ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

In, Al, Ga, Sn ve Sb KATKILI ZNO İNCE FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Emel BULDUK

FİZİK MÜHENDİSLĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Emel BULDUK tarafından hazırlanan "**In, Al, Ga, Sn ve Sb Katkılı ZnO İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi**" adlı tez çalışması 19/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Tülay SERİN
Ankara Üniversitesi / Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Abdullah YILDIZ
Yıldırım Beyazıt Üniversitesi / Enerji Sistemleri Mühendisliği

.

Üye: Prof. Dr. Tülay Serin
Ankara Üniversitesi / Fizik Mühendisliği

Üye: Doç. Dr. Ş. Barış EMRE
Ankara Üniversitesi / Fizik Mühendisliği

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdür Vekili

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

19/07/2019



Emel BULDUK

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK……i

ÖZET.....iv

ABSTRACT……v

TEŞEKKÜRLER.....vi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....vii

ŞEKİLLER DİZİNİ.....xi

ÇİZELGELER DİZİNİ.....xii

1. GİRİŞ……1

2. KURAMSAL BİLGİLER……3

2.1 Katılar Ve Özellikleri……3

2.2 Kristallerde Kırınım……...3

2.2.1 X ışınları……...3

2.3 Bragg Kanunu……4

2.4 Metal, Yalıtkan ve Yarı İletken Bant Yapısı……5

2.4.1 Metal……6

2.4.2 Yalıtkan ve yarı iletken……...7

2.5 Yarı İletkenler……8

2.5.1 Katkısız yarı iletkenler……9

2.5.2 Katkılı yarı iletkenler……11

2.6.1 n tipi yarı iletkenler……...11

2.6.2 p tipi yarı iletkenler……...13

2.7 Yarı İletkenlerin Optik Özellikleri……15

2.7.1 Optik Soğurma……..15

2.7.2 Bant geçişler……...18

2.8 İnce Filmlerde Elektriksel İletkenlik……..19

2.9 İnce Filmlerin Aktivasyon Enerjileri……..20

3. ÇİNKO OKSİT (ZNO) ÖZELLİKLERİ…… 21

3.1 ZnO Özellikleri…… 21

3.2 Kristal Yapı……...21

3.3 Örgü Parametreleri……..24

3.4 Enerji Bant Aralığı……...25

3.5 Elektriksel Özellikler……26
4. METERYAL VE YÖNTEM……. 26
4.1 Sol-Gel Yöntemi……27
4.2 Sol Gel Daldırma Yöntemi……...29
4.3 Çözeltinin Hazırlanması…….. 30
4.4 Alt Tabakaların Hazırlanması…… 31
4.5 Filmlerin Hazırlanması……31
4.6 Numunelerin Elektriksel Ölçümleri İçin Hazırlanması……32
5. BULGULAR VE TARTIŞMA……. 33
5.1 Filmlerin Optiksek Özelliklerinin İncelenmesi……..33
5.2 Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi……...42
5.3 Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi……..... 45
6.SONUÇ…….…….....47
KAYNAKLAR……52
ÖZGEÇMİŞ……56

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

In, Al, Ga, Sn Ve Sb KATKILI ZnO İNCE FİLM

ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Emel BULDUK

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Tülay SERİN

Bu tez çalışmasının amacı farklı cins katkı atomlarının ZnO ince filmin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisini araştırmaktır. Bunu gerçekleştirmek için %3 oranında In, Ga, Al, Sn ve Sb katkılı ince filmler cam alt tabakalar üzerinde sol-gel yöntemi ile büyütülmüştür.

İnce filmlerin yasak enerji bant aralıkları geçirgenlik spektrumları yardımıyla belirlenmiştir. Sb ve In katkısının yasak enerji bant aralığını daralttığı, Al, Ga ve Sn katkısının yasak enerji bant aralığını genişlettiği belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin Wemple-DiDomenico parametreleri bulunmuştur.

İnce filmlerin aktivasyon enerjileri ve iletkenlikleri iki nokta yöntemiyle I-V-T ölçümlerinden bulunmuştur. Kalay katkılı ince filmin iletkenliğinin Al, Ga ve In katkılanan ince filmlerinkinden daha küçük olduğu bulunmuştur.

İnce filmlerin yapısal özellikleri XRD spektrumları yardımıyla incelenmiştir. XRD spektrumları ile filmlerin hekzagonal wurtzite yapıda büyüdüklerini katkı atomlarının yapıyı değiştirmediği bulunmuştur

Temmuz 2019, 56 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Çinko oksit, sol-gel, ince film, elektriksel özellik, katkı, optiksel özellik

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF

In, Al, Ga, Sn AND Sb DOPED ZnO THIN FILM

Emel BULDUK

Ankara University

Graduate School of Natural and AppliedS cience

Departmant of Engineering Physics

Superviser: Prof. Dr. Tülay SERİN

The aim of this thesis is to investigate the effect of different types of additive atoms on the electrical, optical and structural properties of ZnO thin film. To achieve this, thin films with 3% In, Ga, Al, Sn and Sb doped were grown on glass substrates by sol-gel method.

Forbidden energy band intervals of thin films were determined with the help of permeability spectra. It has been determined that the contribution of Sb and In narrows the forbidden energy bandgap and the contribution of Al, Ga and Sn broadens the forbidden energy bandgap. Wemple-DiDomenico parameters of the films were also found.

Activation energies and conductivity of thin films were determined by two-point I-V-T measurements. It was found that the conductivity of tin doped thin film was smaller than that of Al, Ga and In doped thin films.

The structural properties of thin films were examined with XRD spectra. It was found that film swith XRD spectra grew in hexagonal wurtzite structure and that the additive atoms did not change the structure.

July 2019, 56 pages

KeyWords: Zincoxide, sol-gel, thin film, electrical properties, doping, optical properties

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans tez çalışmam süresince hem akademik süreçte hem de hayatta da yanımda yer alan, destek olan, tecrübesini ve şefkatini esirgemeyen, yol gösteren, kıymetli hocam Prof. Dr. TÜLAY SERİN'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Anabilim Dalı),

Sadece lisans eğitimim boyunca değil hayatımın her aşamasında beni destekleyen, dinleyen ve yol gösteren hocalarım Prof. Dr. Şengül KURU (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Anabilim Dalı) ve Dr. Öğr. Üyesi Aysuhan OZANSOY'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Anabilim Dalı),
Birikimlerini benimle paylaşan, yorumları ile beni destekleyen hocam Araş. Gör. Dr. Sibel GÜRAKAR (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi) ve araştırma sürecim ve laboratuvar çalışmalarım boyunca her ihtiyacım olduğumda yanımda olan,doktora çalışmalarını yarı iletken fiziği araştırma laboratuvarında sürdüren doktora öğrencisi ve fizik yüksek mühendisi arkadaşım Hakan OT' a, beraber laboratuvarı paylaştığım arkadaşım Nur DOĞRU ÜNAL ve destekleri için arkadaşım Yasemin DEMİRHAN'a ve Suphi GÜLSOY' a,

Pes etmeme izin vermeyen, desteğini esirgemeyen, varlığı her zaman huzur veren Faruk AKKUŞ'a,

Her zaman yanımda olan tüm başarılarımın sahibi, hayat enerjim ve ilham kaynağım annem Nafiye ÖGMEN''e ve kardeşim Ceren BULDUK' a,

Ayrıca en güzel çağında aramızdan ayrılmış olsa da varlığını hiçbir zaman unutmadığım ve unutamayacağım, her zaman saygıyla andığım rahmetli hocam Doç. Dr. Korkut Okan OZANSOY' a öğrettiği en ufak şey için, gösterdiği küçücük bir yol için bile sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emel BULDUK

Ankara, Temmuz 2019

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler Dizini

Al	Alüminyum
As	Arsenik
AZO	Alüminyum katkılı çinko oksit ince film
cm	Santimetre
d	Film kalınlığı
d	Yol farkı
DEA	Dietanolamin
dE	Enerji aralığı
E	Enerji
E_a	Aktivasyon enerjisi
E_C	İletkenlik bandı seviyesi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_F	Fermi enerji seviyesi
E_i	Yarı iletkenin ilk enerji seviyesi
E_P	Fononun enerjisi
E_s	Yarı iletkenin son enerji seviyesi
E_V	Değerlik (valans) bandı seviyesi
eV	Elektron volt
F(E)	Fermi Dirac dağılım fonksiyonu
g	Gram
Ga	Galyum

GaA	Galyum arsenit
Ge	Germenyum
GZO	Ga katkılı çinko oksit ince film
H	Planck sabiti
Hυ	Foton Enerjisi
I	Akım
I_x	Geçen ışığın şiddeti
In	İndiyum
InSb	İndiyum antimonidin
IZO	İndiyum katkılı çinko oksit ince film
ITO	İndiyum tin oxide
I_0	Gelen ışığın şiddeti
k	Boltzmann sabiti
K	Kelvin
keV	Kiloelektrovolt
l	Film uzunluğu
m*	Etkin kütle
m_e^*	Elektronun etkin kütlesi
m_h^*	Deşiklerin etkin kütlesi
Mm	Milimetre
mV	Momentum
ml	Mililitre

n	Elektron sayısı
n_i	Elektron konsantrasyonu
n_s	Boş camın kırılma indisi
N_C	İletim bandındaki durumların efektif yoğunluğu
N_V	Değerlik bandındaki durumların efektif yoğunluğu
n(E)	Elektron yoğunluğu
N(E)	Durumların yoğunluğu
nm	Nanometre
P	Fosfor
R_{SH}	Sheet direnci
Sb	Antimon
Si	Silikon
Sn	Kalay
SZO	Kalay katkılı çinko oksit ince film
Q	Elektron yükü
T	Geçirgenlik yüzdesi
T	Sıcaklık
Tmin	Minimum geçirgenlik noktası
UV	Ultraviyole
XRD	X ışınları kırınımı
V	Hız
V	Gerilim

w	Filmin eni
Zn	Çinko
ZnO	Çinko Oksit
A	Soğurum katsayısı
Å	Angstrom
℃	Santigrad derece
ε	Dielektrik sabiti
Θ	Düzleme gelen ışığın açısı
θ'	Düzlemden yansıyan ışığın açısı
λ	Dalga boyu
λ_s	Gelen ışığın dalga boyu
μ	Hareketlilik (mobilite)
ν	Frekans
ρ	Özdirenç
σ	İletkenlik
Ω	Ohm
%	Yüzde

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Bragg kırınımı 5
Şekil 2.2 0 K derecede katılarda çeşitli olası elektron bant yapıları a) Bakır gibi metallerde bulunan elektron bant yapısı, b) Magnezyum gibi metallerin elektron yapısı, dolu ve dış bantlar üst üste, c) Yalıtkanların elektron bant yapısı, dolu ve boş bantlar birbirlerinde ayrıdır, d) Yarı iletkenlerde bulunan yapı. 7
Şekil 2.4 Bir yalıtkan ya da yarı iletken için, değerlik bandından iletim bandına a) elektron uyarılmasından önce b) elektron uyarılmasından sonra elektron durumları 8
Şekil 2.5 Katkısız yarı iletkende elektrik iletkenli elektron bağlanma modeli: a) Uyarma öncesi, b) ve c) uyarmadan sonra 10
Şekil 2.6 Katkılı n tipi yarı iletken modeli (elektronik bağ) 12
Şekil 2.7 a) Bant boşluğu içinde ve iletim bandının hemen altında bulunan bir donör katkı seviyesi için elektron enerji bandı şeması. b) İletim bandında serbest bir elektronun üretildiği bir donör durumdan uyarılma. 12
Şekil 2.8 p tipi katkılı yarı iletken modeli (elektron bağı). (a) Üç değerli elektrona sahip olan bor gibi bir katkı atomu, bir silikon atomunun yerini alabilir. Bu, bir değerlik elektronunun eksikliği veya katkı atomuyla ilişkili bir deşik ile sonuçlanır. (b) Bir elektrik alana cevaben bu deliğin hareketi. 13
Şekil 2.9 p tipi yarı iletken bant şeması 14
Şekil 2.10 $h\nu \geq Eg$ enerjili fotonun soğrulması. 16
Şekil 2.11Optik soğurma deneyi 17
Şekil 2.12Doğrudan bant geçişi 18
Şekil 2.13 Dolaylı bant boşluğu diyagramı 19
Şekil 3.1 a) Kübik Rocksalt, b) Kübik Zinc Blende, c) Altıgen Wurtzite yapılarının şematik gösterimi 22
Şekil 3.2 Wurtzite ZnO kristal yapısının şematik gösterimi 23
Şekil 3.3 Wurtzite ZnO enerji bant diyagramı 25
Şekil 4.1 Sol-gel metodu ile iki sentez örneği; (a) koloidal soldan üretilen film, (b) jele dönüştürülmüş bir koloidal çözücünün tozu 27
Şekil 4.2 Daldırma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi 29

Şekil 5.1 Farklı katkı atomları ile hazırlanmış ZnO ince filmlerin geçirgenlik spektrumları.....33
Şekil 5.2 Katkısız ve In, Sn, Al, Ga katkılı ZnO örneklerinin Eg grafiği 38
Şekil 5.3 %3 Sb katkılı örneğe ait Eg grafiği.....38
Şekil 5.4 $(n^2 - 1)^{-1} - (h\upsilon)^2$ grafiği 40
Şekil 5.5 %3 Ga, In, Sn, Al, Sb katkılı ve katkısız ZnO filmlerin $n2 - \lambda 2$ grafiği.41
Şekil 5.6 %3 Sb katkılı ZnO ince filmin $n2 - \lambda 2$ grafiği.....42
Şekil 5.7 İki nokta yöntemi ölçümü için hazırlanan numune.....43
Şekil 5.8 Katkısız ve %3 In, Sn, Al ve Ga katkılı ZnO ince filmlerin akım-sıcaklık grafiği.....43
Şekil 5.9 Farklı katkı maddeleri ile katkılanan ince filmlerin $\sigma - 1T$ grafiği 44
Şekil 5.10 Filmlerin X-ışını kırınım desenleri 45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1 Katkısız ZnO örneğine ait hesaplamalar.....35
Çizelge 5.2 %3 Sn katkılı örneğe ait hesaplamalar.....35
Çizelge 5.3 %3 In katkılı örneğe ait hesaplamalar.....35
Çizelge 5.4 %3Ga katkılı örneğe ait hesaplamalar 36
Çizelge 5.5 %3 Al katkılı örneğe ait hesaplamalar.....36
Çizelge 5.6 %3 Sb katkılı örneğe ait hesaplamalar.....36
Çizelge 5.7 Soğurma katsayısı ve sönüm sabitleri.....37
Çizelge 5.8 Katkısız ve In, Sn, Ga, Al katkılı ZnO örneklerine ait Eg değerleri.....38
Çizelge 5.9 Eo, Ed, n(0), εL ve ε∞ değerleri.....41
Çizelge 5.10 Katkılı ve katkısız ZnO çözeltileri hazırlanan filmlerin aktivasyon enerjileri 44
Çizelge 5.11 %3Al, Sn, Ga, Sb, In katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin yapısal parametreleri 47
Çizelge 5.12 Numunelere ait FOM değerleri.....47

1. GİRİŞ

Çoğu durumda ITO(Indium Tin Oxide), sahip olduğu muhteşem elektriksel ve optiksel özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılan TCO (Transparent Conductive Oxide) malzemedir. Ancak ITO film kararlılığının düşük, indiumun yüksek maliyeti ve nadir bulunan element olması yeni alternatiflerin geliştirilmesine sebep olmuştur(Chen, 2010). Son yıllarda çinko oksit (ZnO), ITO ile kıyaslandığında sahip olduğu üstün özellikleri ve düşük maliyeti, ITO' un yerine geçebilecek uygun bir aday olduğunu düşündürmüştür (Jun, 2012).

