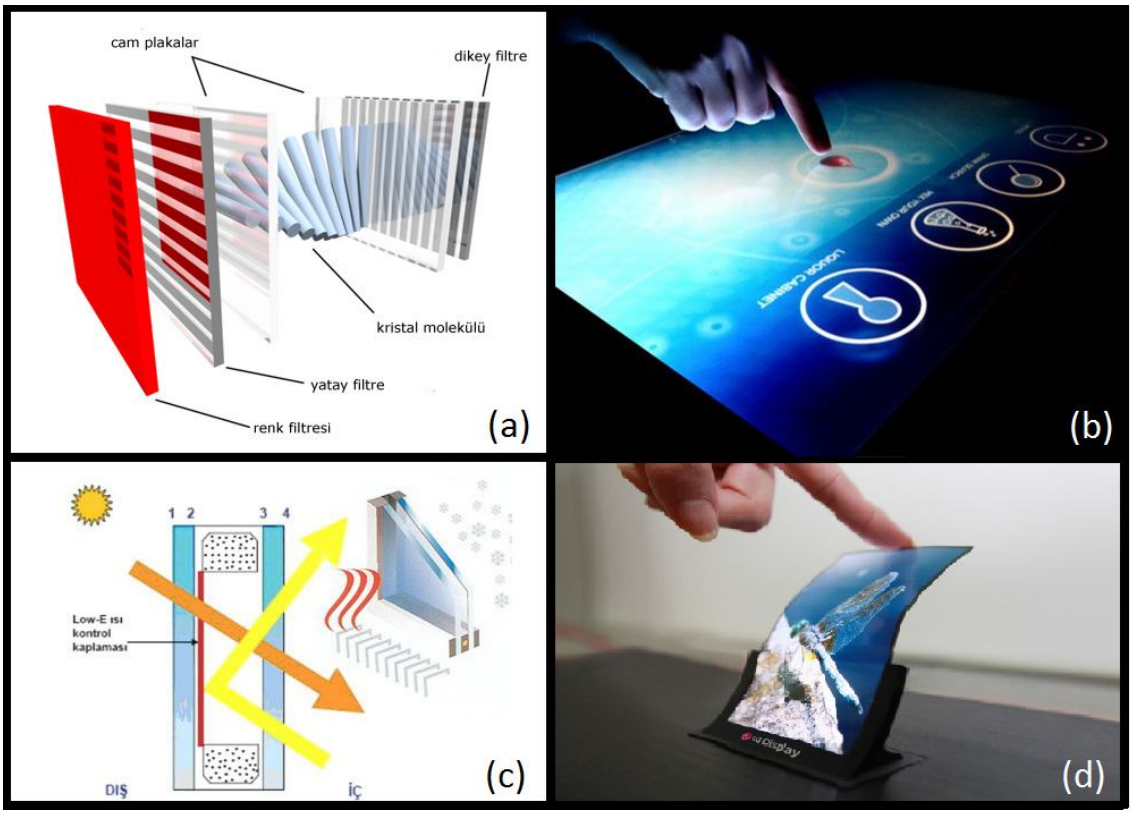
Bir saydam iletken oksit tabakanın verimli sayılabilmesi için, yüksek elektriksel iletkenliğe ve görünür bölgede düşük optik emilime birlikte sahip olması gerekir. Saydam iletken oksit tabakalarda da verimliliğin ölçüsü olarak "figure of merrit" adında elektriksel iletkenlik (σ) ve optik emilimin (α) oranlandığı bir matematiksel ifade kullanılmaktadır[1]. "Figure of merrit" (σ/ α) dışında saydam iletken oksit tabakaların seçiminde kullanılan kriterler:

- Güneş spektrum aralığında yüksek geçirgenlik,
- Yüksek iletkenlik,
- Yüksek taşıyıcı hareketliliği,
- Uygun kırılma indisi,
- Uygun ışık saçılımı için büyütülme ve pürüzlendirilebilme,
- Yüksek kimyasal kararlılık,
- Toksik olmama,
- Düşük maliyet

olarak sıralanabilir[13].

2.1.2 Saydam İletken Oksit Tabakaların Kullanım Alanları

Saydam iletken oksit tabakalar çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Düşük emisyona sahip ("low-e") camlar günümüzde saydam iletken oksit tabakaların en çok kullanıldığı uygulamalardır. Bu tabakalar termal kızıl ötesi ısıyı yansıtma özelliği sayesinde enerji tasarruflu pencerelerde kullanılmaktadır. Ayrıca saydam iletken oksit tabakalar otomobillerin arka karartma camlarında, dokunmatik uygulamalara sahip fırın camlarında da kendilerine kullanım alanı bulmuştur. Bunların dışında saydam iletken oksitler yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüksek optik geçirgenliğe de sahip olmaları sebebiyle güneş pillerinde ön yüzey elektrotu olarak kullanılmaktadır. Ek olarak güneş pillerinin arka yüzeylerinde de de kısa devre akımını arttırmak amacıyla saydam iletken oksit tabakalar kullanılabilir[1,2].



Şekil 2. 1 Saydam iletken oksit tabakaların kullanım alanları: (a)LCD görüntü paneli[22], (b) Dokunmatik ekran uygulaması[23], (c) Düşük emisyona sahip cam[24], (d) OLED uygulaması[25]

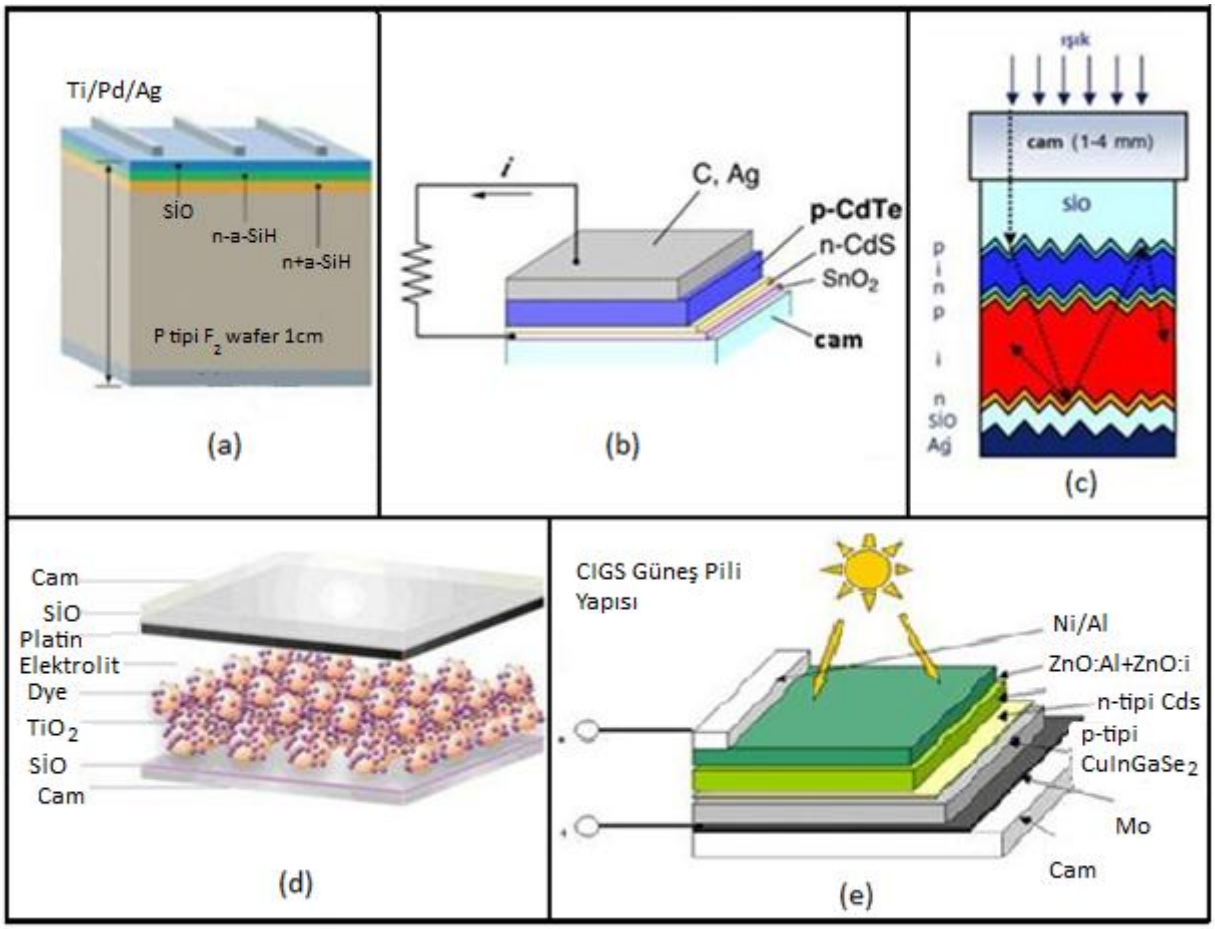
2.1.3 Saydam İletken Oksit Tabakaların Güneş Pili Uygulamaları

Saydam iletken oksit tabakalar güneş pillerinin en önemli bileşenlerindendir. Saydam iletken oksit tabakalar güneş pillerinde ön yüzey elektrotu veya arka yüzey yansıtıcısının bir parçası olarak kullanılırlar. Saydam iletken oksit tabakaların ön yüzey elektrotu olarak kullanıldığı yerlerde, görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve yüksek elektriksel iletkenlik gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar iyi saydam oksit tabakalar için gerekli fakat tek başına yeterli olmayan özelliklerdir. Bunun yanında saydam iletken oksit tabakaların ışık yakalama özelliğinin çok iyi olması gerekmektedir. Genellikle güneş pillerinde ışık yakalama özelliği saydam iletken oksit tabakaların yüzeylerinin pürüzlendirilmesi ile geliştirilir[26].

Saydam iletken oksit tabakaların kullanıldığı güneş pili uygulamaları;

- HIT
- CdTe
- Amorf Si
- Gratzell Hücreleri
- CIGS olarak sıralanabilir.

Güneş pilleri uygulamalarında kullanılacak saydam iletken oksit tabakaları en düşük öz direnç değerleri (< 10^{-3}Ω.cm) ve en yüksek optik geçirgenlikte (%80 <) istenen morfolojik ve kristal yapıda elde etmek hedeflenmektedir. Bunun yanında filmlerin kaplama sonrası yüzey pürüzlülük değerleri filmlerin verimini arttıracak ışık tuzaklama özelliği için uygun değildir. Filmlerin ışık tuzaklama özelliklerini arttırmak için yüzey pürüzlülük değerlerinin, elektriksel öz direnci istenilen değerlerin üzerine çıkartmadan olabildiğince yüksek olarak optimize edilmesi gerekmektedir. Şekil 2. 2'de saydam iletken oksit tabakaların kullanıldığı güneş pili türleri özetlenmiştir.



Şekil 2. 2 SİO tabakaların kullanıldığı güneş pili uygulamaları (a) HIT, (b) CdTe[27], (c) Amorf Si[13], (d) Gratzell Hücresi[28], (e) CIGS[29]

2.1.4 Saydam İletken Oksit Tabakalarda Kullanılan Malzeme Çeşitleri

Saydam iletken oksit filmlerin üretiminde kullanılan malzeme çeşidi çok fazla olmasına rağmen özellikle kalay (Sn), indiyum(In), çinko (Zn) ve Kadmiyum (Cd) en çok tercih edilen yarı iletken oksitlerdir. Bu filmlerin temel uygulama alanları yapı işlerinde düşük emilime sahip cam, enerji depolamalı camlar, düzlemsel panellerde kenar elektrotu, termal güneş pili uygulamaları ve güneş pili katmanı şeklinde sıralanmaktadır. Güneş pili ve termal uygulamalarında kullanımlarındaki temel prensip, güneş spektral aralığında geniş bant aralığına sahip olduklarından yüksek şeffaflık özelliği sağlamasıdır[2,3].

Ticari uygulamalarda şimdiye kadar kalay oksit (SnO_2), indiyum-kalay oksit (ITO) ve çinko oksit (ZnO) olmak üzere üç tip saydam iletken oksit tabaka kullanılmıştır.

2.1.4.1 Kalay Oksit Filmler (SnO_2)

Geçmişte amorf silikon güneş hücrelerinde en çok kullanılan saydam iletken oksit tabakalar flor katkılı SnO_2 idi. Sn'ın In'a göre doğada bol miktarda bulunması ve dolayısıyla Sn oksit filmlerin fiyat açısından In içeren oksit filmlere göre daha uygun olması bu filmlerin başlıca avantajlarındandır[13].

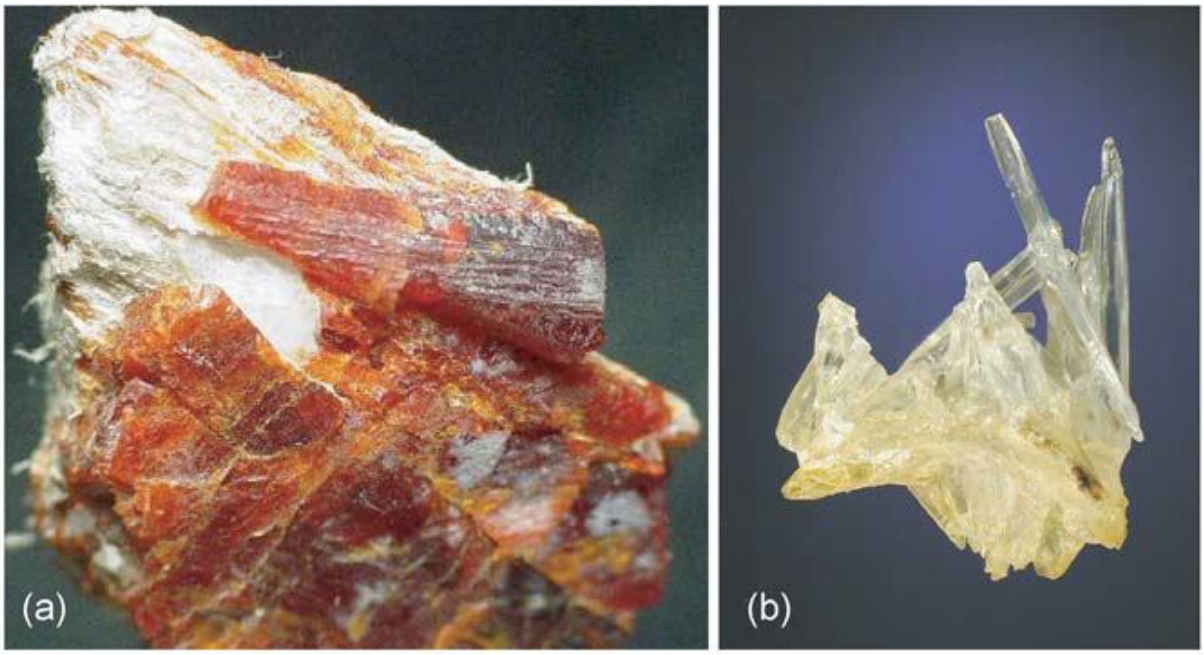
2.1.4.2 İndiyum-Kalay Oksit Filmler (ITO)

İndiyum kalay oksit filmler (ITO), görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve düşük elektriksel direnç gibi özelliklerinden dolayı günümüzde yaygın olarak saydam iletken oksit tabakalardır. Ama ITO hem pahalı hem de toksik özelliğe sahiptir[4]. ZnO filmler, nontoksik, düşük malzeme maliyeti, yüksek kimyasal kararlılık özellikleriyle ITO'ya alternatif oluşturmaya başlamıştır[5].

İndiyumun doğada az miktarda bulunması sebebiyle indiyum-kalay oksitlerin fiyatı diğerlerine göre çok daha yüksektir. Diğer taraftan kalay ve çinko oksitler hem daha ucuzdurlar hem de çevreye daha az zarar verirler. Son zamanlarda çinko oksit diğerlerine göre revaçta olan oksit tabakadır[13].

2.1.5 Çino Oksit (ZnO) Filmler

Çinko oksit, doğada hegzegonal wurtzite yapısına sahip zincite minerali olarak bulunur. Zincite minerali 1810 yılında Bruce tarafından Franklin'de (New Jersey, ABD) keşfedilmiştir. New Jersey'deki zincite minerali ABD'deki en önemli çinko kaynaklarından biridir. Bunun dışında zincite minerali Sarawezza (İtalya), Tsumeb (Nambia), Olkusz (Polonya), İspanya, Tasmanya ve Avusturalya'da bulunmaktadır. Zincite mineralinin rengi genelde manganez impüretileri sebebiyle kırmızı veya turuncudur[16] Şekil 2. 3'te zincite minerali ve sentetik çinko oksit kristali verilmiştir.



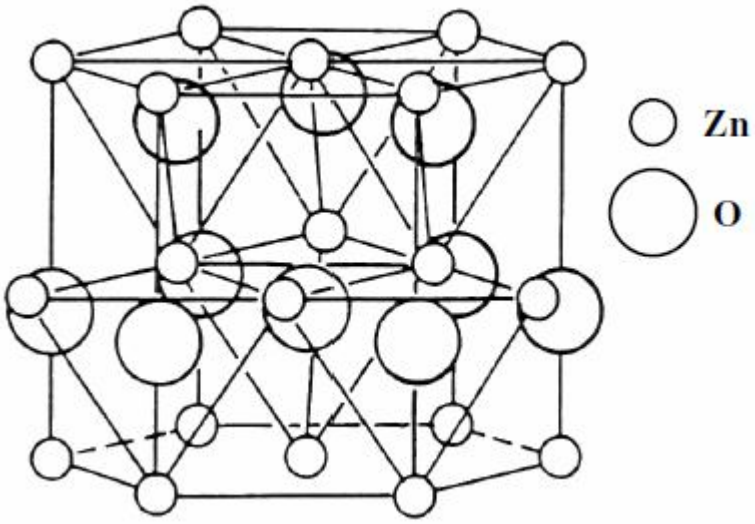
Şekil 2. 3 Zincite minerali ve sentetik çinko oksit (a) turuncu zincite minerali, (b) sentetik çinko oksit kristali[16]

Çinko oksitin fiziksel özellikleri Çizelge 2. 1'de özetlenmiştir. Elektriksel ve optik özelliklerinin yanı sıra düşük malzeme maliyeti, çinko oksitlerin ince film kaplamalarda yaygın olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır.

Çizelge 2. 1 Çinko oksitin fiziksel özellikleri[16]

Kristal Yapısı	Hegzegonal Wurtzite
Örgü Sabitleri	a = 3,24 Å° ve b = 5,19 Å°
Ergime Derecesi	1975±25 °C
Sertlik	4 Mohs
Yoğunluk	$5{,}665 \times 10^3$ kg/m^3
Optik Geçirim	0,4 µm – 2,5 µm
Bant aralığı ve türü	3,2 eV–3,3 eV, n-tipi

Çinko oksit hegzegonal wurtzite kristal yapısındadır. Şekil 2. 4'te wurtzite kristal yapısındaki çinko oksit görülmektedir. Her oksijen atomu dört çinko atomunun oluşturduğu tetregonal grubun arasında bulunur. Örgü sabitleri a = 3,24 Å ve b = 5,19 Å'dur. Tanecik büyüklüğü 300 Å -500 Å arasında değişir.



Şekil 2. 4 Çinko oksitin wurtzite örgüsü. Küçük daireler çinko atomlarını, büyük daireler oksijen atomlarını göstermektedir[31].

2.1.5.1 Çinko Oksit (ZnO) Filmlerin Elektriksel Özellikler

Şeffaf iletken oksit filmlerin iletkenliğini açıklayabilmek için elektriksel özellikler üzerine birçok araştırma yapılmaktadır. Film hazırlamada kullanılan metotlar ve taşıyıcının sıcaklığı ve yapısı, büyütme oranı, film kalınlığı ilk kaplama ısıl işlem sıcaklığı, farklı katkı türü ve konsantrasyonu gibi kaplama parametreleri iletkenliği etkileyen faktörlerdir.

Bütün yarı iletken oksit filmler n-tipi iletkenliğe sahiptir. Bu filmlerin yüksek iletkenliğe sahip olmaları başlıca stokiyometrik sapmadan kaynaklanmaktadır. Bu filmlerdeki iletkenlik elektronları, oksijen boşluklarıyla veya fazla metal iyonlarıyla birlikte donor seviyelerinden sağlanır. Bu donor seviyeleri kimyasal indirgenme ile kolayca sağlanır. Katkı elementleri elektriksel iletkenliği arttırmaktadır[30,31].

-**Yarıiletken Filmlerde Elektron Taşınımı:** Elektron taşınımı; bir iç veya dış alan etkisi altında yük taşıyıcılarının hareketidir. Bir elektrik alan varlığında, bir yarıiletkendeki elektron gazı dengededir. Bu örgü kusurları ile elektronların etkileşmesinin bir sonucudur. Bu kusurlar; örgü kusurları, örgünün termal titreşimleri ve katkı atomlarını içerir.

Çinko oksit, II-VI grubu, geniş bant aralıklı n tipi bir yarı iletkendir. Bant aralığı oda sıcaklığında Eg = 3.2 eV-3.3 eV civarındadır. Katkısız çinko oksitte n-tipi iletkenlik, stokiyometriden sapmadan kaynaklanır. Serbest yük taşıyıcıları, oksijen boşlukları ve kristal örgü arasındaki boşluklarda bulunan çinko ile birlikte sığ donor seviyelerinden kaynaklanır. Bununla birlikte kristal örgü arasındaki boşluklarda bulunan oksijen ve çinko eksikliği kusurları da olabilir. Kaplama metoduna bakmaksızın bütün katkısız ZnO filmler uzun vadede kararlı olmayan elektriksel özelliklere sahiptir. Kararlılık oksijen kemisorpsiyonu ve desorpsiyonu altında ZnO filmin yüzey iletkenliğindeki değişiklikle ilgilidir. Çinko oksit filmlerin elektriksel özellikleri, kaplama metodu, ısıl işlem ve oksijen kemisorpsiyonuna kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Birçok araştırmacı farklı metotlarla hazırlanmış katkılı ve katkısız ZnO filmlerin elektriksel özelliklerini incelemiştir[31-34].

-**Katkılı Çinko Oksit Filmlerin Elektriksel Özellikleri:** Çinko oksit içinde yabancı oksitlerin veya diğer katkıların küçük bir oranı, özellikle yabancı atomların boyut ve değerlikleri çinko ve oksijen atomunkinden farklıysa, elektriksel özellikler ve yapıya duyarlı diğer özellikler üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bir teoriye göre tek değerlikli metal oksitlerin (lityum ve sodyum oksit gibi) eklenmesi oksijen boşluklarının artmasına; üç değerlikli metal oksitlerin (alüminyum oksit gibi) eklenmesi ise oksijen boşluklarının azalmasına sebep olur(Şekil 2. 5)[31,35].

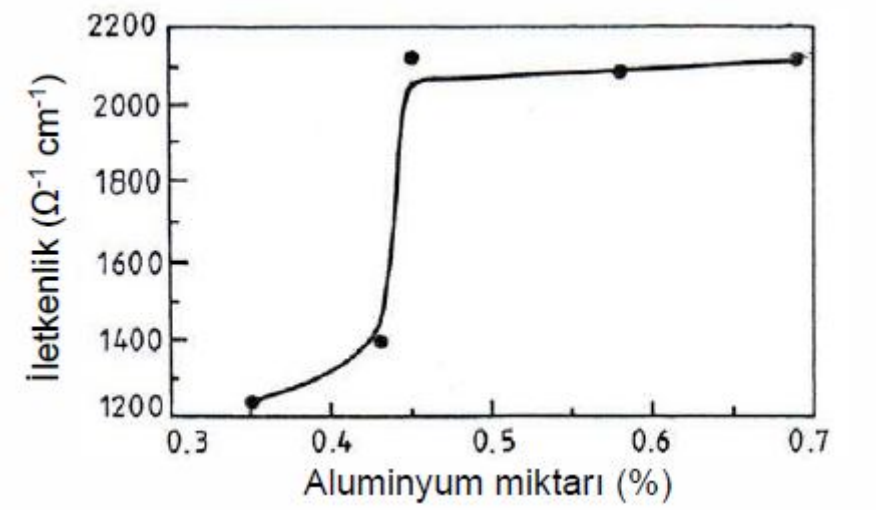
ZnO filmlerin alüminyum, galyum ve indiyum ile katkılanmasının elektriksel özellikleri üzerindeki önemli etkileri literatürde vardır[4, 6, 14, 17, 18, 36-53].

ZnO filmleri katkılamak onların sadece elektriksel özelliklerini etkilemez, aynı zamanda kararlılıklarını da arttırır. Birçok araştırmacı farklı tekniklerle hazırlanan alüminyum katkılı ZnO filmlerin yüksek iletkenlik gösterdiğini rapor etmektedir. Bu araştırmalara göre alüminyum katkılı ZnO filmler katkısız ZnO filmlerle karşılaştırılınca yüksek taşıyıcı konsantrasyonu ve düşük mobiliteye sahiptir.

O	Zn	O	Zn	O	Zn	O	Zn
Zn	O	Zn	O	Zn	O	Zn	O
O	Zn	O	Al	O	Zn		Zn
Zn		Zn	O	Zn	O	Zn	O
O	Zn	O	Zn	O	Al	O	Zn
Zn	O	Zn	O	Zn	O	Zn	O

Şekil 2. 5 Çinko oksidin yapısında üç değerlikli yabancı atomlar ve anyon boşlukları kusuru

Alüminyum katkılı ZnO filmlerdeki yüksek taşıyıcı konsantrasyonu Zn^{+2} iyonlarının yerine geçen Al^{+3} iyonlarının katkısına ve ZnO örgüsünde örgü boşluklarında bulunan alüminyumlara bağlanabilir. Şekil 2. 6'da CVD tekniği ile hazırlanmış alüminyum katkılı ZnO filminin alüminyum miktarının bir fonksiyonu olarak iletkenliğinin değişimi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi %0,45'e kadar olan alüminyum konsantrasyonunun artmasıyla iletkenlik hızlı bir şekilde artar. Daha sonra iletkenlik hemen hemen kararlı hale gelir.



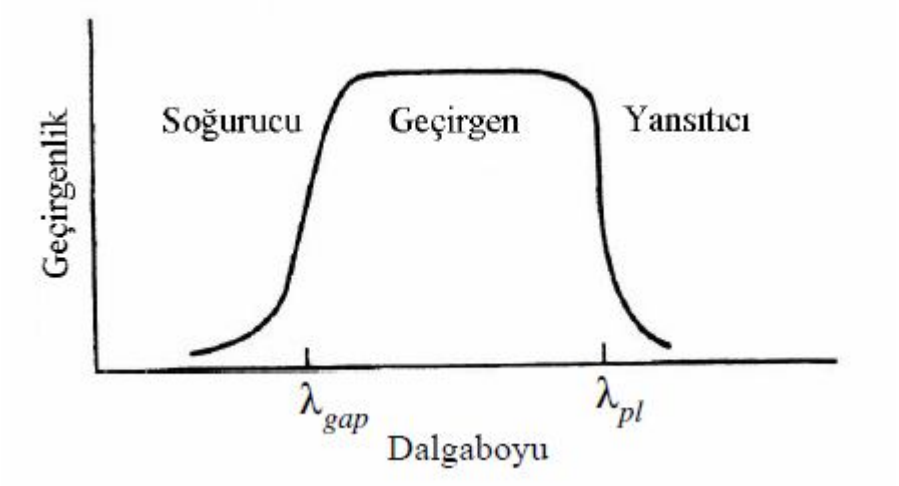
Şekil 2. 6 ZnO filmlerde iletkenliğin alüminyum katkı miktarı ile değişimi[30,31]

İletkenlikteki artış; az miktarda alüminyum katkısının filmde çok sayıda serbest elektrona sebep olmasından kaynaklanır. Alüminyum miktarı %0.45'den çok olduğunda, ekstra alüminyum atomlarından kaynaklanan iletken olmayan alüminyum oksit fazı oluşur. İletkenlik elektronlarına katkıda bulunan alüminyum atomları ve alüminyum oksidi oluşturan atomlar arasında bir dengeye ulaşılır. Çok yüksek miktarda alüminyum konsantrasyonu durumunda, filmdeki iletken olmayan çok miktardaki alüminyum oksitten dolayı tekrar iletkenliğin azalması beklenir. Benzer etkiler R.F. sıçratma ile hazırlanmış galyum oksit katkılı ZnO filmlerde de gözlenmiştir. Ağırlıkça %5'e kadar olan galyum oksit artışında rezistivite hızlı bir şekilde azalmıştır, sonra Ga_2O_3 miktarının daha fazla artmasıyla rezistivite artmıştır.

Pratik uygulamalar için katkısız ZnO filmler termal olarak kararlı olmadıklarından uygun değildir. Bununla birlikte katkılı ZnO filmler kararlı elektriksel ve optik özelliklere sahiptir[30,31].

2.1.5.2 Optik Özellikler

İletken şeffaf ince filmlerin optik özellikleri; kaplama parametreleri, mikroyapı, kirlilik derecesi ve kaplama tekniğine önemli ölçüde bağlıdır. Şeffaf yarı iletken malzemeler genelde elektriksel olarak iletkendir. Optik olarak ise seçici geçirgen tabaka olarak davranırlar. Görünür bölge ve yakın kızılötesi bölgede geçirgeni kızılötesi bölgede yansıtıcıdırlar. Şekil 2. 7'de bu malzemelerin tipik bir spektrumunu göstermektedir. Büyük dalgaboylarında serbest elektronlardan dolayı yüksek yansıtma, çok düşük dalgaboylarında ise bant aralığının baskın olmasından dolayı da soğurma gözlenir.



Şekil 2. 7 Yarı iletken şeffaf malzemelerin spektral dağılımı: λgap ve λpl, bant aralığı soğurması ve serbest elektron plazma soğurmasının oluştuğu dalgaboylarıdır[30,31]

-**Çinko Oksit Filmlerin Optik Özellikleri:** Son zamanlarda çinko oksit ince filmler, şeffaf yarıiletken malzemeler olarak büyük ilgi uyandırmaktadır. Çünkü bu malzemelerin kaplanması nispeten ucuzdur ve keskin bir UV soğurma bölgesine sahiptirler. Günümüzde hala ITO mükemmel özelliklerinden dolayı optoelektronik cihazlar için yaygın olarak kullanılmasına rağmen, ana dezavantajı indiyum kaynak malzemesinin pahalı olmasıdır. Çinko oksit ince filmler ise şeffaf, iletken ve IR-yansıtıcı kaplamalar için uygulamalarda alternatif olarak araştırılmaktadır. ZnO filmler 0,4 µm-2 µm dalgaboyu aralığında şeffaftır. 2 µm-4 µm dalgaboyu aralığında ise filmdeki taşıyıcı yoğunluğuna bağlı olarak plazma kenar bölgesi bulunur. Katkılı ve katkısız ZnO filmlerin optik özellikleri birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır[4, 6, 14, 17, 18, 36-53]. Çinko oksit filmler % 85 civarında geçirgenliğe sahiptir.

Çinko oksidin diğer avantajları ise; çinkonun ucuz, bol ve zehirli olmayan bir malzeme olmasıdır. Bu, çinko oksidin uygulamalarda yaygın olarak kullanılan kalay oksit ve ITO'ya göre daha ucuza mal olmasını sağlar[30,31].

2.1.5.3 Çinko Oksit Filmlere Katkı Elemanlarının Etkisi

Çinko oksit filmlere alüminyum, galyum, magnezyum, indiyum gibi katkı elemanları ilave edilmektedir. Bu katkı elemanlarının ilavesiyle yapıdaki taşıyıcı konsantrasyonu artırılarak elektriksel özellikler iyileştirilmektedir.

2.1.5.4 Alüminyum Katkılı Çinko Oksit Filmler

ZnO'nun elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek için III. Grup elementleri olan Alüminyum, Galyum ve İndiyum üzerinde n-tipi katkı maddeleri olarak araştırmalar yapılmıştır[6]. Katkı maddesinin eklenmesi, kompozisyon değişimlerine bağlı olarak taşıyıcı konsantrasyonunu artırır ve/veya yapısal özelliklerin değişimine bağlı olarak taşıyıcı hareketliliğini değiştirir.

Taşıyıcı konsantrasyonunun artması, yakın-kızılötesi ışınların absorbsiyonuna yardımcı olur. Diğer yandan taşıyıcı hareketliliğini arttırmak, elektriksel ve optik özellikleri birlikte iyileştirmek adına doğru bir yaklaşımdır. Taşıyıcı hareketliliği, taşıyıcının kolay hareket etmesinin bir ölçüsüdür ve katkılamayla uyarılmış kafes geriliminden zıt şekilde etkilenir. Bu tip gerilme, ana metal ile karşılaştırılabilir ya da daha küçük iyonik boyutta katkı elemanları kullanılarak minimize edilebilir. Al^{+3}, Zn^{+2}'den daha küçük iyonik boyuta sahiptir (sırasıyla 0.57 Å ve 0.72 Å) bu da Alüminyum'un katkı elemanı olarak kullanılmasına olanak sağlar[14].

Alüminyum katkılı ZnO filmler(AZO); zehirli olmama, düşük fiyat, kolay bulunabilirlik ve yüksek sıcaklık karalılığı gibi özelliklere sahiptir ve ITO'ya oranla hidrojen plazma prosesinin olumsuz sonuçlarından daha az etkilenir. Ayrıca daha düşük sıcaklıklarda biriktirmeye olanak sağlar ve SİO uygulamalarında işlem sıcaklığına daha duyarlıdır[44]. AZO ince filmler özellikle potansiyel uygulamalarda dikkat çekmektedir. Yüksek saydam iletkenlik özelliklerinden dolayı ince filmli güneş pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır[36,37].

2.1.5.5 Galyum Katkılı Çinko Oksit Filmler

Galyum, ZnO'nun elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek için kullanılan diğer bir katkı elementidir. Al'un yüksek reaktivitesi, ZnO biriktirmesi sırasında Al kaynağının oksitlenmesine sebep olabilir. Ga daha az reaktivite gösterir ve oksitlenmeye daha fazla dayanıklıdır. Bunun yanı sıra 1,92 Å uzunluğundaki Ga-O bağının, 1,97 Å uzunluğundaki Al-O bağına göre daha kısa olması, Ga katkılı ZnO'yu (GZO) AZO'ya göre daha düşük kafes distorsiyonu oluşturması açısından avantajlı kılmıştır[17].

Bunların dışında ZnO, magnezyum oksit (MgO) ile alaşımlanarak bant aralığı istenilen değere getirilebilir. Mg katkısı ile bant aralığı 3,3 eV-7,5 eV arasında değiştirilebilir.

Ancak dikkat edilmesi gereken bir husus vardır ki; bant aralığının aşırı artışı, ince filmlerin elektriksel direncin artışına sebep olur bu da TCO uygulamaları için istenmeyen bir durum teşkil eder.

Ga katkılı MgZnO ince filmler yüksek optik geçirim ve yüksek elektriksel iletkenlik gösterir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda katkı maddelerinin ilavesiyle 10^{-5} Ω mertebesinde direnç değerleri elde edilmiştir[43].

2.1.6 Saydam İletken Oksit Tabakaların Üretiminde Kullanılan Yöntemler

Saydam iletken oksit tabakalar, güneş pilleri ve enerji verimliliği uygulamaları için kullanılan kalınlığı 10 nm ve 1µm arasında değişen, optik olarak geçirgen veya geçirgen olmayan malzemeler üzerine kaplanmış ince filmlerdir. Bu tabakalar genellikle;

- Kimyasal veya fiziksel buhar biriktirme,
- Sol-jel,
- Sprey piroliz
- Elektrokimyasal biriktirme,
- Manyetik alanda sıçratma gibi ince film biriktirme yöntemleri ile hazırlanırlar.

İnce film biriktirme yöntemleri ve ince film optiğinin önemi çok sayıda araştırmanın konusu olmuştur[2,13].

Buharlaştırma yöntemi sıçratma yöntemine bir alternatif oluşturabilir. Hedef malzeme vakum ortamında ısıtılır, oluşturulan buhar altık yüzeyinde biriktirilir.