Çinko oksit ince filmler sahip oldukları piezoelektrik potansiyelden dolayı yaygın olarak dönüştürücüler, optik dalga kılavuzları, akustik-optik ortam yüzey akustik dalga cihazları,blue/UV optoelektronik, transparan elektronikler, spintronik cihazlar ve sensör uygulamaları için gelecek vaat eden birçok özelliği ile geniş bant aralığına sahip bir yarı iletken malzemedir (Znaidi, 2010). ZnO oda sıcaklığında, 3,3 eV direkt bant boşluğuna ve büyük bağlanma enerjisine (60 meV) sahip n-tipi yarı iletkendir (Shan, 2004).

ZnO hekzagonal wurtzite yapısına, örgü parametreleri a=0,325 nm ve c=0,512 nm ve (002) kristal yönelimine sahip olan bir yarı iletkendir (Ilıcan, 2010).ZnO içinde Zn atomları dört tane O atomu ile dörtlü koordinasyona sahiptir.

ZnO filmlerinin optik özellikleri çoğunlukla yüzey morfolojisinden etkilenir (Lee, 2003) ve katkılama ile optiksel enerji bant aralığını değiştirir (Sernellius, 1998). ZnO transparan yapıya sahip olmasına rağmen düşük iletkenliğe sahiptir (Ilıcan, 2010). Saf ZnO'un iletkenliği, dokular arasındaki çinko fazlalığı ve oksijen eksikliği gibi kusurlar tarafından üretilir (Natsume, 2002).Çinko oksidin elektriksel ve optiksel özelliklerini değiştirmek için genellikle Grup III (B, In ya da Al) elementleri ile katkılanır. Bu katkılar filmin yüksek sıcaklıkta filmin kararlı kalabilmesini sağlar (Cheong, 2002).ZnO filmlerin elektriksel özellikleri düşük bir atmosferde sıcaklık işlemi ile ayarlanabilir.

Bu çalışmada ince filmler sol-gel yöntemi ile büyütülmüştür. Aynı oranda farklı katkı maddeleri ile hazırlanan ZnO ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri incelenmiştir. Filmler üretilirken katkı atomlarının cinsleri dışında çözelti özellikleri ve üretim sıcaklıklarında bir değişim yapılmamıştır. Aynı oranda eklenen farklı katkı atomlarının ince film özellikleri üzerinde etkisi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Katılar Ve Özellikleri

Kristal, belli bir yerleşim düzeni içinde bir araya gelen atomların üç boyutta tekrarı ile oluşur.

Kristal yapıda hemen dikkat çeken özellik simetridir. Bir kristali ele aldığımızda gerek dış görünüşünde, gerekse atomların iç yerleşiminde çok açık bir simetri özelliği vardır. Bu yüzden örneğin gazlarda kesinlikle kristal özellik bulunmaz. Çünkü bulunduğu kabın şeklini alır ve gazın içindeki atomlar rastgele dağılım gösterirler. Benzer şekilde sıvılar da kristal özelliğe sahip değillerdir. Bu tür atomlar birbirlerinden oldukça kısa uzaklıkta bulunsalar bile boyutlarına göre uzun sayılacak mesafede periyodik tekrar göstermezler. Buna karşılık, bir sıvı düşük sıcaklıklara soğutulursa katılaşır, belli bir şekle ve hacme sahip olur. Bundan sonra ortaya çıkan katıda kristal özellik gözlemlenebilir. Ancak bu tür katılar cam ya da amorf özellik gösterebilir.

Katılarda gözlemlenen simetrik özellik sonucu bu tür yapılar amorf yapılardan fiziksel olarak farklıdırlar. Örneğin bir amorf yapı hangi doğrultuda bir dış etki altında kalırsa kalsın aşağı yukarı aynı direnci gösterir. Fakat kristal yapıda dış etkilere karşı gösterilen direnç etkinin kristale uygulandığı doğrultuya göre değişir. Doğrultuya bağlılık veya yönlenme diyeceğimiz bu özellik kristalin ilk oluşumu sırasında ortaya çıkar ve kristal oluşumu sırasında bir dış fiziksel zora uğramıyorsa veya içinde bulunduğu kabın şeklini almaya zorlanmıyorsa, iç atomik yapısına bağlı olacak şekilde bir dış görünümle oluşur. Bu dış şekil kristalin pek çok özelliğinin belirlenmesinde bir tür kimlik oluşturur.

2.2 Kristallerde Kırınım

2.2.1 X ışınları

X ışınları kısa dalga boylu ($\lambda = 1\text{Å}$) elektromanyetik ışınımlardır. Boşluk içinde metal hedeflerin hızlı elektronlarla dövülmesi yolu ile elde edilirler. Hızlı elektronların metal hedeflerle etkileşmesi sırasında, X- ışınları elektronların metal

atomları tarafından yavaşlatılması ve kor elektronlarının uyarılması ile ortaya çıkar. Bu yüzden, X- ışınlarının iki tür spektrumu vardır; üst üste binmiş olarak oluşan bu spektrumlardan, elektronların yavaşlatılması yolu ile oluşanı sürekli, diğeri de hedef metalin bir tür kimliğini ortaya koyacak şekilde keskin çizgi şeklindedir. Sürekli spektrum ‘‘beyaz ışınım’’ olarak da tanımlanır ve enerjisi hedef metalin atom ağırlığı ile ve elektronları hızlandırmada kullanılan yüksek gerilimin büyüklüğünün karesi ile orantılı olarak artar. Hedef metalin karakteristiğini ortaya koyan ışınım ancak belirli hızlandırma gerilimleri aşıldığında ortaya çıkar. Bunun için hızlandırma gerilimi, atomun iç yörünge elektronlarından birisini yerinden sökecek kadar yüksek olmalıdır. Kristalografik çalışmalarda kullanılan X- ışınları için enerji düzeyi 10 – 50 keV büyüklüğündedir.

X – ışınlarının kristalin atomları ile etkileşmesinde, ışın atom üzerinden geçerken, ışığın elektrik alanı atomun elektronlarını etkiler ve atomların bir tür titreşim hareketi yapmasına sebep olur. Herhangi bir yük titreşime başlarsa elektromanyetik ışınım yaymaya başlar. Ortaya çıkan ışınım, gelen yani kendisinin kaynağını oluşturan ışınımla aynı frekansa sahiptir ve uyumlu (koherent) özellik gösterir. Dolayısıyla, uyumlu olmayan özelliği sahip olacak şekilde Comptonsaçılımı ile ortaya çıkan ışınımdan farklıdır. Daha sonra bütün elektronlardan çıkan ışınımlar bir araya gelir ve bir noktadan çıkıyormuş gibi kabul edilebilecek bir ışınım oluştururlar. Bu olay birçok atom için düşünülürse, her bir atomdan çıkan ışınımlar üst üste binerek kırınım olayını gerçekleştirirler.

2.3 Bragg Kanunu

Kırınım, dalga boyuna ve kristal yapısına bağlıdır. 5000 Å gibi dalga boylarında, bir kristalin değişik atomlarından esnek saçılan dalgaların üst üste binmesi ile optik kırılma oluşur. Işınımın dalga boyu örgü sabiti ile kıyaslanabilir veya ondan küçükse, geliş yönünden çok farklı yönlerde kırınıma uğramış demetler bulunulabilir. Bragg kırınımını anlamak için bir kristalin düzlemlerinin birbirine özdeş sıralanmış, paralel ve aralarındaki uzaklığın d olduğu düşünülür.Farklı düzlemlere θaçısıyla yaklaşan bir elektromanyetik dalgayı göz önüne alınır. Dalga kristale çarptığında her atomda ışımanın bir bölümü saçılır, saçılan dalgaların aynı

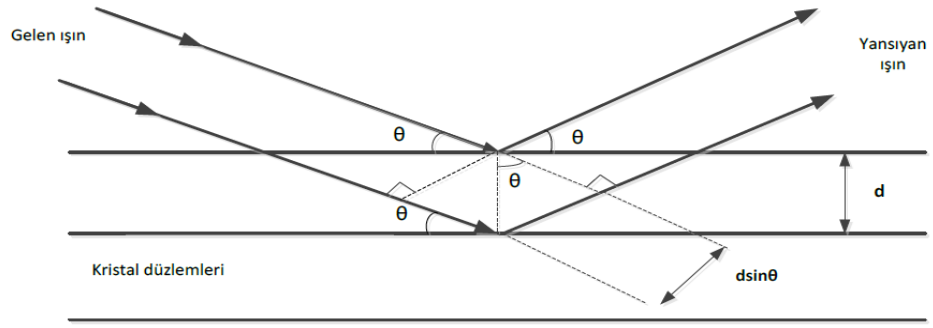
fazda olduğu doğrultuda kırınım maksimumları gözlemlenir. İlk düzlemden yansıyan dalgalar göz önüne alınırsa, saçılan dalgaların aynı fazda olduğu doğrultu yansıma kuralıyla verilir.

$$\theta = \theta' \tag{2.1}$$

Aralarında d uzaklığı bulunan ardışık iki düzlemdeki atomlarda saçılan dalgaları göz önüne alırsak, iki dalga arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Ardışık iki düzlemden kırınan dalgaların aynı fazda olması için yol farkı λ dalga boyunun tam katı olmalıdır.

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{2.2}$$

n = 1,2,3,...tam sayısı kırınım maksimum derecesi olur. Denklem (2.2) ile verilen bağıntı Bragg yasasıdır. Bu sadece $\lambda \leq 2d$ dalga boyları için sağlanır. Denklemlerin sağlandığı her doğrultudan kristal atomlarından kırınan dalgalar aynı fazda olacak ve kuvvetli bir maksimum gözlemlenecektir. Her düzlem mükemmel bir yansıtıcı olsaydı, paralel bir dizinin sadece ilk düzlemi ışınımı görür ve her dalga boyu yansıtılırdı. Bragg yasası örgünün periyodikliğinin bir sonucudur.



Şekil 2.1 Bragg kırınımı

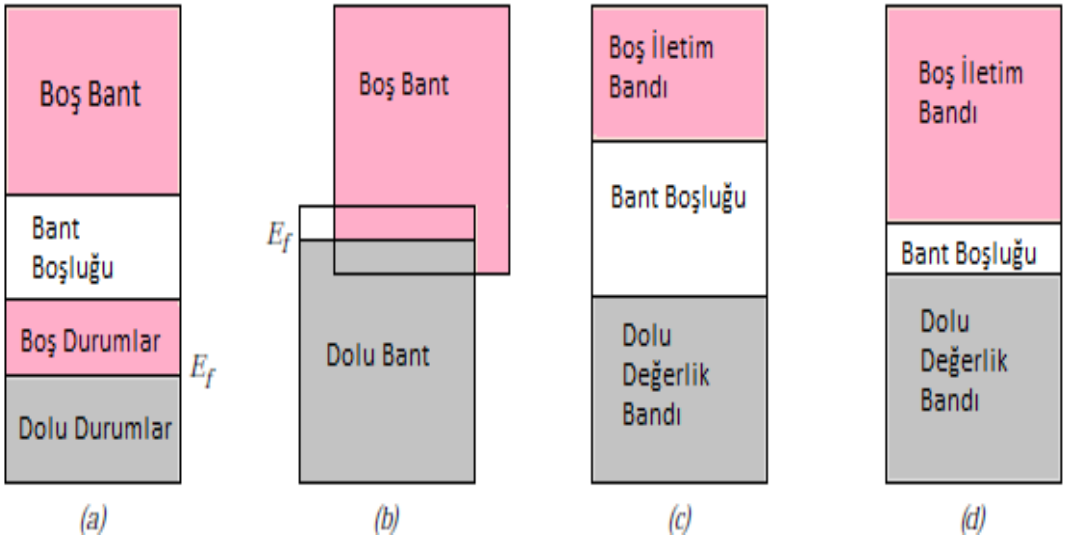
2.4 Metal, Yalıtkan ve Yarı İletken Bant Yapısı

Sadece Fermi enerjisinden daha büyük enerjileri olan elektronlar, bir elektrik alanı varlığında hareket ettirilebilir ve hızlandırılabilir. Bunlar, serbest elektronlar olarak adlandırılan, iletim işlemine katılan elektronlardır. Deşik olarak adlandırılan bir

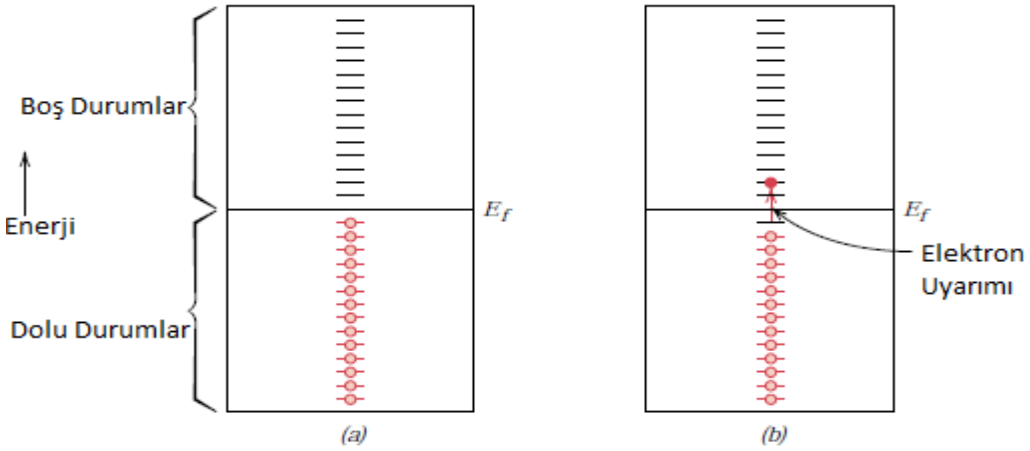
başka şarjlı elektronik varlık, yarı iletkenlerde ve yalıtkanlarda bulunur. Deşikler E_F'den daha az enerjiye sahiptir ve ayrıca elektronik iletime katılırlar. Elektrik iletkenliği serbest elektron ve deşik sayısının doğrudan bir fonksiyonudur. Ek olarak, iletkenler ve iletken olmayanlar (yalıtkanlar ve yarı iletkenler) arasındaki ayrım, bu serbest elektron ve deşik yükü taşıyıcılarının sayısında yatmaktadır.

2.4.1 Metal

Bir elektronun serbest kalması için, E_F'in üzerindeki boş ve kullanılabilir enerji durumlarından birine uyarılmalıdır. Şekil 2.2a ve Şekil 2.b'de gösterilen bant yapılarından herhangi birine sahip metaller için, E_F'de en yüksek dolu duruma komşu boş enerji durumları vardır. Bu nedenle, Şekil 2.3 'de gösterildiği gibi elektronları alçakta yatan boş durumlara teşvik etmek için çok az enerji gerekir. Genel olarak, bir elektrik alan tarafından sağlanan enerji, bu iletken durumlara çok sayıda elektronu uyarmak için yeterlidir.



Şekil 2.2 0 K derecede katılarda çeşitli olası elektron bant yapıları a) Bakır gibi metallerde bulunan elektron bant yapısı, b) Magnezyum gibi metallerin elektron yapısı, dolu ve dış bantlar üst üste, c) Yalıtkanların elektron bant yapısı, dolu ve boş bantlar birbirlerinde ayrıdır, d) Yarı iletkenlerde bulunan yapı.

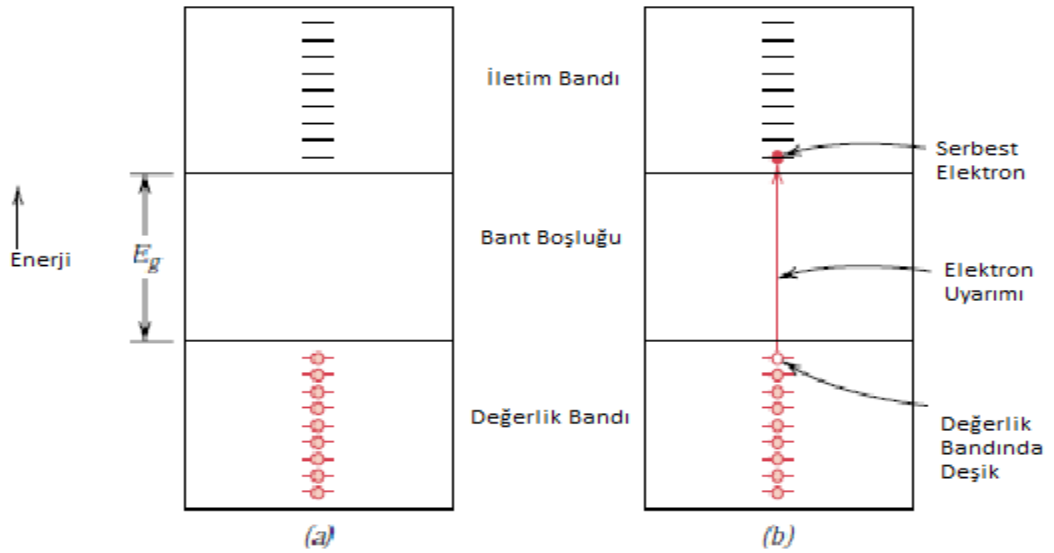


Şekil 2.3 Bir metal için elektron durumlarının doluluğu. a) Elektron uyarımından önce, b) Elektron uyarımından sonra

Metalik bağlanma modeli için, tüm değer elektronlarının hareket serbestliğine sahip olduğu ve iyon çekirdeklerinin kafesi boyunca eşit bir şekilde dağılmış bir "elektron gazı" oluşturduğu varsayılmıştır. Bu nedenle, sadece bir fraksiyonun uyarılmasına rağmen, serbest elektron sayısını oldukça fazla arttırır ve sonuç olarak yüksek iletkenliğe yol açar.

2.4.2 Yalıtkan ve yarı iletken

Yalıtkanlar ve yarı iletkenler için dolu değerlik bandının üstünde, komşu boş durumlar mevcut değildir. Değerlik bandının üstündeki komşu boş durumlar, bant boşluğu boyunca ve iletim bandının altındaki durumlara geçemez. Bu geçiş sadece elektronun bu iki durum arasındaki, yaklaşık olarak bant boşluğu enerjisi E_g değerine eşit olan, bir enerji değeri ile uyarılmasıyla mümkündür. Bu uyarma işlemi, şekil 2.4 ile gösterilmiştir. Birçok malzeme için bu bant aralığı birkaç elektron volt genişliğindedir. İletim bandına termal olarak (ısı enerjisi ile) uyarılan elektronların sayısı, enerji bant aralığı genişliğinin yanı sıra sıcaklığa da bağlıdır. Belirli bir sıcaklıkta, $E_g$ne kadar büyük olursa, bir değerlik elektronunun iletim bandı içindeki bir enerji durumuna yükseltilme olasılığı o kadar düşük olur; bu daha az iletken elektronla sonuçlanır. Başka bir deyişle, bant boşluğu arttıkça, belirli bir sıcaklıktaki elektrik iletkenliği azalır. Bu nedenle, yarı iletkenler ve yalıtkanlar arasındaki ayrım, bant aralığı genişliğinde yatar; Yarı iletkenler için dar, yalıtkan malzemeleri için ise nispeten geniştir.



Şekil 2.4 Bir yalıtkan ya da yarı iletken için, değerlik bandından iletim bandına a) elektron uyarılmasından önce b) elektron uyarılmasından sonra elektron durumları

Bir yarı iletkenin veya bir yalıtkanın sıcaklığının arttırılması, elektron uyarımı için kullanılabilen termal enerjide bir artışa neden olur. Böylece, iletkenlik bandına daha fazla elektron yükseltilir ve bu da iletkenliği arttırır. Elektriksel olarak yalıtkan malzemeler için, atomlar arası bağ iyonik veya güçlü kovalenttir. Böylece, değerlik elektronları tek tek atomlara sıkıca bağlanır veya paylaşılır. Başka bir deyişle, bu elektronlar oldukça lokalizedir ve hiçbir şekilde kristalin içinde dolaşmak için serbest değildir. Yarı iletkenlerde bağlanma kovalenttir (veya ağırlıklı olarak kovalenttir) ve nispeten zayıftır; bu, değerlik elektronlarının atomlara kuvvetli bir şekilde bağlı olmadığı anlamına gelir. Sonuç olarak, bu elektronlar, termal uyarımla yarı iletkenlerde yalıtkanlarda olduğundan daha kolay bir şekilde çıkarılır.

2.5 Yarı İletkenler

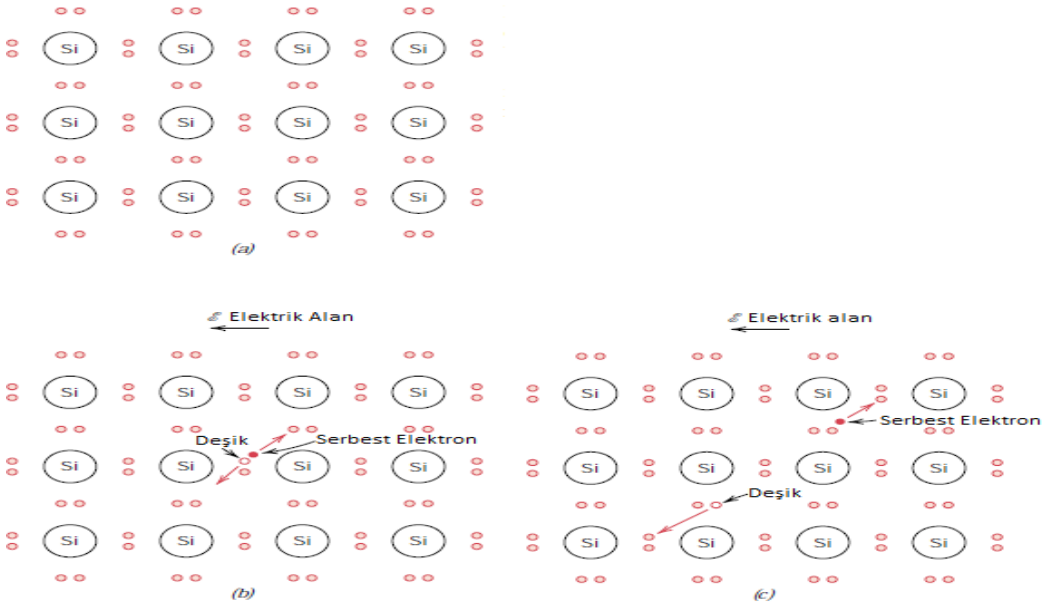
Yarı iletkenler sahip oldukları eşsiz elektrik iletkenliği davranışları ile tanımlanır. Yarı iletken malzemelerin elektriksel iletkenliği metallerinki kadar yüksek değildir; Bununla birlikte, onları özellikle kullanışlı yapan bazı benzersiz elektriksel özelliklere sahiptirler. Bu malzemelerin elektriksel özellikleri, çok küçük safsızlık konsantrasyonlarının varlığına karşı bile son derece hassastır. Katkısız yarı iletkenlerde, elektriksel davranışın temeli saf malzemenin özgü elektronik yapısına

dayanır. Elektriksel özellikleri eklenen safsızlık atomları tarafından belirlenen yarı iletkenin katkılı olduğu söylenir.

2.5.1 Katkısız yarı iletkenler

Katkısız yarı iletkenler, 0 K derecede boş bir iletim bandından, genellikle 2 eV'dan daha az, nispeten dar bir yasak bant aralığı enerjisine sahip ve tamamen dolu bir değerlik bandına sahiptir. İki temel yarı iletken sırasıyla yaklaşık 1,1 eV ve 0,7 eV yasak bant aralığı enerjisine sahip silikon (Si) ve germanyumdur (Ge). Her ikisi de periyodik tablonun Grup IVA sında bulunur ve kovalent olarak bağlanır. Ek olarak, galyum arsenit (GaA) ve indiyum antimonidin (InSb) gibi bir dizi bileşik katkısız yarı iletken davranışı sergilerler. Bunlar genellikle Grup III-V bileşikleri olarak adlandırılır. Bu bileşikleri oluşturan iki element periyodik tablodaki göreceli konumlarına göre genişçe ayrıldığında (elektronegatiflikler daha farklı hale gelir), atomik bağ daha iyonik hale gelir ve bant boşluğu enerjisi büyüklüğü yükselir ve malzeme daha yalıtkan olma eğilimindedir.

Katkısız yarı iletkenlerde iletim bandına uyarılan her bir elektron için, değerlik bandında bir boşluk kalır. Bir elektrik alanın etkisi altında, kristal örgü içinde eksik elektronun pozisyonunun, tamamlanmamış bağı doldurmak için art arda doldurulan diğer değerlik elektronlarının yer değiştirmesi ile hareket ettiği düşünülebilir (Şekil 2.5). Bu süreç, değerlik bandından eksik bir elektronun deşik adı verilen pozitif bir parçacık gibi davranması ile hızlandırılır. Bir deşiğin, elektron ile aynı büyüklükte fakat zıt işaretli yüke sahip olduğu kabul edilir.



Şekil 2.5 Katkısız yarı iletkende elektrik iletkenli elektron bağlanma modeli: a) Uyarma öncesi, b) ve c) uyarmadan sonra

Katkısız bir yarı iletken için, iletim bandındaki elektronların yoğunluğu değerlik bandındaki deşiklerin yoğunluğuna eşittir. Katkısız yarı iletkende n_i ve p_i sırasıyla elektron ve deşik yoğunluğu olarak gösterilir ve$n_i = p_i$ dir.$n_i$parametresi basitçe hem katkısız elektron hem de deşik yoğunluğunugösterir

.

Katkısız yarı iletkenlerde Fermi enerji seviyeleri katkısız Fermi enerjisi olarak adlandırılır ve $E_F = E_{Fi}$'dir.

$$n_0 = n_i = N_c \exp[\frac{-(E_C - E_{Fi})}{kT}] \tag{2.3}$$

$$p_0 = p_i = n_i = N_\nu \exp\left[\frac{-(E_{Fi} - E_\nu)}{kT}\right] \tag{2.4}$$

Denklem (2.3) ve denklem (2.4) kullanılarak,

$$n_i^2 = N_c N_\nu \exp[\frac{-(E_C - E_{Fi})}{kT}] \exp\left[\frac{-(E_{Fi} - E_\nu)}{kT}\right] \tag{2.5}$$

ya da,

$$n_i^2 = N_c N_\nu \exp[\frac{-(E_C - E_\nu)}{kT}] = N_c N_\nu \exp[\frac{-E_g}{kT}] \tag{2.6}$$

Bu denklemlerde k Boltzmann sabiti, T sıcaklık, N_c iletim bandındaki durumların efektif yoğunluğu ve N_v değerlik bandındaki durumların efektif yoğunluğudur. Sabit sıcaklıkta verilen bir yarı iletken malzemede n_i değeri sabittir ve Fermi enerjisinden bağımsızdır.

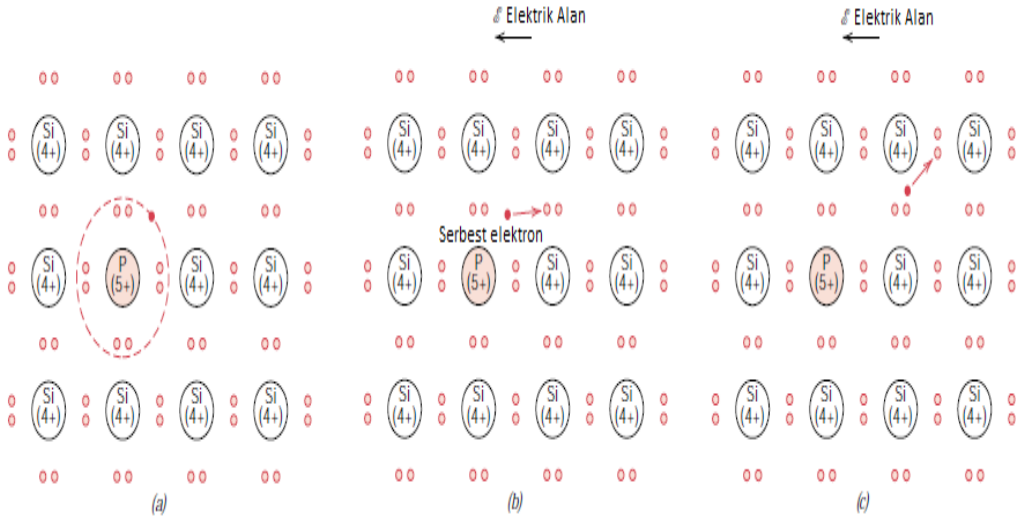
2.5.2 Katkılı yarı iletkenler

Hemen hemen tüm ticari yarı iletkenler katkılıdır; diğer bir deyişle, elektriksel davranış safsızlıklar ile tanımlanır. Çok küçük konsantrasyonlar bile mevcut olduğunda, fazla elektron veya deşik ortaya çıkar. Örneğin, 10^{12}'deki bir atomun safsızlık konsantrasyonu oda sıcaklığında silikonun dışlanması için yeterlidir.

2.6 n tipi ve p tipi katkılı yarı iletkenler

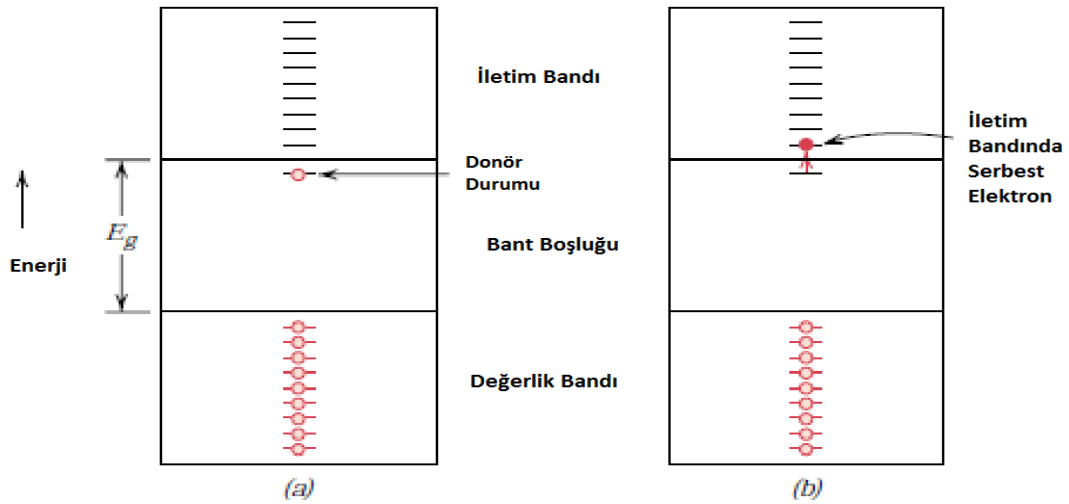
2.6.1 n tipi yarı iletkenler

Katkılı yarı iletkenlerin nasıl yapıldığını göstermek için, temel yarı iletken silikonu düşünelim. Bir Si atomu, her biri dört komşu Si atomundan biri ile kovalent bağ yapan dört elektrona sahiptir. Periyodik tablonun Grup VA elementlerinden (P, As ve Sb gibi) 5 değerlikli safsızlık atomu Si atomuna eklendiğinde, bu beş değerlikli elektronlardan sadece dördü bağa katılabilir, çünkü komşu atomlarla bağ yapabilecek sadece dört olası bağ vardır. Bağlanmayan ekstra atom Şekil 2.7a ‘da gösterildiği gibi, zayıf elektrostatik kuvvet ile katkı atomunun etrafındaki bölgeye gevşek bağlanır. Bu elektronun bağlanma enerjisi nispeten küçüktür (yaklaşık olarak 0,01 eV). Bağlanma enerjisinin küçük olması ile katkı atomdan kolayca çıkarılır, bu durumda serbest veya iletken bir elektron haline gelir (Şekil 2.7a ve Şekil 2.7b).