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, ısı etkisi ile gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu istenilen bileşimdeki yeni fazın yüzeye biriktirilmesi esasına dayanır. CVD yönteminin bir çeşidi olan sprey piroliz yönteminde sıcak yüzeye sıvı malzeme püskürtülerek kaplama yapılır.

Bunların dışında vakum ortamında gerçekleştirilmeyen teknolojiler sıralanabilir. Örneğin sol-jel teknolojisinde kimyasal çözelti içerisine altlık malzemesi daldırılarak biriktirme yapılır. Alternatif olarak kimyasal çözelti sprey kaplama yöntemi ile de uygulanabilir.

Saydam iletken oksit tabakaların üretimi için kullanılan elektrokimyasal teknikler, katodik elektro-biriktirme yöntemi ve anodik dönüştürme gibi yöntemleri de içerir.

Sıçratma ile biriktirme yöntemi, cam, metal ve polimer malzemeler üzerine üniform yapıda bir kaplama sağladığı için en çok kullanılan yöntemlerdendir. Temel olarak bu yöntem, vakum ortamında inert ve/veya reaktif gazlar ile bir plazma oluşturulması ve plazmadaki enerjili iyonların hedef malzemeden momentum etkisi ile atom kopartıp bu atomların üniform olarak altlık malzeme üzerine biriktirilmesidir.

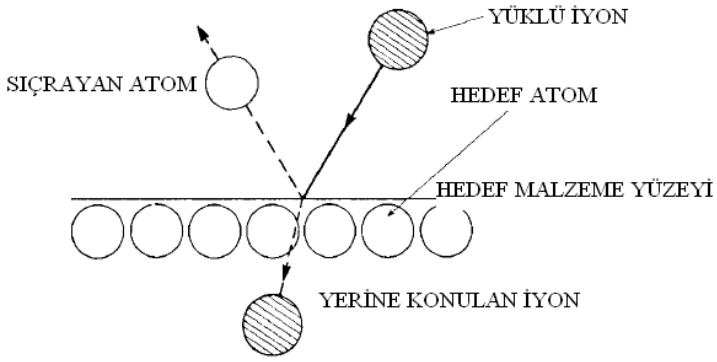
Bu yöntemlerin haricinde çok sayıda alternatif teknik mevcuttur[2].

2.1.6.1 Sıçratma Tekniği

Sıçratma, ince film biriktirme işleminde kullanılan en yaygın metotlardan birisidir. Sıçratmanın yaygın olarak kullanılması, içerdiği fiziksel proseslerin sadeliği, tekniğin kullanılmasındaki kolaylık, parametrelerin değişimindeki esneklik gibi birçok özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu teknik, yarıiletken, fotovoltaik, kayıt ve otomotiv endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu biriktirme yöntemi sensör, dekoratif cam, optik cam gibi özel üretimlerde de uygulama alanı bulmaktadır[54,55].

Sıçratma yöntemi, vakum ortamında katı haldeki hedef malzeme yüzeyinin enerjili iyonlarla bombardıman edilip malzemenin buharlaştırılarak altlık malzeme üzerine biriktirilme esasına dayanır. Yöntemin avantajları; proses sıcaklığının düşük olması, yüksek biriktirme hızına sahip olması, diğer yöntemlere kıyasla daha ucuz olması şeklinde sıralanmaktadır.

Bu yöntemle herhangi bir altlık malzeme kaplanabildiği gibi buharlaştırılan malzemenin istenilen bir gazla reaktif olarak kaplanmasıyla altlık malzeme yüzeyinde bileşik oluşturulması da mümkündür. Şekil 2. 8'de sıçratma yönteminde iyon taşınım mekanizmasının görüntüsü yer almaktadır[56,57].



Şekil 2. 8 Sıçratma yöntemi iyon taşınım mekanizması şematik görüntüsü

Bu proseste vakum ortamında biriktirme yapılmaktadır. Hedef olarak isimlendirilen kaplama malzemesi kaynağı altlık ile birlikte bir vakum odasına yerleştirilir ve oda vakuma alınarak, basınç 5.10^{-4} Torr ile 5.10^{-7} Torr arasında bir değere getirilir.

Bombardıman ağır bir inert gaz ile yapılmaktadır. Argon, bu yöntemde tercih edilmekte olan en yaygın inert gazdır. Sıçratılmış malzeme en çok atomik formda dışarı fırlatılır. Sıçratılmış atomların altlığa doğru yönelmesi için, altlıklar hedefin önüne yerleştirilmektedir.

Kaplama malzemesi, buhar fazına kimyasal veya termal prosesten ziyade mekanik olarak, diğer bir deyişle momentum transferi ile geçmektedir ve bu nedenle hemen her malzeme kaplama malzemesi olarak kullanılabilmektedir.

Sıçratma teknolojisi üstün nitelikte yapışma elde etme özelliğine sahiptir. Bu ayırt edici özellik büyük olasılıkla plazma bombardımanının altlığı sıçratma ile temizleme etkisi nedeniyledir.

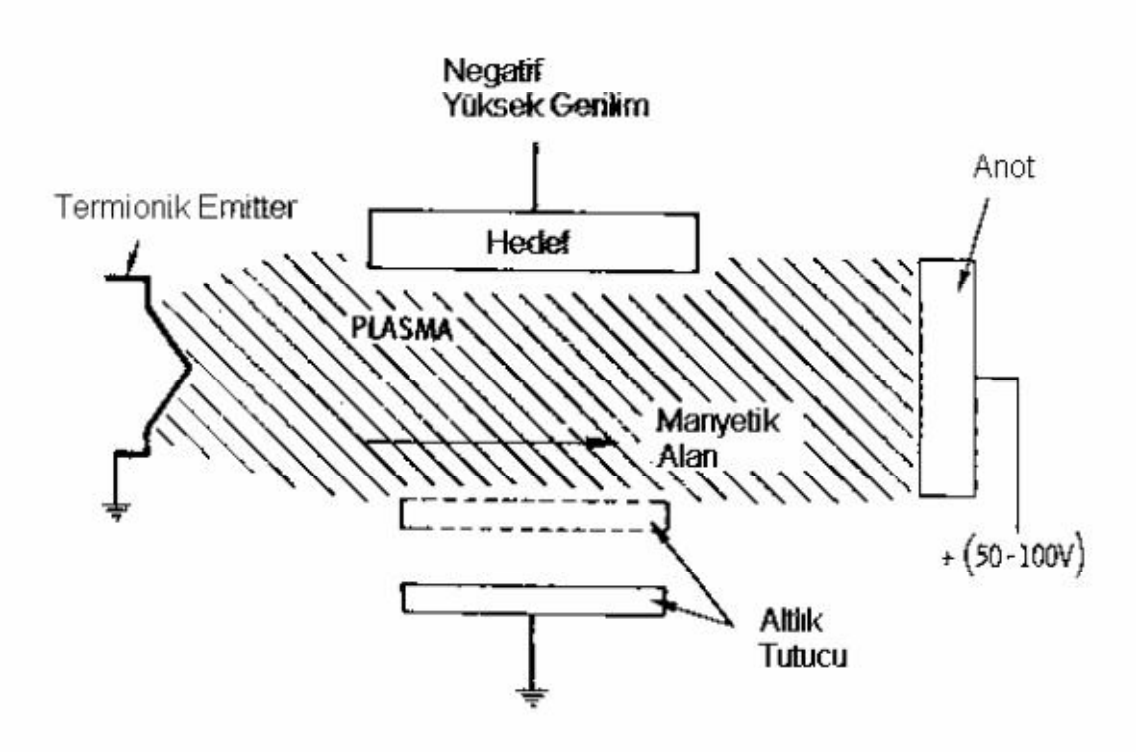
Magnetron olarak isimlendirilen manyetik plazma hapsi özelliğine sahip sıçratma prosesinin yaygınlaşması ile sıçratma prosesi daha da geliştirilmiştir.

Sıçratma verimi, hedef ve bombardıman malzemesinin cinsine, enerjisine ve geliş açısına bağlıdır. Moleküler bombardıman malzemeleri sanki molekülün atomları ayrı ayrı molekülün kendi sıçratmalarını gerçekleştirmiş gibi davranırlar. Bombardıman partikülleri kütlesi, hedef atomlarınınki ile aynı büyüklükte veya daha büyük olduğunda sıçratma verimi artmaktadır. Bu bağlamda, malzemelerle olan kütle uyumu ve ucuzluğu nedeniyle genellikle argon gazı tercih edilmektedir.

Enerji yönünden bakıldığında, sıçratma verimliliği düşük bir tekniktir. Enerjinin büyük bir kısmı hedefin ısıtılması için harcanmaktadır. Bu nedenle, sıçratılacak hedefler su ile soğutulmaktadırlar. Altlıklar, uygulamaya göre ısıtılabilmekte ya da soğutulabilmektedirler.

-**Radyo Frekansı (R.F.) ile Sıçratma:** Katodu (hedef malzemeyi) polarize etmek için doğru akımların kullanıldığı yöntemler, sadece iletken malzemeleri biriktirmek amacıyla kullanılabilmektedirler. Çünkü bu teknikte yükler, hedefin üzerine yığılmak suretiyle sıçratma işleminin çok çabuk sona ermesine neden olmaktadırlar. Bu zorluğu aşabilmek amacıyla radyo frekansı ile sıçratma adı verilen bir teknik kullanılmaktadır. Bu teknik,

tek bir cihazla iletken, yarıiletken ince tabakaların biriktirilmesine olanak vermektedir. Birden fazla malzeme biriktirmek de bu yöntemle mümkün olabilmektedir. Şekil 2. 9'da radyo frekansı ile sıçratma tekniğinin prensibi görülmektedir. Radyo frekansında gerilim uygulamak suretiyle, iyonlar ile elektronlar arasındaki hareket farklılığı sayesinde yüzeyde negatif bir polarizasyon gerçekleşmektedir[54,55,58,59].



Şekil 2. 9 Radyo frekansı ile sıçratma tekniği

Yalıtkan hedef, iki elektrot arasında bir kondansatör görevi görmektedir. Kullanılan frekansta (genellikle 13,56 MHz) iyonlar, kütleleri nedeniyle radyo frekansının geçici değişimlerini takip edemezken, elektronlar bunu yapabilmektedirler. Dolayısıyla bu durumu, az hareketli bir iyon denizinin ortasında bir elektrottan diğerine hareket eden bir elektron bulutu benzetmesiyle açıklamak mümkündür. Elektron bulutu, bir elektrota yaklaştığında diğer elektrotun etrafını iyon açısından zenginleştirmekte ve pozitif bir kazanım oluşturmaktadır. Doğru akımla çalışan diyot sıçratma yapan bir cihazın çalışma prensibinde olduğu gibi, burada da bu kazanım uygulanan gerilemenin tamamına yakınını absorbe etmektedir[54].

Manyetik alanda sıçratma yönteminde doğru akım kullanıldığında katot kaynağının (hedef malzemenin) kaplanacak olan altlık malzemeye yakın mesafede konumlanması

gerekmektedir. Bu durum kaplamanın homojenliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Radyo frekanslı (R.F.) güç kaynağı kullanılan sistemlerde ise altlık-hedef malzeme mesafesi sisteme göre belirlenmelidir. Doğru akım sistemindeki sınırlamalar bu sistem için geçerli değildir. Ayrıca düşük termal iletkenlik özelliği istenen kaplamalar için uygun yöntemlerden birisidir[60].

2.2 Saydam İletken Oksit Tabakaların Büyütme Sonrası İşlemleri

Saydam iletken oksit tabakaların optik, elektriksel ve yüzey özelliklerini iyileştirmek için büyütme sonrası bazı işlemler uygulanmaktadır. Bu işlemlerden başlıca olanlar ısıl işlem ve yüzey aşındırmadır. Isıl işlemler ile yapının tane boyutu ve bileşimi değiştirilerek, filmin optik ve elektriksel özellikleri iyileştirilmektedir. Yüzey aşındırma ile büyütme sonrası yüzey pürüzlülüğü istenen değerde olmayan filmlerin yüzey pürüzlülükleri arttırılarak ışık tuzaklama özellikleri geliştirilmektedir.

2.2.1 Saydam İletken Oksit Tabakaların Kaplama Sonrası Isıl İşlemleri

Kaplama sonrası yapılan tavlama işlemlerinin kristal yapıyı değiştirmek ve tavlama atmosferi ile ilişkili olarak yapıda bulunan oksijen miktarını değiştirmek gibi olası etkileri vardır. Ancak büyütme sonrası ısıl işlemin etkinliği, biriktirilmiş saydam iletken oksit tabakaların özelliklerine bağlıdır. Eğer film uygun koşullarda biriktirilmişse film özelliklerini de optimize edebilir. Bunların yanı sıra ısıl işlem süresinin de yapıya iki farklı yönden etkisi olmaktadır. Sürenin artması ile yapının tane boyutunu büyüyeceğinden öz direnç değerleri düşmektedir, bu da iletkenliğin artmasını sağlamaktadır. Fakat saydam iletken oksit tabakaların ısıl işlem atmosferi ile etkileşim süresinin artmasıyla yapıdaki oksijen miktarı dolayısıyla oksit faz miktarı genellikle artmaktadır. Bu durum öz direnç değerlerini arttırarak iletkenliğin düşmesine sebep olmaktadır. Aynı etki sıcaklık artışı için de gözlemlenmektedir. Isıl işlemler atmosfer kontrolü olan veya olmayan fırınlarda ya da ısıtıcı tabla yardımıyla gerçekleştirilmektedir.

Saydam iletken oksit tabakalarda kaplama sonrası ısıl işlem etkisiyle meydana gelen elektriksel, yapısal ve optik özelliklerinin değişimi üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır.

M. Bouderbala ve ekibinin yaptığı çalışmada[7]; R.F. gücü kullanılarak uygulanan manyetik sıçratma yöntemi ile ürettiği ZnO filmleri, vakum ortamında 200 °C, 250 °C ve 300 °C' de ve atmosferik ortamda 300 °C' de 1 saat ısıl işleme tabii tutulmuştur. Isıl işlem sonrası numuneler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Filmlerin büyüme yönü ve kristal tane boyutu ölçümleri için XRD analizleri yapılmıştır. Bütün filmler çinko oksitin tipik wurtzite kristal yapısında ve altlık malzeme yüzeyine dik c ekseninde (002) yönünde büyüme gösterdikleri gözlemlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucu hangi ortamda ısıl işlem uygulanırsa uygulansın (002) pikinin genişliğinin tavlama sıcaklığı ile doğrudan ilgili olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Bu da kristal tane boyutunun tavlama sıcaklığı ile değiştiğinin bir ispatıdır.

Yapılan ölçüm sonuçlarında kristal tane boyutunun tavlama sıcaklığı ile arttığı sonucuna varılmıştır. Elektriksel özellikleri araştırmak için taşınım ve taşıyıcı konsantrasyonu ölçümleri yapılmıştır. Vakum ortamında yapılan tavlama işlemlerinde, tavlama sıcaklığı arttıkça taşınım ve taşıyıcı konsantrasyonu artışına bağlı olarak direnç değerlerinin düştüğü ($5x10^{-3}$Ω.cm'den $1,3x10^{-3}$ Ω.cm), atmosferik ortamda yapılan ısıl işleminde ise direncin çok yüksek oranda arttığı gözlemlenmemiştir ($2,53x10^{-3}$Ω.cm'den $2,95x10^{2}$ Ω.cm). Elektriksel özelliklerin mikroyapı karakteristiğine, kristal tane boyutuna, büyüme yönüne ve ortamda bulunan oksijen miktarına bağlı bir değişken olduğu belirtilmiştir. Kristal tane boyu arttıkça tane sınırlarının yoğunluğu azalacak dolayısıyla taşıyıcı hareketi üzerindeki etkisi azalacaktır. Sonuçta taşınım değeri artacaktır. Atmosferik ortamda tavlama işleminde ise anlaşılmıştır ki numuneler önemli miktarda oksijen kimyasal olarak absorbsiyonu ile oksidasyona uğramışlardır. Kimyasal olarak absorblanmış oksijen serbest taşıyıcılara karşı bir tuzak gibi davranarak taşıyıcı konsantrasyonu düşürmektedir. Vakum ortamında yapılan gerçekleştirilen tavlama işlemi havada gerçekleştirilenin aksine oksijen deoksidasyonuna yol açmakta buna bağlı olarak taşıyıcı konsantrasyonunu arttırmaktadır.

Bunun dışında filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Bunun için 300 °C' de vakum ve atmosferik ortamda tavlama işlemleri yapılmıştır. Bu numunelerin foton enerjilerinin değişimine karşılık soğurma katsayılarının değişimi incelenmiştir. Yapılan ölçümler sonucu numunelerin optik geçirgenlikleri % 80'in üzerinde çıkmıştır. Vakum ortamında yapılan tavlama işleminde taşıyıcı konsantrasyonunun artışının iletkenlik bandının

düşük seviyelerindeki boşlukların dolmasını sağlayarak bant aralığını genişletmiş (3,28 eV'den 3,43 eV), atmosferik ortamda yapılan tavlama işleminde taşıyıcı konsantrasyonunun düşmesi sebebiyle bant aralığının daraldığı (3,25 eV) gözlemlenmiştir.

Fang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada[8]; silisyum yüzeyler üzerine RF reaktif sıçratma yöntemiyle üretilmiş ZnO filmler üzerine ısıl işlemin etkisini incelemişlerdir. Bunun için ZnO ince filmleri 250 °C, 600 °C ve 800 °C 'de atmosferik ortamda 1 saat ısıl işleme tabii tutmuştur. Isıl işlemler sonucunda XRD analizleri yapılmış bütün filmlerin c ekseninde substrat yüzeyine dik yönde tercihli büyüme gösterdiği gözlemlenmiştir. ZnO filmlerin kristal kaliteleri (002) pikinin yüksekliği ile doğru orantılı olduğu söylenmiştir. Yapılan deneyler sonucu 600 °C' ye kadar (002) pikinin yüksekliği artmıştır. Bunun sebebinin tavlama sıcaklığının artmasıyla atomların hareketinin artması buna bağlı olarak da ZnO filmlerdeki kusurların azalması olduğu belirtilmiştir. 600 °C' in üstünde pik yüksekliği küçük bir düşüş göstermiştir. Bunun sebebinin porozitenin artmış olabileceği ihtimaline bağlanmıştır. Daha önce yapılmış çalışmalarda da farklı sıcaklıklarda piklerin artış veya düşüş göstermeleri filmlerin üretim parametrelerine göre değişmektedir.

Tane boyutu ölçümlerinde tavlama sıcaklığının artmasıyla tane boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. 600 °C'de küçük tanelerin birleşerek büyük kristal tanelerini oluşturduğu buna bağlı olarak porozite ve yüzey pürüzlüklerinin meydana geldiği belirtilmiştir.

Bouhssira ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada[9]; ZnO tozları kimyasal buharlaştırma yöntemiyle biriktirmiştir. Daha sonra atmosferik ortamda 100 °C ile 400 °C arasında 2 saat tavlama işlemleri yapılmıştır. XRD sonuçları incelendiğinde hegzagonal wurtzite yapının (002), (100), (101), (102) yönlerinde pikler görülmüştür. 100 °C ve 200 °C 'de çok fazla bir değişim görülmemekle birlikte piklerin boyunda küçük bir kısalma görülmüştür. 250 °C' de çinkonun oksidasyonu başlamış ve 300 °C' de tamamlanmıştır. Oksidasyon mekanizması filmin kalınlığına, yapısına ve komposizyonuna bağlıdır. Farklı çalışmalardan örneklerle oksitlenme sıcaklığının bu parametrelere bağlı olarak değiştiğine dikkat çekilmiştir.

(002) pikinin oksitlenmeye en müsait yön olduğu belirtilmiştir. Bunun sebebinin düşük yüzey enerjisine sahip olması olduğu söylenmiştir.

Komposizyon ölçümleri yapıldığında tav sıcaklığı arttıkça filmdeki oksijen konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir.

Elektrik iletkenliği ölçümlerinde tav sıcaklığının arttıkça iletkenliğin düştüğü gözlemlenmiştir. 300 °C' de ZnO içerisinde oksitlenmemiş çinkonun kalmadığı belirtilmiştir. İletkenliğin düşüşünün başka bir sebebi de aktivasyon enerjisinin artarak elektron sayısının azalmasıdır. Ayrıca oksijen boşluklarının da azalması elektriksel iletkenliğin düşmesinde önemli bir etken olabilir.

Daha sonra optik geçirim ölçümleri yapılmış, tavlama ile stokiyometrinin artması ve hata sayısının azalmasıyla yapı içerisindeki kayıp ışık miktarı düşerek geçirgenlik artmıştır. Daha az tane sınırının geçirgenliği arttırdığı belirtilmiştir.

Bant aralığı ölçümlerinde tavlama işlemi ile bant aralığının 3,3 eV'den 3,7 eV değerlerine çıktığı gözlemlenmiştir.

Gençyılmaz ve ekibi[10] ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile cam tabanlar üzerine biriktirdiği ZnO filmlerin ısıl işlem davranışlarını incelemiştir. ZnO filmler kaplandıktan sonra 450 °C, 500 °C, 550 °C' de 2 saat ısıl işleme tabii tutulmuştur. Isıl işlem sonrası yapılan EDX analizleri sonucunda özellikle 500 °C ve 550 °C' de yapılan ısıl işleme tabii tutulmuş numunelerde oksijen miktarında artış gözlemlenmiştir. Bu durumun daha önce ara durumda bulunan oksijen Zn atomlarının atmosfer ortamındaki veya tane sınırlarında bulunan oksijen ile reaksiyona girerek filmlerin oksitlendiğini göstermektedir.

Daha sonra filmlerin optik geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Tavlama etkisi ile filmlerdeki geçirgenlik değerlerinin az da olsa azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak ısıl işlem etkisi ile yüzey pürüzlülüklerinin azalması ve yansıma şeklindeki kayıpların artmasından kaynaklandığı öngörülmektedir.

Elektriksel direnç değerleri dört nokta prob tekniği ile ölçülmüş tavlama sıcaklığı arttıkça direnç değerinin yükseldiği görülmüştür. Bunun sebebi olarak daha önce belirtildiği gibi çinkonun oksitlenmesi söylenmiştir. Daha önce donör olarak davranan çinko atomları azalmış bu atomlar elektronlarını oksijene vererek yani bağa katılarak

oksitlenmeye sebep olmuşlardır. Sonuç olarak azalan taşıyıcı yoğunluğu özdirenç değerlerinin yükselmesine neden olmuştur.

Son olarak yapılan yüzey pürüzlülük ölçümlerinde tavlama etkisi ile yüzey pürüzlülüklerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Ayadi ve ekibinin yaptığı çalışmada[11]; sıçratma yöntemiyle üretilmiş ZnO:Al filmleri 300 °C, 400 °C ve 500 °C sıcaklıklarda oksijen, nitrojen ve atmosferik ortamlarda 2 saat tavlayarak ısıl işlem etkisi incelenmiştir. Daha sonra XRD analizleri yapılmıştır. XRD analizleri sonucunda filmlerin çok kristalli wurtzite yapıda olduğu ve (002) yönünde substrat yüzeyine dik tercihli yönelme gösterdiği gözlemlenmiştir. 300 °C' de oksijen ile yapılan tavlama işlemi sonucunda en yüksek (002) piki gözlemlenmiştir. Bu da film kalitesinin yüksek olmasının bir ölçüsüdür. Daha sonra yüzey pürüzlülük ölçümleri yapılmış sıcaklık arttıkça tanelerin büyüdüğü ve yüzey pürüzlülüklerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Elektriksel direnç ölçümleri yapıldığında üç tip atmosfer için de özdirenç değerlerinin önce artıp sonra azaldığı gözlemlenmiştir. Direncin artmasının sebebi olarak oksijen boşluklarının dizilimi için elverişsiz bir ortam olması, ardından tanelerin büyümesi ile tane sınırlarının azalarak taşınımın artması dolayısıyla özdirençlerinin düştüğü belirtilmiştir.

Optik geçirim ölçümleri yapıldığında bütün filmlerin % 95'in üzerinde geçirgenlik değerleri gösterdiği söylenmiştir.

S.Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda[12]; ZnO:Ga filmler üzerine yaptığı çalışmada RF sıçratma yöntemiyle cam üzerine yaptığı kaplamaları 300 °C - 500 °C' ler arasında atmosferik ortamda 1 saat ısıl işleme tabii tutmuştur. Isıl işlem sonrası yapılan XRD ölçümlerinde sıcaklık arttıkça sadece (002), (101), (103) piklerinin yoğunlukları artmamış, (110) ve (112) gibi yeni piklerin oluşmasında da neden olmuştur. Bu da ısıl işlemin yapılan kaplamaların daha eş eksenli hale gelmesinde rol oynadığını göstermektedir.

Tane boyutu ölçümlerinde tav sıcaklığı arttıkça tane boyutlarının arttığı gözlemlenmiştir. Daha sonra numunelerin yüzey morfolojileri incelenmiştir. Tavlamadan önceki numunelere göre 300 °C' de 1 saat tavlama sonrası numunelerin

tanelerinin daha ayırt edici olduğu 400 °C' de tanelerde aglomerasyon görüldüğü, 500 °C' de ise tanelerin belli yönlerde dizilmeye başlandığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ısı enerjisi etkisiyle atomların difüze olması için gerekli enerjiyi kazandığı yerinde olmayan atomların düzene girmesi ile açıklanmıştır. SEM görüntülerinde filmlerin kolonsal yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Tanelerin büyümesi daha büyük boyutta tanelerin oluşmasına daha pürüzlü yüzeylerin meydana gelmesine sebep olmuştur.

2.2.2 Saydam İletken Oksit Tabakaların Büyütme Sonrası Yüzey Aşındırma İşlemleri

İnce film güneş pillerinde gelen ışığın soğurulma verimini arttırmak amacıyla pürüzlü SİO-silisyum ara yüzey kullanımı silisyum ince film teknolojisinde yaygın bir kullanıma sahiptir. Pürüzlü ara yüzeylerde Si ve SİO malzemeleri arasında kırılma indeksi farkından kaynaklı ışık saçınımı güneş pillerinin daha ince yapıda olmasına neden olup, pürüzlü yüzeyin ışık tuzaklayıcı olarak davranmasına neden olmaktadır. Böylece daha düşük üretim maliyetli daha yüksek performanslı güneş pilleri elde edilmesine olanak sağlanmış olur.

SİO malzemelerin pürüzlendirilmelerine yönelik uygulanan işlemler temel olarak iki guruba ayrılmaktadır; SİO tabakasının pürüzlendirilmiş bir cam yüzeyine büyütülmesi ya da büyütme işlemi sonrasında yüzeyin pürüzlendirilmesi. Tez çalışmasında büyütme işlemi sonrasında yüzeyin pürüzlendirilmesi yöntemi kullanılacaktır[13].

Büyütme işlemi sırasında yüzey aşındırma yöntemi fiziksel ve kimyasal aşındırma şeklinde iki ana grupta toplanmaktadır. Tez kapsamında kimyasal aşındırma yöntemi SİO tabakaların pürüzlendirilmesinde kullanılarak ışık dağılım verimi arttırılacaktır.

Silisyum ince filmli güneş pillerinde kullanılan saydam iletken oksit filmlerin yüzey morfolojileri, absorblayıcı bölgede ışık saçılımı arttırılarak daha verimli hale gelmesi açısından önemlidir. Katkılanmış ZnO filmleri biriktirmek için yaygın olarak kullanılan sıçratma işlemi uygulandığında yüzey oldukça pürüzsüzdür. Bu pürüzsüz yüzeyler kimyasal aşındırma yöntemiyle basit bir şekilde dokulu bir yapıya dönüştürülebilirler. Esasen katkılı ZnO filmlerin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri biriktirme parametrelerinden etkilenir. Ek olarak bu biriktirme parametreleri filmlerin yüzey karakterlerini, aşındırma davranışlarını, aşındırma işleminden önce ve sonra meydana gelen yüzey morfolojilerini etkiler[18].

Kimyasal aşındırma, bir sıvı (çözelti) ve bir katı (ince film) arasındaki reaksiyonundan ibarettir. Aşındırma işleminde çözeltinin içersindeki reaktantlar, çok ince bir difüzyon tabakasının içerisinden geçerek film yüzeyine ulaşır, film yüzeyindeki moleküller reaksiyona girer ve sonuç olarak çeşitli türlerde ürünler oluşturur. Difüzyon etkisiyle bu ürünler bir sınır tabakasıyla çözeltiye geçer. Kimyasal aşındırma reaksiyonu, çözelti konsantrasyonunun ve çözelti sıcaklığının değişmesiyle kontrol edilebilir. Çözelti konsantrasyonunun artması, aşındırma aktivitesini ve reaktantların aşındırılacak yüzeye ulaşma ve buradan ayrılma hızını arttırır. Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon hızını kontrol eder[61].

Inamdar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda[14] ZnO:Al filmlere optik ve yapısal özellikleri değiştirmek amacıyla kimyasal aşındırma işlemi uygulanmıştır. Bunun için % 0,125-% 1 arası seyreltilmiş HCl çözeltisi, 5, 10 ve 15 saniye uygulanmıştır. Aşındırma kabiliyeti aşındırma koşullarına ve filmin biriktirilme yoğunluğuna bağlı bir parametre olduğu belirtilmiştir. Aşındırma işlemlerinden sonra yapılan AFM incelemeleri yapılmıştır. 5 saniye uygulanan aşındırma işlemi sonrası (002) pikinin yüksekliğinde % 70 oranda düşüş tespit edilmiştir. 10 saniye ve 15 saniyelik aşındırma işlemlerinin sonucunda ise aynı pikin yüksekliğinin 5 saniyede görülen ile hemen hemen aynı olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi aşındırılmamış yüzeyde filmin daha kompakt yani daha sıkı yapıda olması, 5 saniyelik aşındırma işlemi sonucunda bu kompakt yapının kaybolduğu ve aşındırma kabiliyetinin düşmesi olarak açıklanmıştır. Yapılan çalışmalarda yapısal özelliklere göre aşındırmanın iki şekilde ilerleyeceği belirtilmiştir. Birincisi tane sınırı etkisi gibi yapıda üniform olmayan bölgelerde ilerlemesi ikincisi ise yapının yeterince üniform olması durumunda tüm yüzeyde aynı oranda dik olarak ilerlemesidir. Süre haricinde konsantrasyon üzerine de çalışmalar yapılmıştır % 1 ile % 0,125 arası konsantrasyonlarda yapılan aşındırma işlemleri sonucunun pek bir farklılık içermediği gözlemlenmiştir.

Optik özellikler incelendiğinde aşındırma işleminin geçirgenlik ve yansıma özelliğine etkisinin olduğu görülmüştür. 5 saniye ve 10 saniyede yapılan aşındırma işlemlerinin sonucunda görünür bölgedeki ortalama geçirgenlik % 90'dan % 55-51 değerlerine düşmüştür. Diğer bir incelemede aynı sürede farklı konsantrasyonlarda aşındırma

incelenmiştir. % 0,25'lik HCl çözeltisi kullanıldığında geçirgenlik değerinin % 90'dan 83'e düşmüştür.

Başlangıçta aşındırma yapılmamış filmler için pürüzlülük değerleri uygulamalar için elverişli değildir. 5 saniye aşındırma yapılmış filmin pürüzlülük değeri 11 nm-14 nm arasındadır ve hiç aşındırma yapılmamış filmlerle neredeyse aynı değerdedir. 10 saniye aşındırma yapılmış filmin pürüzlülük değeri 15 nm-30 nm değerlerine çıkmıştır. 15 saniye yapılmış aşındırma işleminde ise pürüzlülük değeri tekrar 15 nm-19 nm değerlerine düşmüştür. Bu değişimlerin nedeni daha önce belirtilen kimyasal aşındırmanın üniform veya üniform olmayan yapıda ilerlemesidir. % 0,25 ve % 0,125'lik çözeltilerde 10 nm pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Bundan dolayı aşındırma için % 0,25-% 1 arası konsantrasyonların uygun görüldüğü belirtilmiştir.

S.Fernandez ve ekibinin yaptığı çalışmada[15]; alüminyum katkılı çinko oksit filmlerin aşındırma işlemi için HCl ve NH_4Cl farklı derişimlerde ve sürelerde uygulanmıştır. Başlangıçta filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri 13,4 nm olduğu % 0,5'lik HCl ile 40 saniye aşındırma işlemi sonrasında bu değerin 118,4 nm değerlerine kadar çıktığı fakat direnç değerlerinin çok yüksek değerlere ulaştığı gözlemlenmiştir.

Hüpkes ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada[16]; çok kristalli ZnO:Al filmlerin biriktirme parametrelerine veya malzeme özelliklerine bağlı kimyasal aşındırma davranışlarının tahmin edildiği bir teorik modelin bulunmadığını belirtilmiştir. Ancak yıllardır devam eden çalışmalarda ZnO:Al'ın yüzey morfolojisinin amorf veya mikrokristal silikon güneş pillerinde ışık sıçratma özelliklerini geliştirmek için optimize edildiği deneysel verilerin mevcut olduğundan bahsedilmiştir.

İlk olarak aşındırma süresi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Oda sıcaklığında % 0,5'lik HCl çözeltisi ve 50^oC' de % 33'lük KOH çözeltisiyle aşındırma işlemleri yapılarak aşındırma süreleri kıyaslanmıştır. Filmlerin başlangıç kalınlıkları 770 nm'dir. Biriktirme işlemi aynı cam altlık malzemeler üzerine özdeş sıçratma koşullarında gerçekleşmiştir. Biriktirme sonrası işlem yapılmayan filmler oldukça pürüzsüzdür. Yüzey pürüzlülük ölçümleri sonucu 15nm'den daha düşük değerler elde edilmiştir. HCl içine küçük bir daldırma ile belli bölgelerde rastgele dağılmış yaklaşık 500 nm çapında kraterler oluşmuştur. Uzun aşındırma sürelerinde büyük ve küçük kraterlerle dokulu bir yüzey haline gelmiştir. HCl ile aşındırma sırasında film kalınlığı saniyede 5-6 nm civarında azalmıştır. Yüzey

pürüzlülük ölçümleri sonucunda 100 nm-150 nm civarında değerler elde edilmiştir. Son pürüzlülük değerleri filmlerin başlangıçtaki özelliklerinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Diğer yandan KOH çözeltisi, rastgele dağılmış derin ve dik boşlukların oluştuğu noktalar şeklinde etki etmiştir. Filmin kalınlığı saniyede 1 nm azalmıştır. Aşındırma süresi arttıkça pürüzlülük yavaş şekilde artmaktadır. Aşındırılmamış yüzeylere benzer görüntüler vermektedir.

Çalışmanın sonucu olarak asitlerle yapılan aşındırma işleminde alkalilere göre daha yüksek pürüzlülük elde edilmiştir. Bu da aşındırma işleminde daha pürüzlü yüzey sayesinde daha yüksek ışık yakalama özelliği buna bağlı olarak da daha verimli güneş pili ve uygulamaları için aşındırma işleminde asit kullanımını öne çıkarmaktadır.

Yapılan literatür çalışmaları sonucunda kullanılan kaplama malzemesi, aşındırma çözeltisi ve süresi aşağıdaki Çizelge 2. 2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2. 2 Literatür çalışmalarında kullanılan malzeme çeşitleri ve aşındırma parametreleri[14-20].

Aşındırılan Saydam İletken Oksit Tabakanın Türü	**Aşındırmada Kullanılan Çözeltinin Türü**	**ÇÖZELİT ORANI**	**Aşındırma Süresi**	**REFERERANS**
ZnO:Al (AZO)	HCl	%1- %0,125	5-10-15 saniye	[14]
ZnO:Al (AZO)	HCl	%0,5	40 saniye	[15]
ZnO:Al (AZO)	HCl KOH	%0,5 (HCl) %33 (KOH)	5-10 saniye (HCl) 10-30-100 saniye (KOH)	[16]
ZnO:Ga (GZO)	HCl	%0,5	45 saniye	[17]
ZnO:Al (AZO)	HCl	%0,5	7 saniye	[18]
ZnO:Al (AZO)	HCl	%0,5	30 saniye	[19]
ZnO	HCl	%0,5	5-10 saniye	[20]

Unutulmaması gereken bir husus vardır ki istenilen yüzey morfolojilerinin kesin olarak elde edebilmek için bütün görülen ya da görülmeyen biriktirme ve aşındırma parametrelerinin göz önüne alınması gerekmektedir. Görülmeyen parametreler iyon bombardımanı, parçacık enerjisi, hedef malzemenin özellikleri vs. olabilir. Bu

parametrelerin dışında camın yaşı, kullanılan tarafı, üretim prosesi gibi özelliklerde yüzey morfolojisini etkilemektedir.

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak elde edilen katkısız ve farklı oranlarda katkılanmış çinko oksit ince filmlerin (AZO, GZO); elektriksel, optik ve yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli yüzey işlemleri uygulanmıştır. Bu yüzey işlemleri; ısıl işlem ve yüzey aşındırma şeklinde gruplandırılarak farklı süre ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Bu teknikler; dört uçlu ölçüm probu, optik geçirim spektrometresi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik güç mikroskobu AFM yöntemleridir. Elde edilen sonuçlar birbirileriyle kıyaslanarak işlemlerinin etkileri belirlenmiştir.

3.1 Saydam İletken Oksit Tabakalar

Çalışmada katkısız çinko oksit, %2 alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) ve %3 galyum katkılı çinko oksit (GZO) saydam iletken oksit tabaka olarak kullanılmıştır. İnce filmler R.F. manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak cam altlık yüzeyine büyütülmüştür. Büyütme parametreleri; 165 W radyo frekansı gücünde, 20 sccm gaz akış hızı, 0.30 Pa gaz basıncı, 30 dakika şeklindedir. Saydam iletken oksit filmler; oda koşullarında, herhangi bir ısıl işlem uygulanmaksızın Corning 1737F marka cam büyütülmüştür. Çalışmada kullanılan ZnO, AZO ve GZO filmler ortalama %83 < optik geçirgenlik ve $10^{-3}\Omega.cm$ elektriksel özdirence sahiptir[64].

3.2 Saydam İletken Oksit Tabakalarda Büyütme Sonrası İşlemler

Saydam iletken oksit tabakalarda büyütme sonrası işlemler ısıl işlem ve yüzey aşındırma olarak iki gruba ayrılmaktadır. Numuneler uygulanan büyütme sonrası işleme göre adlandırılmıştır.

Isıl işlem numunelerinde kullanılan malzeme türünden sonraki ilk hanede ısıl işlem sıcaklığı, ikinci hanede ısıl işlem süresi verilmiştir. Numune kodları Çizelge 3. 1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3. 1 Isıl işlem çalışmalarda kullanılan numuneler ve kodlandırılması

Numune Kodu	**Kullanılan Malzeme**	**Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)**	**Isıl İşlem Süresi (Dakika)**
ZnO-100-15	ZnO	100	15
ZnO-100-30	ZnO	100	30
ZnO-100-45	ZnO	100	45
ZnO-100-60	ZnO	100	60
ZnO-200-15	ZnO	200	15
ZnO-200-30	ZnO	200	30
ZnO-200-45	ZnO	200	45
ZnO-200-60	ZnO	200	60
ZnO-300-15	ZnO	300	15
ZnO-300-30	ZnO	300	30
ZnO-300-45	ZnO	300	45
ZnO-300-60	ZnO	300	60

Çizelge 3. 1 Isıl işlem çalışmalarda kullanılan numuneler ve kodlandırılması(devamı)

AZO-100-15	AZO	100	15
AZO-100-30	AZO	100	30
AZO-100-45	AZO	100	45
AZO-100-60	AZO	100	60
AZO-200-15	AZO	200	15
AZO-200-30	AZO	200	30
AZO-200-45	AZO	200	45
AZO-200-60	AZO	200	60
AZO-300-15	AZO	300	15
AZO-300-30	AZO	300	30
AZO-300-45	AZO	300	45
AZO-300-60	AZO	300	60
GZO-100-15	GZO	100	15
GZO-100-30	GZO	100	30
GZO-100-45	GZO	100	45
GZO-100-60	GZO	100	60
GZO-200-15	GZO	200	15
GZO-200-30	GZO	200	30
GZO-200-45	GZO	200	45

Çizelge 3. 1 Isıl işlem çalışmalarda kullanılan numuneler ve kodlandırılması(devamı)

GZO-200-60	GZO	200	60
GZO-300-15	GZO	300	15
GZO-300-30	GZO	300	30
GZO-300-45	GZO	300	45
GZO-300-60	GZO	300	60

Yüzey aşındırma deneylerinde kullanılan numunelerde ise kullanılan malzemeden sonraki hanede yüzey aşındırma süresi verilmiştir. Numune kodları Çizelge 3. 2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3. 2 Yüzey aşındırma çalışmalarındaki kullanılan numuneler ve kodlandırılması

Numune Kodu	**Kullanılan Malzeme**	**Yüzey Aşındırma Süresi (Saniye)**
GZO-1	GZO	1
GZO-2	GZO	2
GZO-3	GZO	3
GZO-4	GZO	4
GZO-5	GZO	5

3.2.1 Büyütme Sonrası Isıl İşlem

Isıtma işleminin elektriksel, yapısal ve optik özelliklere etkisinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen işlemler farklı süre ve sıcaklıklarda atmosfere açık ortamda ısıtıcı tabla yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler 100 °C, 200 °C ve 300 °C'de her bir sıcaklık değeri için, 15 dakika, 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika sürelerince gerçekleştirilmiştir.

3.2.2 Büyütme Sonrası Yüzey Aşındırma

Cam altlık üzerine R.F. gücü kullanılarak manyetik alanda sıçratma yöntemi ile biriktirilmiş GZO filmlerin elektriksel, yapısal, optik özelliklerine yüzey aşındırmanın etkisi incelenmiştir. GZO filmler; 1 saniye, 2 saniye, 3 saniye, 4 saniye ve 5 saniye sürelerde % 0,1'lik HCl çözeltisine daldırılarak kimyasal aşındırma işlemi yapılmıştır.

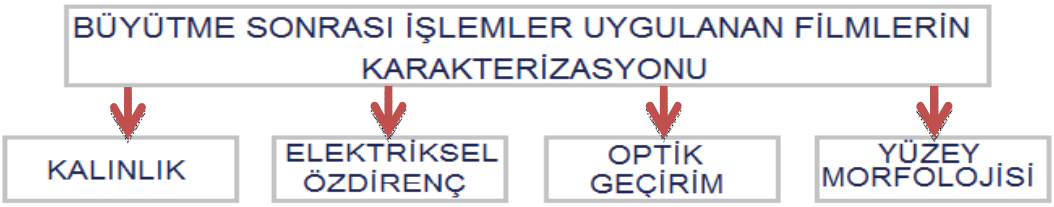
Şekil 3. 1'de yüzey aşındırma işleminin akış şeması olarak gösterimi ayrıntılı bir biçimde yer almaktadır. Aşındırma işlemi öncesi filmler 10 saniye izopropil alkolde 10 saniye, deiyonize suda 15 saniye bekletilmiştir. % 0,1'lik HCl asit çözeltisine daldırıldıktan sonra 30 saniye deiyonize suda durulanıp azot tabancası vasıtasıyla kurutulmuştur.



Şekil 3. 1 Yüzey aşındırma işleminin akış şeması olarak gösterimi

3.3 Büyütme Sonrası İşlemler Uygulanan Filmlerin Karakterizasyonu

Büyütülen ince filmlerin karakterizasyonunda çok çeşitli teknikler kullanılmıştır (Şekil 3. 2). Film kalınlıkları taramalı elektron mikroskobisi (SEM) yöntemiyle ölçülürken, filmlerin öz direnç değerleri dört uçlu ölçüm probu ile hesaplanmıştır. Optik geçirgenlik değerleri optik geçirim (UV-VIS) yardımıyla ölçülürken, yüzey pürüzlülük değerleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile belirlenmiştir.



Şekil 3. 2 Büyütme sonrası işlemler uygulanan film karakterizasyonunun akış şeması olarak gösterimi

3.3.1 Kalınlık

Filmlerin kalınlık değerleri taramalı elektron mikroskobu yardımıyla (JEOL JSM 633-F ve JEOL JSM 6510-LV) ölçülmüştür. SEM analizleri 20 kv'de yapılmıştır.

3.3.2 Elektriksel Özdirenç

Elektriksel özdirenç bir malzemede bulunan serbest elektronların uygunluğunun bir ölçüsüdür. Yarı-iletken malzemelerde bu değer genellikle dört uçlu ölçüm probu yardımıyla ölçülmektedir.

Eğer bir malzemeye E elektrik alanı uygulanırsa, bir elektrik akımı oluşur ve akım yoğunluğu J;

$$J = \sigma E \tag{3.1}$$

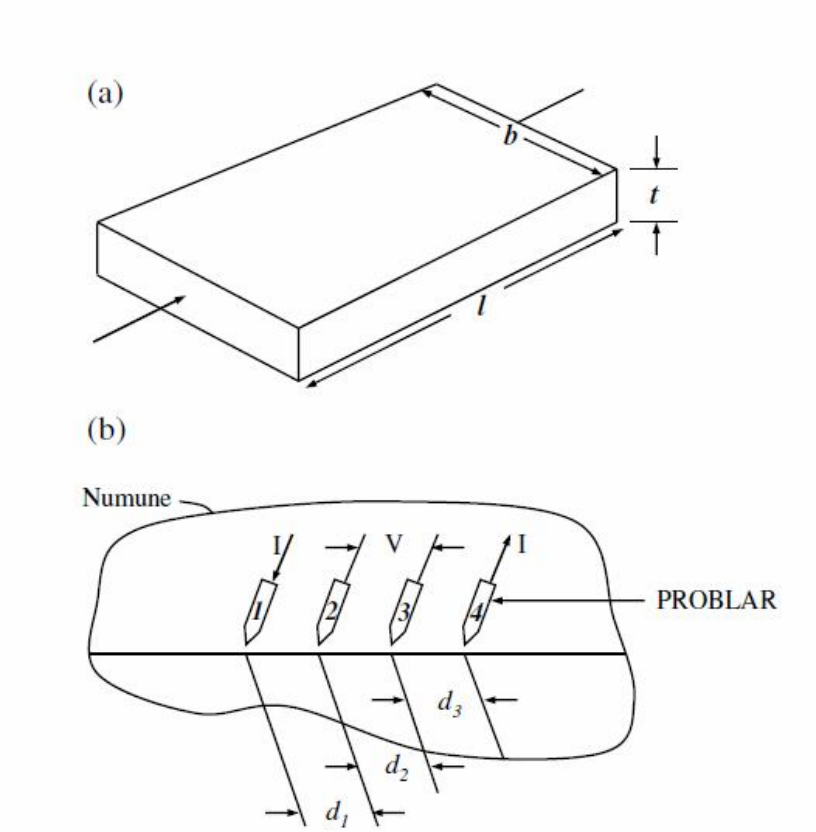
ile verilir. Burada σ malzemenin elektriksel iletkenliğidir. Elektriksel iletkenliğin tersi elektriksel rezistivite ρ olarak bilinir. Dikdörtgen şekilli bir örnek için (Şekil3. 3), R direnci;

$R = \rho(l/bt)$ (3.2)

ile verilir. Burada *l* uzunluk, *b* genişlik ve *t* ise örneğin kalınlığıdır. Eğer *l=b* ise denklem;

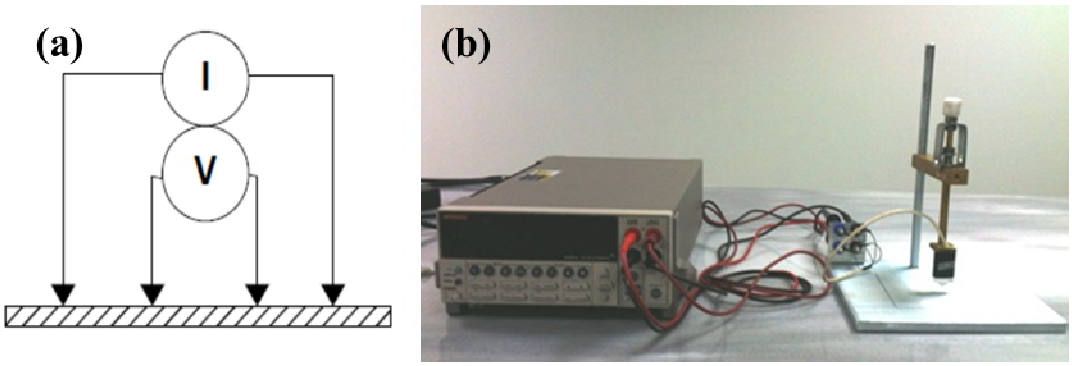
$R = \rho/t = R_s$ (3.3)

olur. R_s değeri sheet rezistansı olarak bilinir ve kare bir filmin direncini verir. Sheet rezistansı karenin boyutundan bağımsızdır ve birimi *ohm/kare* ile verilir.



Şekil 3. 3 (a) Rezistivite ve sheet rezistansın tanımı, (b) Dört-nokta prob tekniği[30,31]

Dört-nokta prob yardımıyla ölçüm tekniği şematik görüntüsü ve kullanılan cihaz resmi Şekil 3. 3'de yer almaktadır.



Şekil 3. 4 (a) Dört-nokta prob tekniğinin şematik görünümü, (b) Dört-nokta prob resmi

3.3.3 Optik Geçirgenlik

Optik geçirim spektrometresi (UV-VIS) yardımıyla (Perkin Elmer UV-Vis Lambda2 Spectrometer, 250-800 nm dalgaboylarında) filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Filmlerin bant genişliği değerlerine $(\alpha h\nu)^2$'nin foton enerjisi (hv) değişimine karşılık çizilen grafiğin eğimi ölçülerek hesaplanmıştır. Burada;

$$\alpha = lnT(\text{optik geçirgenlik})/\text{film kalınlığı}(\mu m) \quad (3.4)$$

$$h\nu = 1240/\lambda(\text{dalga boyu}) \quad (3.5)$$

olarak hesaplanır.

Deney sonuçlarında % ortalama optik geçirim değerleri belirlenmiştir. Bu % ortalama optik geçirim değerleri, %80'in üzerindeki optik geçirim değerlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

3.3.4 Yüzey Pürüzlülüğü

Numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımıyla (Q-Scope 400 by Ambios Technology Corporation) yapılmıştır. Bu incelemeler 1 Hz tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Ortalama yükseklik görüntüdeki en düşük yükseklik değerine sahip noktayı sıfır kabul edip bu noktadan referans alınarak belirlenir. Hesaplamalar program tarafından aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır[64];

$$\bar{Z} = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{n=N} Z_n \tag{3.6}$$

Z değerlerinin standart sapması Rq (Ortalama Karekök "Root Mean Square") görüntüden aşağıdaki eşitlik vasıtasıyla hesaplanır;

$$R_{q=}\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{n=N}(Z_n - \bar{Z})^2} \tag{3.7}$$

Ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri (Ra) aşağıdaki eşitlikle hesaplanır;

$$R_a = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{n=N}|Z_n - \bar{Z}| \tag{3.8}$$

BÖLÜM 4

DENEY SONUÇLARI

Çalışmanın bu bölümünde, benzer koşullarda cam üzerine biriktirilen ortalama % 83< optik geçirgenlik ve 10^{-3} Ω.cm elektriksel özdirenç değerlerine sahip ZnO, AZO ve GZO filmlerin uygun ısıl işlem ve yüzey aşındırma parametrelerine çeşitli kararkterizasyon yöntemleri ile karar verilmiştir. Bunlar; dört uçlu ölçüm probu, optik geçirim spektrometresi, SEM ve AFM yöntemleridir. Isıl işlem sıcaklığının ve süresinin etkisiyle birlikte kimyasal aşındırma sürelerinin etkisi incelenmiş, literatürdeki benzer çalışmalar ile kıyaslanmıştır.

4.1 Isıl İşlemin Saydam İletken Oksit Filmler Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Isıl işlemin saydam iletken oksit tabakalar üzerine etkisinin araştırıldığı literatür çalışmaları incelendiğinde, ısıl işlemin optik geçirgenlik değerini arttırdığı görülmektedir[7,9]. Atmosferik ortamda yapılan ısıl işlem deneyleri yapıdaki serbest Zn, Al ve Ga atomlarını bağa katarak oksit faz miktarını arttırmaktadır. Bu durum da optik geçirgenlik değerlerinin artmasına fakat özdirenç değerlerinin de yükselmesine sebep olmaktadır. İyi bir saydam iletken oksit tabaka elde etmek için bu özellikleri optimize etmek gerekmektedir.

Uygun ısıl işlem sıcaklığı, süresi ve yöntemi için yapılan literatür çalışmalarında maliyet ve kolay uygulanabilirlik açısından nispeten düşük sıcaklıklarda çalışılmış, tavlama için atmosferik ortamda ısıtıcı tabla kullanılmıştır[7,9,10-12].

4.1.1 Isıl İşlemin ZnO Filmler Üzerine Etkisi

Cam altlık üzerinde manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilmiş olan ZnO filmler 100 °C, 200 °C, 300 °C'de ısıtıcı tabla yardımıyla 15 dakika, 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika tavlanmıştır.

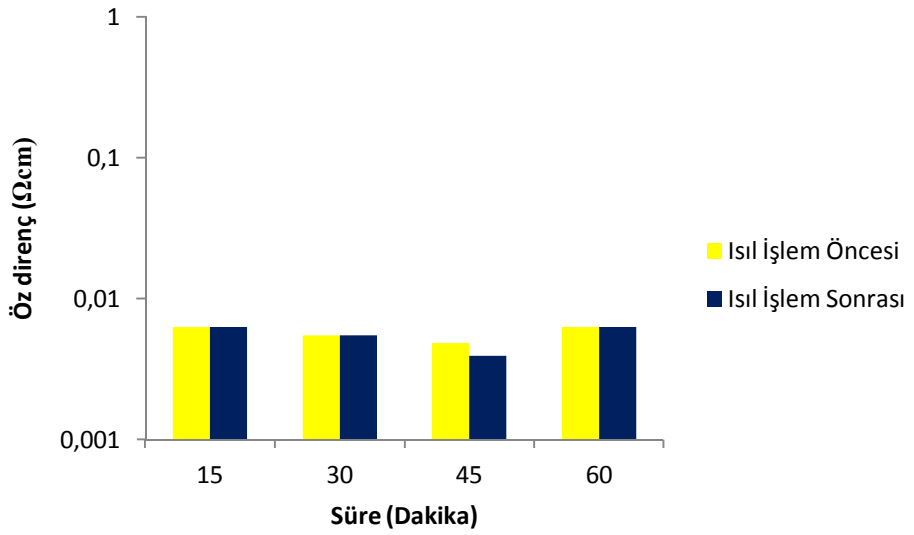
4.1.1.1 Isıl İşlemin ZnO Filmlerin Elektriksel Özellikleri Üzerine Etkisi

Filmlerin dört uçlu ölçüm probu yardımıyla elektriksel özdirenç değişimleri ölçülmüştür. Çizelge 4. 1'de ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri özetlenmiştir. 45. dakika sonunda filmin öz direnç değeri $4{,}878 \times 10^{-3}$ Ω.cm'den $3{,}927 \times 10^{-3}$'e düşerek yaklaşık %20 oranında bir iyileştirme elde edilmiştir.

Çizelge 4. 1 100 °C'de uygulanan ısıl işlemin ZnO filmler üzerine etkisi ve kalınlık değerleri

Numune Kodu	**Kalınlık (nm)**	**Isıl İşlem Öncesi Özdirenç(Ω.cm)**	**Isıl İşlem Sonrası Özdirenç(Ω.cm)**
ZnO-100-15	430	$6{,}294 \times 10^{-3}$	$6{,}297 \times 10^{-3}$
ZnO-100-30	430	$5{,}532 \times 10^{-3}$	$5{,}535 \times 10^{-3}$
ZnO-100-45	430	$4{,}878 \times 10^{-3}$	$3{,}927 \times 10^{-3}$
ZnO-100-60	430	$6{,}294 \times 10^{-3}$	$6{,}297 \times 10^{-3}$

Şekil 4. 1'de görüldüğü gibi 100 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin ZnO filmlerin elektriksel özelliklerine 45. dakika hariç önemli bir etkisi görülmemektedir. 45. dakikanın sonunda özdirenç değeri düşmekte, ilerleyen sürelerde oksit faz miktarı artarak tekrar yükselişe geçmektedir. Bu durumun sebebini Fang ve ekibi[8] taşıyıcı konsantrasyonun ısıl işlem etkisiyle homojen olarak dağılması veya tane boyutunun artıp tane sınırlarının azalması ile taşıyıcı hareketliliğinin artması şeklinde açıklamıştır.



Şekil 4. 1 ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri

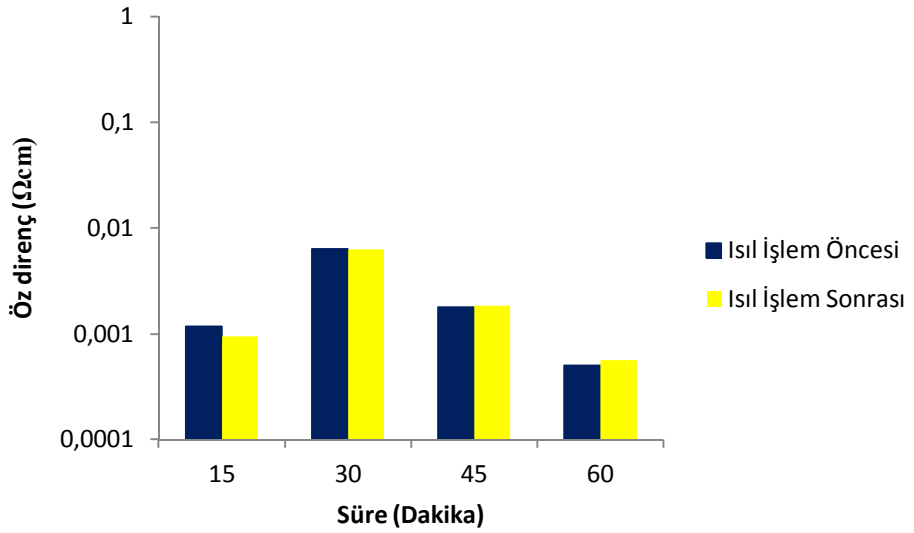
Çizelge 4. 2'de ZnO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası öz direnç değerleri özetlenmiştir. 15. dakika sonrası öz direnç değeri yaklaşık % 20 oranında düşüş gösterirken, 45. dakika ve 60. dakikalar sonrası tekrar yükselişe geçmektedir.

Çizelge 4. 2 200 °C'de uygulanan ısıl işlemin ZnO filmler üzerine etkisi ve kalınlık değerleri

Numune Kodu	**Kalınlık (nm)**	**Isıl İşlem Öncesi Özdirenç(Ω.cm)**	**Isıl İşlem Sonrası Özdirenç(Ω.cm)**
ZnO-200-15	430	$1{,}17 \times 10^{-3}$	$9{,}51 \times 10^{-4}$
ZnO-200-30	430	$6{,}927 \times 10^{-3}$	$6{,}297 \times 10^{-3}$
ZnO-200-45	430	$1{,}794 \times 10^{-3}$	$1{,}836 \times 10^{-3}$
ZnO-200-60	430	$5{,}04 \times 10^{-4}$	$5{,}67 \times 10^{-4}$

Şekil 4. 2'de görüldüğü gibi 200 °C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası filmlerin özdirenç değerleri önce azalıp sonra artmaktadır. Azalışın sebebi ısıl işlem ile tane sınırının azalarak taşıyıcı hareketliliğinin azalması ve daha homojen bir yapı oluşmasıdır[8]. Daha sonraki artışın sebebi ise Bourderbala ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada[7] da açıklandığı üzere; yapının oksijen absorbsiyonu ile oksidasyona uğramasıdır. Kimyasal

olarak absorblanmış oksijen serbest taşıyıcılara karşı bir tuzak gibi davranıp taşıyıcı konsantrasyonunu düşürerek elektriksel direncin artmasına sebep olmaktadır.



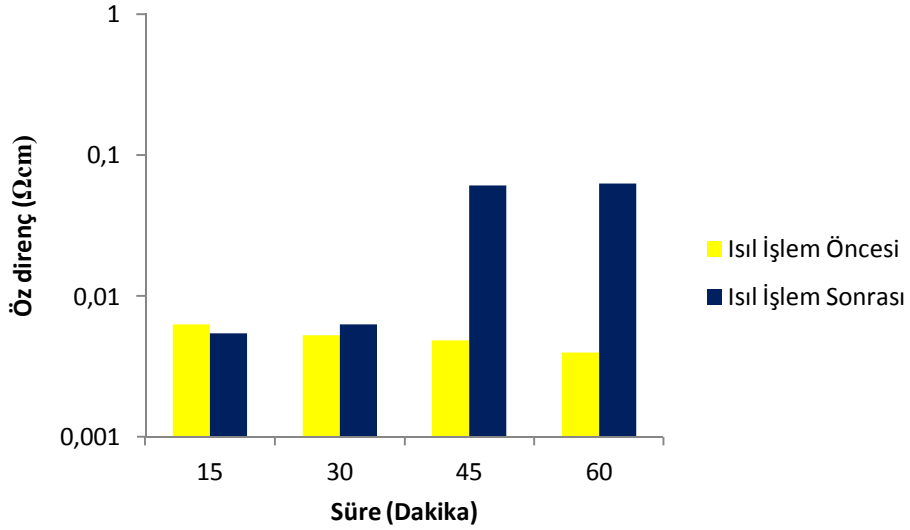
Şekil 4. 2 ZnO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri

Çizelge 4. 3'te ZnO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası öz direnç değerleri özetlenmiştir. 45. dakika ve 60. dakikalar sonrası özdirenç değerleri yüksek oranda artış göstererek $>10^{-2}$ değerlerine yükselmektedir.

Çizelge 4. 3 300 °C'de uygulanan ısıl işlemin ZnO filmler üzerine etkisine kalınlık değerleri

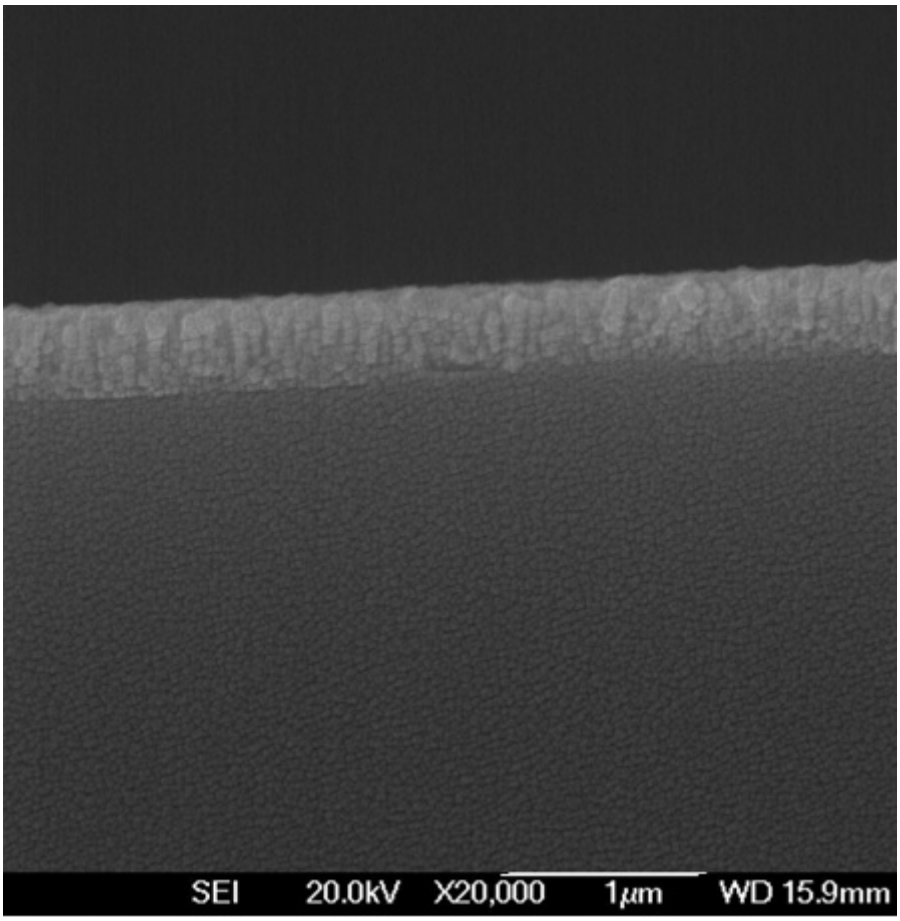
Numune Kodu	**Kalınlık (nm)**	**Isıl İşlem Öncesi Özdirenç(Ω.cm)**	**Isıl İşlem Sonrası Özdirenç(Ω.cm)**
ZnO-300-15	430	$6,3 \times 10^{-3}$	$5,473 \times 10^{-3}$
ZnO-300-30	430	$5,263 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-3}$
ZnO-300-45	430	$4,875 \times 10^{-3}$	$6,087 \times 10^{-2}$
ZnO-300-60	430	$3,984 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-2}$

Şekil 4. 3'te görüldüğü üzere 300 °C' de yapılan tavlama işlemlerinde 15 ve 30. dakikalar sonrası elektriksel özelliklerde önemli bir değişiklik olmazken, 45 ve 60. dakikalardan sonra elektriksel özdirenç değerlerinin çok yüksek oranda arttığı görülmektedir. Bu durumun sebebinin bir süre sonra ZnO filmlerde oksitlenmenin başlaması ve bir süre sonra ZnO içinde oksitlenmemiş Zn atomunun kalmaması olduğu söylenebilir. Bouhssira ve Gençyılmaz'ın çalışmalarında[9,10] da bu durum benzer şekilde açıklanmıştır.



Şekil 4. 3 ZnO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri

ZnO filmin kalınlığı yaklaşık olarak 430 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4. 4'te ZnO filmin taramalı elektron mikroskobundan alınan kesit görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4. 4 ZnO filmin taramalı elektron mikroskobundaki kesit görüntüsü

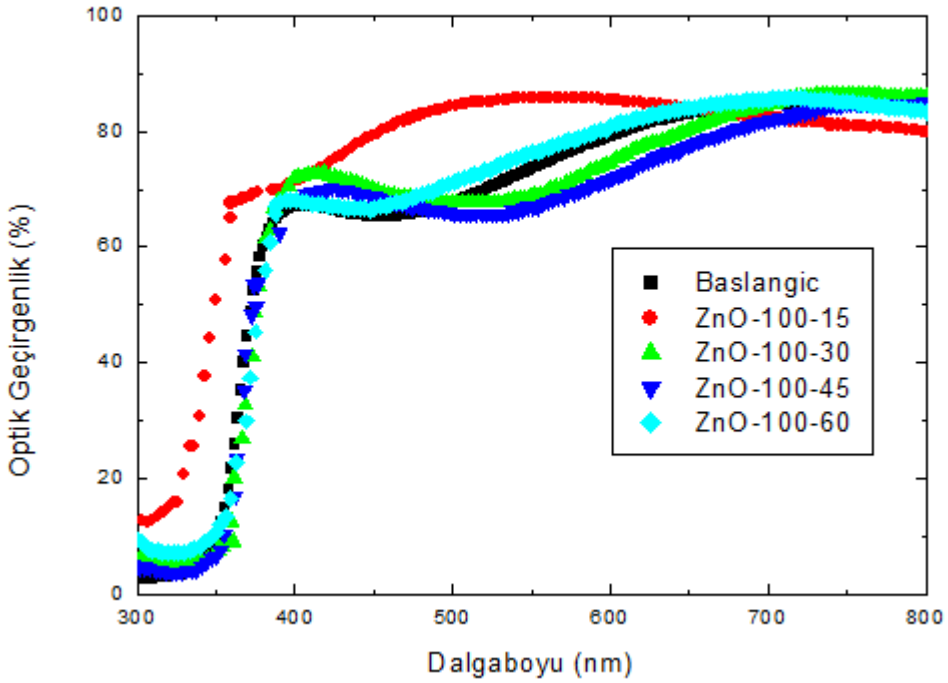
4.1.1.2 Isıl İşlemin ZnO Filmlerin Optik Özellikleri Üzerine Etkisi

Filmlerin ısıl işlem sonrası optik özelliklerini incelemek amacıyla optik geçirim spektrometresi ile optik geçirim (%) değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4. 4'te ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası % optik geçirim değerleri özetlenmiştir. Filmlerin % optik geçirim değerleri >% 83 değerlerinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. 4 ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri

Numune Kodu	Isıl İşlem Öncesi Optik Geçirim(%)	Isıl İşlem Sonrası Optik Geçirim(%)
ZnO-100-15	%83,659	%83,246
ZnO-100-30	%83,659	%84,834
ZnO-100-45	%83,659	%83,474
ZnO-100-60	%83,659	%84,1518

Şekil 4. 5'te görüldüğü gibi 100 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin ZnO filmlerin optik geçirgenlik değerlerini çok az da olsa arttırdığı görülmektedir.



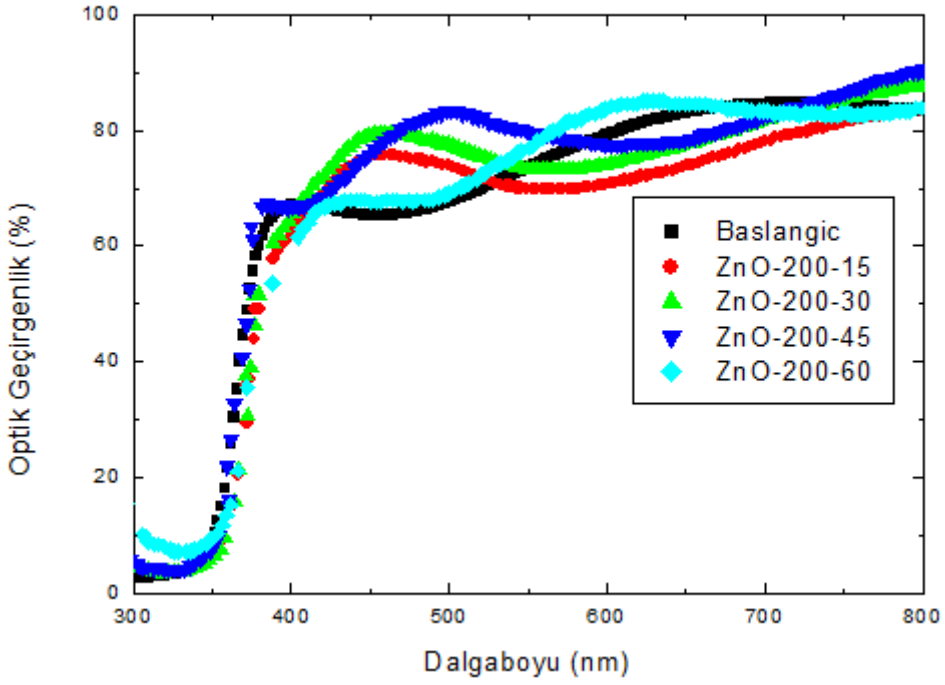
Şekil 4. 5 ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri

Çizelge 4. 5'te ZnO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası % optik geçirim değerleri özetlenmiştir. Filmlerin % optik geçirim değerleri >% 83 değerlerinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. 5 ZnO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri

Numune Kodu	Isıl İşlem Öncesi Optik Geçirim(%)	Isıl İşlem Sonrası Optik Geçirim(%)
ZnO-200-15	%83,659	%83,655
ZnO-200-30	%83,659	%84,603
ZnO-200-45	%83,659	%83,973
ZnO-200-60	%83,659	%84,135

Şekil 4. 6'da görüldüğü gibi 200 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin ZnO filmlerin optik özelliklerine önemli bir etkisi görülmemiştir. Isıl işlem sonrası filmlerin optik özellikleri az da olsa arttığı görülmektedir. Bu durum yapı içerisinde bulunan oksijen boşluklarının ve oksitlenmemiş çinko atomlarının ısıl işlem etkisiyle bağa katılarak oksit faza geçmesiyle açıklanmaktadır. Sonuçlar elektriksel özdirenç sonuçlarıyla birlikte Bourderbala'nın çalışmasıyla[7] paralellik göstermektedir.