Şekil 2.6 Katkılı n tipi yarı iletken modeli (elektronik bağ)

Zayıf bağlanmış elektronların her biri için yasak bant boşluğunda tek bir enerji seviyesi ya da enerji durumu vardır (Şekil 2.7a). Elektron bağlanma enerjisi, elektronun bu safsızlık durumlarından birinden iletim bandı içindeki bir duruma uyarmak için gereken enerjidir. Her bir uyarım olayı (Şekil 2.7b) iletim bandına bir elektron verir; bu tür bir katkı donör olarak adlandırılır. Her donör elektronu bir katkı seviyesinde uyarıldığı için, değerlik bandında eş değer bir deşik oluşmaz.



Şekil 2.7 a) Bant boşluğu içinde ve iletim bandının hemen altında bulunan bir donör katkı seviyesi için elektron enerji bandı şeması. b) İletim bandında serbest bir elektronun üretildiği bir donör durumdan uyarılma.

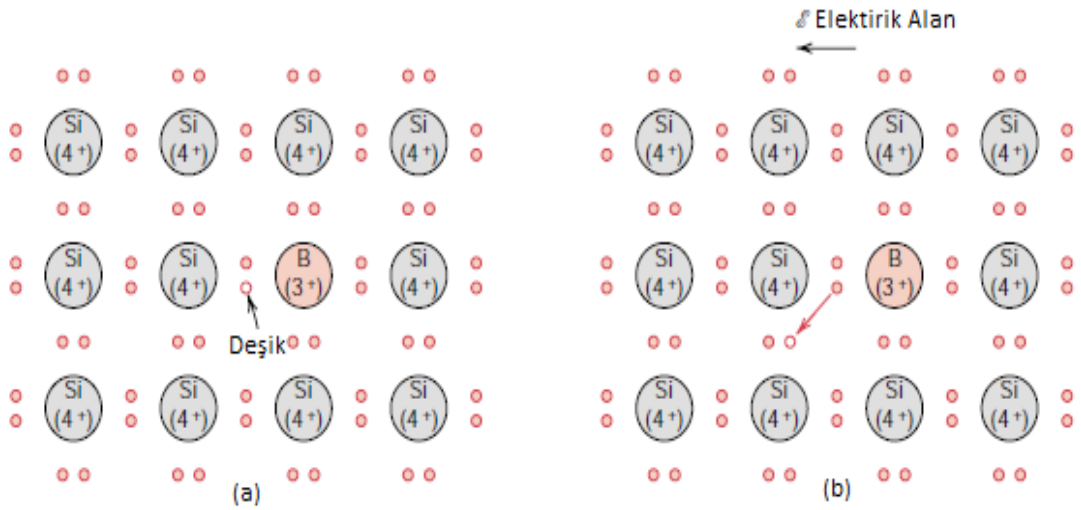
Oda sıcaklığı donör durumlarında çok sayıda elektronu uyarmak için yeterlidir. Ek olarak bazı temel değerlik-iletim bandı geçişleri, ihmal edilebilir bir dereceye kadar, gerçekleşebilir. Bu nedenle, iletim bandındaki elektronların sayısı, değerlik bandındaki deşiklerin sayısını aşar ($n \gg p$). Böylelikle denklem (2.7) n tipi için geçerli olur.

$$\sigma \cong n|e|\mu_e \tag{2.7}$$

Bu tip materyalin n tipi katkılı yarı iletken olduğu söylenir. Elektronlar, yoğunlukları veya konsantrasyonları nedeniyle çoğunluk taşıyıcılarıdır ve deşikleri azınlık yük taşıyıcılarıdır.

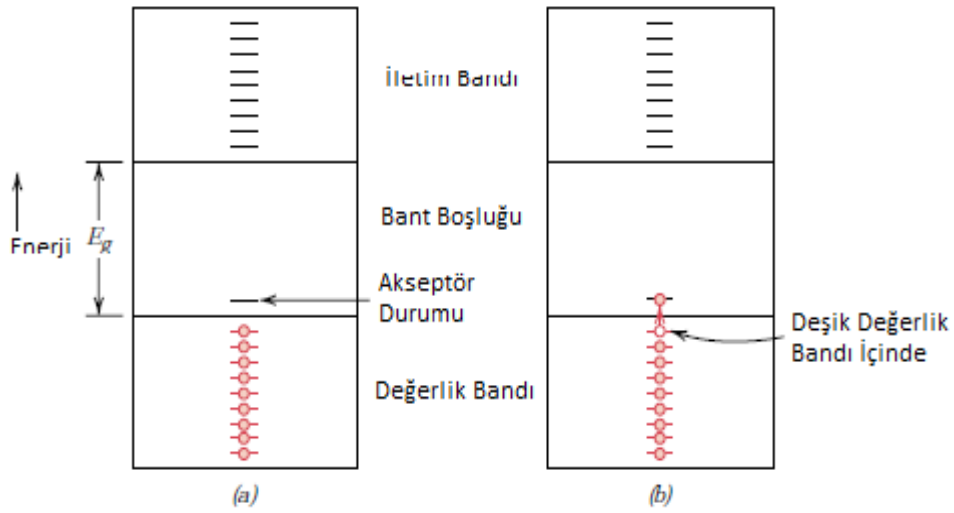
2.6.2 p tipi yarı iletkenler

Periyodik tablonun IIIA grubundan alüminyum, bor ve galyum gibi üç değerlikli atomların saf silisyum veya germanyum atomlarına eklenmesi ile p tipi katkısız yarı iletken elde edilir. Bu atomların her birinin etrafındaki kovalent bağlardan birinde bir elektron eksiktir. Bu tür bir eksiklik safsızlık atomuna zayıf şekilde bağlanmış bir deşik olarak görülebilir. Bu deşik, komşu bir bağdan bir elektronun transferiyle safsızlık atomundan serbest bırakılabilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 p tipi katkılı yarı iletken modeli (elektron bağı). (a) Üç değerli elektrona sahip olan bor gibi bir katkı atomu, bir silikon atomunun yerini alabilir. Bu, bir değerlik elektronunun eksikliği veya katkı atomuyla ilişkili bir deşik ile sonuçlanır. (b) Bir elektrik alana cevaben bu deliğin hareketi.

Temelde, elektron ve deşik pozisyonları değişiyor. Hareketli bir deşiğin uyarılmış bir durumda olduğu kabul edilir ve yukarıda tarif edildiği gibi uyarılmış bir donör elektronuna benzer bir şekilde iletim işlemine katılır. Deşiklerin üretildiği dış uyarımlarla üretildiği durumlar da bant modeli kullanılarak üretilebilir. Bu tipteki her katkı atomu, bant boşluğunun içinde, ancak değerlik bandının üst noktasına çok yakın olan bir enerji seviyesi ortaya koyar (Şekil 2.9.a). Şekil 2.9.b 'de gösterildiği gibi, değerlik bandında bulunan safsızlık elektron durumlarından bir elektronun termal uyarılması ile, değerlik bandında bir deşiğin yaratıldığı düşünülmektedir. Böyle bir geçişle, sadece değerlik bandında bir deşik taşıyıcı olarak üretilir. Serbest bir elektron ne safsızlık seviyesinde ne de iletim bandında üretilmez. Bu tarz safsızlıklar, değerlik bandından bir elektron alıp geride bir deşik bıraktığı için akseptör (alıcı) olarak adlandırılırlar. Bu tür safsızlıktan kaynaklanan bant boşluğu içindeki enerji seviyesi akseptör durumu olarak adlandırılır.



Şekil 2.9 p tipi yarı iletken bant şeması

Bu tarz katkılı bir yarı iletkende, deşik konsantrasyonu elektron konsantrasyonundan çok daha fazladır (p≫n), bu şartlar altında, pozitif yüklü parçacıklar temel olarak elektrik iletiminden sorumlu olduğu için, malzeme p tipi olarak adlandırılır. Deşikler çoğunluk taşıyıcıları ve elektronlar azınlık konsantrasyonlarında bulunur. Böylece, aşağıdaki denklem p tipi için geçerli olur.

$$\sigma \cong p|e|\mu_h \qquad (2.8)$$

p tipinde bir yarı iletken için, Fermi seviyesi bant boşluğu içinde ve akseptör seviyesine yakındır. Hem p tipi hem de n tipi yarı iletkenler, başlangıçta oldukça yüksek saflıktaki, çoğunlukla yaklaşık $\%10^{-7}$toplam safsızlık içeren malzemelerden üretilirler. Belirli donörler veya akseptörler kontrollü şekilde, çeşitli teknikler kullanılarak kasıtlı olarak eklenir. Yarı iletken malzemelerdeki böyle bir alaşım işlemine doping (katkılama) denir.

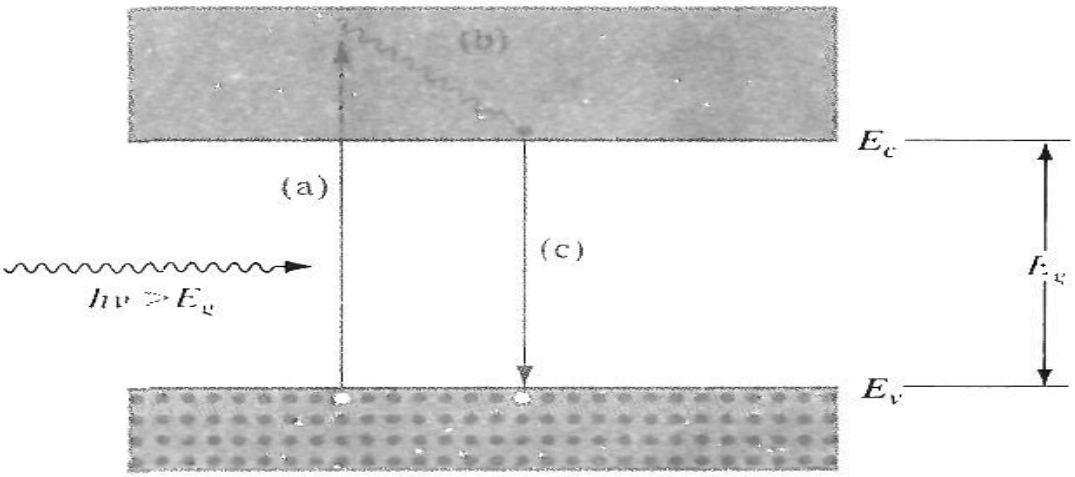
2.7 Yarı İletkenlerin Optik Özellikleri

2.7.1 Optik Soğurma

Bir yarı iletkenin bant boşluğunu ölçmek için kullanılan bir diğer teknik de gelen fotonların malzeme tarafından soğrulmasıdır. Bu deneyde seçilen dalga boylarındaki fotonlar örneğe gönderilir ve çeşitli fotonların göreceli aktarımı gözlemlenir. Enerjisi bant boşluğundan büyük olan fotonlar soğrulurken, enerjisi bant boşluğundan daha küçük olanlar geçer. Bu deney bant aralığının doğru ölçülmesini sağlar.

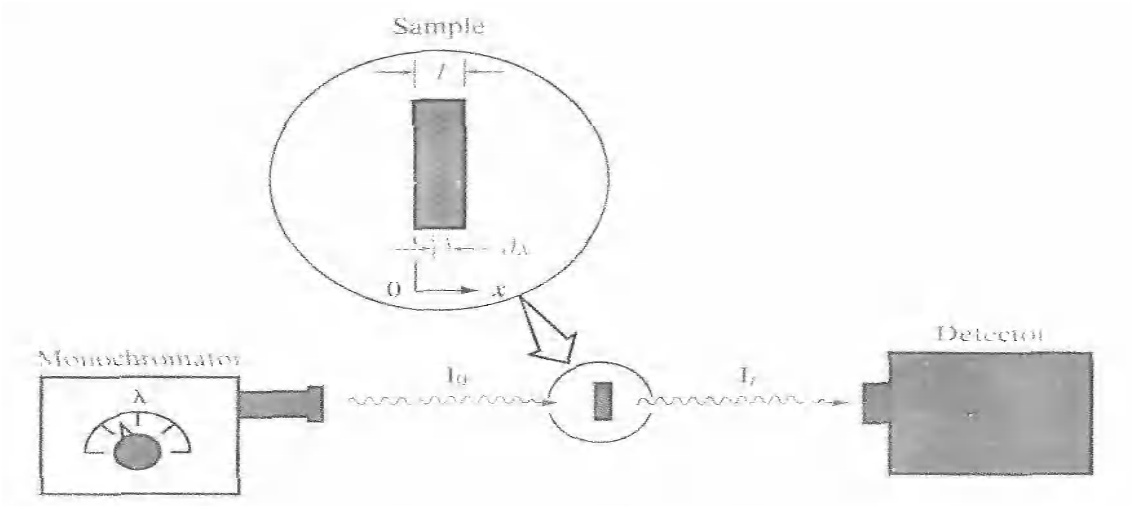
Bir yarı iletkene gelen fotonun enerjisi $h\nu \geq E_g$ise soğrulur (Şekil 2.10). Değerlik bandı birçok elektron içerdiğinden ve iletim bandı içinde elektronlar uyarılmış olabileceği için birçok boş durum olduğundan, foton soğurma olasılığı yüksek olur. Şekil 2.10' da görüldüğü gibi optik soğurma ile iletim bandından uyarılan bir elektron başlangıçta iletim bandının ortak elektronlarından daha fazla enerjiye sahiptir (örnek ağır katkılanmadıkça bütün elektronlar neredeyse E_C civarındadırlar). Böylece elektronlar, hızları iletim bandı içindeki termal denge hızına sahip diğer elektronlarla eşitlenene kadar, örgü içindeki saçılma olayları ile enerji kaybederler. Bu soğurma süreci ile oluşturulan elektron ve deşikler fazlalık taşıyıcılarıdır; çevreleri ile denge içinde olmadıkları için eninde sonunda yeniden birleşmeleri gerekmektedir. Bununla birlikte, fazlalık taşıyıcıları kendi bantlarında mevcut olsa da malzemenin iletkenliğine katkı sağlamada serbesttirler. Enerjisi E_R'den küçük olan fotonlar değerlik bandından iletim bandına elektron uyaramazlar. Böylelikle katkısız bir yarı iletkende göz ardı edilebilir düzeyde $h\nu < E_g$ enerjili fotonlar soğrulur. Bu bazı malzemelerin neden belli dalga boyu aralığında saydam olduğunu açıklar. Eğer bant boşluğu yaklaşık olarak 2 eV

genişliğinde ise, sadece uzun dalga boylu (kızıl ötesi) ve görünür bölge spektrumun kırmızı bölgesi geçer; diğer taraftan bant aralığı yaklaşık 3 eV olursa kızıl ötesi ve tüm görünür bölge spektrumunun iletilmesine izin verir.



Şekil 2.10 $\mathbf{h\nu \geq E_g}$ enerjili fotonun soğrulması.

$h\nu > E_g$ olan bir foton yarı iletkenin üzerine düşürülürse, özellikleri malzeme tarafından belirlenen bir miktar tahmin edilebilir soğurma olabilir. İletilen ışığın, olayın ışık yoğunluğuna oranı, fotonun dalga boyuna ve örneğin kalınlığına bağlı olmasını bekleriz. Bu bağlılığı hesaplamak için yoğunluğu $I_0(\text{foton/cm}^2 - \text{s})$ olan foton ışınının, l kalınlığındaki örneğe yönlendirildiğini düşünelim (Şekil 2.11). Işın bir monokromatör tarafından seçilen, sadece dalga boyu λ olan fotonları içerir. Işın örnek içinden geçeceği için, yüzeyden x kadar uzaklıkta yoğunluğu, herhangi bir dx içindeki soğurma olasılığı dikkate alınarak hesaplanır.