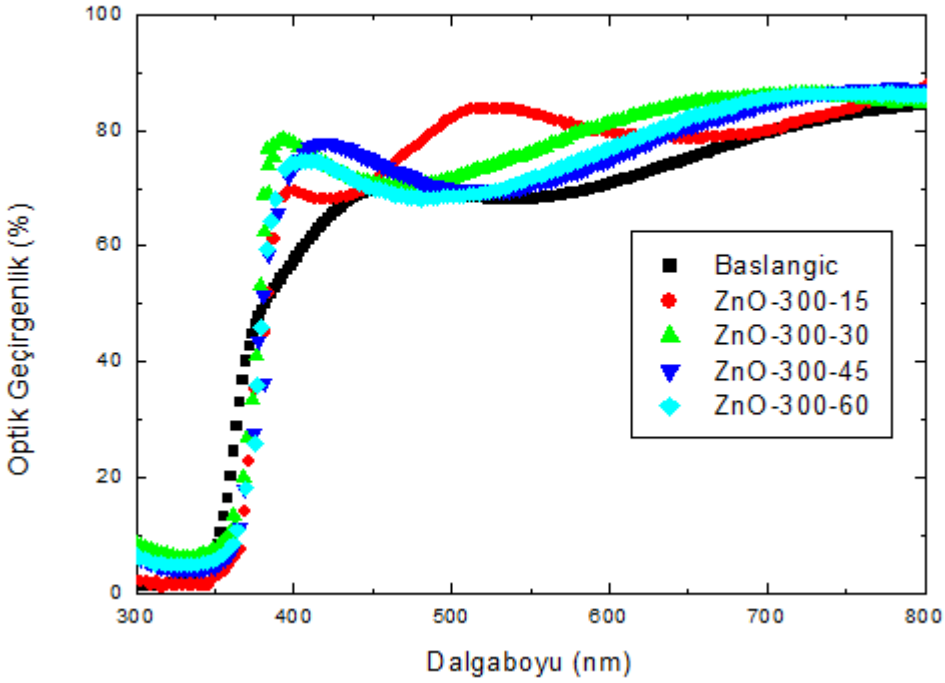
Şekil 4. 6 ZnO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri

Çizelge 4. 6'da ZnO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası % optik geçirim değerleri özetlenmiştir. Filmlerin % optik geçirim değerleri >% 83 değerlerinde olduğu görülmektedir. Özellikle 45. dakika ve 60. dakika sonrası % optik geçirim değerlerinin yaklaşık % 85 değerine yükseldiği gözlemlememektedir.

Çizelge 4. 6 ZnO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri

İlk Optik Geçirim(%)	**Isıl İşlem Süresi(Dakika)**	**Son Optik Geçirim(%)**
ZnO-300-15	%82,581	%83,09
ZnO-300-30	%82,581	%84,708
ZnO-300-45	%82,581	%84,984
ZnO-300-60	%82,581	%84,946

Şekil 4. 7'de görüldüğü gibi 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası geçirgenlik değerlerinin yüksek oranda arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi yapının ısıl işlem etkisiyle tamamen oksit faza geçmesidir. Bouhssira[9] benzer sıcaklıklarda yapı içerisinde oksitlenmemiş çinko atomunun kalmadığını saptamıştır. Optik geçirgenlik artışını ise, yapı içerisindeki hata sayısının azalarak kayıp ışık miktarının düşmesi ve ısıl işlem esnasında tanelerin büyüyüp tane sınırlarının azalmasıyla açıklamıştır.



Şekil 4. 7 ZnO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri

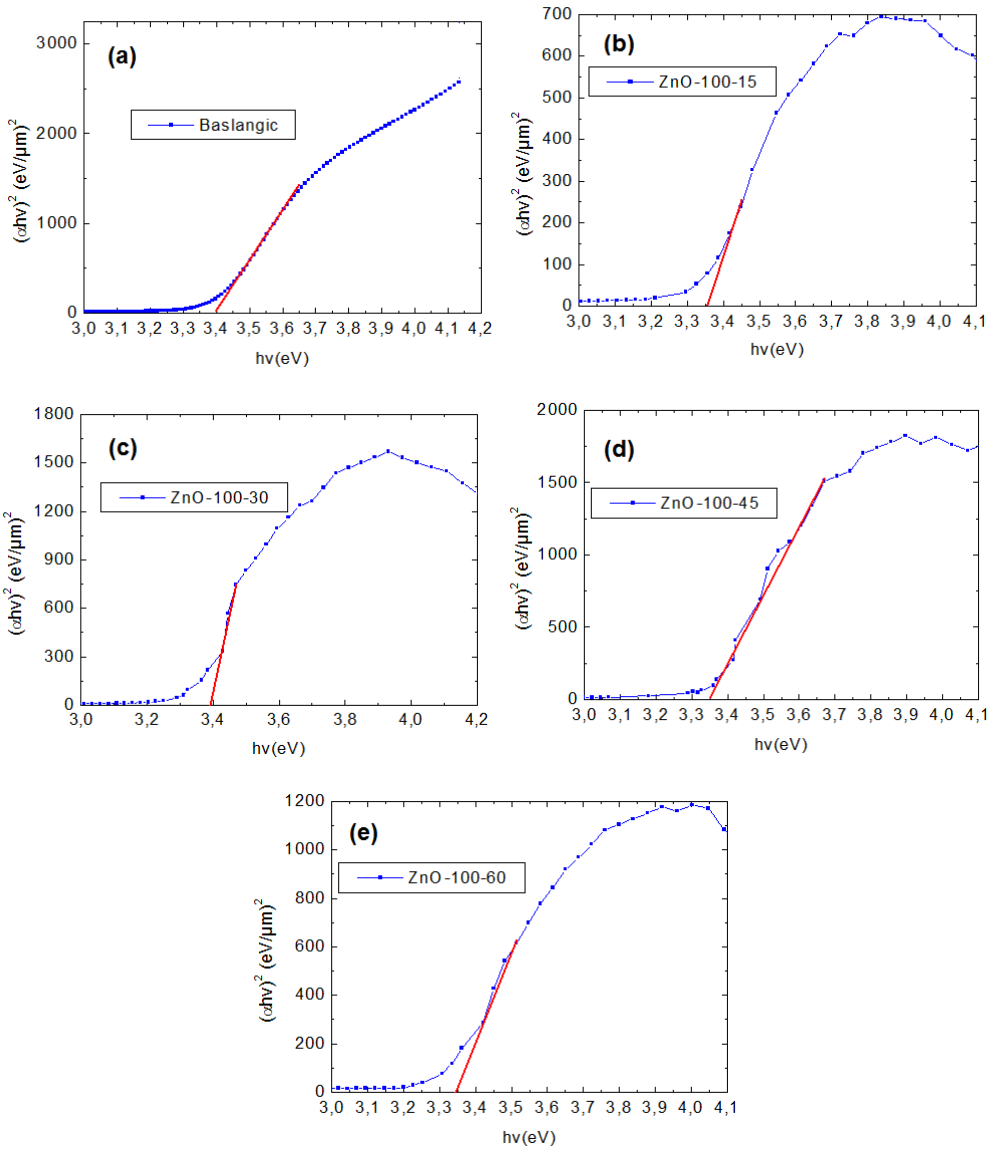
Son olarak ZnO filmlerin bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. Filmlerin bant genişliği değerlerine $(\alpha h\nu)^{2}$'nin foton enerjisi (hv) değişimine karşılık çizilen grafiğin eğimi ölçülerek hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 7'de ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri özetlenmiştir. Bant aralığı değerlerinin 3,40 eV'den 3,35 eV değerlerine düştüğü görülmektedir.

Çizelge 4. 7 ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve ısıl işlem sonrası bant aralığı değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi Bant Aralığı (eV)**	**Isıl İşlem Sonrası Bant Aralığı (eV)**
ZnO-100-15	3,40	3,35
ZnO-100-30	3,40	3,39
ZnO-100-45	3,40	3,35
ZnO-100-60	3,40	3,35

Şekil 4. 8'de görüldüğü gibi ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değerlerinin düştüğü görülmüştür.



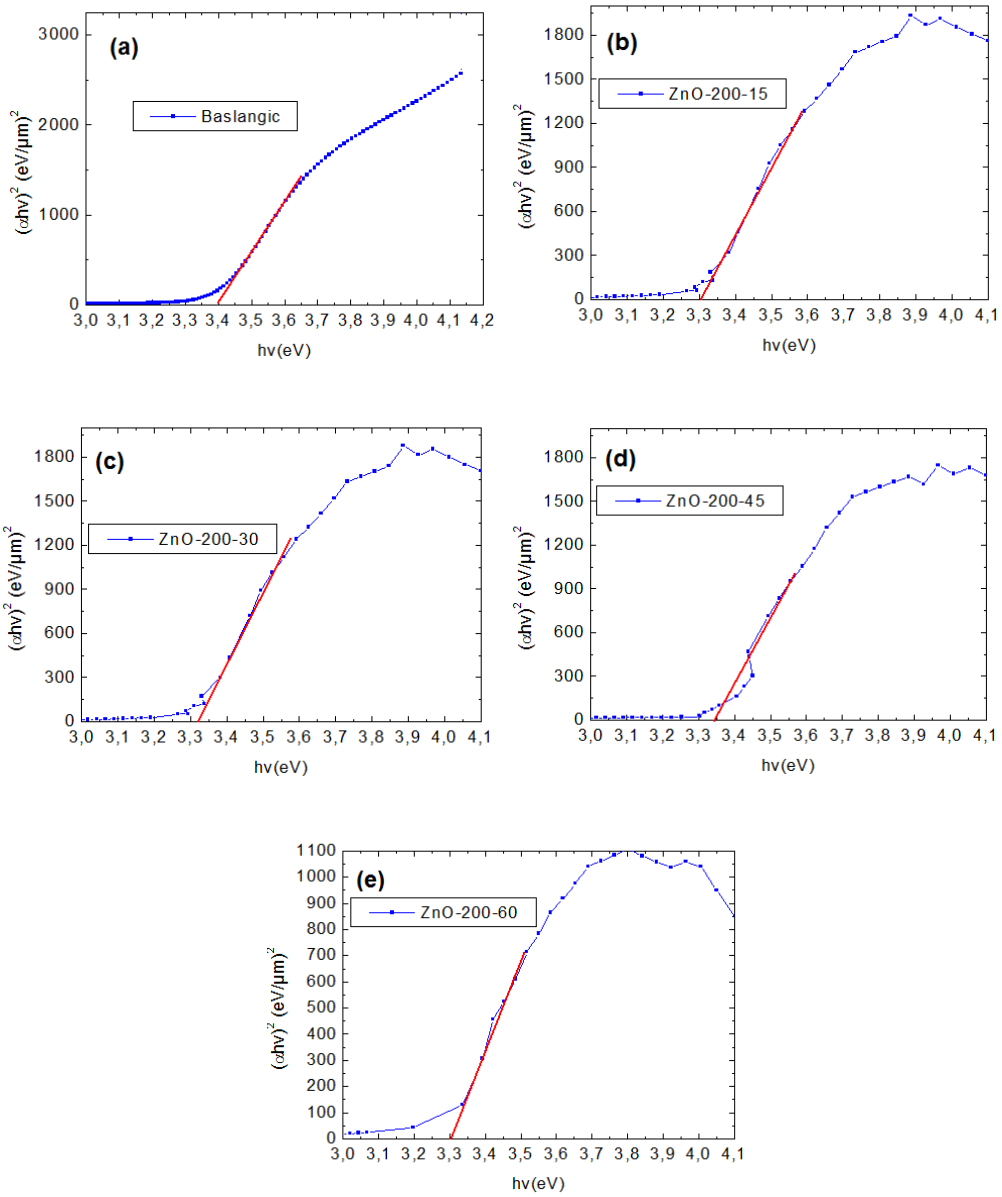
Şekil 4. 8 ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası

Çizelge 4. 8'de ZnO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri özetlenmiştir. Filmlerin bant aralığı değerlerinin 3,40 eV'den 3,30 eV değerlerine düştüğü görülmüştür.

Çizelge 4. 8 ZnO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi Bant Aralığı (eV)**	**Isıl İşlem Sonrası Bant Aralığı (eV)**
ZnO-200-15	3,40	3,30
ZnO-200-30	3,40	3,32
ZnO-200-45	3,40	3,35
ZnO-200-60	3,40	3,30

Şekil 4. 9'da görüldüğü gibi ZnO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değerlerinin düştüğü görülmüştür.



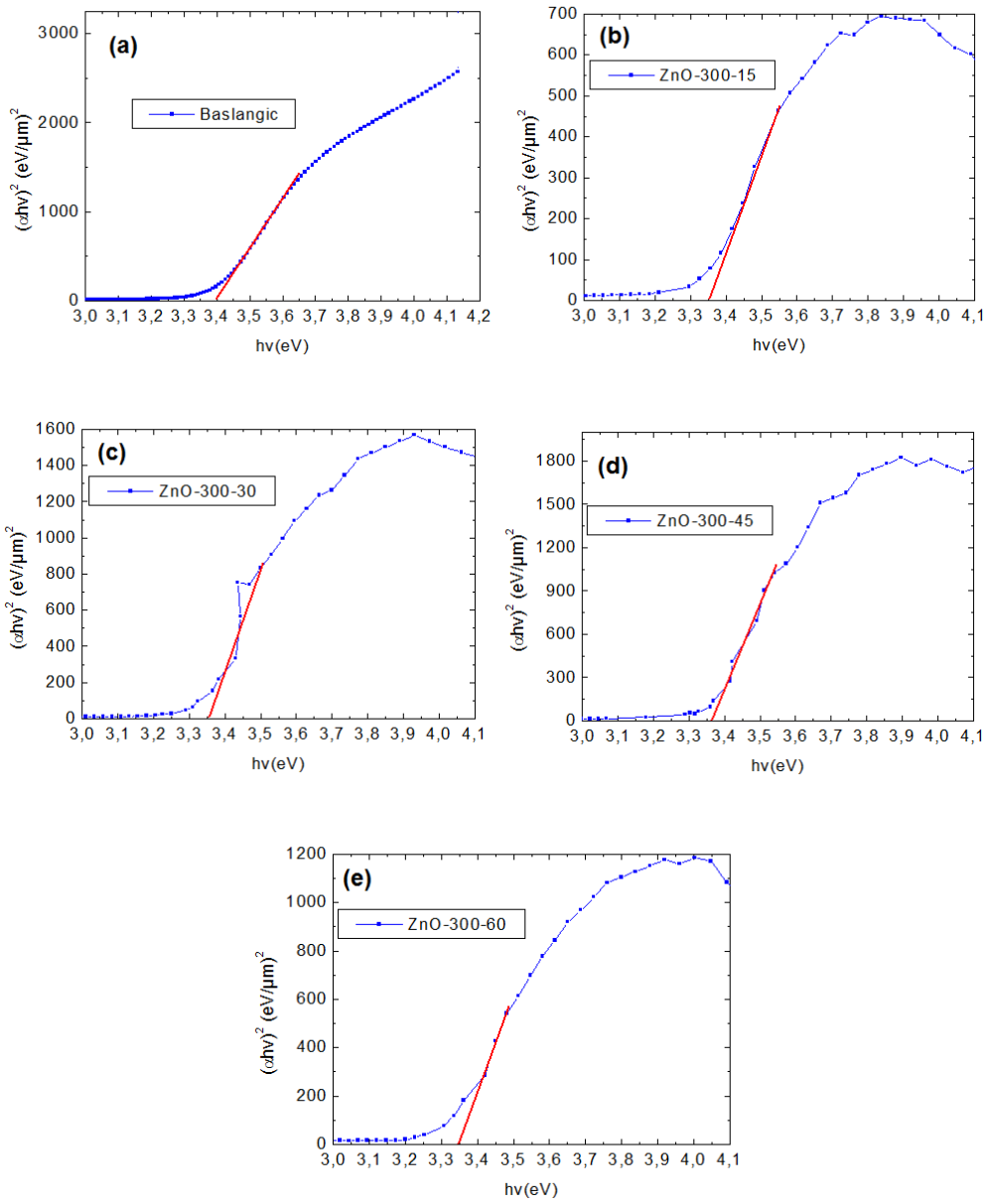
Şekil 4. 9 ZnO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası

Çizelge 4. 9'da ZnO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri özetlenmiştir. Filmlerin bant aralığı değerlerinin 3,40 eV'den 3,35 eV değerlerine düştüğü görülmüştür.

Çizelge 4. 9 ZnO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi Bant Aralığı (eV)**	**Isıl İşlem Sonrası Bant Aralığı (eV)**
ZnO-300-15	3,40	3,35
ZnO-300-30	3,40	3,36
ZnO-300-45	3,40	3,36
ZnO-300-60	3,40	3,35

Şekil 4. 10'da görüldüğü gibi ZnO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değerlerinin düştüğü görülmüştür.



Şekil 4. 10 ZnO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası

Isıl işlem sonrası bant aralığı değerlerinde çok fazla bir değişim gözlemlenmemekle birlikte 3,30 eV-3,39 eV arasında değerler ölçülmüştür. Bant aralığı değerlerinin düşmesinin sebebi taşıyıcı konsantrasyonunun düşmesidir. Bourderbala ve ekibi de yapmış olduğu çalışmada[7] atmosferik ortamda ısıl işlem etkisiyle taşıyıcı konsantrasyonunun düşerek bant aralığının daralttığını gözlemlemiştir.

4.1.1.3 Isıl İşlemin ZnO Filmlerin FOM Değerleri Üzerine Etkisi

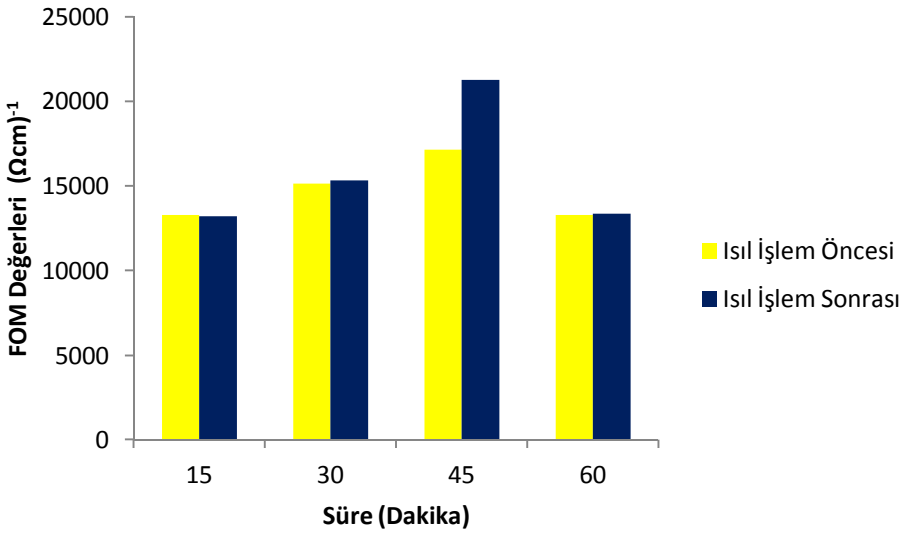
Elektriksel özdirenç ve optik geçirgenlik ölçümleri sonucunda başarım ölçütleri (figüre of merrit) değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 10'da ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri özetlenmiştir. FOM değerleri yükselerek 45. dakikanın sonunda artışın % 24 değerine ulaştığı daha sonra tekrar düşüşe geçtiği gözlemlenmektedir.

Çizelge 4. 10 ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi FOM $(\Omega cm)^{-1}$**	**Isıl İşlem Sonrası FOM $(\Omega cm)^{-1}$**	**FOM Değişim (%)**
ZnO-100-15	13292,01	13219,94	-%0,54
ZnO-100-30	15122,90	15326,84	%1,35
ZnO-100-45	17150,4	21256,52	%23,94
ZnO-100-60	13292,01	13363,80	%0,54

Şekil 4. 11'de görüldüğü gibi 100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin önce artarak yüksek bir seviyeye ulaştığını ardından düşmeye başladığı görülmektedir. 45. dakikada % FOM artışının en yüksek değere ulaştığı gözlemlenmiştir. Artışın sebebi yapıdaki taşıyıcı konsantrasyonunun ısıl işlem etkisiyle hareketinin artması, ardından gerçekleşen düşüşün sebebinin yapının oksit faza geçmesidir[8].



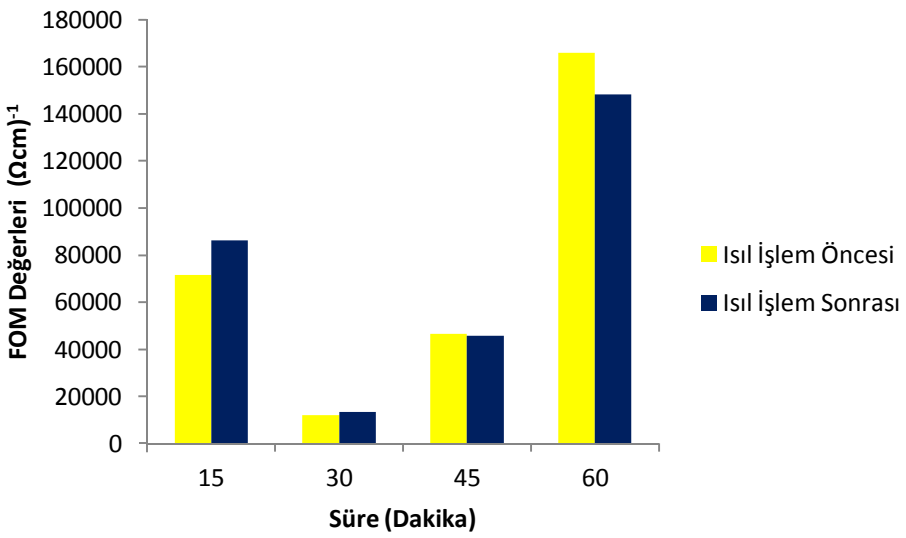
Şekil 4. 11 ZnO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri

Çizelge 4. 11'de ZnO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri özetlenmiştir. 15. dakika ve 30. dakikalar sonrası FOM değerlerinin süre arttıkça azalan bir ivme ile artmakta olduğu görülmektedir. İlerleyen sürelerde FOM değerleri düşmeye başlamaktadır.

Çizelge 4. 11 ZnO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi FOM $(\Omega cm)^{-1}$**	**Isıl İşlem Sonrası FOM $(\Omega cm)^{-1}$**	**FOM Değişim (%)**
ZnO-200-15	71504,20	86267,68	%20,65
ZnO-200-30	12072,66	13435,55	%11,29
ZnO-200-45	46633,17	45737,25	-%1,92
ZnO-200-60	165991,89	148386,79	-%10,61

Şekil 4. 12'de görüldüğü gibi 200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin önce az miktarda da olsa arttığını ardından 45. dakika itibariyle düşmeye başladığı görülmektedir. Artışın sebebinin yapıdaki taşıyıcı konsantrasyonunun ısıl işlem etkisiyle hareketinin az da olsa artması, ardından gerçekleşen düşüşün sebebinin yapının oksit faza geçmesidir[7].



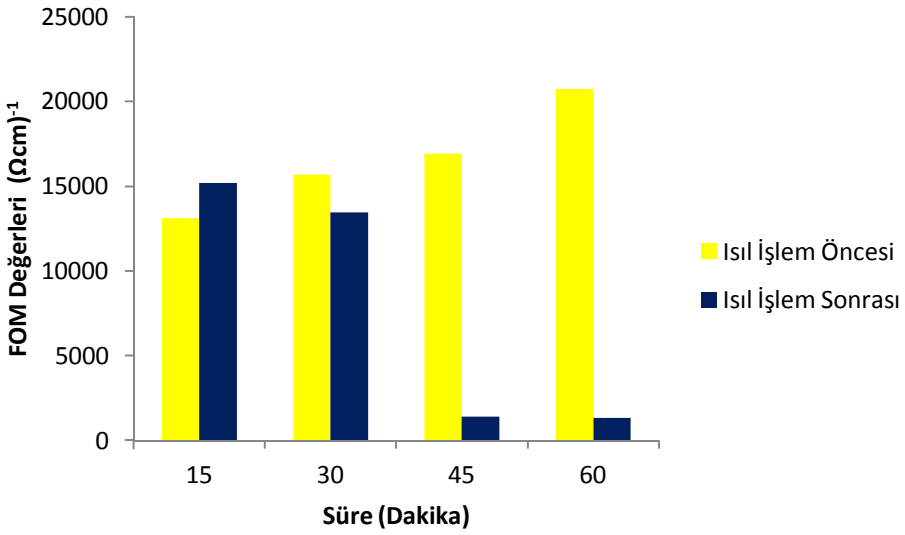
Şekil 4. 12 ZnO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri

Çizelge 4. 12'de ZnO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri özetlenmiştir. FOM değeri 15. dakika sonunda artmasına rağmen ısıl işlem süresi arttıkça yüksek oranda düşerek yaklaşık %94 oranında düşme gözlemlenmektedir.

Çizelge 4. 12 ZnO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi FOM $(\Omega cm)^{-1}$**	**Isıl İşlem Sonrası FOM $(\Omega cm)^{-1}$**	**FOM Değişim (%)**
ZnO-300-15	13108,1	15180,4	%15,81
ZnO-300-30	15689,4	13445,8	-%14,30
ZnO-300-45	16939,79	1395,59	-%91,76
ZnO-300-60	20728,28	1348,35	-%93,50

Şekil 4. 13'de görüldüğü gibi 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin 15. dakikanın sonunda arttığı, ardından 30. Dakika itibariyle yüksek oranda düştüğü görülmektedir. Gerçekleşen düşüşün sebebinin yapının tamamen oksit faza geçmesidir[9,10].



Şekil 4. 13 ZnO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri

4.1.2 Isıl İşlemin AZO Filmler Üzerine Etkisi

Cam altlık üzerinde manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilmiş olan AZO filmler 100 °C, 200 °C, 300 °C'de ısıtıcı tabla yardımıyla tavlanmıştır. Dört uçlu ölçüm probu yardımıyla elektriksel özdirenç değişimleri ölçülmüştür.

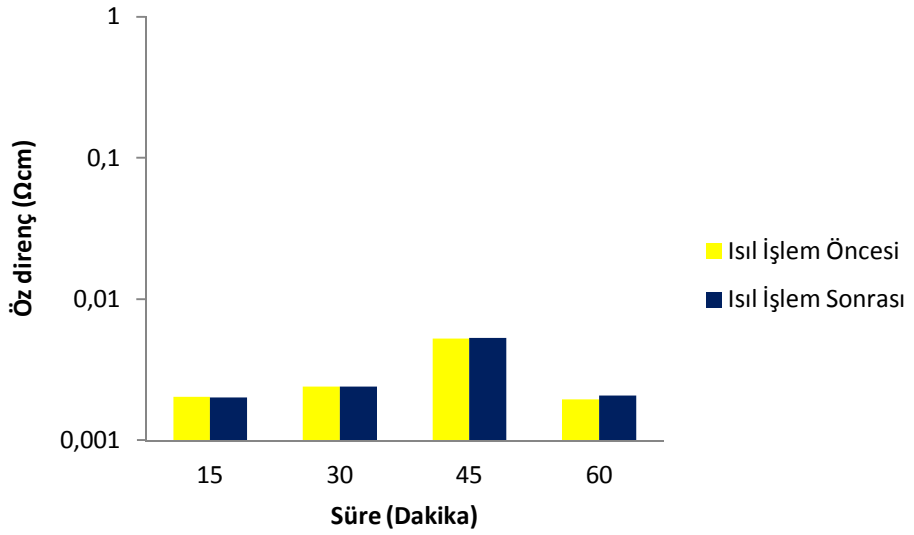
4.1.2.1 Isıl İşlemin AZO Filmlerin Elektriksel Özellikleri Üzerine Etkisi

Filmlerin dört uçlu ölçüm probu yardımıyla elektriksel özdirenç değişimleri ölçülmüştür. Çizelge 4. 13'te AZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası elektriksel özdirenç değerleri özetlenmiştir. Isıl işlem sonrası filmlerin özdirenç değerleri 10^{-3} Ω.cm değerlerinde hesaplanmaktadır.

Çizelge 4. 13 100 °C'de uygulanan ısıl işlemin AZO filmler üzerine etkisi ve kalınlık değerleri

Numune Kodu	Kalınlık (nm)	Isıl İşlem Öncesi Özdirenç(Ω.cm)	Isıl İşlem Sonrası Özdirenç(Ω.cm)
AZO-100-15	280	$2,051x10^{-3}$	$2,014x10^{-3}$
AZO-100-30	280	$2,423x10^{-3}$	$2,412x10^{-3}$
AZO-100-45	280	$5,274x10^{-3}$	$5,31x10^{-3}$
AZO-100-60	280	$1,958x10^{-3}$	$2,087x10^{-3}$

Şekil 4. 14'te görüldüğü üzere 100 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin AZO filmlerin elektriksel özelliklerine önemli bir etkisi görülmemiştir.



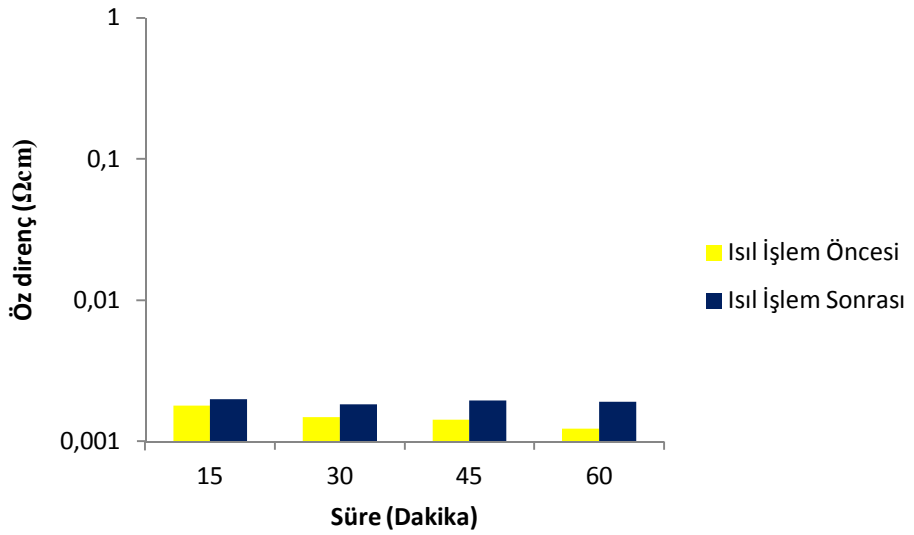
Şekil 4. 14 AZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri

Çizelge 4. 14'te AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası elektriksel özdirenç değerleri özetlenmiştir. Isıl işlem süresi arttıkça özdirenç değerlerinin artan bir ivme ile arttığı gözlemlenmektedir. Artışa rağmen özdirenç değerleri 10^{-3} Ω.cm değerlerinde hesaplanmaktadır.

Çizelge 4. 14 AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri

Numune Kodu	Kalınlık (nm)	Isıl İşlem Öncesi Özdirenç(Ω.cm)	Isıl İşlem Sonrası Özdirenç(Ω.cm)
AZO-200-15	280	$1,807x10^{-3}$	$2,004x10^{-3}$
AZO-200-30	280	$1,498x10^{-3}$	$1,842x10^{-3}$
AZO-200-45	280	$1,431x10^{-3}$	$1,952x10^{-3}$
AZO-200-60	280	$1,235x10^{-3}$	$1,908x10^{-3}$

Şekil 4. 15'te görüldüğü üzere 200 °C' de yapılan tavlama işlemleri sonucu yapılan ölçümlerde, numunelerin özdirenç değerlerinin az miktarda olsa arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin yapıda bulunan oksitlenmemiş alüminyum ve çinko atomlarının ısıl işlem etkisiyle oksitlenmeye başlamış olmasıdır[11].



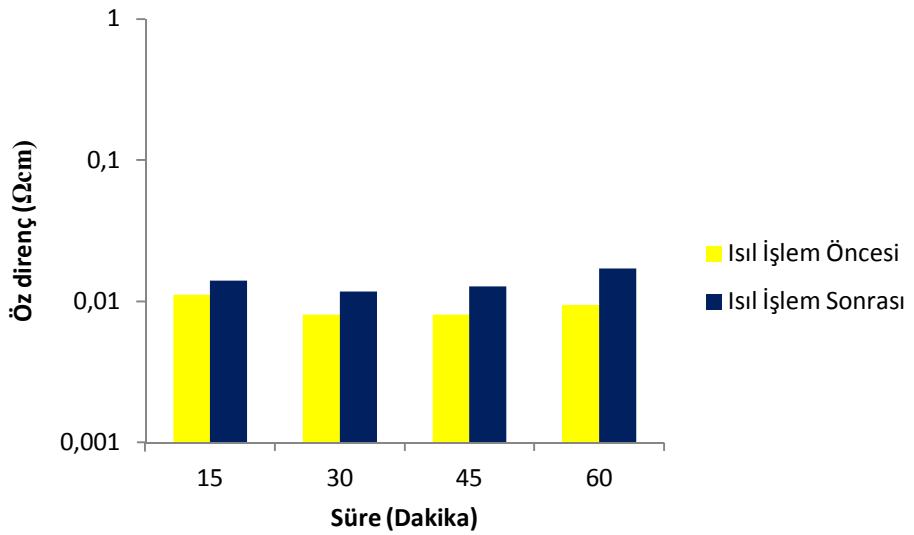
Şekil 4. 15 AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri

Çizelge 4. 15'te AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası elektriksel özdirenç değerleri özetlenmiştir. 15. dakika, 30. dakika, 45. dakika ve 60. dakika sonrası özdirenç değerleri artarak 10^{-2} değerlerine ulaştığı görülmektedir.

Çizelge 4. 15 AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri

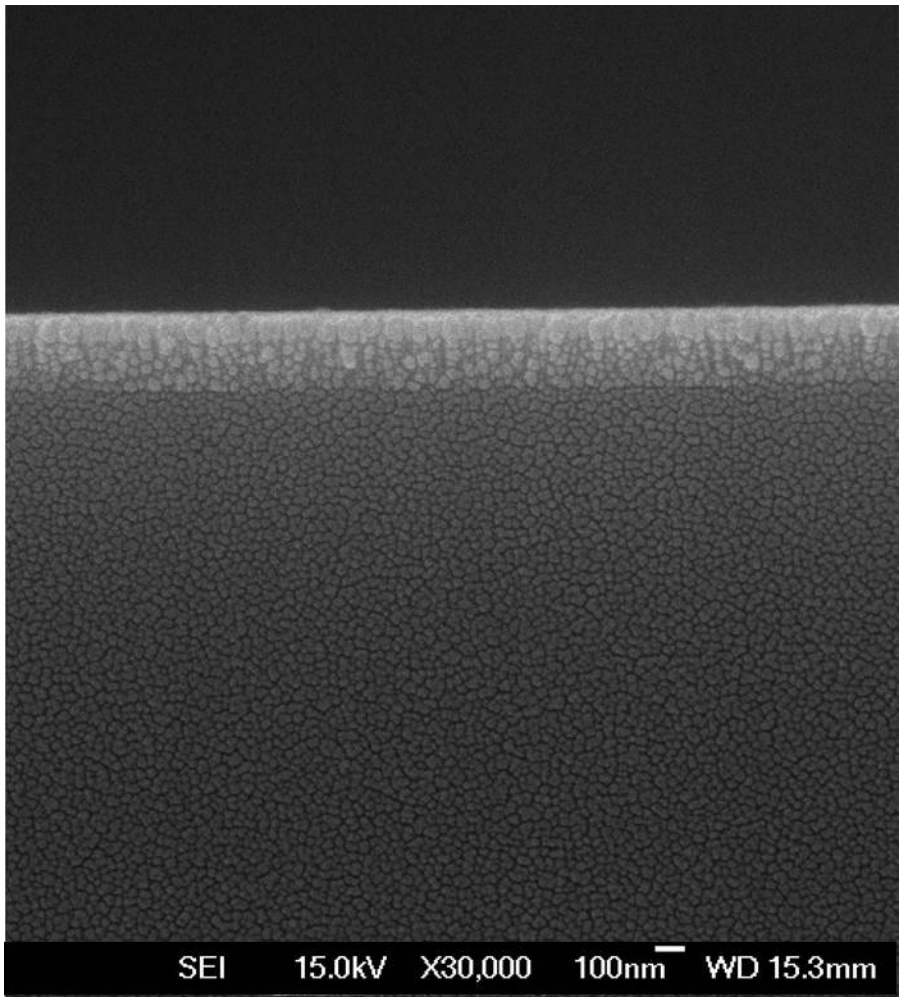
Numune Kodu	Kalınlık (nm)	Isıl İşlem Öncesi Özdirenç(Ω.cm)	Isıl İşlem Sonrası Özdirenç(Ω.cm)
AZO-300-15	280	$1,117x10^{-2}$	$1,413x10^{-2}$
AZO-300-30	280	$8,103x10^{-3}$	$1,1772x10^{-2}$
AZO-300-45	280	$8,118x10^{-3}$	$1,2852x10^{-2}$
AZO-300-60	280	$9,432x10^{-3}$	$1,714x10^{-2}$

Şekil 4. 16'da görüldüğü üzere 300 °C' de yapılan tavlama işlemleri sonucu yapılan ölçümlerde, numunelerin özdirenç değerlerinin yüksek oranda arttığı görülmektedir. Bunun sebebinin yapıda bulunan oksitlenmemiş alüminyum ve çinko atomlarının ısıl işlem etkisiyle oksitlenmeye oksitlenerek artık tamamen bir oksit faz oluşmasıdır. Ayadi ve ekibinin yapmış olduğu çalışmada da ısıl işlem sıcaklığının artmasıyla özdirenç değerlerinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır[11].



Şekil 4. 16 AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri

AZO filmin kalınlığı yaklaşık olarak 280 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4. 17'de AZO filmin taramalı elektron mikroskobundan alınan kesit görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4. 17 AZO filmin taramalı elektron mikroskobundaki kesit görüntüsü

4.1.2.2 1.2.2 Isıl İşlemin AZO Filmlerin Optik Özellikleri Üzerine Etkisi

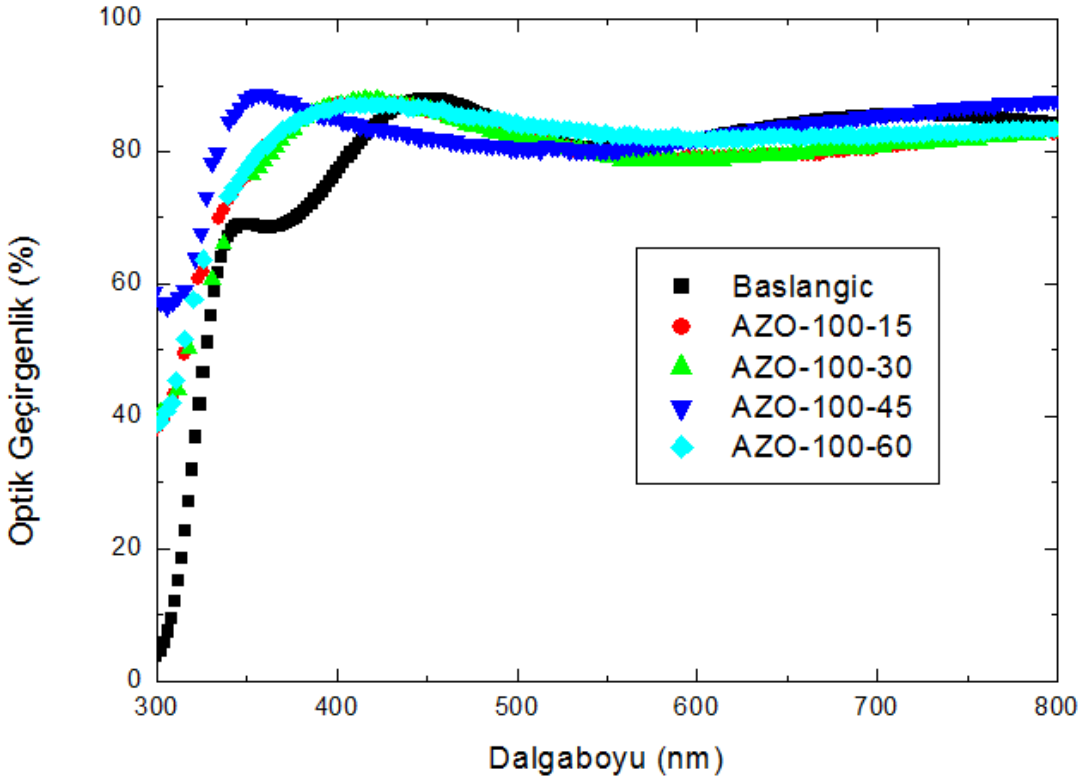
Filmlerin optik geçirim spektrometresi yardımıyla optik geçirim (%) değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 16'da AZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası % optik geçirgenlik değerleri özetlenmiştir. Filmlerin % optik geçirim değerleri >% 83 değerlerinde hesaplanmaktadır.

Çizelge 4. 16 AZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri

Numune Kodu	Isıl İşlem Öncesi Optik Geçirim(%)	Isıl İşlem Sonrası Optik Geçirim(%)
AZO-100-15	%83,952	%83,267
AZO-100-30	%83,952	%83,141
AZO-100-45	%83,952	%83,86
AZO-100-60	%83,952	%83,614

Şekil 4. 18'de görüldüğü gibi 100 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin AZO filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin pek değişmediği görülmektedir.



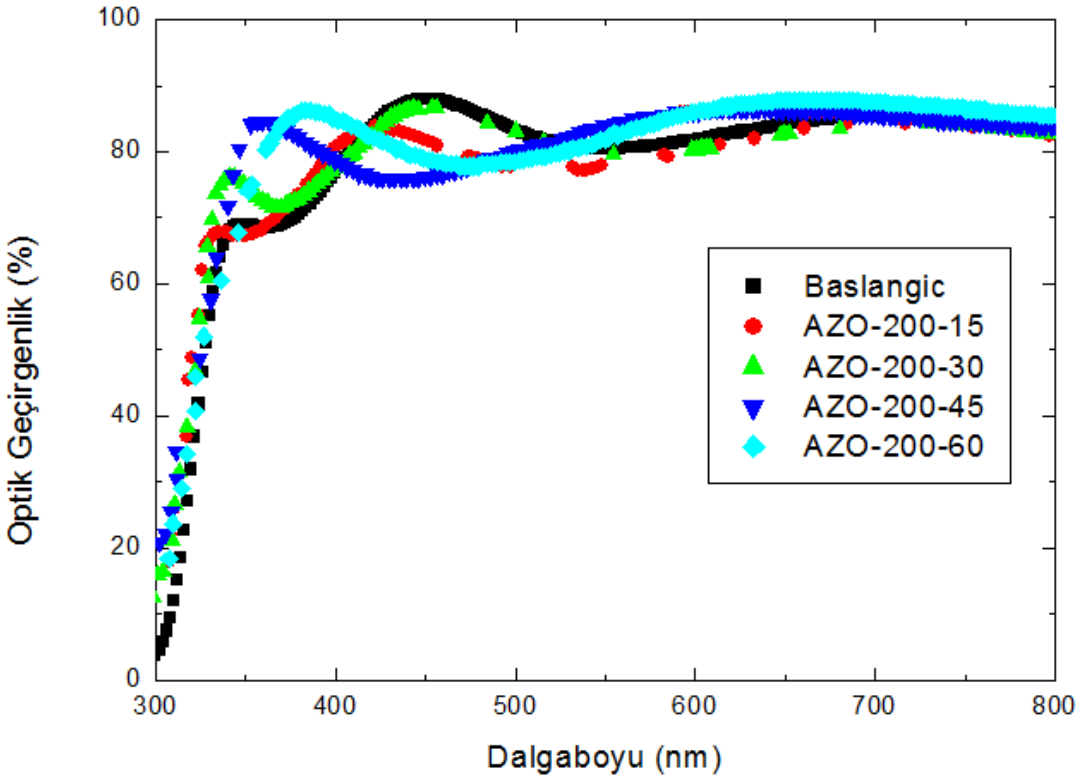
Şekil 4. 18 AZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri

Çizelge 4. 17'de AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası % optik geçirgenlik değerleri özetlenmiştir. 45. dakika ve 60. dakika sonrası % optik geçirgenlik değerlerinin artarak >% 85 değerine ulaştığı görülmektedir.

Çizelge 4. 17 AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi Optik Geçirim(%)**	**Isıl İşlem Sonrası Optik Geçirim(%)**
AZO-200-15	%83,952	%83,555
AZO-200-30	%83,952	%83,553
AZO-200-45	%83,952	%84,487
AZO-200-60	%83,952	%85,431

Şekil 4. 19'da görüldüğü gibi 200 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin AZO filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin pek değişmediği ancak 45 ve 60. dakikalarda geçirgenlik değerlerinin kısmen arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi artan ısıl işlem sürelerinde yapıdaki oksit fazın artmasıdır[11].



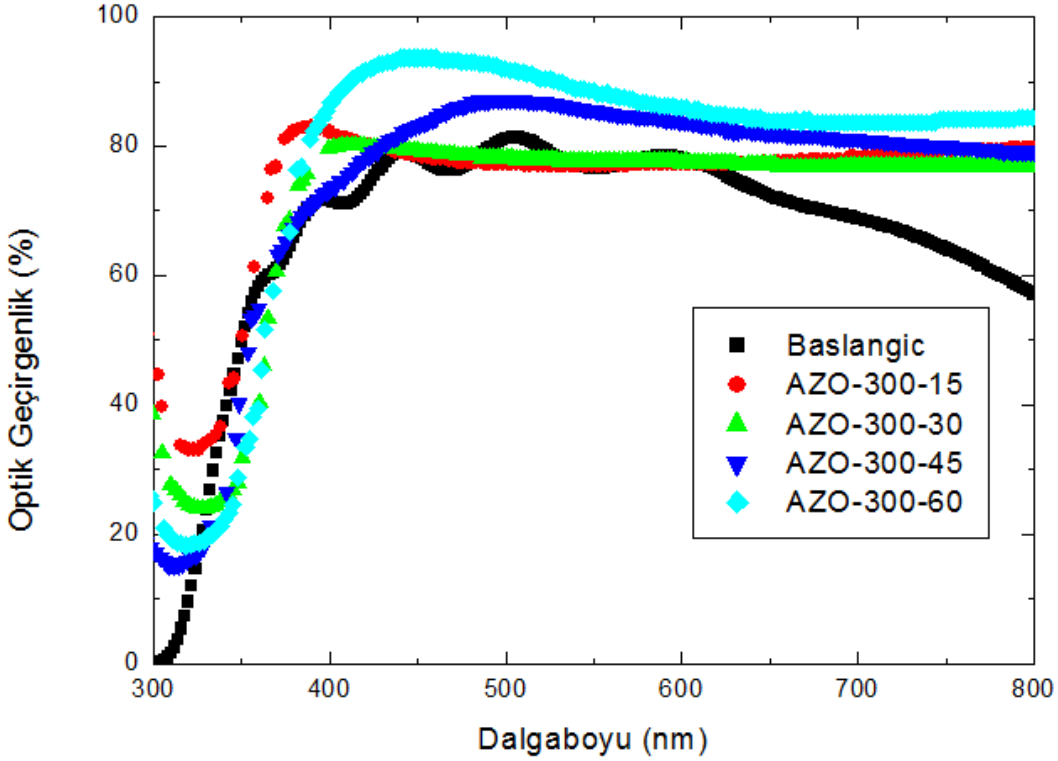
Şekil 4. 19 AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri

Çizelge 4. 18'de AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası % optik geçirgenlik değerleri özetlenmiştir. 60. dakika sonra geçirgenlik değerinin >% 87'ye ulaştığı görülmektedir.

Çizelge 4. 18 AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi Optik Geçirim(%)**	**Isıl İşlem Sonrası Optik Geçirim(%)**
AZO-300-15	%80,875	%81,775
AZO-300-30	%80,875	%80,179
AZO-300-45	%80,875	%83,473
AZO-300-60	%80,875	%87,213

Şekil 4. 20'da görüldüğü gibi 300 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin AZO filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin özellikle 45 ve 60. dakikalarda yüksek oranda arttığı gözlemlenmiştir. Geçirgenlik değerlerindeki artışların sebebi yapıda bulunan Al ve Zn atomlarının oksitlenerek oksit fazı arttırmasıdır[11].



Şekil 4. 20 AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri

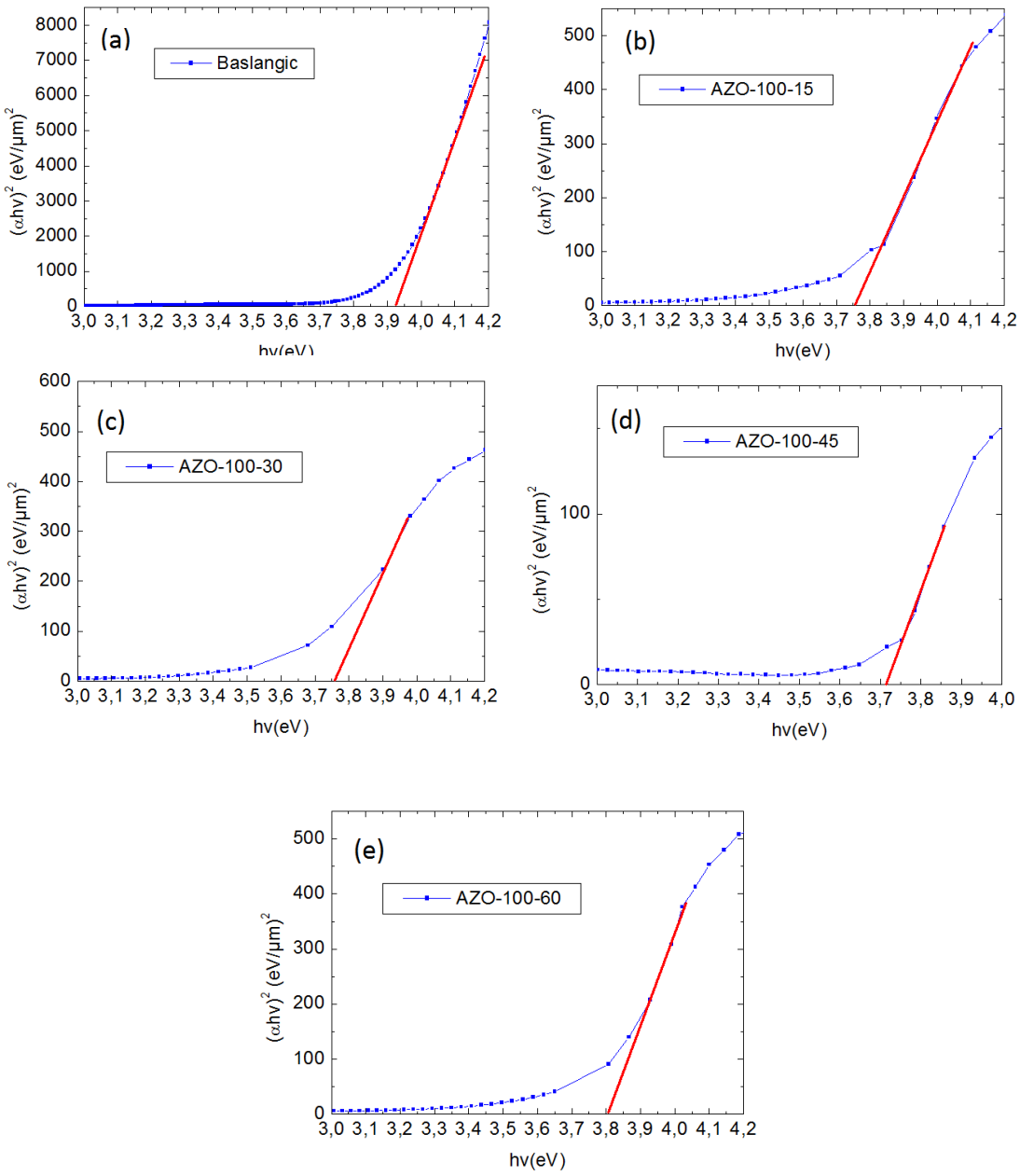
Daha sonra AZO filmlerin bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. Filmlerin bant genişliği değerlerine $(\alpha h\nu)^2$'ninfoton enerjisi (hν) değişimine karşılık çizilen grafiğin eğimi ölçülerek hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 19'da AZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri özetlenmiştir. Bant aralığı değerleri ısıl işlem sonrası 3,92 eV'den 3,71 eV değerlerine düşmüştür.

Çizelge 4. 19 AZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi Bant Aralığı (eV)**	**Isıl İşlem Sonrası Bant Aralığı (eV)**
AZO-100-15	3,92	3,75
AZO-100-30	3,92	3,76
AZO-100-45	3,92	3,71
AZO-100-60	3,92	3,80

Şekil 4. 21'de görüldüğü gibi AZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



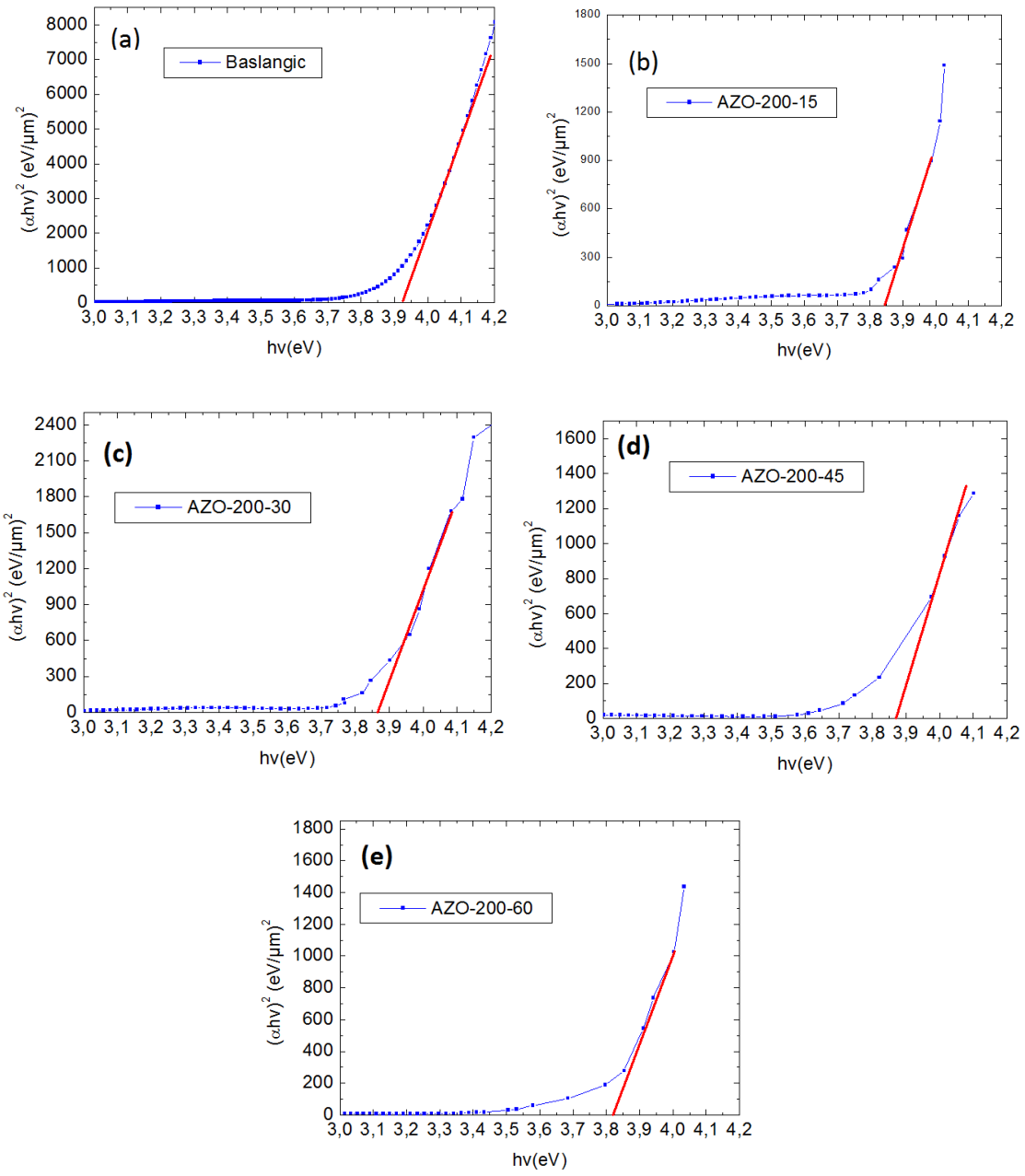
Şekil 4. 21 AZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası

Çizelge 4. 20'de AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri özetlenmiştir. Bant aralığı değerleri 3,92 eV'den 3,82 eV değerlerine düşmüştür.

Çizelge 4. 20 AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi Bant Aralığı (eV)**	**Isıl İşlem Sonrası Bant Aralığı (eV)**
AZO-200-15	3,92	3,85
AZO-200-30	3,92	3,86
AZO-200-45	3,92	3,87
AZO-200-60	3,92	3,82

Şekil 4. 22'de görüldüğü gibi AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



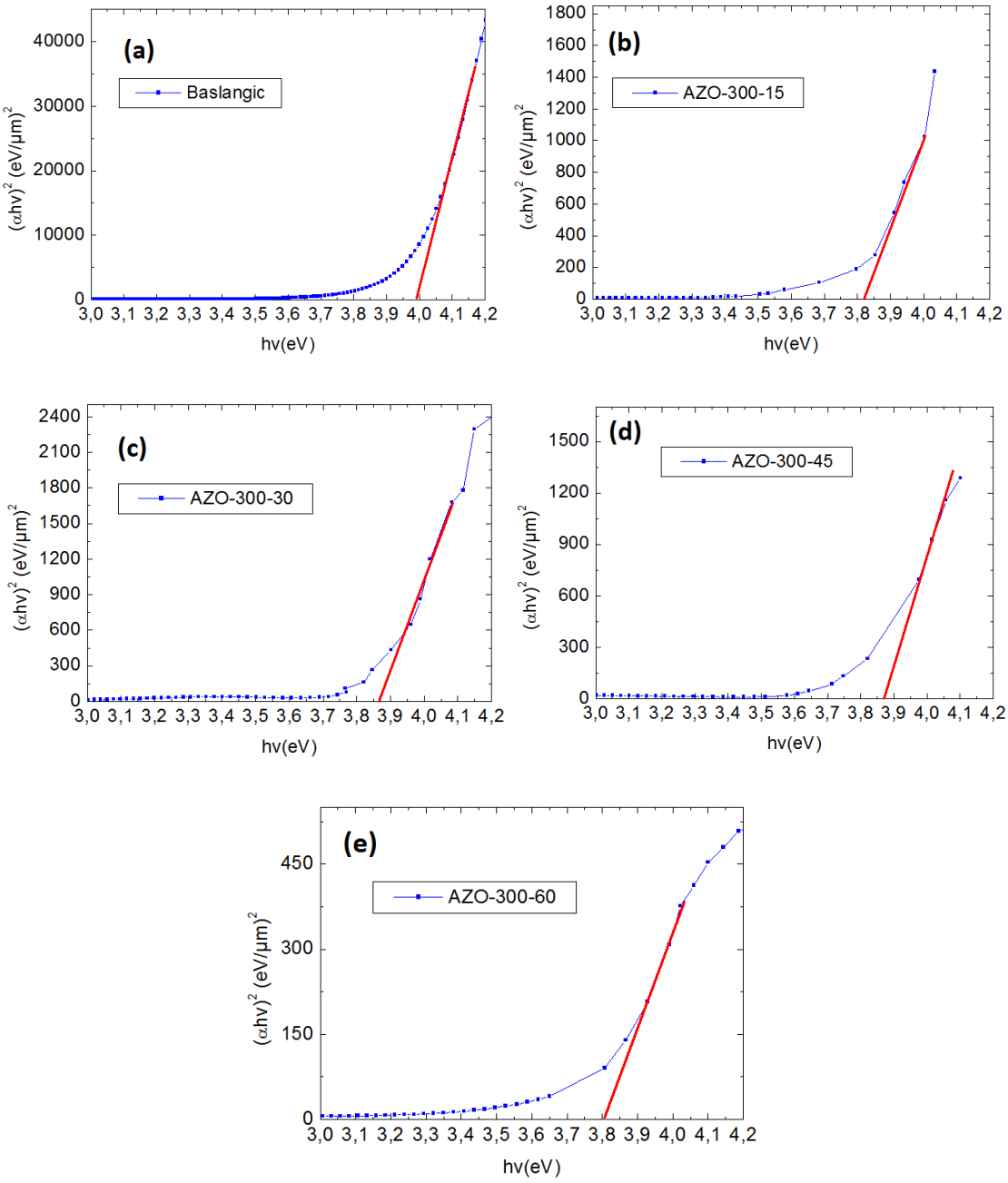
Şekil 4. 22 AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası

Çizelge 4. 21'de AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri özetlenmiştir. Bant aralığı değerleri 3,98 eV'den 3,80 eV değerlerine düşmektedir.

Çizelge 4. 21 AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi Bant Aralığı (eV)**	**Isıl İşlem Sonrası Bant Aralığı (eV)**
AZO-300-15	3,98	3,82
AZO-300-30	3,98	3,86
AZO-300-45	3,98	3,87
AZO-300-60	3,98	3,80

Şekil 4. 23'te görüldüğü gibi AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 23 AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası

AZO filmlerin bant aralığı değeri 3,90 eV-3,98 eV olarak hesaplanmıştır. Isıl işlem sonrası bant aralığı değerleri 3,73 eV-3,87 eV arasında değerler ölçülmüştür. Bant aralığı değerlerinin düşmesinin sebebinin taşıyıcı konsantrasyonunun düşmesidir[7].

AZO filmlerin ısıl işlem etkisiyle oksitlenmemiş Zn ve Al atomlarının bağa katılarak oksit faza geçtiği böylece taşıyıcı konsantrasyonunun ve oksijen boşluğu sayısının azaldığı bilinmektedir[11].

4.1.2.3 Isıl İşlemin AZO Filmlerin FOM Değerleri Üzerine Etkisi

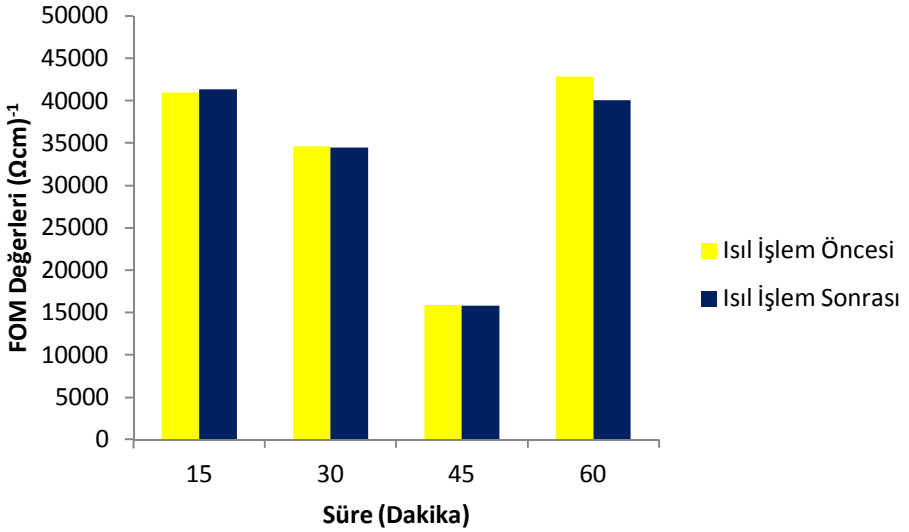
Elektriksel özdirenç ve optik geçirgenlik ölçümleri sonucunda başarım ölçütleri (figüre of merrit) değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 22'de AZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri özetlenmiştir. 60. dakikadan sonra FOM değeri yaklaşık %7 oranında azalma göstermektedir.

Çizelge 4. 22 AZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri

Numune Kodu	Isıl İşlem Öncesi FOM $(\Omega cm)^{-1}$	Isıl İşlem Sonrası FOM $(\Omega cm)^{-1}$	FOM Değişim (%)
AZO-100-15	40932,534	41344,504	%1,01
AZO-100-30	34648,2165	34469,2165	-%0,51
AZO-100-45	15918,207	15793,962	-%0,78
AZO-100-60	42876,7253	40064,4341	-%6,58

Şekil 4. 24'de görüldüğü gibi 100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin önemli bir değişme göstermediği görülmektedir.



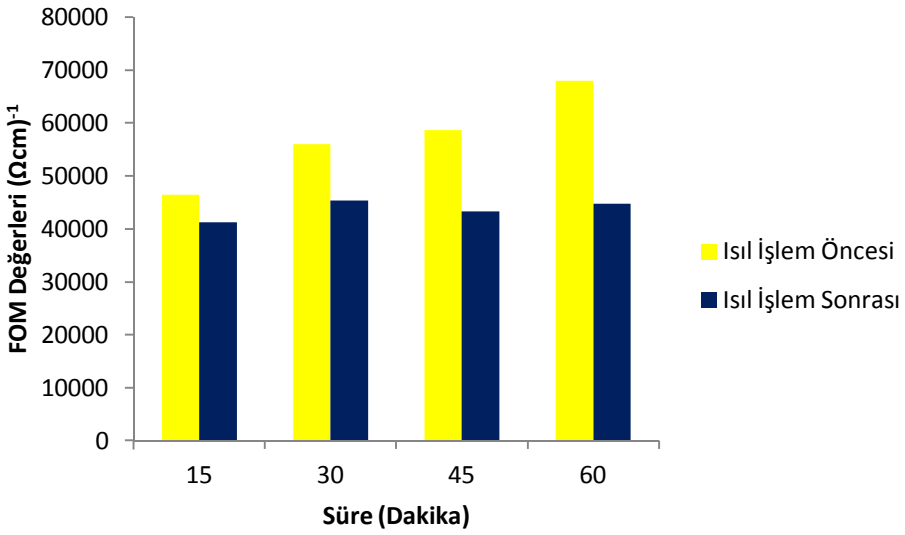
Şekil 4. 24 AZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri

Çizelge 4. 23'te AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri özetlenmiştir. FOM değerleri artan süreye bağlı olarak azalmakta ve 60. dakikanın sonunda yaklaşık % 34'lük bir düşüş göstermektedir.

Çizelge 4. 23 AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi FOM $(\Omega cm)^{-1}$**	**Isıl İşlem Sonrası FOM $(\Omega cm)^{-1}$**	**FOM Değişim (%)**
AZO-200-15	46459,67271	41195,46621	-%11,33
AZO-200-30	56043,1432	45360,02138	-%19,06
AZO-200-45	58667,10593	43282,6327	-%26,22
AZO-200-60	67977,83961	44765,75472	-%34,15

Şekil 4. 25'te görüldüğü gibi 200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin özellikle artan sürelerde yüksek oranda azaldığı gözlemlenmektedir. Isıl işlem süresi arttıkça bağa katılan serbest Zn ve Al atomları artmıştır. Yapı daha çok oksit yapıdadır[11].



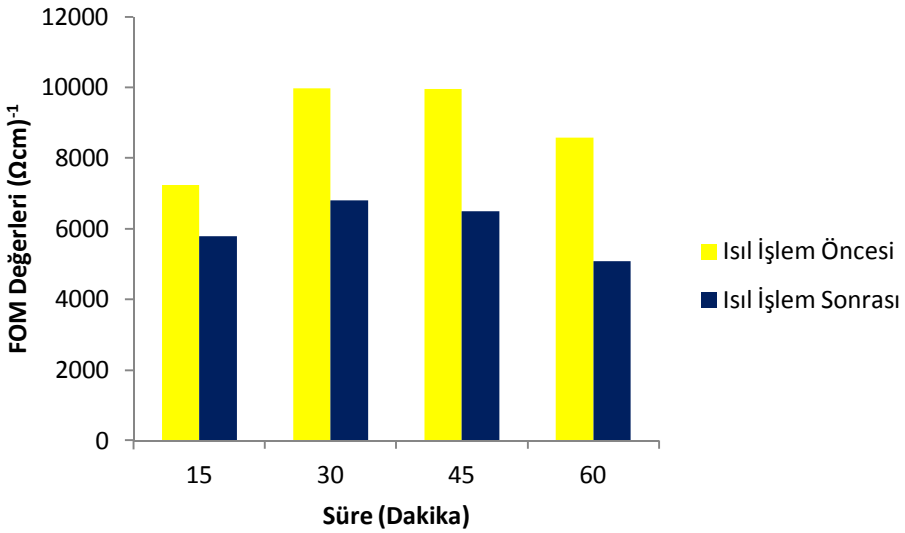
Şekil 4. 25 AZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri

Çizelge 4. 24'te AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri özetlenmiştir. FOM değerleri artan süreye bağlı olarak azalmakta ve 60. dakikanın sonunda yaklaşık % 41'lik bir düşüş göstermektedir.

Çizelge 4. 24 AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi FOM $(\Omega cm)^{-1}$**	**Isıl İşlem Sonrası FOM $(\Omega cm)^{-1}$**	**FOM Değişim (%)**
AZO-300-15	7240,38815	5787,39172	-%20,07
AZO-300-30	9980,888	6811,047	-%31,67
AZO-300-45	9962,4458	6494,94312	-%34,81
AZO-300-60	8574,5478	5088,3302	-%40,66

Şekil 4. 26'da görüldüğü gibi 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin yüksek oranda azaldığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4. 26 AZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri

FOM değerlerindeki bu artışların sebebi yapıdaki serbest Zn ve Al atomlarının oksitlenerek optik geçirgenlik değerlerinin artmasına rağmen taşıyıcı yoğunluğunun ve taşıyıcı hareketliliğinin azalmasıdır. Filmlerin optik geçirgenlik değerleri artmasına rağmen elektriksel özdirenç değerleri ısıl işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça oldukça fazla arttığından FOM değerleri büyük oranda düşmüştür[11].

Deney sonuçlarında görüldüğü gibi AZO filmler ZnO filmlere kıyasla daha yüksek ısıl işlem sıcaklıkları ve daha uzun ısıl işlem sürelerinde oksitlenmiş, geçirgenlik ve özdirenç değerleri artmıştır. Bunun sebebi AZO filmlerin kimyasal olarak daha kararlı olması ve AZO filmlerde ZnO filmlere göre taşıyıcı hareketliliğinin daha fazla olmasıdır[14,36,37].

4.1.3 Isıl İşlemin GZO Filmler Üzerine Etkisi

Cam altlık üzerinde manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilmiş olan GZO filmler 100 °C, 200 °C, 300 °C'de ısıtıcı tabla yardımıyla tavlanmıştır. Dört uçlu ölçüm probu yardımıyla elektriksel özdirenç değişimleri ölçülmüştür.