Şekil 2.11 Optik soğurma deneyi

Soğurma olmadan x' e kadar gelmiş olan fotonun ne kadar yol aldığından haberi olmayacağı için, fotonun herhangi bir yerde soğrulma olasılığı sabittir. Böylelikle $-\frac{d\vec{I}(x)}{dx}$ yoğunluğundaki bozulma, arta kalan x yoğunluğu ile orantılıdır:

$$-\frac{d\vec{I}(x)}{dx} = \alpha\vec{I}(x) \tag{2.9}$$

Bu eşitliğin çözümü,

$$\vec{I}(x) = \vec{I}_0 e^{-\alpha x} \tag{2.10}$$

ve l kalınlığındaki örnekten geçen ışığın yoğunluğu,

$$\vec{I}_l = \vec{I}_0 e^{-\alpha l} \tag{2.11}$$

α, soğurma katsayısıdır ve birimi cm^{-1}' dir. Bu katsayı fotonun dalga boyuna ve malzemeye bağlı olarak değişir. Bir yarı iletkenin soğurduğu fotonun enerjisi bant boşluğuna eşit ya da daha büyüktür.

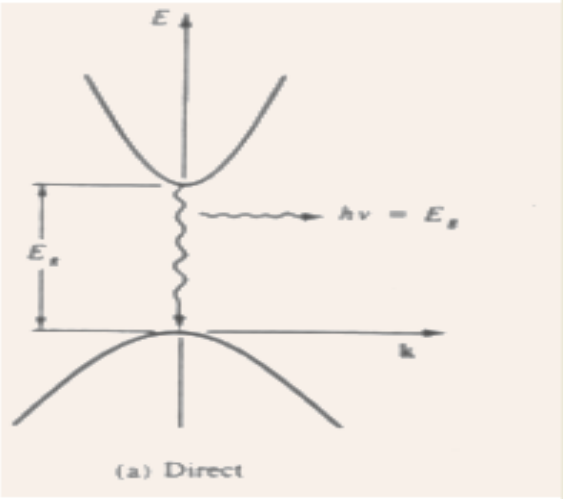
2.7.2 Bant geçişleri

Bant aralığı, değerlik bandının üstü ile iletim bandının altı arasındaki minimum enerji farkını temsil eder. Ancak, değerlik bandının üstü ve iletim bandının altı genellikle elektron momentumunun aynı değerinde değildir. Doğrudan bant aralığına sahip yarı iletkende değerlik bandının tepesi ve iletim bandının altı aynı momentum değerinde meydana gelir. İletim bandındaki minimum enerji durumları ve iletim bandındaki maksimum enerji durumlarının her biri belirli bir kristal momentumu ve Burillion bölgesindeki k vektörü (yayılma sabiti ya da dalga vektörü) ile karakterize edilir.

Eğer iletim bandının minimumu ve değerlik bandının maksimumu değeri, k dalga vektörü ile aynı ise geçişler doğrudandır ve malzeme doğrudan boşluklu yarı iletken olarak tanımlanır. Doğrudan boşluklu malzemelerde soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\nu) = A\left(h\nu - E_g\right)^{1/2} \tag{2.12}$$

şeklindedir. Optik geçişlerde enerji ve momentum aynı anda korunmalıdır. Doğrudan bant aralığından dolayı iletim ve değerlik bandına geçiş yapan elektronlar aynı k değerine sahip olduklarından momentumun korunması için üçüncü parçacıklara ihtiyaç duyulmaz.

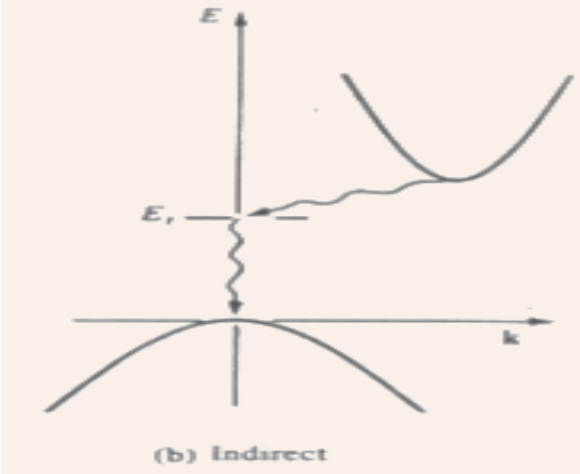


Şekil 2.12 Doğrudan bant geçişi

Eğer bant boşluğu aynı k dalga vektöründe meydana gelmezse, geçişler dolaylı olur ve malzeme dolaylı bant boşluğuna sahip malzeme olarak adlandırılır. Böyle yarı iletkenlerde momentumun korunumu için, fazladan bir parçacık yani, fononun katılımı gerekir; böyle bir sürecin olasılığı dolaylı geçişlere kıyasla büyük ölçüde düşüktür. Bu nedenle, genel olarak, dolaylı boşluklu yarı iletkenlerde temel soğurum doğrudan geçişli malzemelere kıyasla nispeten daha küçüktür. Soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\nu) = A^{*}\left(h\nu - E_g \pm \hbar\Omega\right)^2 \tag{2.13}$$

şeklindedir.



Şekil 2. 2 Dolaylı bant boşluğu diyagramı

Bir yarı iletkenin doğrudan veya dolaylı bant aralığına sahip olması optik özelliklerini belirler ve bu optoelektronik uygulamalar için kullanılıp kullanılmayacağı en büyük kıstaslardan biridir.

2.8 İnce Filmlerde Elektriksel İletkenlik

Bir ince film için; R özdirenç, l filmin uzunluğu, A filmin kesit alanı, w filmin eni, t filmin kalınlığı veρ özdirenç olduğu durumda,

$$R = \rho \frac{l}{A}, \quad A = wt \tag{2.14}$$

Özdirenç denklemi ve filmin iletkenliği,

$$\rho = R \frac{wt}{l} \tag{2.15}$$

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

denklemleri ile bulunmuştur (Sze 1981).

2.9 İnce Filmlerin Aktivasyon Enerjileri

Sıcaklıktaki artış ile birlikte elektronların enerjisi de artar ve daha fazla elektron yasak enerji aralığını atlar ve iletime katılır. Artan elektron sayısı n taşıyıcı yoğunluğunu arttırır. İletkenli ve taşıyıcı yoğunluğu arasındaki ilişki,

$$\sigma = ne\mu \tag{2.17}$$

ifadesi ile verilir. Burada μ mobilitedir.

Filmlerin aktivasyon enerjilerini hesaplamak için,

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \tag{2.18}$$

ifadesi yazılır ve logaritması alınırsa;

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - E_a/kT \tag{2.19}$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadeye göre $\ln\sigma - 1/T$ grafiği çizilir ve bu denklemin eğimi ile E_a aktivasyon enerjisi bulunur.

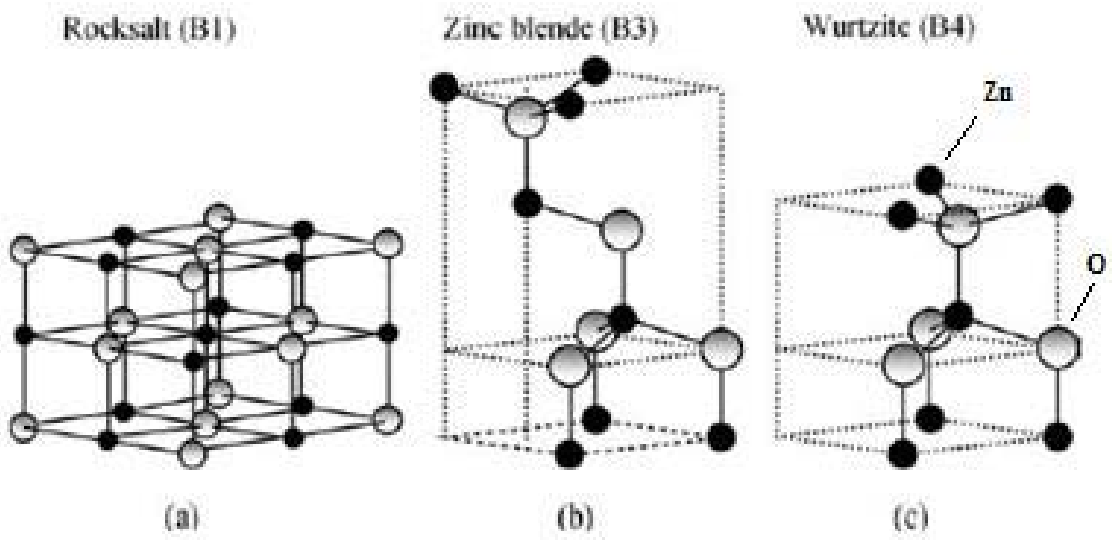
3. ÇİNKO OKSİT (ZnO) ÖZELLİKLERİ

3.1 ZnO Özellikleri

3.3 eV bant boşluğu ve oda sıcaklığında 60 meV uyarım bağlanma enerjisi ile ZnO, mavi ve ultraviyole optik cihazlar için önemli olacaktır. ZnO' un en önemli özelliği büyük uyarım bağlanma enerjisine sahip olması ve tek kristali alttaşlarda büyüyebilmesidir. ZnO 'un diğer olumlu yönleri ıslak kimyasal aşındırma, düşük eşik enerjisi ile geniş kimyasının optik pompalama, radyasyona dayanıklılık ve biyouyumluluk için birçok fırsata öncülük etmesidir. ZnO bu özelliklerle birlikte, sensörlerden ultraviyole lazer diyotlara ve nanoteknoloji tabanlı diğer uygulamalara kadar geniş çeşitlilikte cihazlar için ideal bir adaydır (Jagadish, 2006)

3.2 Kristal Yapı

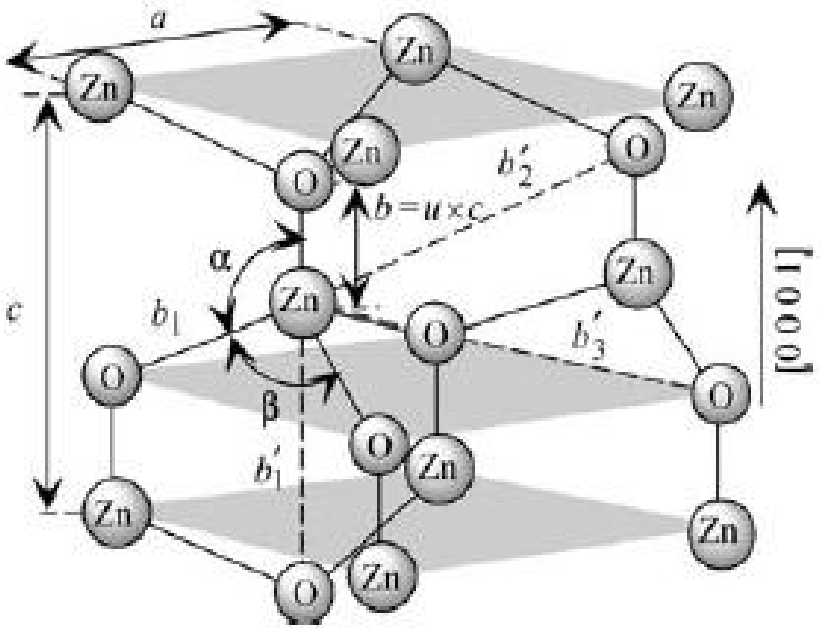
Grup II-VI ikili içerikli yarı iletkenlerin çoğu, bir tetrahedronun köşelerinde dört katyonla çevrilen bir anyonun yer aldığı kübik ZincBlende ya da altıgen Wurtzite (Wz) yapıda kristalleşebilir. Bu tetrahedral koordinasyon sp^3 kovalent bağlanmanın tipik bir örneğidir, fakat bu malzemeler azımsanmayacak miktarda iyonik karaktere sahiptir, bu iyonik karakter kovalent bağlanmadan beklenenin ötesinde bant aralığını yükseltme eğilimindedir. ZnO, iyonikliği kovalent ve iyonik yarı iletkenler arasındaki sınırda bulunan, II-VI bileşik yarı iletkenidir. ZnO, şekil 3.1'de şematik olarak gösterildiği gibi Wurtzite, Zincblende ve Rocksalt (Rochelle tuzu) kristal yapılarındadır.



Şekil 3.1 a) Kübik Rocksalt, b) Kübik Zinc Blende, c) Altıgen Wurtzite yapılarının şematik gösterimi

Ortam şartları altında, wurtzite simetrisi termodinamik açıdan ZnO' un en kararlı fazıdır. Zincblende kübik kübik bir yapıda ZnO' un büyütülmesi ve rocksalt yapısı da yüksek basınç altında elde edilebilir.

Wurtzite yapısı iki örgü parametresi a ve c oranı $^{c}/_{a} = \sqrt{^{8}/_{3}} = 1{,}633$, Schoenflies gösteriminde C_{6v}^{4} uzay grubuna ait ve Hermann-Mauguin gösteriminde $P6_3mc$ olan birbiriyle ilişkili ZnO^{2+} ve O^{2-} alt örgüleri ile karakterize edilen, hekzagonal hücreye sahiptir. Bu tetrahedral koordinasyon hekzagonal düzlem boyunca polar simetriye neden olur. Bu kutuplanma ZnO' un piezoelektriklik ve rastgele kutuplanma gibi özelliklerini de içeren çeşitli özelliklere sebep olur ve kristal büyütme ve aşındırmada anahtar rol oynar. Polar yüzeylerin farklı kimyasal ve fiziksel özeliklere sahip olduğu bilinir ve bir yüzeyin elektronik yapısı diğer üç yüzeyden biraz daha farklıdır. Bazal düzlem örgü parametresi (bazal düzlem altıgeninin kenar uzunluğu) evrensel olarak a ile gösterilir; bazal düzleme dik olan eksensel örgü parametresi (birim hücre yüksekliği) ise c olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.2 Wurtzite ZnO kristal yapısının şematik gösterimi

Şematik wurtzite ZnO yapısı şekil 3.2 'de gösterilmiştir. Yapı iç içe geçmiş iki hekzagonal sıkı-paketlenmiş örgünün birleşimidir. u iç parametresi u=3/8=0,375 'e eşit olup c-eksenine paralel bağın uzunluğudur.

Wurtzite yapının kristalografik vektörleri: $\vec{a} = a\left(\frac{1}{2}, \sqrt{\frac{3}{2}}, 0\right)$, $\vec{b} = a\left(\frac{1}{2}, -\sqrt{\frac{3}{2}}, 0\right)$ ve $\vec{c} = a\left(0,0,\frac{c}{a}\right)$' dir. Kartezyen koordinatlarda temel atomlar:$(0,0,0)$, $(0,0,uc)$, $a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{c}{2a}\right)$, $a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \left(u+\frac{1}{2}\right)\frac{c}{a}\right)$ 'dir.

Gerçek bir ZnO kristalinde wurtzite yapı, c/a oranının veya u değerinin değişmesiyle ideal düzenlemeden sapar. Deneysel olarak gözlenen c/a oranları, zincblende fazına yol açmayacağı varsayımına göre, idealden daha küçüktür. Bu durum, c/a oranı ve bu oranın azaldığı u parametresi arasında güçlü bir ilişki olduğunu; u parametresi uzun bölge polar etkileşimleri sebebiyle tetrahedral açıların bozulumu boyunca bu dört tetrahedral mesafenin neredeyse sabit kalmasından dolayı arttığını göstermektedir. Eğer denklem 3.1 bağıntısı sağlanırsa bu iki farklı sınır uzunlukları eşit olacaktır.

$$u = \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \tag{3.1}$$

c ekseni boyunca en yakın komşu bağ uzunluğu b olarak, c ekseni dışındaki ise b_1 olarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (Morkoç, 2009).

$$b = cu$$

$$b_1 = \sqrt{\frac{1}{3}a^2 + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \tag{3.2}$$

En yakın komşularına ek olarak, bağ uzunluğuna bağlı olarak üç çeşit ikinci en yakın komşuları vardır. Bunlar b_1', b_2' ve b_3' dir.
Bağ açıları α ve β ise,

$$\alpha = {}^{\pi}/_{2} + \arccos\left[\left(\sqrt{1 + 3(c/a)^2(-u + 1/2)^2}\right)^{-1}\right]$$

$$\beta = 2\arcsin\left[\left(\sqrt{4/3 + 4({}^{c}/_{a})^2(-u + 1/2)^2}\right)^{-1}\right] \tag{3.3}$$

3.3 Örgü Parametreleri

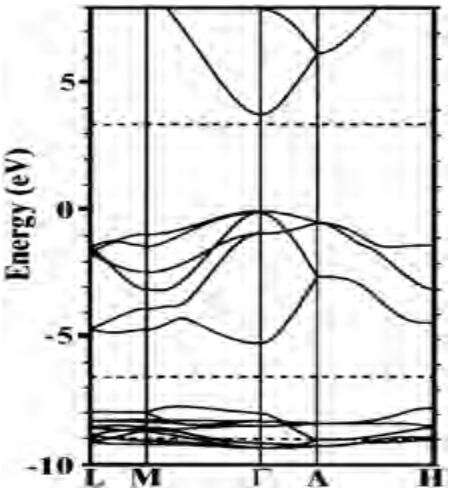
Yarı iletkenlerin örgü parametreleri genellikle; elektronlar tarafından işgal edilen iletim bandı minimumunun bozunma potansiyeli üzerinden serbest elektron konsantrasyonuna etkisi, yabancı atomların ve kusurların konsantrasyonları ve bunların ikame edilmiş matris iyonlarına göre iyonik yarıçaplar arasındaki farklar, dış gerilme ve sıcaklık değerlerine bağlıdır. Herhangi bir kristal malzemenin örgü parametreleri genellikle ve büyük doğruluk payı ile yüksek çözünürlüklü X-Ray ile ölçülür.