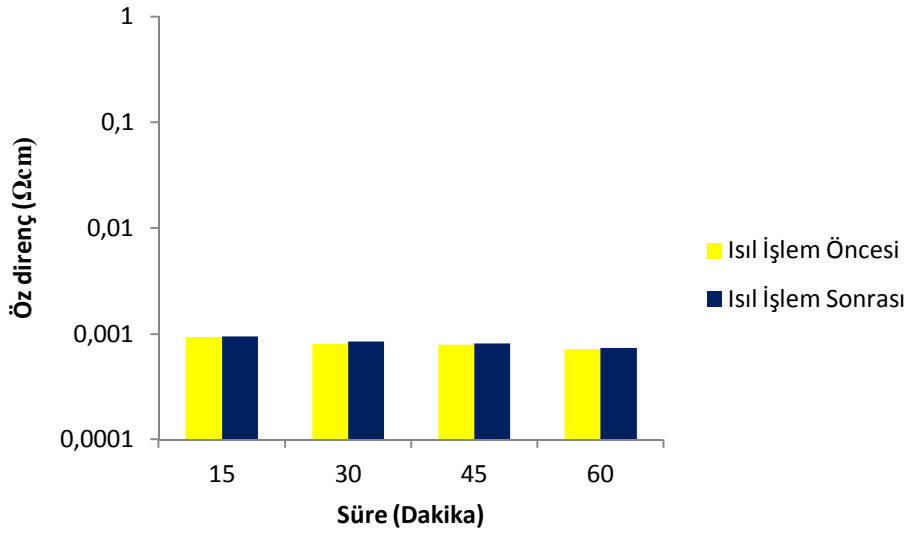
4.1.3.1 Isıl İşlemin GZO Filmlerin Elektriksel Özellikleri Üzerine Etkisi

Çizelge 4. 25'te GZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri özetlenmiştir. Isıl işlem sonrası özdirenç değerlerinin 10^{-4} Ω.cm mertebesinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. 25 GZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri

Numune Kodu	Kalınlık (nm)	Isıl İşlem Öncesi Özdirenç(Ω.cm)	Isıl İşlem Sonrası Özdirenç(Ω.cm)
GZO-100-15	740	$9,38x10^{-4}$	$9,49x10^{-4}$
GZO-100-30	740	$8,04x10^{-4}$	$8,5x10^{-4}$
GZO-100-45	740	$7,89x10^{-4}$	$8,07x10^{-4}$
GZO-100-60	740	$7,21x10^{-4}$	$7,41x10^{-4}$

Şekil 4. 27'de görüldüğü gibi 100 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin GZO filmlerin elektriksel özelliklerine önemli bir etkisi görülmemiştir.



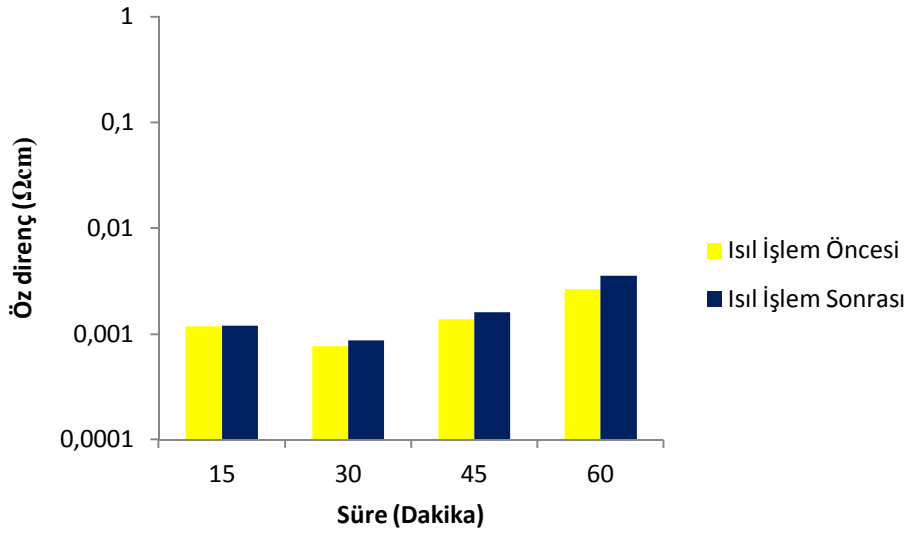
Şekil 4. 27 GZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri

Çizelge 4. 26'da GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri özetlenmiştir. 60. dakika sonrası özdirenç değerinin yaklaşık % 25 oranında yükseldiği gözlemlenmektedir.

Çizelge 4. 26 GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri

Numune Kodu	**Kalınlık (nm)**	**Isıl İşlem Öncesi Özdirenç(Ωcm)**	**Isıl İşlem Sonrası Özdirenç(Ωcm)**
GZO-200-15	740	$1,186x10^{-3}$	$1,193x10^{-3}$
GZO-200-30	740	$7,72x10^{-4}$	$8,68x10^{-4}$
GZO-200-45	740	$1,369x10^{-3}$	$1,597x10^{-3}$
GZO-200-60	740	$2,641x10^{-3}$	$3,357x10^{-3}$

Şekil 4. 28'de görüldüğü gibi 200 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin GZO filmlerin elektriksel özdirenç değerlerini kısmen arttırırken 60. dakikadan sonra nispeten daha yüksek artış gözlemlenmiştir. Bunun sebebi artan ısıl işlem süresiyle taşıyıcı konsantrasyonunun düşmesidir[12].



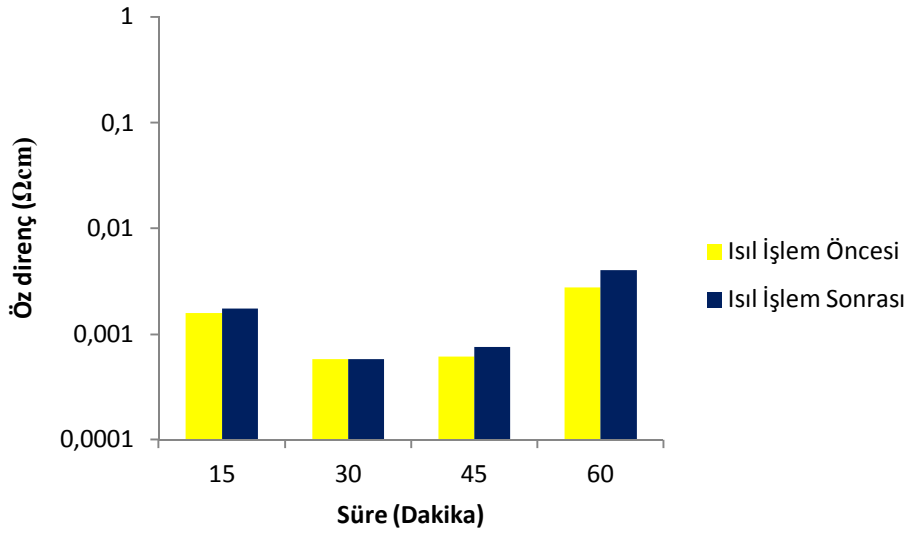
Şekil 4. 28 GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri

Çizelge 4. 27'de GZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri özetlenmiştir. Bütün ısıl işlem süreleri için özdirenç değerlerinde artış görülse de 10^{-3} Ω.cm mertebesinden yukarı çıkmamaktadır.

Çizelge 4. 27 GZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası özdirenç değerleri

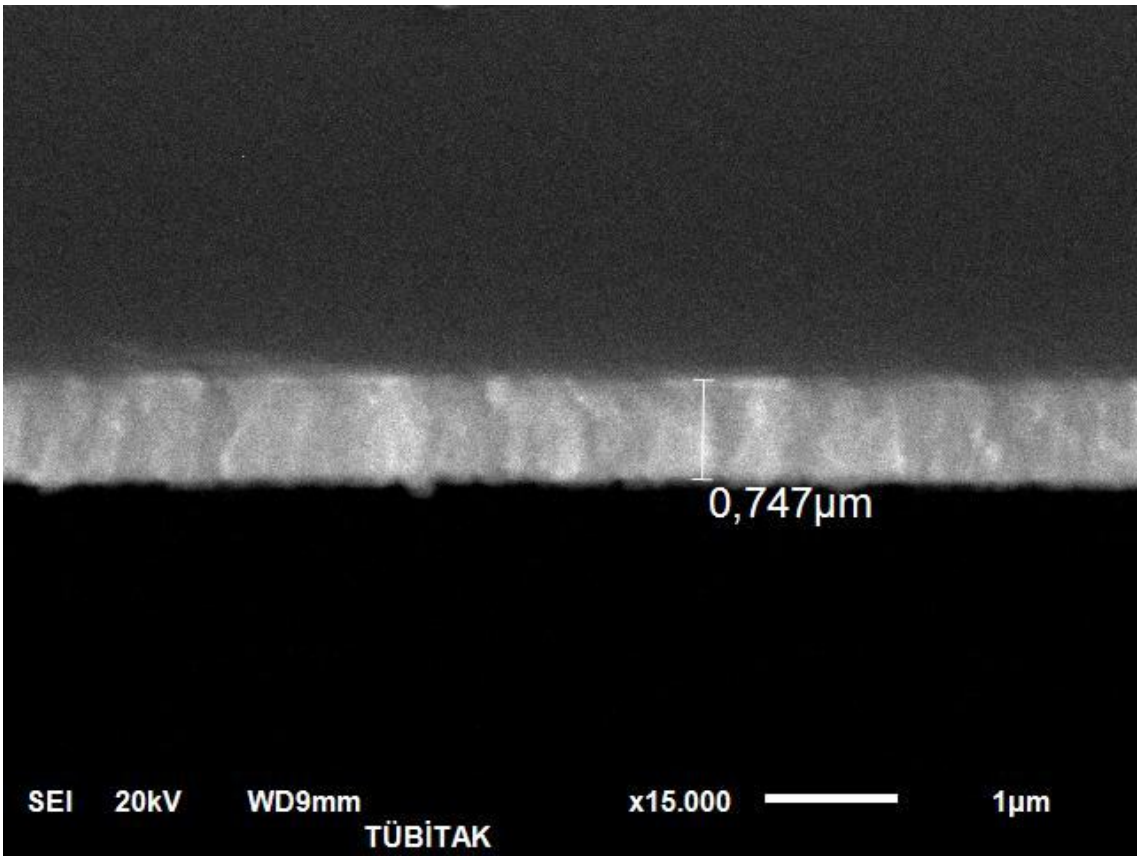
Numune Kodu	**Kalınlık (nm)**	**Isıl İşlem Öncesi Özdirenç(Ω.cm)**	**Isıl İşlem Sonrası Özdirenç(Ω.cm)**
GZO-300-15	740	$1,578x10^{-3}$	$1,742x10^{-3}$
GZO-300-30	740	$5,81x10^{-4}$	$6,84x10^{-4}$
GZO-300-45	740	$6,12x10^{-4}$	$7,55x10^{-4}$
GZO-300-60	740	$2,764x10^{-3}$	$4,045x10^{-3}$

Şekil 4. 29'da görüldüğü gibi 300 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin GZO filmlerin elektriksel özdirenç değerlerini kısmen arttırırken 45 ve 60. dakikadan sonra nispeten daha yüksek artış gözlemlenmiştir. Elektriksel özdirenç değerlerindeki bu artışın sebebinin yapıda bulunan Ga ve Zn atomlarının oksitlenerek taşıyıcı konsantrasyonunun ve hareketliliğinin düşmesidir. Wang ve çalışma grubu da aynı sıcaklık ve atmosferde gerçekleştirdiği deneylerde paralel sonuçlar elde etmiştir[12].



Şekil 4. 29 GZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası elektriksel özdirenç değişimleri

GZO filmin kalınlığı yaklaşık olarak 740 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4. 30'da GZO filmin taramalı elektron mikroskobundan alınan kesit görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4. 30 GZO filmin taramalı elektron mikroskobundaki kesit görüntüsü

4.1.3.2 Isıl İşlemin GZO Filmlerin Optik Özellikleri Üzerine Etkisi

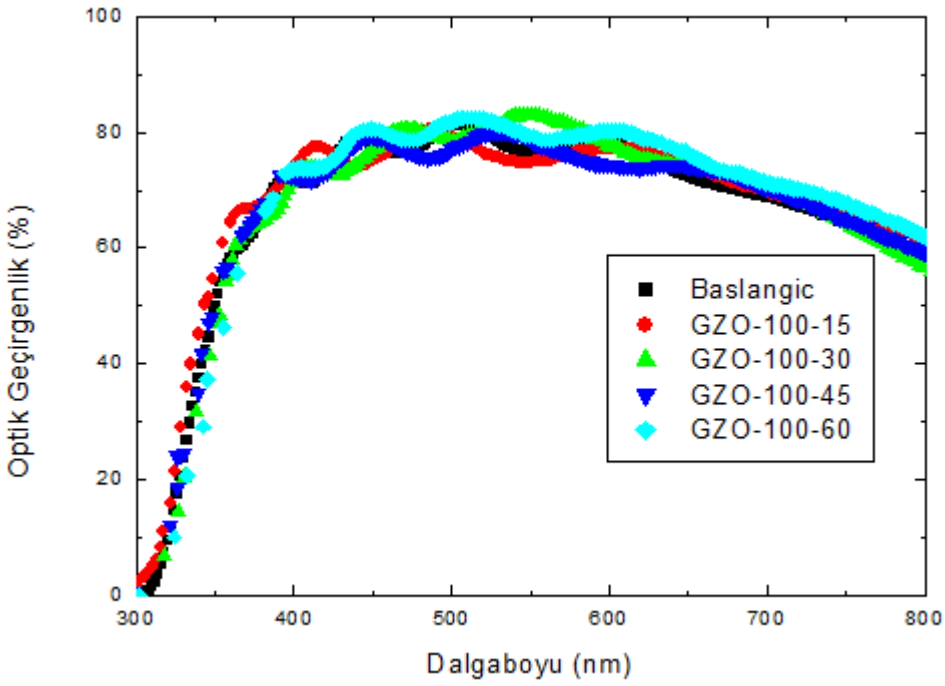
Filmlerin optik geçirim spektrometresi yardımıyla optik geçirim (%) değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 28'de GZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası % optik geçirgenlik değerleri özetlenmiştir. Filmlerin % optik geçirim değerlerinin >% 80 olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. 28 GZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri

Numune Kodu	Isıl İşlem Öncesi Optik Geçirim(%)	Isıl İşlem Sonrası Optik Geçirim(%)
GZO-100-15	%80,875	%80,369
GZO-100-30	%80,875	%81,518
GZO-100-45	%80,875	%80,0058
GZO-100-60	%80,875	%81,076

Şekil 4. 31'de görüldüğü gibi 100 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin GZO filmlerin optik geçirgenlik değerlerinde kayda değer bir değişme gerçekleştiremediği görülmektedir.



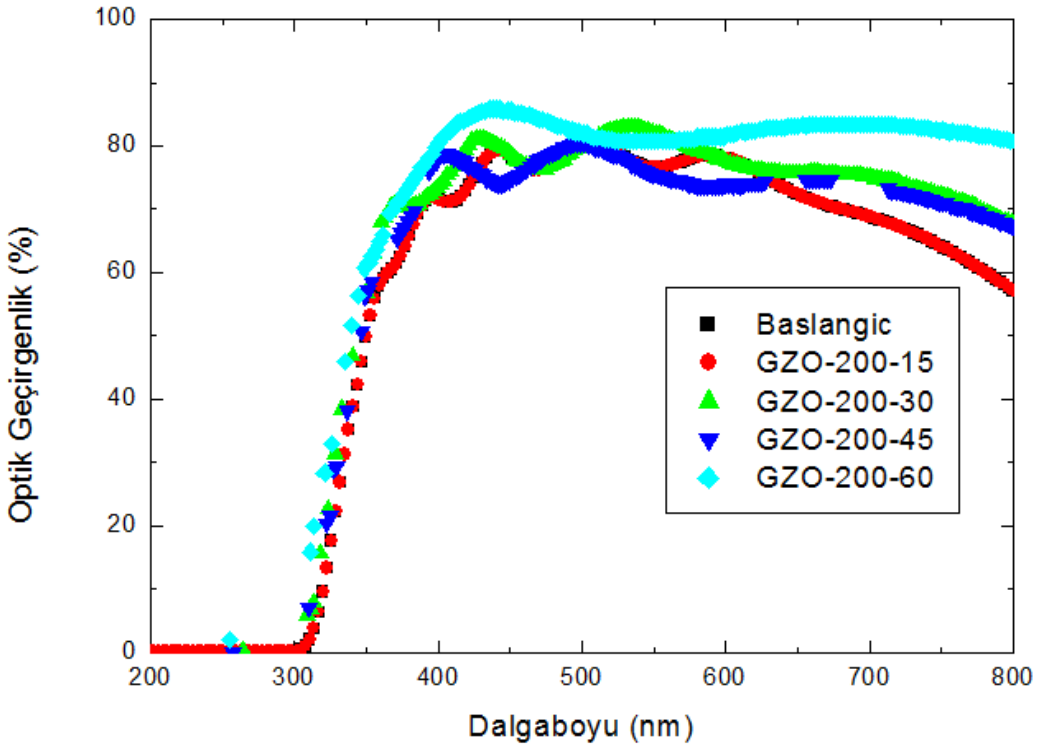
Şekil 4. 31 GZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri

Çizelge 4. 29'da GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası % optik geçirgenlik değerleri özetlenmiştir. Isıl işlem sonrası bütün süre değerleri için film >% 81 mertebesinde % optik geçirim değerlerinin olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. 29 GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri

Numune Kodu	Isıl İşlem Öncesi Optik Geçirim(%)	Isıl İşlem Sonrası Optik Geçirim(%)
GZO-200-15	%80,875	%81,034
GZO-200-30	%80,875	%81,588
GZO-200-45	%80,875	%81,369
GZO-200-60	%80,875	%81,683

Şekil 4. 32'de görüldüğü gibi 200 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin GZO filmlerin optik geçirgenlik değerlerinde kısmen artış olduğu görülmektedir. [12].



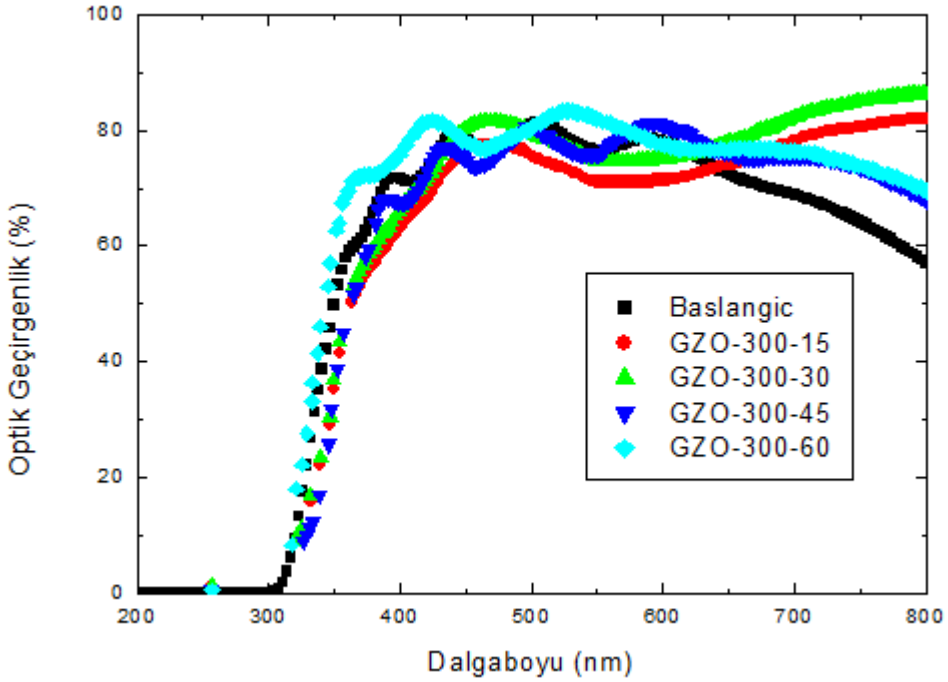
Şekil 4. 32 GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri

Çizelge 4. 30'da GZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası % optik geçirgenlik değerleri özetlenmiştir. Isıl işlem sonrası bütün süre değerleri için film > %81 mertebesinde % optik geçirim değerlerinin olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. 30 GZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi Optik Geçirim(%)**	**Isıl İşlem Sonrası Optik Geçirim(%)**
GZO-300-15	%80,875	%81,170
GZO-300-30	%80,875	%81,163
GZO-300-45	%80,875	%81,66
GZO-300-60	%80,875	%81,704

Şekil 4. 33'te görüldüğü gibi 300 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin GZO filmlerin optik geçirgenlik değerlerinde kısmen artış olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 33 GZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası optik geçirgenlik değişimleri

Optik geçirgenlik değerlerindeki bu artışların sebebi Ga ve Zn atomlarının oksitlenerek yapıdaki oksit faz miktarını arttırmasıdır[12].

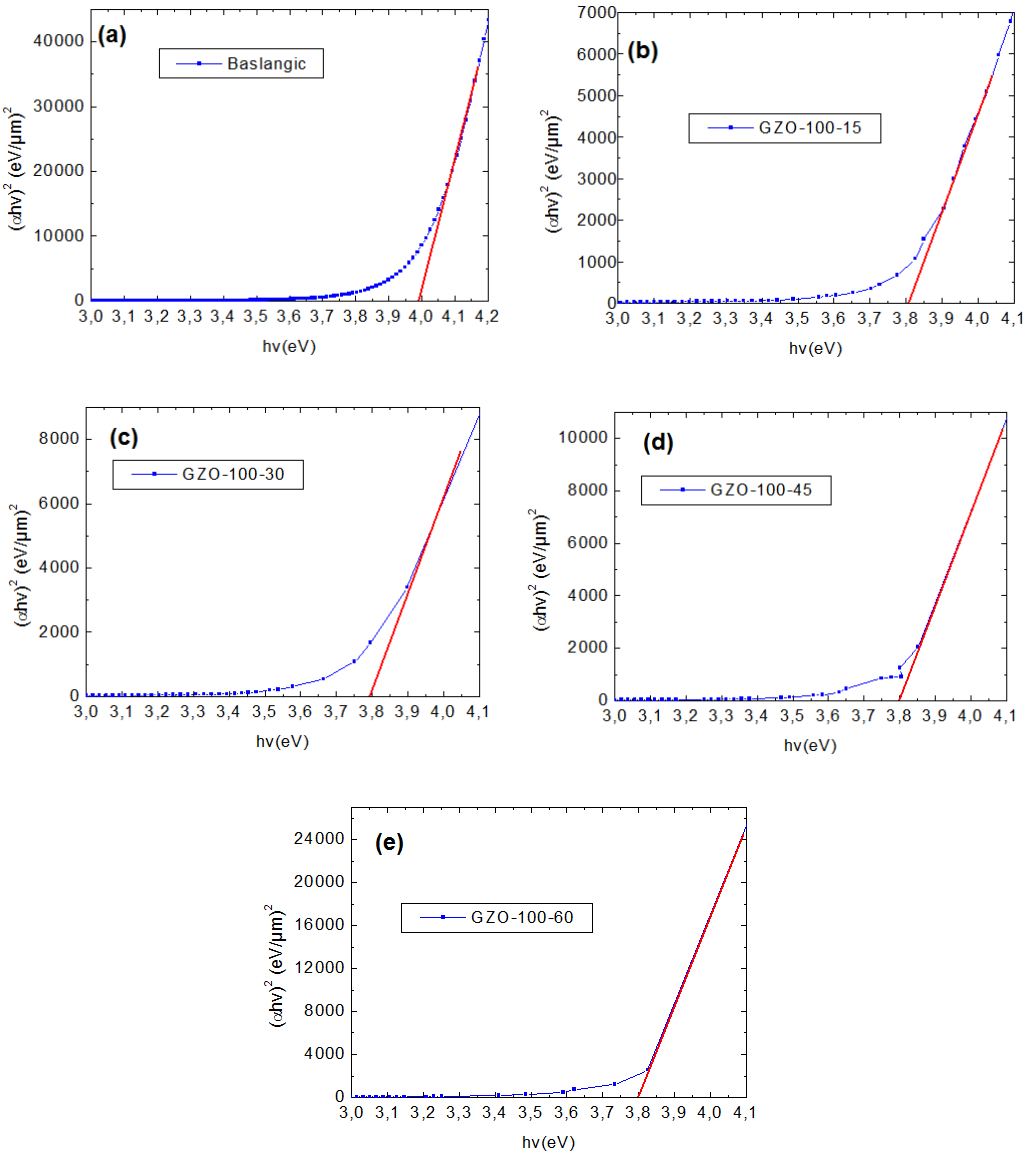
Son olarak GZO filmlerin bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. Filmlerin bant genişliği değerlerine $(\alpha h\nu)^2$'ninfoton enerjisi (hv) değişimine karşılık çizilen grafiğin eğimi ölçülerek hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 31'de GZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri özetlenmiştir. Bant aralığı değerlerinin 4,00 eV'den 3,80 eV değerlerine düştüğü görülmektedir.

Çizelge 4. 31 GZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi Bant Aralığı (eV)**	**Isıl İşlem Sonrası Bant Aralığı (eV)**
GZO-100-15	4,00	3,81
GZO-100-30	4,00	3,80
GZO-100-45	4,00	3,80
GZO-100-60	4,00	3,80

Şekil 4. 34'da görüldüğü gibi ısıl işlem önce GZO filmin bant aralığı değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



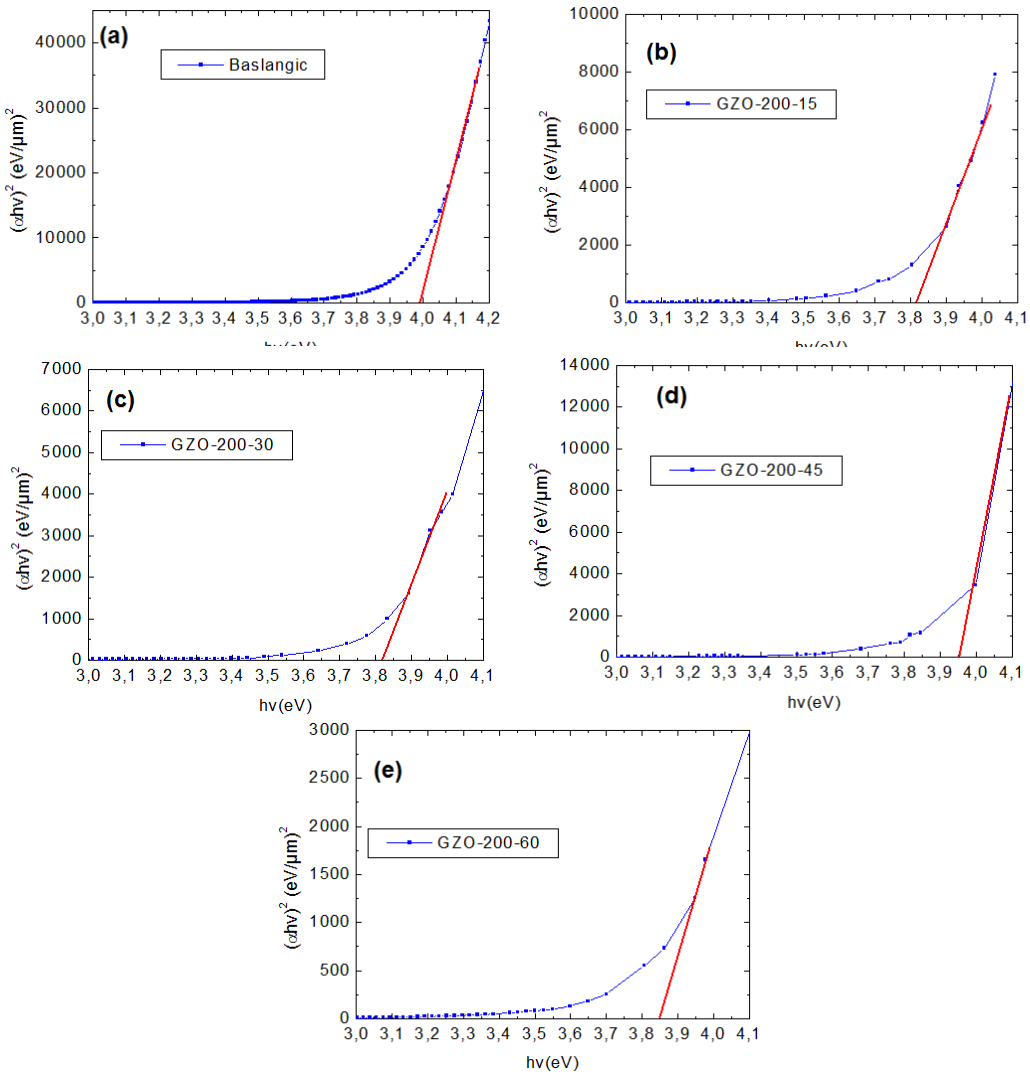
Şekil 4. 34 GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası

Çizelge 4. 32'de GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri özetlenmiştir. Bant aralığı değerlerinin 4,00 eV'den 3,82 eV değerlerine düştüğü görülmektedir.

Çizelge 4. 32 GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi Bant Aralığı (eV)**	**Isıl İşlem Sonrası Bant Aralığı (eV)**
GZO-200-15	4,0	3,82
GZO-200-30	4,0	3,82
GZO-200-45	4,0	3,95
GZO-200-60	4,0	3,85

Şekil 4. 35'da görüldüğü gibi ısıl işlem önce GZO filmin bant aralığı değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



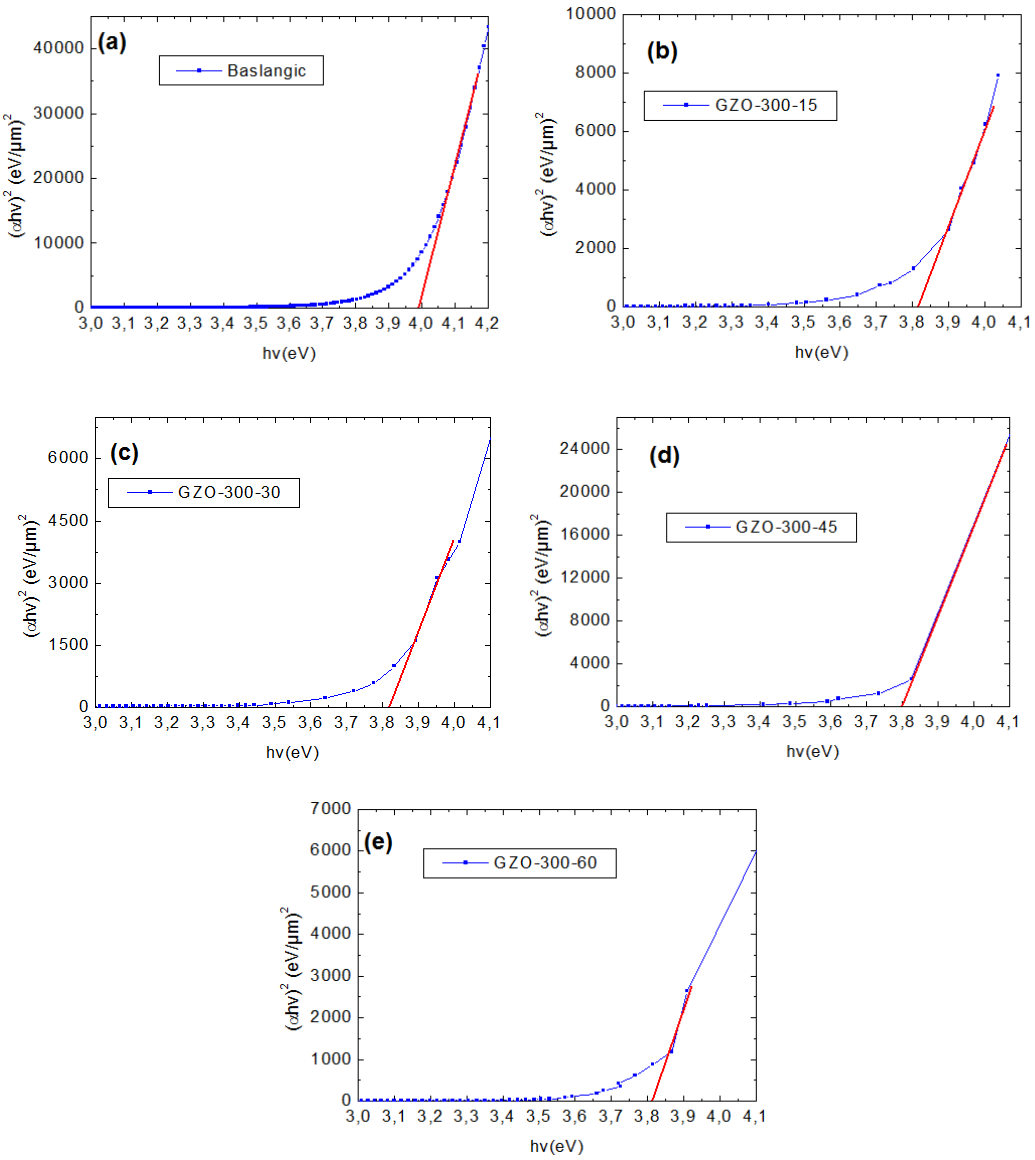
Şekil 4. 35 GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası

Çizelge 4. 33'de GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri özetlenmiştir. Bant aralığı değerlerinin 4,00 eV'den 3,80 eV değerlerine düştüğü görülmektedir.

Çizelge 4. 33 GZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi Bant Aralığı (eV)**	**Isıl İşlem Sonrası Bant Aralığı (eV)**
GZO-300-15	4,0	3,81
GZO-300-30	4,0	3,82
GZO-300-45	4,0	3,80
GZO-300-60	4,0	3,81

Şekil 4. 36'da görüldüğü gibi ısıl işlem önce GZO filmin bant aralığı değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 36 GZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 15 dakika ısıl işlem sonrası, (c) 30 dakika ısıl işlem sonrası, (d) 45 dakika ısıl işlem sonrası, (e) 60 dakika ısıl işlem sonrası

Başlangıçta GZO filmlerin bant aralığı değerleri 4,00 eV olarak hesaplanmıştır. Isıl işlem sonrası bant aralığı değerleri 3,80 eV-3,95 eV arasında değerler ölçülmüştür. Bant aralığı değerlerinin düşmesinin sebebinin ısıl işlem etkisi ile taşıyıcı konsantrasyonunun düşmesidir[7].

4.1.3.3 Isıl İşlemin GZO Filmlerin FOM Değerleri Üzerine Etkisi

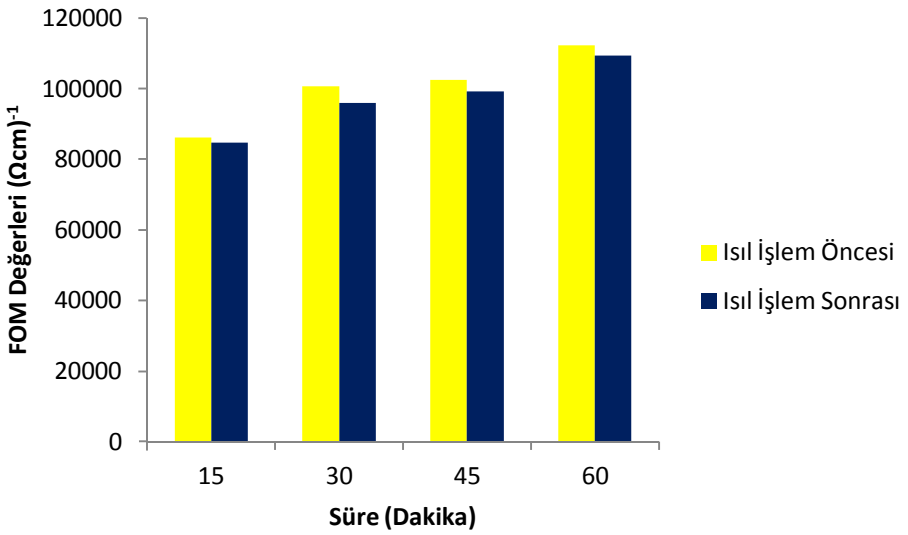
Elektriksel özdirenç ve optik geçirgenlik ölçümleri sonucunda başarım ölçütleri (figüre of merrit) değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 34'te GZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri özetlenmiştir. FOM değerleri % 1- % 5 arası düşüş göstermektedir.