Wurtzite yapıdaki ZnO için örgü sabitleri oda sıcaklığında çeşitli deneysel yöntemler ve teorik hesaplamalar ile belirlenir. Örgü sabitleri çoğunlukla a parametresi için 3,2475 ile 3,2501 Å ve c parametresi için de 5,2042 ile 5,2075 arasındadır (Reeber, 1970). ${}^{c}/_{a}$ve u parametreleri sırasıyla 1,593 ile 1,6035 ve

0,383 ile 0,3856 aralığındadırlar. Bu ideal wurtzite kristal yapıdan sapmanın muhtemel sebebi örgü kararlılığı ve iyoniktendir. Serbest yük, taşıyıcı ve kütle modülüyle orantılı örgünün genişletilmesinden sorumlu baskın faktördür. Çinko antisitleri gibi nokta kusurları, oksijen boşlukları gibi kusurlar heteroepitaksiyal katmanlarda daha az bir ölçüde olsa da örgü sabitini arttırır (Morkoç, 2009).

3.4 Enerji Bant Aralığı

Belirli bir yarı iletkenin bant yapısı, potansiyelinin belirlenmesinde çok önemlidir. Sonuç olarak bant yapısının doğru bir şekilde belirlenmesi, söz konusu yarı iletken cihaz uygulamaları için kritik önem taşır.



Şekil 3.3 Wurtzite ZnO enerji bant diyagramı

Şekil 3.3’ de bant yapısı hekzagonal Brillouin bölgesinde yüksek simetri çizgileri boyunca gösterilmiştir. Hem değerlik bandı maksimumu hem de iletim bandının minimumu k=0 noktasında oluşur, ZnO’ un doğrudan bant yapısına sahip olduğunu gösterir. Alt on bant (-9 eV civarında meydana gelir) Zn 3d seviyesine karşılık gelir. Sonraki -5 eV den 0 eV’ a kadar olan altı bant O 2p bağlanma durumlarına karşılık gelir. İlk iki iletim bandı durumları kuvvetle Zn atomlarını içerir ve boş Zn 3s seviyelerine karşılık gelir. Yüksek iletken bantlar serbest elektrona benzerdir. Çekirdek benzeri enerji durumları O 2s bantları ile ilişkilidir ve -20 eV civarında oluşur.

Zn 4s-O 2p durumlarından dolayı Zn yüzü daha kovalent karaktere sahip iken, O yüzü daha iyoniktir. Bant yapısı sıcaklığa bağlıdır ve 300 K derece üzerinde;

$$E_g(T) = E_g(T = 0)\frac{5{,}05x10^{-4}T^2}{900-T} \quad (3.4)$$

ile verilir (Jagadish, 2006).

3.5 Elektriksel Özellikler

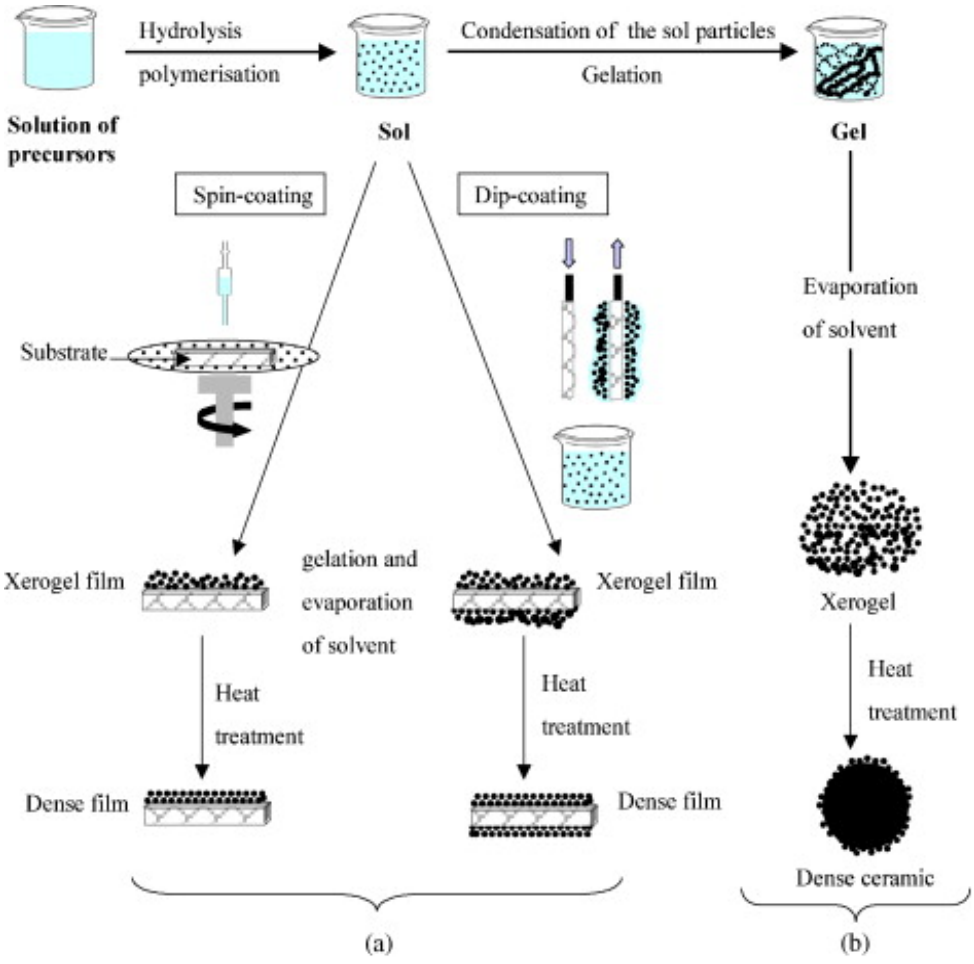
ZnO' un elektriksel niceliğini belirtmek mevcut numunelerin niteliğindeki büyük değişimlerden dolayı oldukça zordur. Arka plan taşıyıcı konsantrasyonu katmanların kalitesine göre çok değişir fakat genellikle $\sim 10^{16} cm^{-3}$ 'dir. Bildirilen en büyük n tipi doping$\sim 10^{20}$ elektron cm^{-3} ve p tipi doping $\sim 10^{19}$ deşik cm^{-3}' dir. 300 K derecede uyarım bağlanma enerjisi 60 meV' dir ve ZnO' un optoelektronik cihazlar için bu kadar çekici olmasının nedenlerinden biridir.

ZnO' un önemli özelliklerinden biri olan piezoelektrikliği; kuvvet algılamada, akustik dalga rezonatörü, akustik-optik modülatör vb. birçok çalışmanın konusu olmuştur. Piezoelektrikliğinin orijini, oksijen ve çinko atomlarının tetrahedral yapıda bağlandığı kristal yapısına dayanır. Böyle bir merkezi olmayan simetrik yapıda, pozitif yük ve negatif yük merkezi, örgü deformasyonuna neden olan dış basınç etkisiyle yer değiştirebilir. Bu yer değiştirme bölgesel dipol momenti ile sonuçlanır, böylece makroskobik dipol momentleri tüm kristal üzerinde belirir. Gerçekte tetrahedral yapıda bağlanmış yarı iletkenler arasında ZnO geniş bir elektromekanik çiftleşme sağlayan en yüksek piezoelektriktensörüdür (Jagadish, 2006) (Morkoç, 2009).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Sol-Gel Yöntemi

Aynı zamanda yumuşak kimya olarak da bilinen sol-gel süreci, sol ya da gelin bir ara adım olarak kullanılması ile bir katı materyalin ayrıntılı bir şekilde hazırlanmasına izin verir ve daha düşük sıcaklıklarda geleneksel metotlarla hazırlanmasına olanak sağlar. Cam, seramik ve ince film fiberlerin tozsuz olarak doğrudan işlenmesini sağlar. Katı malzemelerin sol-gel yoluyla sentezi genellikle, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonu ile moleküler öncülün bir oksit ağına dönüştürülmesine dayanan ıslak kimya reaksiyonlarını ve sol-gel kimyasını içerir.



Şekil 4.1 Sol-gel metodu ile iki sentez örneği; (a) koloidal soldan üretilen film, (b) jele dönüştürülmüş bir koloidal çözücünün tozu

Şekil 4.1'de ince film hazırlamanın ana adımları ve sol-gel yöntemi ile toz haline getirme anlatılmıştır. Film hazırlama sürecini üç aşamada özetleyebiliriz; ilk

çözeltinin hazırlanması, hazırlanan solun alttaş üzerine seçilen teknik ile depolanması ve kuru jel filmin ısıl işlemi. Kuru jel (Xerogel), ortam basıncında kurutulmuş jeldir (süper kritik şartlar altında kurutulan jeller aerogeldir).
ZnO ince film sentezi birkaç parametre içerir:

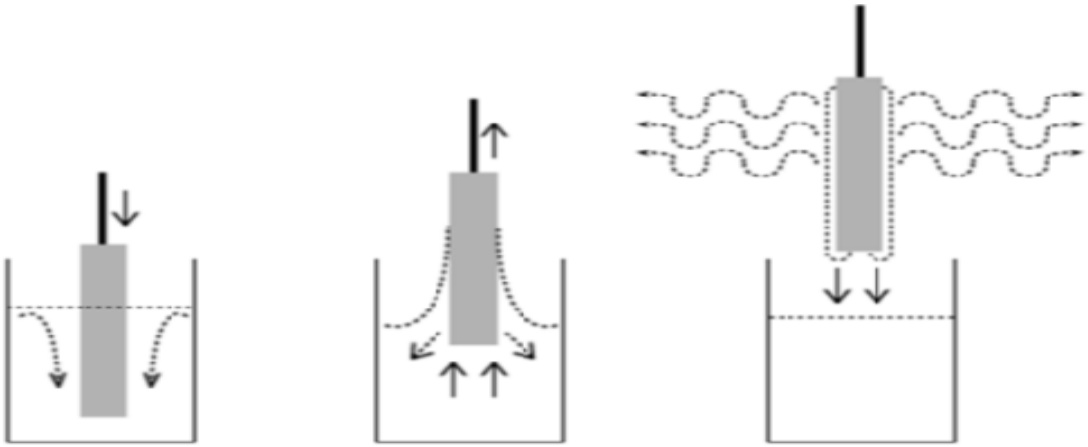
1. Katkılanan maddenin doğası ve konsantrasyonu,
2. Çözücü tipi ve ortamın asitliği,
3. Katkı türlerinin çeşidi ve konsantrasyonları,
4. Erken karışım maddesinin yaşlanma süresi,
5. Alt taşı kaplama metodu ve kaplama hızı,
6. Alt taşın doğası,
7. Malzemenin ön ve son ısıl işlemleri

Her şeyden önce, çeşitli çalışmalar deneysel koşullar çok yakın olsa bile, kristalografik oryantasyonla ile ilgili farklı sonuçlara sahiptir. Bu durum, herhangi bir tahmini ya da karşılıklı ilişkiyi zorlaştırır.
İnce filmler, kimyasal sensörler (pH sensörleri, iyonlar ve nötr türleri için sensörler, gaz ve buhar sensörleri ile biyosensörler), seçici malzemelerin imalatı ve optik uygulamalar (doğrusal olmayan optik malzemeler, optik dalga kılavuzları, katı hal lazerleri, elektrikli ışıldayan cihazlar) gibi alanlarda çalışılır.

Sol-gel yönteminin birçok avantajı vardır. Kullanılan alet ve malzemeler çok basittir. Filmlerin kalınlığı yüzeyin her yerinde hemen hemen aynıdır. Saf bir kaplama elde edilir. Enerji tasarrufu sağlar, hazırlanan ortamla etkileşmede bulunmaz ve her türlü geometrik şekle sahip malzemeler üzerine bu yöntemle kaplama yapılabilir. Ancak bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; malzemenin maliyeti fazladır ve kaplama sırasında malzeme kaybı fazla olur. Ayrıca kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir (Znaidi, 2010).

4.2 Sol Gel Daldırma Yöntemi

Bu yöntemle alttaş normale dik olarak kaplama yüzeyinden çekilir ki bu, yer çekimi ile süzdürme, eş zamanlı kurutma ve sürekli yoğunlaşma reaksiyonları kapsayan karmaşık bir sürece sebep olur. Çevre koşulları (sıcaklık, nem, hava akımı),çözeltinin pH değeri ve çekme hızı kadar önemli parametrelerdir. Bunların hepsi film parametrelerini etkiler. Tabaka dışa doğru çekilirken fazla solvent tabakadan ayrılır. Daha sonra buharlaşarak ince film elde edilir. Filmlerin oluşumu çözücülerin (çoğunlukla etanol ve su) buharlaşması ile oluşur. Bu sistemdeki uçucu olmayan türleri yoğunlaştırdıktan sonra toplanmaya ve jelleşmeye neden olur. Tek bir daldırma ile elde edilen ideal film kalınlığı 0,1-0,45 μm arasındadır. Film bundan daha kalın olursa çözelti kurutulduğunda filmin taban yüzeyine paralel yönde daralmaya zorlayarak filmin kırılmasına sebep olur. Film sonuçları çekme hızına, öncü maddenin boyutuna, yapısına ve pH değerine, alt taş yüzeyine bağlıdır. Kullanımı kolay, yüksek kaplama kalitesine sahip ve uygun maliyetli olduğu için endüstride en eski ve en yaygın kullanılan kaplama tekniğidir (Bilgen, 2008).



Şekil 4.2 Daldırma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi

Alkol gibi çözücülerle yapılan kaplamalarda süzülme aşamasına gerek yoktur, çünkü hareket halindeki alt taş sol içine daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği, alt taş üzerinde bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında sınır tabaka, iç ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka alt taş ile hareket ederken, dış tabaka ters yöne doğru hareket eder ve sole geri döner. Filmin kalınlığı bu tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır. Filmi oluşumunda başlıca kuvvetler şöyledir;

1. Yer çekimi kuvveti,

2. Alt taşın daldırıldığı solün yüzey gerilimi,
3. Kaplama alanına ulaşan solün eylemsizlik momenti,
4. Yukarı hareket eden alt taşın sol ile oluşturduğu sürtünme kuvveti,
5. Ayırıcı ya da birleştirici basınç

Filmin kalınlığı denklemi aşağıdaki gibi olur.

$$d = c_1 \left(\frac{\eta u}{\rho g}\right)^{1/2} \quad (4.1)$$

Burada g yer çekimi kuvveti, η sıvının viskozitesi, u altlık hızı, d film kalınlığı, c_1 orantı sabiti ve ρ yoğunluktur (Uzun,2012).

Daldırma yöntemi ile kaplamanın bazı avantajları ise şöyledir;

1. Düzgün bir kaplamanın elde edilebilmesi,
2. Kaplama kalınlığının kolayca kontrol edilebilmesi,
3. Çok katlı kaplamanın yapılabilmesi,
4. Kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikle kaplama elde edilmesi,
5. Değişik optik özellikleri olan bir yöntem olmasıdır (Şener, 2006).

4.3 Çözeltinin Hazırlanması

Saf çinko oksit çözeltisini hazırlamak için toplamda 30 ml etil alkolün(C_2H_5OH) kullanıldı. Etil alkol ile 3,952 g çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2 * 2H_2O$) karıştırılarak çözüldü. Tamamen şeffaf bir çözelti elde edildikten sonra çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya başlandı. Hemen arkasından çözeltinin içine 1,74 gr dietanolamin ($C_4H_{11}NO_2$) eklendi. Çözelti manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırıldı ve 1 gün dinlendirildi.

İndiyum katkılı çinko oksit çözeltisi de benzer şekilde hazırlandı. %3 indiyum katkılı çinko oksit çözeltisi hazırlamak için 30ml etil alkolün bir kısmı ile 3,952 gr çinko asetat, kalan kısmı ile de 6,9 g indiyum klorür($InCl_3$) çözüldü. Her iki çözelti de tamamen şeffaf hale gelene kadar karıştırılarak çözüldü. Şeffaf hala geldikten

sonra bir araya getirildi ve manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya başlandı. Ardından çözelti içine 1,74 gr DEA eklendi. Çözelti manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırıldı ve 1 gün dinlendirildi. Al, Sn, Sb ve Ga katkılı çözeltiler de benzer şekilde hazırlandı. Sırasıyla 0,174 g, 0,035 g ve 0,129 g Al, Sn ve Ga katkılandı. Etil alkol, çinko asetat ve DEA oranlı aynı kaldı.

4.4 Alt Tabakaların Hazırlanması

Kaplama yapılacak yüzey olarak 75x25 mm' lik mikroskop camı seçildi. Mikroskop camlarının temizliği elde edilecek filmlerin kalitesini ve özelliklerini etkileyeceğinden, camların temizliği çok önemlidir. Camlar önce deterjanla köpürtülüp musluk suyu altında iyice durulandı.Bir beher içine 18MΩ'luk deiyonize su konuldu ve ultrasonik banyo yardımıyla 10 dakika yıkandı. Su dolu beherden alınan camlar, içinde etil alkol bulunan behere konulup 10 dakika daha ultrasonik banyo ile yıkandı. Bu işlemden sonra camlar 10 dakika daha 18MΩ'luk deiyonize suda ultrasonik banyo yardımıyla yıkandı. Yıkanan camlar kompresör yardımıyla hava sıkılarak kurutuldu.

4.5 Filmlerin Hazırlanması

1 gün boyunca dinlenen çözeltilerimiz filmleri kaplamak için kullanacağımız kabın içerisine boşaltılmış, çözelti daldırma mekanizmasına yerleştirilmiştir. Temiz cam mekanizmanın mandalına yerleştirilmiştir. Camlar 24V gerilim altında $5x10^{-3}$ m/s hızla sol çözeltisine daldırılmıştır, bekletilmeden aynı hızla çözeltinin içinden çıkarılmıştır. Çözelti yüzeye yapıştıktan sonra kaplanan cam 500°C sıcaklıktaki fırının içerisinde 10 dakika süreyle tutulmuştur. Fırından çıkarılan cam oda sıcaklığına geldikten sonra aynı işlem tekrarlanmıştır. Bu şekilde 10 kat kaplı filmler elde edilmiştir.

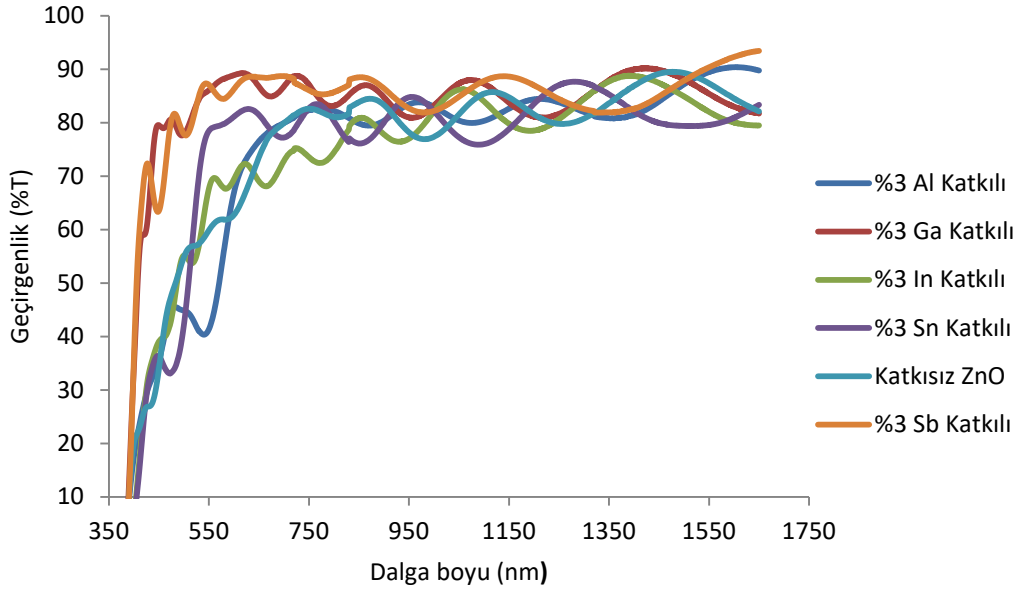
4.6 Numunelerin Elektriksel Ölçümleri İçin Hazırlanması

Kaplama yapılmış filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenebilmesi için numuneler elmas kalem ile dikdörtgen şekilde belirli boyutlarda kesilir. Bakır plaka yüzeyinde elektriksel iletimin kesilmesi için ortasından eğe ile oyulur. Kesilen bu dikdörtgen numune parçalar bakır plaka üzerine yerleştirilir. Bakır plaka üzerine yapıştırılan numune uçlarına gümüş pasta sürülerek, böylelikle bakır plaka ve cam yüzey arasındaki iletim sağlanmıştır. Elektriksel ölçümler iki nokta yöntemi kullanılarak alınmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Filmlerin Optiksek Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı katkı atomlarıyla hazırlanmış çinko oksit ince filmlerin UV-VIS-NIR geçirme spektrumları Shimadzu 3600 cihazı ile 380-1650 nm dalga boyu aralığında ölçülmüştür ve Şekil 5.1 de verilmiştir.



Şekil 5.1 Farklı katkı atomları ile hazırlanmış ZnO ince filmlerin geçirgenlik spektrumları

Büyük dalga boylarında ($\lambda > 400$) bütün filmler transparandır ve ışığın saçılması ya da soğrulması yoktur. Kısa dalga boyları ($\lambda < 400$) soğurmanın varlığından dolayı soğurma bölgesi olarak bilinir(Çağlar, 2009).Transparan bölgede In, Ga, Sn, Al, Sb katkılı ve katkısız ZnO filmlerinin geçirgenliklerinin yaklaşık olarak sırasıyla, %83, %88, %85, %84, %85 ve %86 olduğu gözlemlenmiştir. Katkısız ZnO örneği ile diğer örmekler karşılaştırıldığında sadece Ga katkısının geçirgenliği arttırdığı, Al, In ve Sn katkısının geçirgenliği düşürdüğü gözlemlenmiştir. Sn ve In katkılı ince filmlerin daha düşük geçirgenliğe sahip olmasının sebebi, parçacıkların karışımının pürüzlü yüzey morfolojisi ile birlikte optik saçılmalara sebep olması olabilir (Lee, 2003), (Biswal, 2013). Al katkılı ince filmlerde geçirgenlik oranının düşmesinin sebebi, sıcaklığın uygulanması ile Al_20_3 ayrılması ve gözeneklerin ısınma süreci boyunca AZO şekline dönüşmesi olabilir (Kim,2007). Ga katkılı ince

filmlerin geçirgenliğinin artmasının sebebi, katkılama ile elde edilen GZO filmlerin yüzey morfolojisinin daha pürüzsüz bir hale gelmesi olabilir (Prasada, 2010). Sb katkılı filmlerin geçirgenliğinin yaklaşık %85 olmasının sebebi kalınlığının düşük olması olabilir.

Farklı atomlarla katkılanan ince filmlerin kırılma indisi ve kalınlık gibi niceliklerini hesaplayabilmek için zarf yöntemi ile önce maksimum geçirgenlik değerine karşılık gelen minimum geçirgenlik değeri ve minimum geçirgenlik değerine karşılık gelen maksimum geçirgenlik değerleri belirlenmiştir. Minimum geçirgenlik değerleri kullanılarak denklem (5.1) kullanılarak kırılma indisleri belirlenmiştir.

$$n_f = \left[\frac{s(2-T_{m0})+2s(1-T_{m0})^{1/2}}{T_{m0}}\right]^{1/2} \tag{5.1}$$

Burada T_{M0}ve T_{m0} düzgün bir filmde λ dalga boyunda maksimum ve buna karşılık gelen minimum değerleridir. $s = 1{,}51$değerinde alt taşın kırılma indisidir. Kırılma inişi hesaplandıktan sonra filmin kalınlığı bulunabilir. Filmin kalınlığını hesaplamak için denklem (5.2) kullanılmıştır.

$$d = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2(n_{f1}\lambda_2 - n_{f2}\lambda_1)} \tag{5.2}$$

Burada λ_1 ve λ_2 sırasıyla birinci ve ikinci minimum geçirgenlik noktalarına karşılık gelen dalga boylarını ve n_{f1} ve n_{f2} değerleri de bu dalga boylarına karşılık gelen kırılma indisleridir. Kalınlık hesabı yapıldıktan sonra, dalga boyu, kırılma indisi ve $\bar{d}_1$ ortalama kalınlığa bağlı olarak verilen denklem (5.3) kullanılarak sayısı bulunabilir.

$$2nd = m_0\lambda \tag{5.3}$$

Bulunanm_0 değerleri tam katlarına yuvarlanarak m değerleri elde edilir. Denklem (5.4) kullanılarak soğurma katsayısı ve denklem (5.5) kullanılarak, soğurma katsayısı ve dalga boyuna bağlı olarak k sönüm sabiti bulunabilir (Gürakar, 2015).

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (5.4)$$

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (5.5)$$

Çizelge 5.1 Katkısız ZnO örneğine ait hesaplamalar

λ(nm)	T_M	T_m	T_{M0}	T_{m0}	n_1	d_1(nm)	m_0	m	d_2(nm)	n_2
1245	88,5	74,6	0,885	0,746	1,9	687,4	2,16	2	653,6	1,83
1105	88,2	78,6	0,882	0,786	1,97	638,9	2,52	2,5	699,6	2,04
990	87,9	81,6	0,879	0,816	2,18	793,03	3,18	3	664,5	2,19
914	87,8	83,5	0,878	0,835	2,35		3,63	3,5	681,1	2,35
848	87,6	85,3	0,876	0,853	2,45		4,08	4	692,56	2,5
									$\bar{d}_1 = 706,465$ nm	$\bar{d}_2 = 678,273$ nm

Çizelge 5.2 %3 Sn katkılı örneğe ait hesaplamalar

λ(nm)	T_M	T_m	T_{M0}	T_{m0}	n_1	d_1(nm)	m_0	m	d_2(nm)	n_2
1411	91,3	85	0,913	0,85	1,86	1074,4	2,29	2	763,09	1,77
1210	90	83,9	0,9	0,839	1,88	1081,55	2,71	2,5	804,14	1,89
1068	89,7	83,3	0,897	0,833	1,89	463,67	3,1	3	844,68	2,01
947	88,2	82,82	0,882	0,828	1,9		3,52	3,5	867,73	2,08
858	87,2	82,3	0,872	0,823	2,44		4,98	4	700,72	2,15
									$\bar{d}_1 = 873,21$ nm	$\bar{d}_2 = 796,07$ nm

Çizelge 5.3 %3 In katkılı örneğe ait hesaplamalar

λ(nm)	T_M	T_m	T_{M0}	T_{m0}	n_1	d_1(nm)	m_0	m	d_2(nm)	n_2
1199	89,9	78,5	0,899	0,785	2,03	909,45	2,9	2,5	738,42	1,94
1057	86,2	77,2	0,862	0,772	2,07	898,59	3,3	3	767,29	2,05
931	82,9	76,4	0,829	0,764	2,09	811,97	3,9	3,5	780,35	2,10
856	80,9	74,2	0,809	0,742	2,15		4,3	4	796,38	2,21
770	78,7	72,5	0,787	0,725	2,20		4,9	4,5	787,16	2,24
									$\bar{d}_1 = 855,279$ nm	$\bar{d}_2 = 773,924$nm

Çizelge 5.4 %3 Ga katkılı örneğe ait hesaplamalar

λ(nm)	T_M	T_m	T_{M0}	T_{m0}	n_1	d_1(nm)	m_0	m	d_2	n_2
1422	90,2	80,99	0,90	0,81	1,961	1123,7	3,1	3	1087,8	1,95
1220	89	80,94	0,89	0,8094	1,962	1134,8	3,6	3,5	1088,1	1,95
1076	87,9	80,93	0,88	0,8093	1,962	1147,6	4,1	4	1096,6	1,96
958	87,4	80,92	0,87	0,8092	1,963		4,6	4,5	1098,2	1,97
869	86,9	80,89	0,87	0,808	1,965		5,1	5	1106,4	1,98

$\bar{d}_1 = 1135,338\ \text{nm}\ \bar{d}_2 = 1095,421\ \text{nm}$

Çizelge 5.5 %3 Al katkılı örneğe ait hesaplamalar

λ(nm)	T_M	T_m	T_{M0}	T_{m0}	n_1	d_1(nm)	m_0	m	d_2(nm)	n_2
1218	86,43	85,4	0,864	0,854	1,84	812,57	2,39	2	663,26	1,76
1062	83	80,4	0,83	0,804	1,98	804,88	2,95	2,5	671,65	1,91
970	82,42	77,45	0,824	0,774	2,06	766,68	3,37	3	706,53	2,1
868	77,9	74,08	0,779	0,741	2,15		3,94	3,5	704,99	2,19
799	75,08	71,9	0,751	0,719	2,22		4,41	4	720,67	2,3

$\bar{d}_1 = 794,71\text{nm}\ \bar{d}_2 = 693,42\ \text{nm}$

Çizelge 5.6 %3 Sb katkılı örneğe ait hesaplamalar

λ(nm)	T_M	T_m	T_{M0}	T_{m0}	n_1	d_1	m_0	m	d_2	n_2
638	86,3	89,9	0,86	0,899	1,71	788,72	2,4	2	926,42	1,708
592	85,3	80,8	0,853	0,808	1,97	925,92	3,0	2,5	869,95	1,981
563	85,3	75,2	0,85	0,752	2,12	1008,6	3,4	3	875,47	2,261
515	78	65,6	0,78	0,656	2,41		4,3	3,5	885,24	2,412
483	75,1	59,5	0,75	0,595	2,61		4,9	4	905,34	2,586

$\bar{d}_1 = 967,24\ \text{nm}\ \bar{d}_2 = 884,00\text{nm}$

Filmlere ait verilen dalga boylarına karşı soğurma kat sayısı ve sönüm sabiti çizelgeleri aşağıda verilmiştir.