Çizelge 4. 34 GZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri

Numune Kodu	Isıl İşlem Öncesi FOM $(\Omega cm)^{-1}$	Isıl İşlem Sonrası FOM $(\Omega cm)^{-1}$	FOM Değişim (%)
GZO-100-15	86220,8269	84688,90938	-%1,78
GZO-100-30	100590,9647	95904,19251	-%4,66
GZO-100-45	102503,3405	99139,77695	-%3,28
GZO-100-60	112170,7845	109414,3415	-%2,46

Şekil 4. 37'de görüldüğü gibi 100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin her sürede kısmen azaldığı görülmektedir.



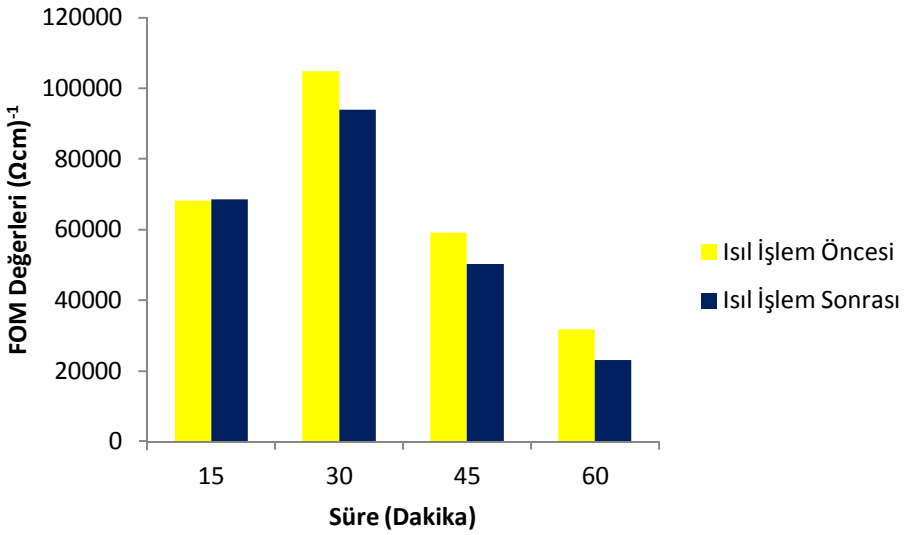
Şekil 4. 37 GZO filmlerin 100 °C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri

Çizelge 4. 35'te GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri özetlenmiştir. FOM değerleri artan sürelerde düşerek 60. dakika sonunda yaklaşık % 28 oranında düşüş göstermektedir.

Çizelge 4. 35 GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri

Numune Kodu	**Isıl İşlem Öncesi FOM $(\Omega cm)^{-1}$**	**Isıl İşlem Sonrası FOM $(\Omega cm)^{-1}$**	**FOM Değişim (%)**
GZO-200-15	68191,51403	68595,71861	%0,59
GZO-200-30	104760,5384	93996,40199	-%10,27
GZO-200-45	59076,06694	50325,28849	-%14,81
GZO-200-60	31735,25697	23115,22592	-%27,16

Şekil 4. 38'de görüldüğü gibi 200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin özellikle 30, 45 ve 60. dakikadan sonra kayda değer oranda azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi yapıdaki oksit faz miktarının artmasıdır[12].



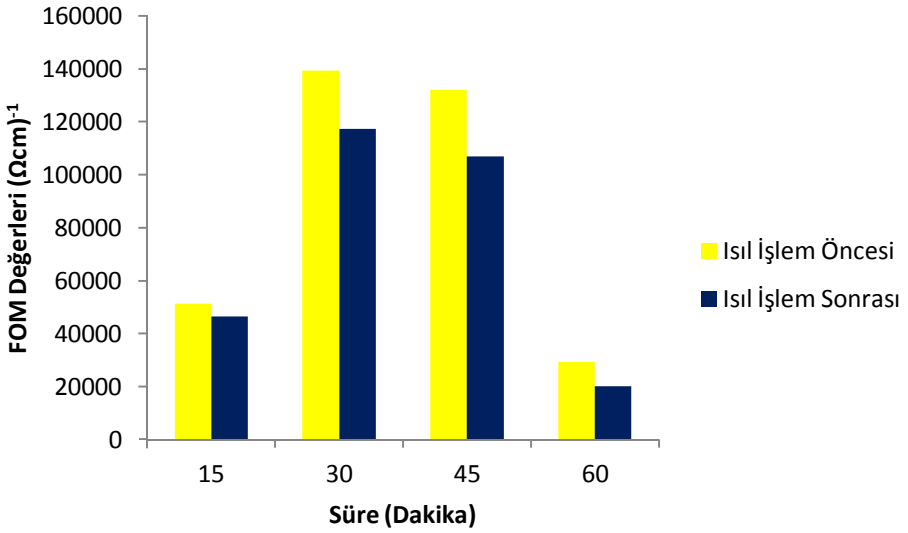
Şekil 4. 38 GZO filmlerin 200 °C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri

Çizelge 4. 36'te GZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri özetlenmiştir. 60. dakika sonrasında FOM değeri yaklaşık % 31 oranında düşüş göstermektedir.

Çizelge 4. 36 GZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem öncesi ve sonrası FOM değerleri

Numune Kodu	Isıl İşlem Öncesi FOM $(\Omega cm)^{-1}$	Isıl İşlem Sonrası FOM $(\Omega cm)^{-1}$	FOM Değişim (%)
GZO-300-15	51251,67024	46596,29417	-%9,08
GZO-300-30	139199,8892	117198,3431	-%15,81
GZO-300-45	132148,9144	106836,5815	-%19,15
GZO-300-60	29260,17932	20196,50167	-%30,98

Şekil 4. 39'da görüldüğü gibi 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin her sürede nispeten daha yüksek oranda düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 39 GZO filmlerin 300 °C'de ısıl işlem sonrası FOM değişimleri

FOM değerlerindeki bu düşüşün sebebinin optik geçirgenlik artmasına rağmen yapıdaki serbest Ga ve Zn atomlarının oksitlenerek taşıyıcı hareketliliğini ve yoğunluğu azaltarak özdirenç değerlerini yüksek oranda arttırmasıdır[12].

Görüldüğü üzere ısıl işlem deneyleri sonucunda yapılar artan ısıl işlem sıcaklık ve sürelerinde FOM değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. GZO filmlerde AZO ve ZnO filmlere göre daha yüksek sıcaklık ve sürelerde FOM değerleri kayda değer oranda düşmeye başlamıştır. Bunun sebebi GZO filmlerin AZO ve ZnO'ya göre daha az reaktivite göstererek oksitlenmeye karşı daha dayanıklı davranmasıdır[17].

4.2 Yüzey Aşındırmanın Saydam İletken Oksit Filmler Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Fotovoltaik uygulamalarda gelen ışığın soğurulma verimini arttırmak amacıyla uygulanan yüzey aşındırma işlemi yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Aşındırma ile pürüzlü yüzey ışık tuzaklayıcı olarak davranmaktadır. Böylece daha düşük üretim maliyetli daha yüksek performanslı güneş pilleri elde edilmesine olanak sağlanmış olur[18,26].

Saydam iletken oksit malzemelerin pürüzlendirilmelerine yönelik işlemler iki temel gruba ayrılmaktadır; saydam iletken oksit tabakaların pürüzlendirilmiş bir cam yüzeye büyütülmesi ya da büyütme işlemi sonrası yüzeyin pürüzlendirilmesi. Bu çalışmada büyütme sonrasında yüzeyin pürüzlendirilmesi yöntemi kullanılacaktır[13].

Büyütme işlemi sonrasında yüzey aşındırma işlemi fiziksel ve kimyasal aşındırma olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Çalışma kapsamında kimyasal aşındırma yöntemi saydam iletken oksit tabakaların pürüzlendirilmesinde kullanılarak ışık dağılım verimi artacaktır.

Uygun çözelti, derişim ve aşındırma süresinin seçimi için literatür çalışmaları yapılmıştır[14-20]. Bu doğrultuda aşındırma çözeltisi olarak % 0,1'lik HCl kullanılmış, aşındırma süresi olarak 1 saniye, 2 saniye, 3 saniye, 4 saniye ve saniye seçilmiştir.

Uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda en iyi özellikleri ZnO:Ga filmlerin verdiği görülmüştür. Bu sebeple ZnO:Ga filmlerin yüzey aşındırma işlemi sonrası özellikleri üzerine yoğunlaşılmıştır.

4.2.1 Yüzey Aşındırmanın GZO Filmler Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Cam altlık üzerinde manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilmiş olan GZO filmler % 0,1'lik HCl çözeltisinde, oda sıcaklığında 1 saniye, 2 saniye, 3 saniye, 4 saniye ve 5 saniye aşındırma işlemine tabii tutulmuştur.

4.2.1.1 Yüzey Aşındırmanın GZO Filmlerin Elektriksel Özellikleri Üzerine Etkisi

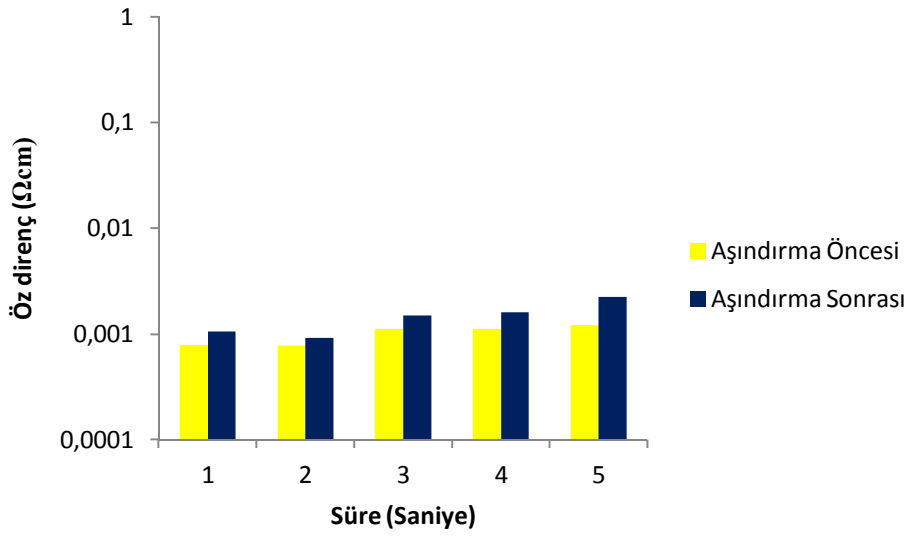
Filmlerin dört uçlu ölçüm probu yardımıyla elektriksel özdirenç değişimleri ölçülmüştür.

Çizelge 4. 37'te GZO filmlerin yüzey aşındırma işlemi öncesi ve sonrası elektriksel özdirenç değerleri özetlenmiştir. Özdirenç değeri 5 saniyenin sonunda neredeyse 2 katına çıkarak 1,222 x10^{-3}'den 2,2461 x10^{-3}'ye ulaşmaktadır.

Çizelge 4. 37 %0,1'lik HCl çözeltisi kullanılarak uygulanan yüzey aşındırma işleminin GZO filmler üzerine etkisi

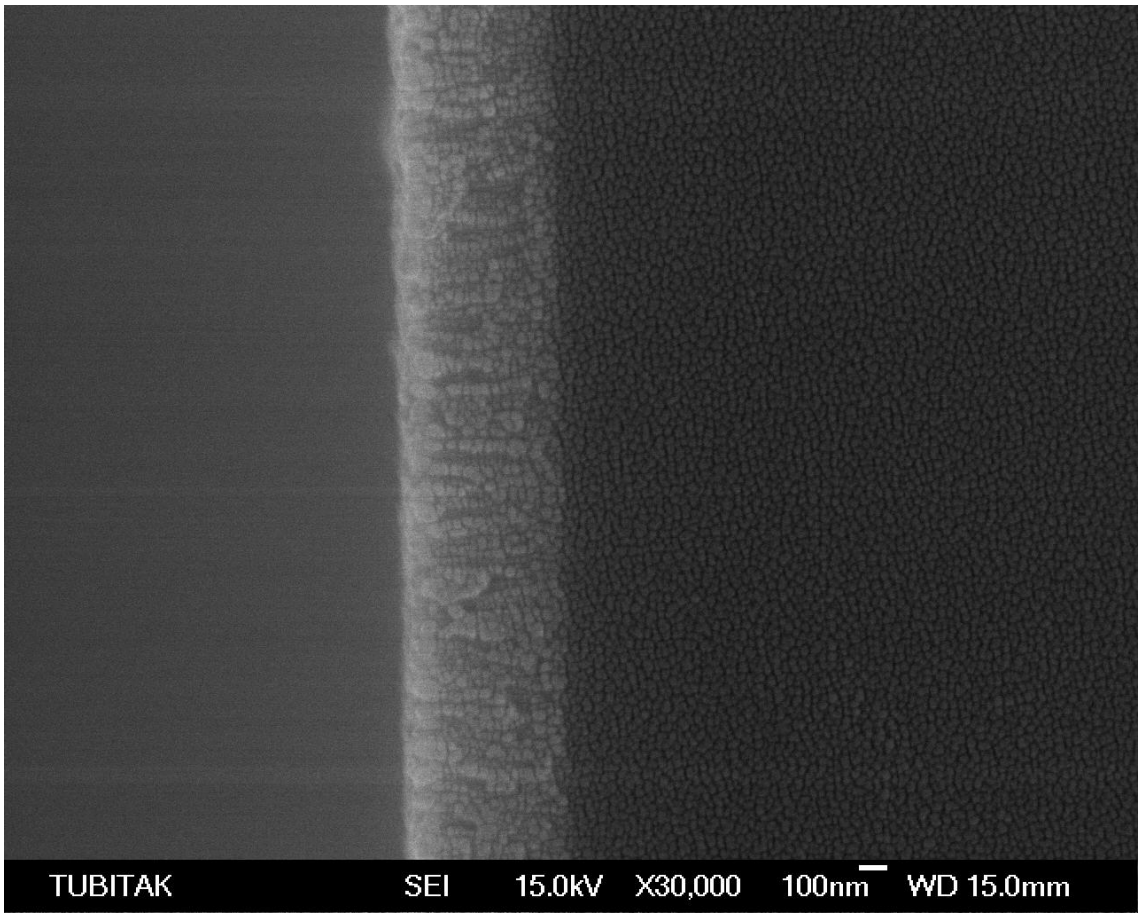
Numune Kodu	**Kalınlık (nm)**	**Yüzey Aşındırma Öncesi Özdirenç(Ω.cm)**	**Yüzey Aşındırma Sonrası Özdirenç(Ω.cm)**
GZO-1	547	7,896x10^{-4}	1,064 x10^{-3}
GZO-2	547	7,788 x10^{-4}	9,176 x10^{-4}
GZO-3	547	1,113 x10^{-3}	1,493 x10^{-3}
GZO-4	547	1,111 x10^{-3}	1,596 x10^{-3}
GZO-5	547	1,222 x10^{-3}	2,2461 x10^{-3}

Şekil 4. 40'da görüldüğü gibi %0,1 HCl çözeltisinde gerçekleştirilen yüzey aşındırma işlemi sonrası her süre için elektriksel özdirenç değerleri yükselmiştir. Bunun sebebinin kimyasal aşındırma ile yapıdaki kristalografinin bozulması, cam altığa göre daha az kararlı olan GZO filmlerdeki taşıyıcı konsantrasyonun ve taşıyıcı hareketliliğinin azalmasıdır. Yüzey aşındırma işlemi sonrası kalınlık değerleri 250 nm'ye kadar düşmüştür[17].



Şekil 4. 40 GZO filmlerin %0,1 HCl çözeltisinde 1 saniye, 2 saniye, 3 saniye, 4 saniye ve 5 saniye yüzey aşındırma sonrası elektriksel özdirenç değişimleri

GZO filmin kalınlığı yaklaşık olarak 547 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4. 41'de GZO filmin taramalı elektron mikroskobundan alınan kesit görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4. 41 Yüzey aşındırma işlemlerinde kullanılan GZO filmin taramalı elektron mikroskobundaki kesit görüntüsü

4.2.1.2 Yüzey Aşındırmanın GZO Filmlerin Optik Özellikleri Üzerine Etkisi

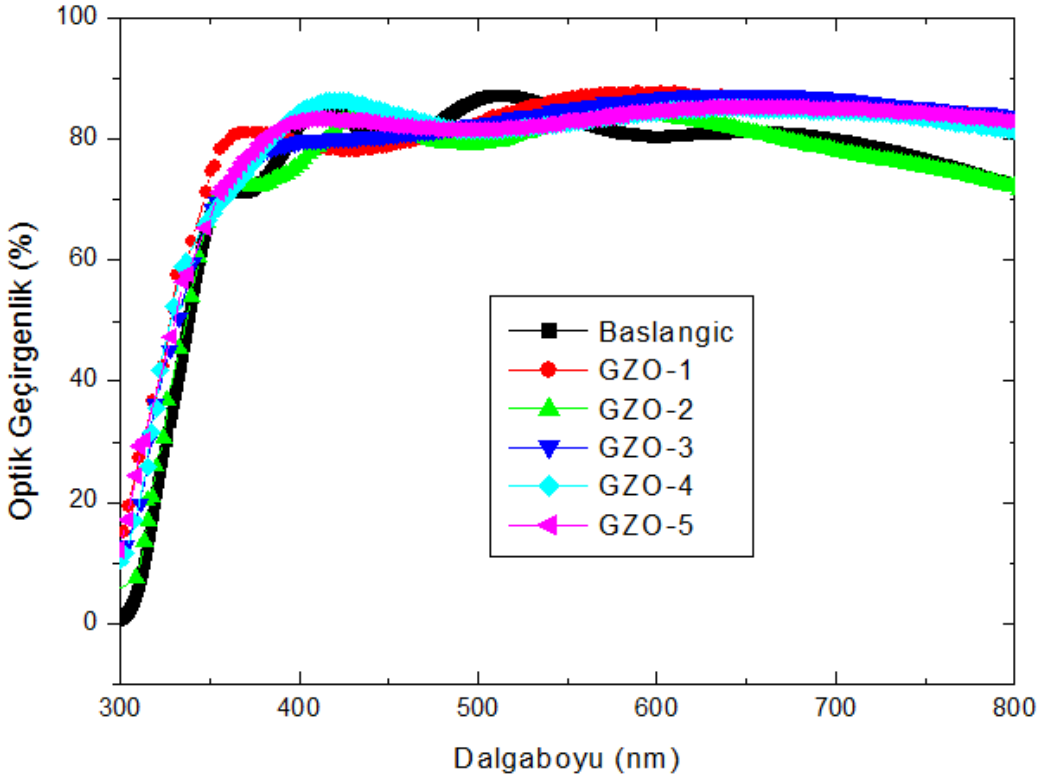
Filmlerin optik geçirim spektrometresi yardımıyla optik geçirim (%) değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 38'de GZO filmlerin yüzey aşındırma işlemi öncesi ve sonrası % optik geçirim değerleri özetlenmiştir. Optik geçirgenlik değerleri artarak yaklaşık % 84-85 mertebesine çıkmaktadır.

Çizelge 4. 38 GZO filmlerin %0,1 HCl çözeltisi ile yüzey aşındırma öncesi ve sonrası optik geçirgenlik değerleri

Numune Kodu	Isıl İşlem Öncesi Optik Geçirim(%)	Isıl İşlem Sonrası Optik Geçirim(%)
GZO-1	%82,54	%82,55
GZO-2	%82,54	%83,27
GZO-3	%82,54	%83,76
GZO-4	%82,54	%84,75
GZO-5	%82,54	%85,12

Şekil 4. 42'de görüldüğü gibi değişik yüzey aşındırma sürelerinde görünür bölgede optik geçirgenlik değerleri >% 80 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 42 GZO filmlerin %0,1 HCl çözeltisi ile yüzey aşındırma sonrası optik geçirgenlik değişimleri

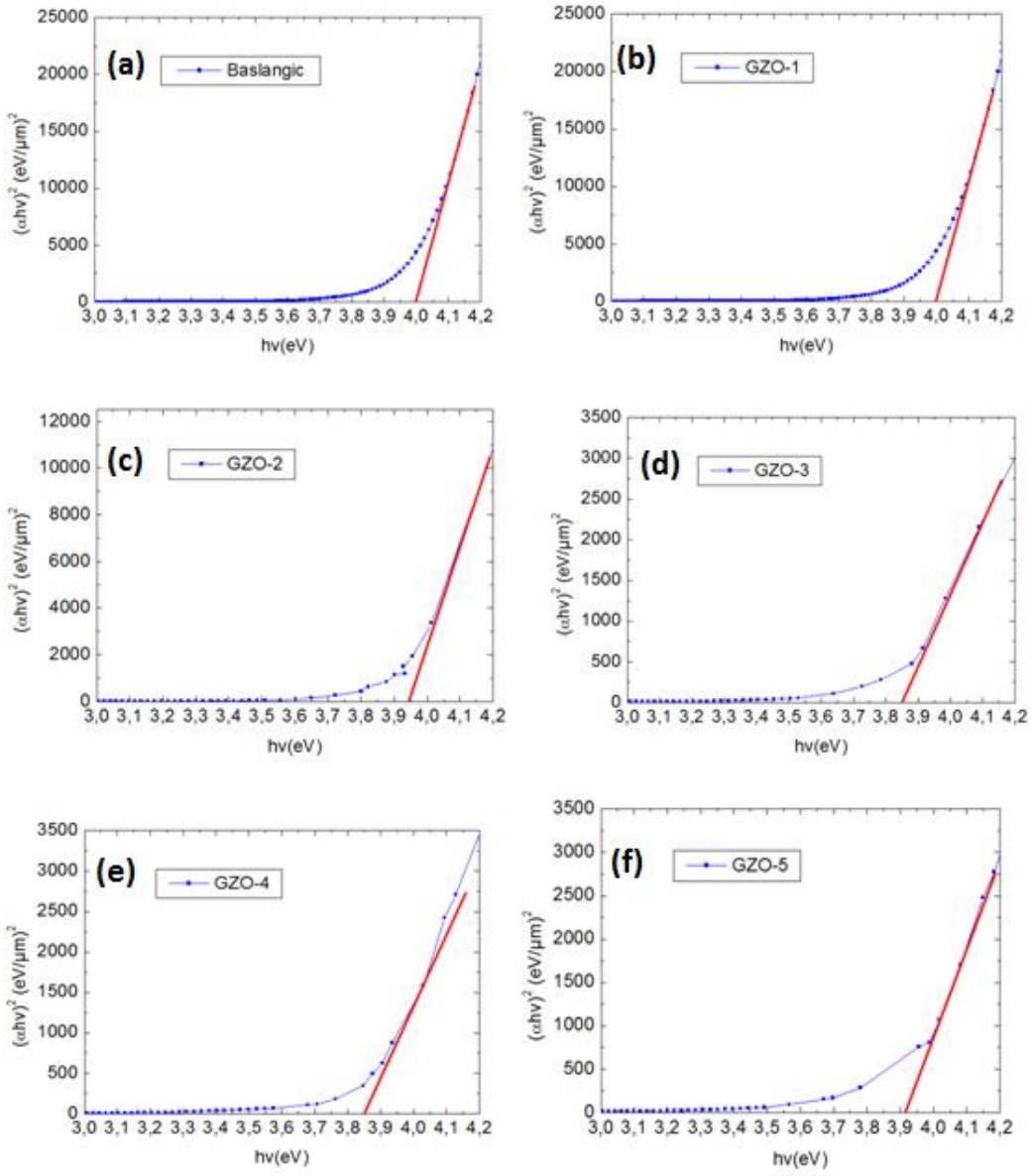
Daha sonra GZO filmlerin bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. Filmlerin bant genişliği değerlerine $(\alpha h\nu)^2$'ninfoton enerjisi ($h\nu$) değişimine karşılık çizilen grafiğin eğimi ölçülerek hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 39'da GZO filmlerin yüzey aşındırma işlemi öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri özetlenmiştir. İşlem öncesi GZO filmin bant aralığı değeri 4,00 eV olarak hesaplanmıştır. İşlem sonrası bant aralığı değerleri 3,85 eV-4,00 eV arasında değerler ölçülmüştür.

Çizelge: 4. 39 GZO filmlerin %0,1'lik HCl çözeltisinde yüzey aşındırma öncesi ve sonrası bant aralığı değerleri

Numune Kodu	**Yüzey Aşındırma Öncesi Bant Aralığı (eV)**	**Yüzey Aşındırma Sonrası Bant Aralığı (eV)**
GZO-1	4,00	4,0
GZO-2	4,00	3,95
GZO-3	4,00	3,85
GZO-4	4,00	3,85
GZO-5	4,00	3,91

Şekil 4. 43'te görüldüğü gibi bant aralığı değerlerinin yüzey aşındırma işlemleri sonrası düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun sebebi yüzey aşındırma ile kristalografinin bozularak taşıyıcı hareketliliğin azalmasıdır[7].



Şekil 4. 43 GZO filmlerin %0,1'lik HCl çözeltisinde yüzey aşındırma sonrası bant aralığı değişimleri (a) Başlangıç, (b) 1 saniye, (c) 2 saniye, (d) 3 saniye, (e) 4 saniye, (f) 5 saniye

4.2.1.3 Yüzey Aşındırmanın GZO Filmlerin FOM Değerleri Üzerine Etkisi

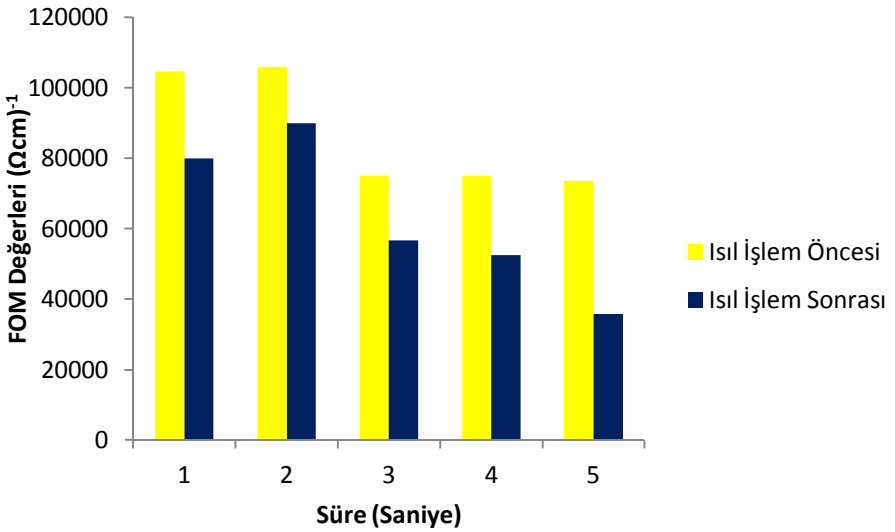
Elektriksel özdirenç ve optik geçirgenlik ölçümleri sonucunda başarım ölçütleri (figüre of merrit) değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 40'ta GZO filmlerin yüzey aşındırma işlem, öncesi ve sonrası FOM değerleri özetlenmiştir. FOM değerlerinin artan aşındırma sürelerinde artan bir ivme ile azaldığı gözlemlenmektedir. 5. saniyenin sonunda yaklaşık % 50 oranında azalma gözlemlenmektedir.

Çizelge 4. 40 GZO filmlerin %0,1'lik HCl'de yüzey aşındırma öncesi ve sonrası FOM değerleri

Numune Kodu	Isıl İşlem Öncesi FOM $(\Omega cm)^{-1}$	Isıl İşlem Sonrası FOM $(\Omega cm)^{-1}$	FOM Değişim (%)
GZO-1	104540,5	80001,1	-%23,47
GZO-2	105840,8	89933,36	-%15,03
GZO-3	75041,11	56768,38	-%24,35
GZO-4	75041,11	52482,86	-%30,06
GZO-5	73569,71	37078,03	-%49,60

Şekil 4. 44'te görüldüğü gibi bütün yüzey aşındırma sürelerinde FOM değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin kimyasal aşındırma ile yapıdaki kristalografinin bozulması, cam altığa göre daha az kararlı olan GZO filmlerdeki taşıyıcı konsantrasyonun ve taşıyıcı hareketliliğinin azalmasıdır[17].

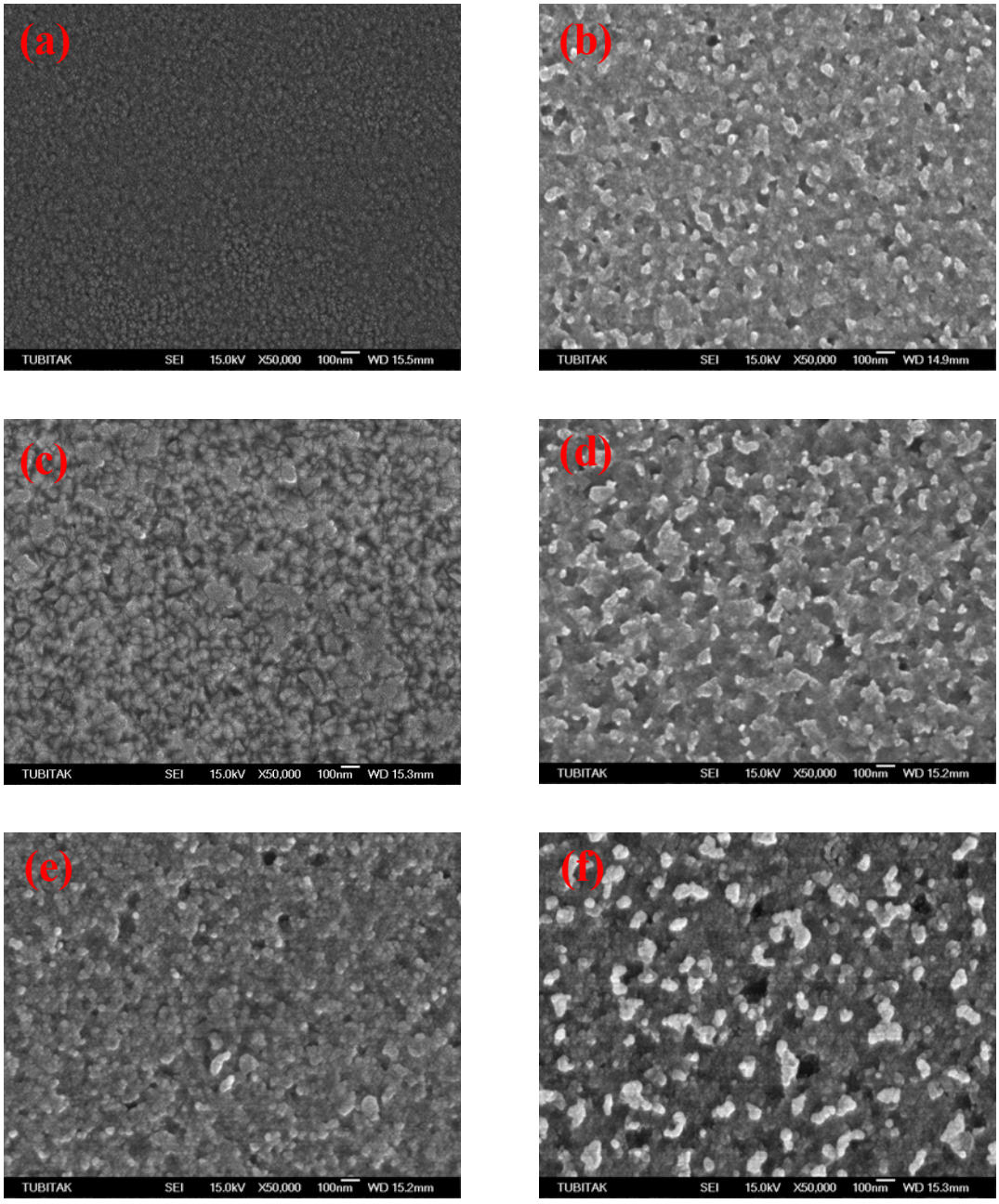


Şekil 4. 44 GZO filmlerin %0,1'lik HCl çözeltisinde yüzey aşındırma sonrası FOM değişimleri

4.2.1.4 Yüzey Aşındırmanın GZO Filmlerin Yüzey Özellikleri Üzerine Etkisi

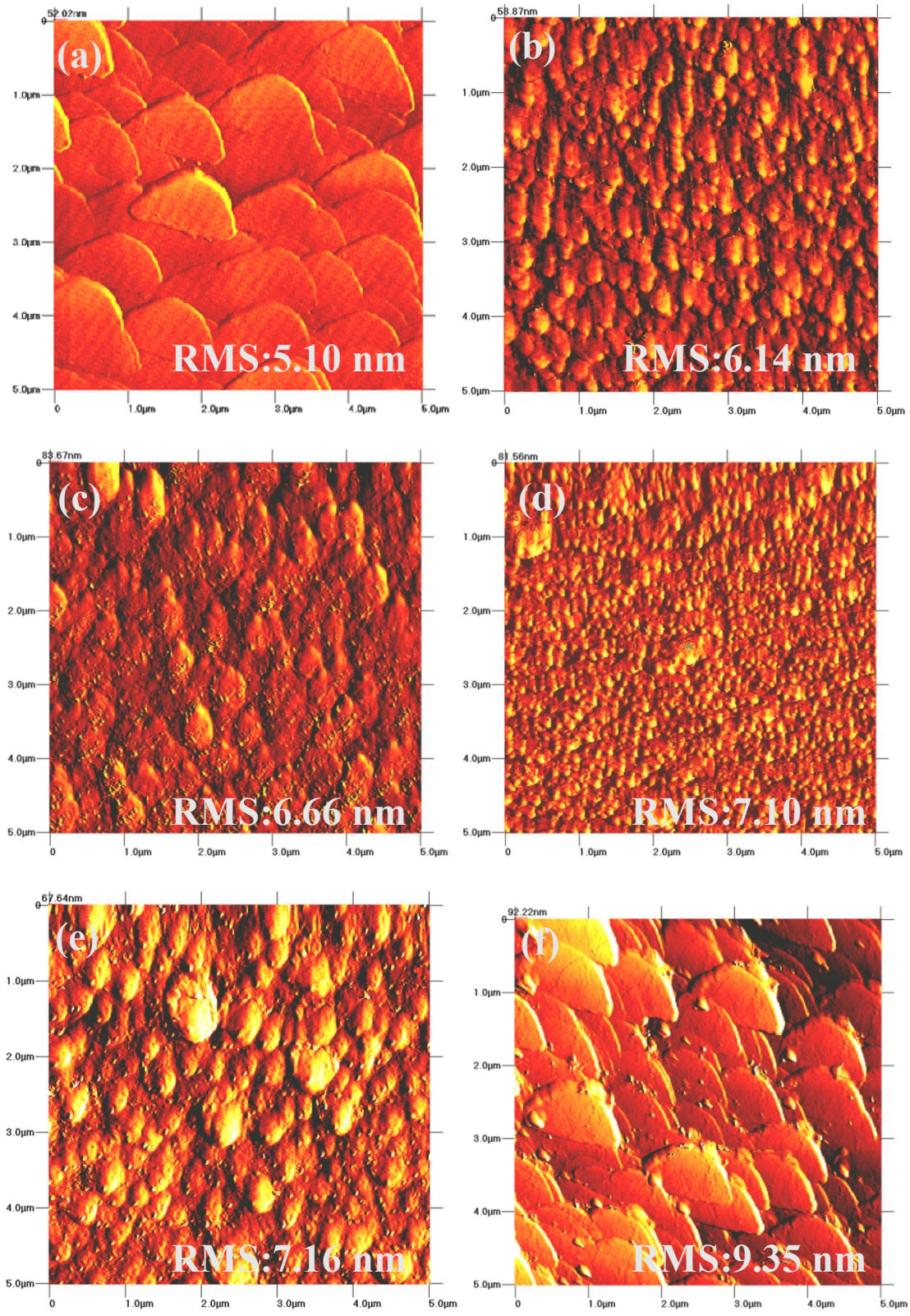
%0,1'lik HCl çözeltisinde 1 saniye, 2 saniye, 3 saniye, 4 saniye ve 5 saniye yüzey aşındırma işlemlerine tabii tutulan GZO filmlerin yüzey özellikleri SEM ve AFM yöntemleriyle incelenmiştir.

Şekil 4. 45'te görüldüğü gibi 1 saniye, 2 saniye, 3 saniye, 4 saniye ve 5 saniye gerçekleştirilen yüzey aşındırma işlemi sonucunda, süre arttıkça yüzeyde meydana gelen aşındırma kraterlerinin boyutunun arttığı görülmektedir.



Şekil 4. 45 GZO filmlerin %0,1'lik HCl çözeltisinde yüzey aşındırma sonrası yüzey SEM görüntüleri (a) başlangıç, (b) 1 saniye, (c) 2 saniye, (d) 3 saniye, (e) 4 saniye ve (e) 5 saniye

Şekil 4. 46'da GZO filmlerin %0,1'lik HCl çözeltisinde yüzey aşındırma sonrası AFM görüntüleri verilmiştir. 5. saniyenin sonunda yüzey pürüzlülüğü değerleri yaklaşık iki katına çıkarak 5,10 nm'den 9,35 nm değerlerine ulaşmaktadır.



Şekil 4. 46 GZO filmlerin %0,1'lik HCl çözeltisinde yüzey aşındırma sonrası AFM görüntüleri(a) başlangıç, (b) 1 saniye, (c) 2 saniye, (d) 3 saniye, (e) 4 saniye ve (e) 5 saniye

Çizelge 4.41’de özetlendiği gibi yüzey aşındırma süresi arttıkça yüzey pürüzlülük değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin süre arttıkça aşındırma çözeltisi ile reaksiyonu giren atom sayısının artmasıdır[15,17].

Çizelge 4. 41 GZO filmlerin %0,1'lik HCl'de yüzey aşındırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük değerleri

Numune Kodu	**Yüzey Aşındırma Öncesi Pürüzlülük (nm)**	**Yüzey Aşındırma Sonrası Pürüzlülük (nm)**	**Yüzey Pürüzlülük Değişimi (%)**
GZO-1	5,10	6,14	%20,39
GZO-2	5,10	6,66	%30,58
GZO-3	5,10	7,10	%39,21
GZO-4	5,10	7,16	%40,39
GZO-5	5,10	9,35	%83,33

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın ana amacı, büyütme sonrası işlemler ile yüksek optik geçirgenliğe, düşük elektriksel özdirence ve uygun yüzey pürüzlülük değerlerine sahip saydam iletken oksit tabakalar elde etmektir. Bu sebeple saydam iletken oksit tabaka türlerinde son dönemde revaçta olan çinko oksit (ZnO), alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) ve galyum katkılı çinko oksit (GZO) filmler kullanılmıştır.

Büyütme sonrası film özelliklerini geliştirmek amacıyla ısıl işlem ve yüzey aşındırma uygulanmıştır. Isıl işlem saydam iletken oksit tabakaların optik geçirim ve iletkenlik değerlerini uygun şartlarda birlikte arttırabilmesi sebebiyle kullanılmaktadır. Isıl işlem süresi, sıcaklığı, atmosferinin saydam iletken oksit tabakalar üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Büyütme sonrası film özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılan ikinci bir yöntem yüzey aşındırmadır. Yüzey aşındırma işlemi özellikle fotovoltaik uygulamalarda filmlerin ışık yakalama özelliğini arttırmak için kullanılmaktadır. Yüzey aşındırma deneyleri değişik sürelerde GZO filmler için denenmiştir.

Isıl işlem deneyleri ZnO, AZO ve GZO filmlere 100 °C, 200 °C, 300 °C'de ısıtıcı tabla yardımıyla atmosferik ortamda uygulanmıştır. Isıl işlem süreleri 15 dakika, 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika olarak belirlenmiştir. Isıl işlem deneyleri sonucunda;

- ZnO filmlere 100 °C'de 45 dakika uygulanan ısıl işlemin sonucunda filmin öz direnç değeri $4,878x10^{-3}$ Ω.cm'den $3,927x10^{-3}$'e düşerek yaklaşık %20 oranında bir iyileştirme elde edilmiştir. 15 dakika ve 30 dakika sonunda önemli bir

değişim gözlemlenmezken 45. dakikanın sonunda özdirenç değeri düşmekte, ilerleyen sürelerde oksit faz miktarı artarak tekrar yükselişe geçmektedir.

- ZnO filmlere 100 °C'de ısıl işlem uygulanmasının sonucunda optik geçirgenlik değerlerinin >% 83 değerlerinde olduğu görülmektedir. 100 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin ZnO filmlerin optik geçirgenlik değerlerini az da olsa arttırmaktadır. Filmlerin bant aralığı değerlerinin de 3,40 eV'den 3,35 eV değerlerine düştüğü gözlemlenmektedir.
- ZnO filmlere 100 °C'de ısıl işlem uygulanmasının sonucunda özellikle 45. Dakikanın sonucunda FOM değerlerinin yükselerek FOM artışı % 24 değerine ulaşmakta daha sonra tekrar düşüşe geçmektedir. 45. dakikada % FOM artışının en yüksek değere ulaştığı gözlemlenmiştir. Artışın sebebi yapıdaki taşıyıcı konsantrasyonunun ısıl işlem etkisiyle hareketinin artması, ardından gerçekleşen düşüşün sebebinin yapının oksit faza geçmesidir.
- ZnO filmlere 200 °C'de 15 dakika uygulanan ısıl işlemin sonucunda özdirenç değerinin yaklaşık % 20 oranında azaldığı 45 dakika ve 60 dakika sonrası ise tekrar yükselişe geçtiği görülmüştür. Isıl işlem sonrası filmlerin özdirenç değerleri önce azalıp sonra artmaktadır. Azalışın sebebi ısıl işlem ile tane sınırının azalarak taşıyıcı hareketliliğinin azalması ve daha homojen bir yapı oluşmasıdır. Daha sonraki artışın sebebi ise yapının oksijen absorbsiyonu ile oksidasyona uğramasıdır. Kimyasal olarak absorblanmış oksijen serbest taşıyıcılara karşı bir tuzak gibi davranıp taşıyıcı konsantrasyonunu düşerek elektriksel direncin artmasına sebep olmaktadır.
- ZnO filmlere 200 °C'de uygulanan ısıl işlem sonucunda filmlerin % optik geçirim değerleri >% 83 değerlerinde olduğu görülmektedir. 200 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin ZnO filmlerin optik özelliklerine önemli bir etkisi görülmemiştir. Isıl işlem sonrası filmlerin optik özellikleri az da olsa arttığı görülmektedir. Bu durum yapı içerisinde bulunan oksijen boşluklarının ve oksitlenmemiş çinko atomlarının ısıl işlem etkisiyle bağa katılarak oksit faza geçmesiyle açıklanmaktadır. Sonuçlar elektriksel özdirenç sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Filmlerin bant aralığı değerlerinin ise 3,40 eV'den 3,30 eV değerlerine düştüğü görülmüştür.

- ZnO filmlere 200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin önce az miktarda da olsa arttığını ardından 45. dakika itibariyle düşmeye başladığı görülmektedir. Artışın sebebinin yapıdaki taşıyıcı konsantrasyonunun ısıl işlem etkisiyle hareketinin az da olsa artması, ardından gerçekleşen düşüşün sebebinin yapının oksit faza geçmesidir. 15. dakika ve 30. dakikalar sonrası FOM değerlerinin süre arttıkça azalan bir ivme ile artmakta olduğu görülmektedir. İlerleyen sürelerde FOM değerleri düşmeye başlamaktadır.

- ZnO filmlere 300 °C'de uygulanan ısıl işlem deneyleri sonucunda 45. dakika ve 60. dakikalar sonrası özdirenç değerlerinin yüksek oranda artış göstererek $>10^{-2}$ Ω.cm değerlerine ulaştığı görülmüştür. 300 °C' de yapılan tavlama işlemlerinde 15 ve 30. dakikalar sonrası elektriksel özelliklerde önemli bir değişiklik olmazken, 45 ve 60. dakikalardan sonra elektriksel özdirenç değerlerinin çok yüksek oranda arttığı görülmektedir. Bu durumun sebebinin bir süre sonra ZnO filmlerde oksitlenmenin başlaması ve bir süre sonra ZnO içinde oksitlenmemiş Zn atomunun kalmaması şeklinde açıklanabilir.

- ZnO filmlere 300 °C'de uygulanan ısıl işlem deneyleri sonucunda geçirgenlik değerlerinin yüksek oranda arttığı gözlemlenmiştir. Filmlerin % optik geçirim değerleri >% 83 değerlerinde olduğu görülmektedir. Özellikle 45. dakika ve 60. dakika sonrası % optik geçirim değerlerinin yaklaşık % 85 değerine yükseldiği görülmektedir. Bunun sebebi yapının ısıl işlem etkisiyle tamamen oksit faza geçmesidir. Filmlerin bant aralığı değerlerinin 3,40 eV'den 3,35 eV değerlerine düştüğü görülmüştür. Bant aralığı değerlerinin düşmesinin sebebi taşıyıcı konsantrasyonunun düşmesidir.

- ZnO filmlere 300 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin 15. dakikanın sonunda arttığı, ardından 30. Dakika itibariyle yüksek oranda düştüğü görülmektedir. Gerçekleşen düşüşün sebebinin yapının tamamen oksit faza geçmesidir.

- AZO filmlere 100 °C'de uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda filmlerin özdirenç değerleri 10^{-3} Ω.cm değerlerinde olduğu görülmüştür. 100 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin AZO filmlerin elektriksel özelliklerine önemli bir etkisi görülmemiştir.

- AZO filmlere 100 °C'de uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda filmlerin optik geçirgenlik değerleri >%83 değerlerinde hesaplanmaktadır. 100 °C sıcaklıkta uygulanan tavlama işleminin AZO filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin pek değişmediği görülmektedir. Bant aralığı değerlerinin ısıl işlem sonrası 3,92 eV'den 3,71 eV değerlerine düştüğü gözlemlenmiştir.
- AZO filmlere 100 °C'de uygulanan ısıl işlem deneyleri sonrasında 60. dakikadan sonra FOM değeri yaklaşık %7 oranında azaldığı gözlemlenmiştir. 100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin önemli bir değişme göstermediği görülmektedir.
- AZO filmlere 200 °C'de uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda ısıl işlem süresi arttıkça özdirenç değerlerinin artan bir ivme ile arttığı gözlemlenmektedir. Artışa rağmen özdirenç değerleri 10^{-3} Ω.cm değerlerinde hesaplanmaktadır. Bunun sebebinin yapıda bulunan oksitlenmemiş alüminyum ve çinko atomlarının ısıl işlem etkisiyle oksitlenmeye başlamış olmasıdır.
- AZO filmlere 200 °C'de uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda AZO filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin pek değişmediği ancak 45 ve 60. dakikalarda geçirgenlik değerlerinin kısmen arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi artan ısıl işlem sürelerinde yapıdaki oksit fazın artmasıdır. 45. dakika ve 60. dakika sonrası % optik geçirgenlik değerlerinin artarak >% 85 değerine ulaştığı görülmektedir. Bant aralığı değerleri 3,92 eV'den 3,82 eV değerlerine düşmüştür.
- AZO filmlere 200 °C'de uygulanan ısıl işlem deneyleri sonrasında FOM değerlerinin artan süreye bağlı olarak azalmakta ve 60. dakikanın sonunda yaklaşık % 34'lük bir düşüş göstermekte olduğu gözlemlenmiştir. 200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası FOM değerlerinin özellikle artan sürelerde yüksek oranda azaldığı gözlemlenmektedir. Isıl işlem süresi arttıkça bağa katılan serbest Zn ve Al atomları artmıştır. Yapı daha çok oksit yapıdadır.
- AZO filmlere 300 °C'de uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda 15. dakika, 30. dakika, 45. dakika ve 60. dakika sonrası özdirenç değerleri artarak 10^{-2} değerlerine ulaştığı görülmektedir. Bunun sebebinin yapıda bulunan

oksitlenmemiş alüminyum ve çinko atomlarının ısıl işlem etkisiyle oksitlenmeye oksitlenerek artık tamamen bir oksit faz oluşmasıdır.

- AZO filmlere 300 °C'de uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda AZO filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin özellikle 45 ve 60. dakikalarda yüksek oranda arttığı gözlemlenmiştir. Geçirgenlik değerlerindeki artışların sebebi yapıda bulunan Al ve Zn atomlarının oksitlenerek oksit fazı arttırmasıdır. 60. dakika sonra geçirgenlik değerinin > %87'ye ulaştığı görülmektedir. Bant aralığı değerleri 3,98 eV'den 3,80 eV değerlerine düşmektedir. Bant aralığı değerlerinin düşmesinin sebebinin taşıyıcı konsantrasyonunun düşmesidir.
- AZO filmlere 300 °C'de uygulanan ısıl işlem deneyleri sonrasında FOM değerlerinin yüksek oranda azaldığı gözlemlenmektedir. FOM değerlerindeki bu artışların sebebi yapıdaki serbest Zn ve Al atomlarının oksitlenerek optik geçirgenlik değerlerinin artmasına rağmen taşıyıcı yoğunluğunun ve taşıyıcı hareketliliğinin azalmasıdır. Filmlerin optik geçirgenlik değerleri artmasına rağmen elektriksel özdirenç değerleri ısıl işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça oldukça fazla arttığından FOM değerleri büyük oranda düşmüştür.
- GZO filmlere 100 °C'de uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda ısıl işlemin GZO filmlerin elektriksel özelliklerine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Isıl işlem sonrası özdirenç değerlerinin 10^{-4} Ω.cm mertebesinde olduğu gözlemlenmiştir.
- GZO filmlere 100 °C'de uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda ısıl işlemin GZO filmlerin optik geçirgenlik değerlerinde kayda değer bir değişme gerçekleştiremediği görülmüştür. Filmlerin % optik geçirim değerleri >% 80 mertebesindedir. Bant aralığı değerlerinin 4,00 eV'den 3,80 eV değerlerine düştüğü görülmüştür.
- GZO filmlere 100 °C'de uygulanan ısıl işlem deneyleri sonrasında FOM değerleri % 1- % 5 arası düşüş göstermiştir.
- GZO filmlere 200 °C'de uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda GZO filmlerin elektriksel özdirenç değerlerini kısmen artarken 60. dakikadan sonra nispeten daha yüksek artış gözlemlenmiştir. Bunun sebebi artan ısıl işlem

süresiyle taşıyıcı konsantrasyonunun düşmesidir. 60. dakika sonrası özdirenç değerinin yaklaşık % 25 oranında yükseldiği gözlemlenmiştir.

- GZO filmlere 200 °C'de uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda GZO filmlerin optik geçirgenlik değerlerinde kısmen artış olduğu gözlemlenmiştir. Isıl işlem sonrası bütün süre değerleri için film > %81 mertebesinde % optik geçirim değerlerinin olduğu görülmüştür. Bant aralığı değerlerinin 4,00 eV'den 3,82 eV değerlerine düştüğü sonucuna varılmıştır.
- GZO filmlere 200 °C'de uygulanan ısıl işlem deneyleri sonrasında FOM değerlerinin özellikle 30, 45 ve 60. dakikadan sonra kayda değer oranda azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi yapıdaki oksit faz miktarının artmasıdır. FOM değerleri artan sürelerde düşerek 60. dakika sonunda yaklaşık % 28 oranında düşüş göstermiştir.
- GZO filmlere 300 °C'de uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda GZO filmlerin elektriksel özdirenç değerlerini kısmen artarken 45 ve 60. dakikadan sonra nispeten daha yüksek artış gözlemlenmiştir. Elektriksel özdirenç değerlerindeki bu artışın sebebinin yapıda bulunan Ga ve Zn atomlarının oksitlenerek taşıyıcı konsantrasyonunun ve hareketliliğinin düşmesidir. Bütün ısıl işlem süreleri için özdirenç değerlerinde artış görülse de 10^{-3} Ω.cm mertebesinden yukarı çıkmamaktadır.
- GZO filmlere 300 °C'de uygulanan ısıl işlem deneylerinin sonucunda GZO filmlerin optik geçirgenlik değerlerinde kısmen artış olduğu gözlemlenmiştir. Optik geçirgenlik değerlerindeki bu artışların sebebi Ga ve Zn atomlarının oksitlenerek yapıdaki oksit faz miktarını arttırmasıdır. Isıl işlem sonrası bütün süre değerleri için film > %81 mertebesinde % optik geçirim değerlerinin olduğu görülmektedir. Bant aralığı değerlerinin 4,00 eV'den 3,80 eV değerlerine düştüğü görülmüştür. Bant aralığı değerlerinin düşmesinin sebebinin ısıl işlem etkisi ile taşıyıcı konsantrasyonunun düşmesidir.
- GZO filmlere 300 °C'de uygulanan ısıl işlem deneyleri sonrasında FOM değerlerinin her sürede nispeten daha yüksek oranda düştüğü gözlemlenmiştir. FOM değerlerindeki bu düşüşün sebebinin optik geçirgenlik artmasına rağmen

yapıdaki serbest Ga ve Zn atomlarının oksitlenerek taşıyıcı hareketliliğini ve yoğunluğu azaltarak özdirenç değerlerini yüksek oranda arttırmasıdır. 60. dakika sonrasında FOM değeri yaklaşık % 31 oranında düşüş göstermiştir.

Deney sonuçlarında görüldüğü gibi AZO filmler ZnO filmlere kıyasla daha yüksek ısıl işlem sıcaklıkları ve daha uzun ısıl işlem sürelerinde oksitlenmiş, geçirgenlik ve özdirenç değerleri artmıştır. Bunun sebebi AZO filmlerin kimyasal olarak daha kararlı olması ve AZO filmlerde ZnO filmlere göre taşıyıcı hareketliliğinin daha fazla olmasıdır.

Bir diğer sonuç olarak ısıl işlem deneyleri sonucunda yapılar artan ısıl işlem sıcaklık ve sürelerinde FOM değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. GZO filmlerde AZO ve ZnO filmlere göre daha yüksek sıcaklık ve sürelerde FOM değerleri kayda değer oranda düşmeye başlamıştır. Bunun sebebi GZO filmlerin AZO ve ZnO'ya göre daha az reaktivite göstererek oksitlenmeye karşı daha dayanıklı davranmasıdır.

Isıl işlem deneyleri sonucunda FOM değerlerini arttırarak film özelliklerinin belirgin şekilde geliştirimesi sadece ZnO filmlerde görülmüştür. AZO ve GZO filmlerin FOM değerleri ısıl işlem etkisi ile arttırılamamıştır. Bunun sebebi AZO ve GZO filmlerin ZnO filmlere göre daha optimum özelliklere sahip şekilde üretilmesidir. Isıl işlem etkisi ile AZO ve GZO filmlerde kristalografi bozulmuş, yapıya olumsuz etki yapmıştır. ZnO filmlerde ise film özellikleri geliştirilse bile AZO ve GZO film özellikleri yakalanamamıştır.

Cam altlık üzerinde manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilmiş olan GZO filmler % 0,1'lik HCl çözeltisinde, oda sıcaklığında 1 saniye, 2 saniye, 3 saniye, 4 saniye ve 5 saniye aşındırma işlemine tabii tutulmuştur. Yüzey aşındırma deneylerinin sonucunda;

- Yüzey aşındırma işlemleri sonrası her süre için elektriksel özdirenç değerleri yükselmiştir. Bunun sebebinin kimyasal aşındırma ile yapıdaki kristalografinin bozulması, cam altığa göre daha az kararlı olan GZO filmlerdeki taşıyıcı konsantrasyonun ve taşıyıcı hareketliliğinin azalmasıdır. Yüzey aşındırma işlemi sonrası kalınlık değerleri 250 nm'ye kadar düşmüştür. Özdirenç değeri 5 saniyenin sonunda neredeyse 2 katına çıkarak 1,222 $x10^{-3}$'den 2,2461 $x10^{-3}$'ye ulaşmaktadır.

- Yüzey aşındırma işlemleri sonrası optik geçirgenlik değerleri artarak yaklaşık % 84-85 mertebesine çıkmıştır. İşlem öncesi GZO filmin bant aralığı değeri 4,00 eV olarak hesaplanmıştır. İşlem sonrası bant aralığı değerleri 3,85 eV- 4,00 eV arasında değerler ölçülmüştür. Bunun sebebi yüzey aşındırma ile kristalografinin bozularak taşıyıcı hareketliliğin azalmasıdır.
- FOM değerlerinin artan aşındırma sürelerinde artan bir ivme ile azaldığı gözlemlenmektedir. 5. saniyenin sonunda yaklaşık %50 oranında azalma gözlemlenmektedir. Bunun sebebini kimyasal aşındırma ile yapıdaki kristalografinin bozulması, cam altığa göre daha az kararlı olan GZO filmlerdeki taşıyıcı konsantrasyonun ve taşıyıcı hareketliliğinin azalmasıdır.
- 1 saniye, 2 saniye, 3 saniye, 4 saniye ve 5 saniye gerçekleştirilen yüzey aşındırma işlemi sonucunda, süre arttıkça yüzeyde meydana gelen aşındırma kraterlerinin boyutunun arttığı görülmüştür. 5. saniyenin sonunda yüzey pürüzlülüğü değerleri yaklaşık iki katına çıkarak 5,10 nm'den 9,35 nm değerlerine ulaşmaktadır. Yüzey aşındırma süresi arttıkça yüzey pürüzlülük değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin süre arttıkça aşındırma çözeltisi ile reaksiyonu giren atom sayısının artmasıdır.

KAYNAKLAR

[1] Gordon, R., (2000). "Criteria for Choosing Transparent Conductors", MRS BULLETIN.

[2] Granqvist, C., (2007). "Transparent Conductors as Solar Energy Materials: A Panoramic Review", Solar Energy Materials & Solar Cells, 91: 1529-1598.

[3] Ginley, D., Coutts, T., Perkins, J., Young, D., Li, X. ve Parilla P., (2001). "Next Generation Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics Cells: An Overview", Mat. Res. Soc. Proc.: 668.

[4] Gong, L., Lu, J. ve Ye, Z., (2010). "Transparent and Conductive Ga-doped ZnO Films Grown by RF Magnetron Sputtering on Polycarbonate Substrates", Solar Energy Materials & Solar Cells, 94: 937-941.

[5] Kim, J., Yun, S., Lee, J. ve Lim J., (2010). "Effect of RF-Power Density on the Resistivity of Ga-doped ZnO Film Deposited by RF-Magnetron Sputter Deposition Technique", Current Applied Physics, 10: 451-454.

[6] Kim. J., Ahn, B., Kim, C., Jeon, K., Kang, H. ve Lee, S., (2008). "Heat Generation Properties of Ga Doped ZnO Thin Film Prepared by RF-Magnetron Sputtering for Transparent Heaters", Thin Solid Films, 516: 1330-1333.

[7] Bouderbala, M., Hamzaoui, S., Adnane, M., Sahraoui, T. ve Zerdali, M., (2009). "Annealing Effect on Properties of Transparent and Conducting ZnO Thin Films", Thin Solid Films, 517: 1572-1576.

[8] Fang, Z., Yan, Z., Tan, Y., Liu, X. ve Wang, Y., (2005). "Influence of Post-Annealing Treatment on the Stucture Properties of ZnO Films", Applied Surface Science, 241: 303-308.

[9] Bouhssira, N., Abed, S., Tomassella, E., Cellier, J., Mosbah, A., Aida, M. ve Jacquet M., (2006). "Influence of Annealing Temperature on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by Thermal Evaporation", Applied Surface Science, 252: 5594-5597.

[10] Gençyılmaz, O., Atay, F. ve Akyüz, İ., (2012). "ZnO Yarıiletken Filmlerin Optik, Elektrik ve Yüzey Özellikleri Üzerine Isıl Tavlama İşleminin Etkisi", Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi: 16-1, 56-60.

[11] Ayadi, Z., El Mir, L., Djessas, K. ve Alaya, S., (2009). "Effect of annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO:Al thin films", Thin Solid Films, 517: 6305-6309.

[12] Wang, S., Lin, T., Jian, S., Juang, J., Jang, J. ve Tseng, J., (2011). "Effects of post-annealing on structural and nanomechanical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited on glass substrate by rf-magnetron sputtering", Applied Surface Science, 258: 1261-1266.

[13] Beyer, W., Hüpkes, J. ve Stiebig H., (2007). "Transparent Conducting Oxide Films for Thin Film Silicon Photovoltaics", Thin Solid Films, 516: 147-154.

[14] Inamdar, D., Agashe, C., Kadam, P. ve Mahamuni, S., (2012). "Doping Optimization and Surface Modification of Aluminum Doped Zinc Oxide Films as Transparent Conductive Coating", Thin Solid Films, 520: 3871-3877.

[15] Fernandez, S., Pust, S., Hüpkes, J. ve Naranjo, F., (2012). "Development of two step etching approach for aluminum doped zinc oxide using a combination of standart HCl and NH_4Cl etch steps", Thin Solid Film, 520: 4678-4684.

[16] Ellmer, K., Andreas, K. ve Rech, B., (2008). Transparent Conductive Zinc Oxide, Springer-Verlag, Berlin.

[17] Park, J., Shin, B., Moon, H., Lee, M., Park, K., Ahn, K., Lee, W. ve Myoung, J., (2012). "Effect of the Substrate Temperature on the Properties of Ga-Doped ZnO Films for Photovoltaic Cell Applications Deposited by a Pulsed DC Magnetron Sputtering with Rotating Cylindrical Target", Vacuum, 86: 1423-1427.

[18] Kim, Y., Lee, K., Lee, T., Cheong, B., Seong, T. ve Kim, W., (2010). "Electrical, Structural and Etching Characteristics of ZnO:Al Films Prepared by RF Magnetron", Current Applied Physics, 10: 278-281.

[19] Wimmer, M., Ruske, F., Scherf, S. ve Rech B., (2012). "Improving the electrical and optical properties of DC-sputtered ZnO:Al by thermal post deposition treatments", Thin Solid Films, 520: 4203-4207.

[20] Hüpkes, J., Owen, J., Pust, S. ve Bunte, E., (2012). "Chemical Etching of Zinc Oxide for Thin-Film Silicon Solar Cells", Chemphsychem, 13: 66-73.

[21] Stadler, A., (2012). "Transparent Conducting Oxides-An Up-To-Date-Overview", Materials, 5: 661-683.

[22] PC Labs, LCD Görüntü Paneli, http://www.pclabs.com.tr/wp-content/uploads/2007/04/altpiksel.jpg, 15 Nisan 2014.

[23] Kuark Bilim Topluluğu, Dokunmatik Ekran Uygulaması, http://www.kuark.org/wp-content/uploads/2012/07/dokunmatik.jpg, 15 Nisan 2014.

[24] Tora Cam Sanayi, Isı Cam Sinerji, http://toracam.com/isicamsinerji.htm, 15 Nisan 2014.

[25] Engadget, Oled Uygulaması, http://www.blogcdn.com/www.engadget.com/media/2013/05/lgd-5-inch-plastic-oled1.jpg, 15 Nisan 2014.

[26] Müller, J., Rech, B., Springer, J. ve Vanecek, M., (2004). "TCO and Light Trapping in Silicon Thin Film Solar Cells" 77: 917-930.

[27] Kyoto Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, CdTe Güneş Pili Uygulaması,http://www.mtl.kyotou.ac.jp/english/laboratory/surface/surface.htm, 15 Nisan 2014.

[28] Evonik Endüstri, Gratzell Hücresi, www.aerosil.com/product/aerosil/de/industriean,farbstoffsolarzellen/pages/default.asp, 15 Nisan 2014.

[29] Solar Daily, Global Solar Energy Selected by Dow Chemical for Developing Energized Buindig Products, http://www.solardaily.com/reports/Global Solar Energy Selected By Dow Chemical For Developing Energized Building Products 999.html, 15 Nisan 2014.

[30] Hartangel, H., Dawar, A. ve Jain, A., (1995). Semiconducting Transparent Thin Films, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.

[31] Sorar, İ., (2008). Katkılı ve Katkısız Çinko Oksit (ZnO) İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[32] Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R.C.C. ve Vilarinho, P., (2004). "Al-doped ZnO thin films by sol-gel method, Surface and Coatings Technology", 180-181: 659–662.

[33] Lee, J.H., Ko, K.H. ve Park, B.O., (2003). "Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the soljgel method", Journal of Crystal Growth, 247: 119–125.

[34] Trinchi, A., Li, Y.X., Wlodarski, W., Kaciulis, S., Pandolfi, L., Russo, S.P., Duplessis, J. ve Viticoli, S., (2003). "Investigation of sol-gel prepared Ga-Zn oxide thin films for oxygen gas sensing", Sensors and Actuators A, 108: 263–270.

[35] Mathewson, C.H., (1970). Zinc: the science and technology of the metal, its alloys and compounds, Reinhold Pub. Corp., New York.

[36] Ding, J., Tan, C., Yuan, N., Feng, X., Chang, X. ve Ye, F., (2012). "The Preparation and Properties of Al-doped ZnO Thin Films as Transparent Electrodes for Solar Cell", Physics Procedia, 32: 789-794.

[37] Chang, P., Tsai, F., Lu, C., Yeh, C., Wang, N. ve Houng, M., (2012). "Improvement of AZO/p-a-SiC:H Contact by the p-μc-Si:H Insertion Layer and Its Application to a-Si:H Solar Cells", Solid State Electronics, 72: 48-51.

[38] Bie, X., Lu, J., Gong, L., Lin, L., Zhao, B. ve Ye, Z., (2009). "Transparent Conductive ZnO:Ga Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering at Low Temperature", Applied Surface Science, 256: 289-293.

[39] Choi, B. ve Song, J., (1990). "Optical and Electrical Properties of Ga_2O_3-Doped ZnO Films Prepared by R.F. Sputtering", Thin Solid Films, 193-194: 712-720.

[40] Flickyngerova, S., Netrvalova, M., Novotny, I., Bruncko, J., Gaspierik, P., Sutta, P. ve Tvarozek, V., (2012). "Ion Sputter Etching of ZnO:Ga Thin Film Surfaces", Vacuum, 86: 703-706.

[41] Göppert, M., Gehbauer, F., Hetterich, M., Münzel, J., Queck, D. ve Klingshirn, C., (1997). "Infrared-optical Properties of Undoped and Gallium Doped ZnO", Journal of Luminescence, 72-74: 430-431.

[42] Khranovskyy, V., Grossner, U., Lazorenko, V., Lashkarev, G., Svensson, B. ve Yakimova, R., (2007). "Conductivity Increase of ZnO:Ga Films by Rapid Thermal Annealing", Superlattices and Microstructures, 42: 379-386.

[43] Liu, W., Liu, Y, Chen, W. ve Hsueh, K., (2013)., "Transparent Conductive Ga-Doped MgZnO/Ag/Ga-doped MgZnO Sandwich Structure with Improved Conductivity and Transmittance", Journal of Alloys and Compounds, 564: 105-113.

[44] Kim, D. ve Kim, H., (2012). "Dependence of the Properties of Sputter Deposited Al-Doped ZnO Thin Films on Base Pressure", Journal of Alloys and Compounds, 522: 69-73.

[45] Song, D., Widenborg, P., Chin, W. ve Aberle, A., (2002). "Investigation of Lateral Parameter Variations of Al-Doped Zinc Oxide Films Prepared on Glass Substrates by RF Magnetron Sputtering", Solar Energy Materials & Solar Cell, 73: 1-20.

[46] Ahn, K., Park, J., Shin, B., Shin, B., Lee, W., Yeom, G. ve Myoung, J., (2013). "Effect of Sputtering Power on the Properties of ZnO:Ga Transparent Conductive Oxide Films Deposited by Pulsed DC Magnetron Sputtering with a Rotating Cylindrical Target", Applied Surface Science (baskıda).

[47] Jung, K., Choi, W., Yoon, S., Kim, H. ve Choi, J., (2010). "Electrical and Optical Properties of Ga Doped Zinc Oxide Thin Films Deposited at Room Temperature by Continous Spread", Applied Surface Science, 256: 6219-6223.

[48] Neves, N., Barros, B., Antunes, E., Calado, J., Fortunato, E., Martins, R. ve Ferreira, I., (2012). "Aluminum Doped Zinc Oxide Sputtering Targets Obtained From Nanostructured Powders: Processing and Application", Journal of the European Ceramic Society, 32: 4381-4391.

[49] Henley, S., Ashfold, M. ve Cherns, D., (2004). "The Growth of Transparent Conducting ZnO Films by Pulsed Laser Ablation", Surface and Coating Technology, 177-178: 271-276.

[50] Kou, S., Liu, K., Lai, F., Yang, J., Chen, W., Hsieh, M., Lin, H. ve Lin, W., (2010). "Effects of RF Power on the Structural, Optical, Electrical Properties of Al-Doped Zinc Oxide Films", Microelectronics Reliability, 50: 730-733.

[51] Wohlmuth, W. ve Adesida, I., (2005). "Properties of R.F. Magnetron Sputtered Cadmium-Tin-Oxide Thin Films", Thin Solid Films, 479: 223-231.

[52] Kim, Y., Heo, S., Lee, H., Lee, Y., Kim, I, Kang, M., Choi, D., Lee, B., Kim, M. ve Kim, D., (2012). "Effects of Electron Irradiation on the Properties of GZO Films

Deposited with RF Magnetron Sputtering", Applied Surface Science, 258: 3903-3906.

[53] You, Z. ve Hua, G., (2012). "Electrical, Optical and Microstructural Properties of Transparent Conducting GZO Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering", Journal of Alloys and Compounds, 530: 11-17.

[54] Türküz, S., (2010). İndiyum Kalay İnce Oksit Filmlerin Optpelektronik Özelliklerinin İyileştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[55] Çolak, S., (2002). Reaktif DC magnetron sıçratma ile ITO üretimi vekarakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Seramik Programı, İstanbul.

[56] Wasa K. ve Hayakawa S., (1992). Handbook Of Sputter Deposıtıon Technology Principles, Technology and Applications, Noyes Publications, United States of America.

[57] Mattox D. M., (1998). Handbook Of Physıcal Vapor Deposıtıon (Pvd) Processıng Film Formation, Adhesion, Surface Preparation And Contamination Control,Noyes Publications , U.S.A.

[58] Hultaker, A., (2002). Transparent conductive tin doped indium oxide. PhD Thesis, Uppsala University, Department of Materials Science, Uppsala, Sweden.

[59] Mias, C., Tsakonas, C. ve Oswald, C., (2002). "An investigation into the feasibility of designing frequency selective windows employing periodic structures" Final Report for the Radiocommunications Agency, The Nottingham Trend University, Department of Electrical and Electronic Engineering, Nottingham, U.K. Chapter 7: 75-94.

[60] Wang H., Xu J., Ren M. ve Yang L., (2008). ”Room temperature deposition and properties of ZnO:Al thin films by nonreactive DC magnetron sputtering” J Mater Sci: Mater Electron , 19: 1135–1139.

[61] Lin, Y., Jian, Y. ve Jiang J., (2008), "A study on the wet etching behavior of AZO (ZnO:Al) transparent conductive film, Applied Surface Science, 254: 2671-2677.

[62] Duygulu, N., (2013). Zinc Oxide Based Transparent Conductive Oxide Thin Films Deposited By R.F. Magnetron Sputtering For Photovoltaic Applications, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Ahmet TEKO
Doğum Tarihi ve Yeri	:08.08.1989/İstanbul
Yabancı Dili	:İngilizce
E-posta	:ahmetteko@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Metalürji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lise	Fen Bilimleri	Bayrampaşa Anadolu Lisesi	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2013	Dirikanlar Otomotiv San. Tic. Ltd. Şti.	Kalite Sistem Yöneticisi
2011	TÜBİTAK MAM	Stajyer
2010	İstanbul Altın Rafinerisi A.Ş.	Stajyer