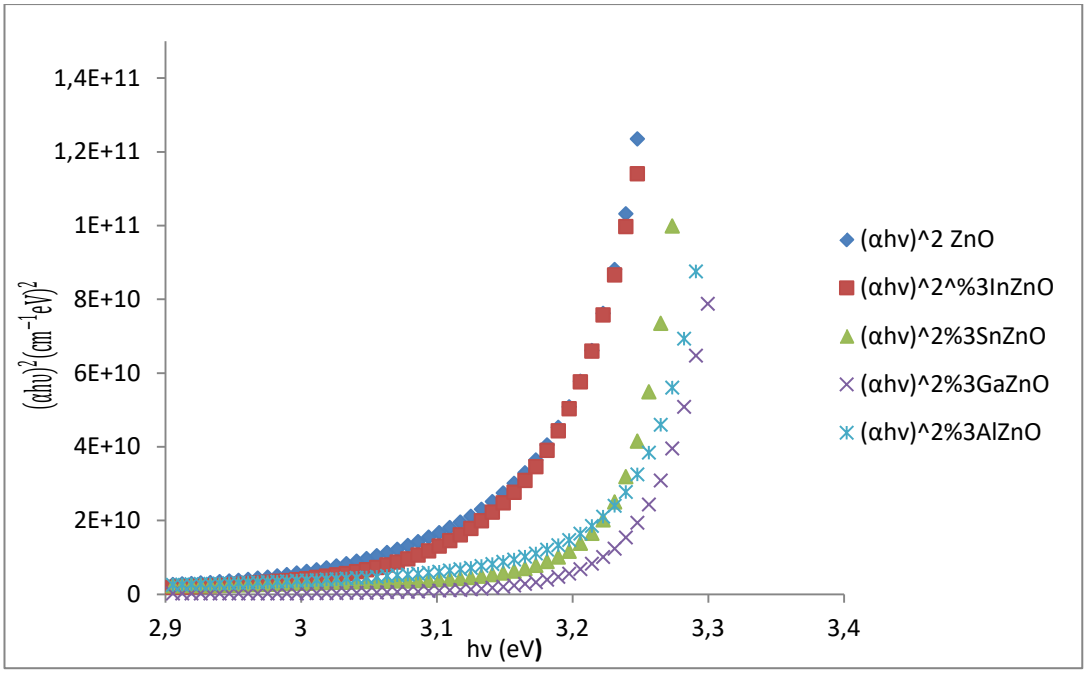
Çizelge 5.7 Soğurma katsayısı ve sönüm sabitleri

Katkısız ZnO			%3 Sn Katkılı			%3 In Katkılı		
λ(nm)	**α(cm^{-1})**	**k**	**λ(nm)**	**α(cm^{-1})**	**k**	**λ(nm)**	**α(cm^{-1})**	**K**
1477	1,4E-04	0,159	1290	1,4E-04	0,145	1199	1,4E-04	0,130
1254	1,7E-04	0,163	1100	1,6E-04	0,142	1057	1,9E-04	0,159
1116	1,9E-04	0,167	966	1,8E-04	0,137	931	2,4E-04	0,177
984	2,0E-04	0,155	861	1,9E-04	0,128	856	2,7E-04	0,183
871	2,9E-04	0,143	773	2,0E-04	0,120	770	3,1E-04	0,187
%3 Ga Katkılı			**%3 Al Katkılı**			**%3 Sb Katkılı**		
λ(nm)	**α(cm^{-1})**	**k**	**λ**(nm)	**α(cm^{-1})**	**k**	**λ**(nm)	**α(cm^{-1})**	**K**
1422	9,41E-05	0,105	1215	1,3E-04	0,126	638	3,95E-04	0,198
1220	1,1E-04	0,102	1080	1,4E-04	0,115	592	4,26E-04	0,198
1076	1,2E-04	0,099	982	1,4E-04	0,107	563	4,27E-04	0,188
958	1,2E-04	0,092	869	1,4E-04	0,098	515	6,65E-04	0,269
869	1,3E-04	0,087	773	1,5E-04	0,090	483	7,67E-04	0,291

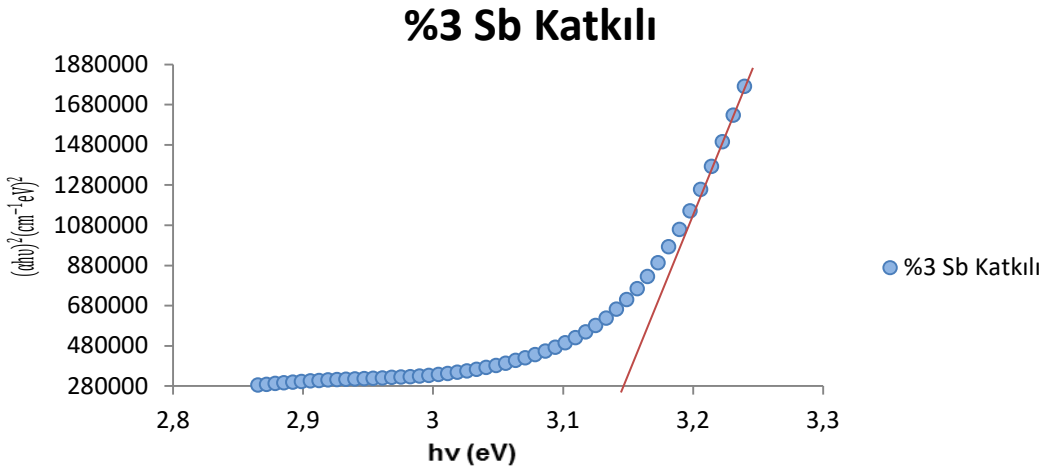
k sönüm sabiti ve soğurma katsayısı değerlerinin düşük çıkmasının sebebi filmlerin transparanlığı ve geçirgenliğin yüksek olmasıdır. Yüksek soğurma bölgelerinde, soğurma katsayısının foton enerjisine bağımlılığının analizi, enerji bandı boşlukları hakkında detaylı bilgi elde etmek için kullanılabilir. Filmin optik bant boşluğu E_g, Tauc bağıntısı kullanılarak(Tauc, 1972) hesaplanabilir.

$$\alpha h\upsilon = \alpha_0 \left(h\upsilon - E_g\right)^n \qquad (5.6)$$

Burada hυ foton enerjisi, α_0 sabit ve elektronik geçişlere göre izinli direk, yasaklı direk, izinli dolaylı ve yasaklı dolaylı olma durumlarına göre sırasıyla n değeri 0.5, 1.5, 2.0 ve 3.0 olabilir. Bizim modelimizde bant boşluğu enerjisi izinli direk geçişe karşılık gelir ve n=0.5dir.



Şekil 5.2 Katkısız ve In, Sn, Al, Ga katkılı ZnO örneklerinin E_g grafiği



Şekil 5.3 %3 Sb katkılı örneğe ait E_g grafiği

Yukarıdaki şekilde çizilen teğetlerin x-eksenini kestiği noktalar yardımıyla filmlerin E_g bant aralıkları bulunmuş ve çizelge 5.8 ile verilmiştir.

Çizelge 5.8 Katkısız ve In, Sn, Ga, Al katkılı ZnO örneklerine ait **E_g**değerleri

Örnek	E_g(eV)
%3 Sb Katkılı	3,13
%3 In Katkılı	3,17
Katkısız ZnO	3,2
%3Sn Katkılı	3,24
%3Ga Katkılı	3,25
%3 Al Katkılı	3,26

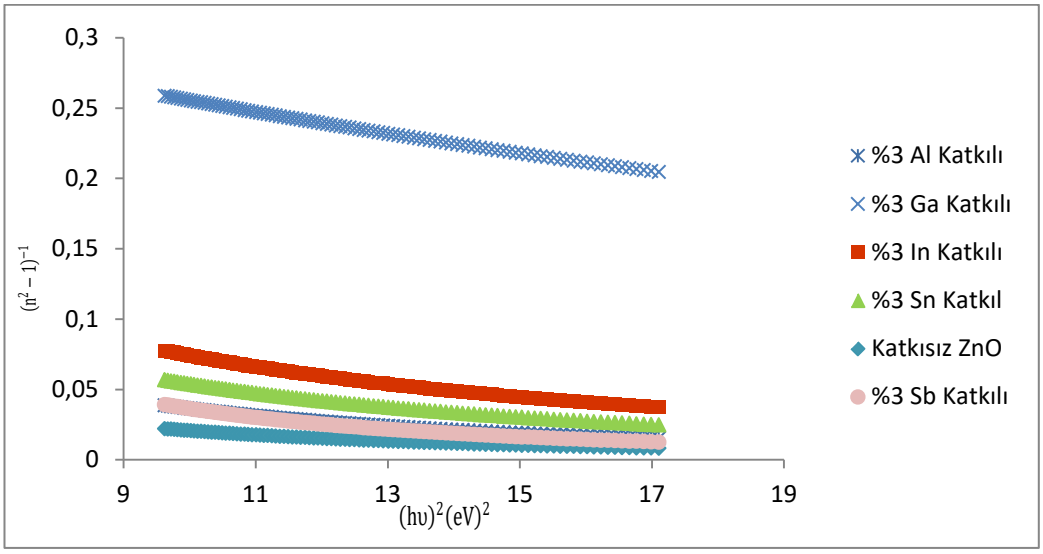
Çizelge 5.7' de görüldüğü gibi katkısız ZnO ve In, Sn, Ga ve Al ile katkılanan ZnO' un E_g bant aralıkları kıyaslandığında In ve Sb katkısının ZnO filmlerindeE_g bant aralığını düşürdüğü ve Al katkısının E_g bant aralığını daha çok arttırdığı görülmüştür. Sn katkılı ZnO ince filmlerde ve Ga ve Al katkılı numunelerde E_g değerlerindeki yükselmenin sebebi, artan taşıyıcı konsantrasyonunun iletim bandındaki düşük enerjili durumları engelleyerek Burstein-Moss etkisine sebep olması olabilir (Burstein, 1954), (Moss, 1954). In katkılı ZnO filmlerinde E_g bant aralığında meydana gelen daralmanın sebebi, In katkısının yeni rekombinasyon merkezlerinin oluşumunu daha düşük emisyon enerjisi ile biçimlendirmesi olabilir. Aynı zamanda E_g değerindeki kırmızıya kaymanın sebebi In katkısı ile artan taşıyıcı konsantrasyonu olabilir (Jie, 2004, Çağlar, 2009).

Katkısız ve katkılı ZnO ince filmlerinin n_2 değeri iki terimli $n(\lambda) = a + (b/\lambda^2)$ gibi bir Cauchy dağılım fonksiyonuna daha kısa dalga boylu bölgede oturtup kullanılarak bir anlam çıkartılabilir. Burada Cauchy dağılım fonksiyonuna uygulamak için n_2-$1/\lambda^2$ grafiği çizilip a ve b katsayıları belirlenir. %3 Al, Ga, In, Sn katkılı ZnO ve katkısız ZnO ince filmlerine ait fonksiyonlar sırasıyla $n= 2{,}0501 + (163449/\lambda^2)$, $n= 1{,}9214 + (45462/\lambda^2)$, $n= 1{,}7432 + (318003/\lambda^2)$, $n= 2{,}0757 + (25424/\lambda^2)$ ve $n= 1{,}505 + (709459/\lambda^2)$ olduğu görülmüştür.

Wemple-DiDomenico parametrelerini bulabilmek için, düşük dalga boyunun olduğu bölge için bulduğumuz $n(\lambda)$ değerinden yola çıkarak, tek osilatör modeline göre hareket edilmiştir.Bu parametreler materyallerin büyük çoğunluğunda, dikkat çekici derecede basit deneysel kurallara uyduğunu göstermek için kullanışlıdırlar. E_d, herbir birim hücre içindeki yük dağılımı ile ve kimyasal bağlanma ile oldukça ilişkili bir niceliktir (Wemple, 1970).

$$(n^2(h\upsilon) - 1)^{-1} = \frac{E_o}{E_d} - \frac{(h\upsilon)^2}{E_o E_d} \tag{5.7}$$

Burada E_o tek osilatörün enerjisidir ve E_d ise dağılım enerjisi ya da tek osilatörün kuvvetidir. $(n^2-1)^{-1}$ 'in $(h\upsilon)^2$ karşı çizilen şekil aşağıdadır. $E_o$veE_d, E_o/E_d kesim noktası ve $(E_oE_d)^{-1}$ eğimi ile belirlenebilir (Wemple, 1970).



Şekil 5.4 $(n^2-1)^{-1}-(h\upsilon)^2$ grafiği

Grafiklerin kesim noktası ve eğimlerinden yola çıkarak E_o ve E_d değerleri belirlenebilir. Sırasıyla n kesim noktası ve m eğim değerlerini temsil eder.

$$n=\frac{E_o}{E_d} \tag{5.8}$$

$$E_d=\sqrt{\left(\frac{1}{n}\right)\left(\frac{1}{m}\right)} \tag{5.9}$$

Doğrusal parçanın uzun dalga boylarına doğru ekstrapolasyonu, $(h\upsilon)^2=0$' da y ekseni ile kesim noktasını, $h\upsilon$' da kırılma indisi n(0) ve daha yüksek dalga boylarında yüksek frekanslı $\varepsilon_\infty(=n^2(0))$ değerini verir.

$$n(h\upsilon=0)=\sqrt{1+{E_d}/{E_o}}$$

$$n^2(h\upsilon=0)=1+\left({E_d}/{E_o}\right)=\varepsilon_\infty \tag{5.10}$$

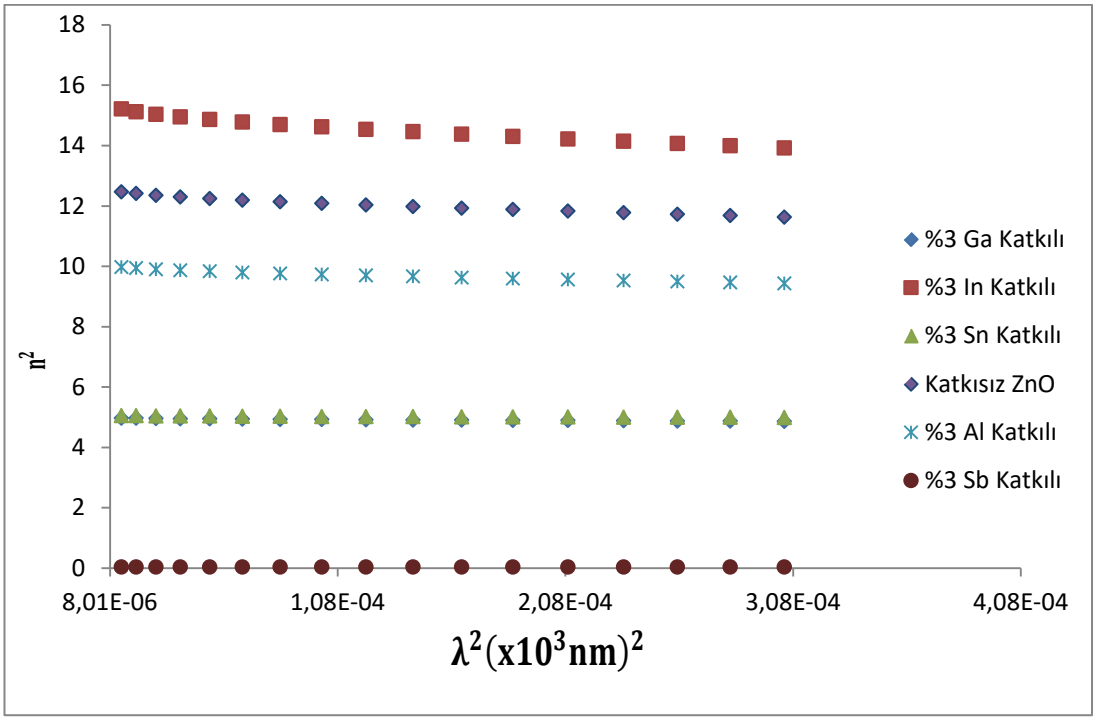
Kırılma indisinin örgü dielektrik sabiti ε_L bağlılığı denklem (5.10) ile incelenmiştir. Denklem (5.11)' e göre n^2 karşı λ^2 grafiği çizilmiştir.

$$n^2 = \varepsilon_L - \left(\frac{e^2}{\pi c^2}\right)\left(\frac{N}{m^*}\right)\lambda^2 \qquad (5.11)$$

N taşıyıcı konsantrasyonu, m^* efektif küte, c ışık hızı ve e elektrik yüktür (Gürakar, 2015).Çizelge 5.8 ile E_o, E_d,n(ν=0), $\varepsilon_L$ve ε_∞değerleri verilmiştir.

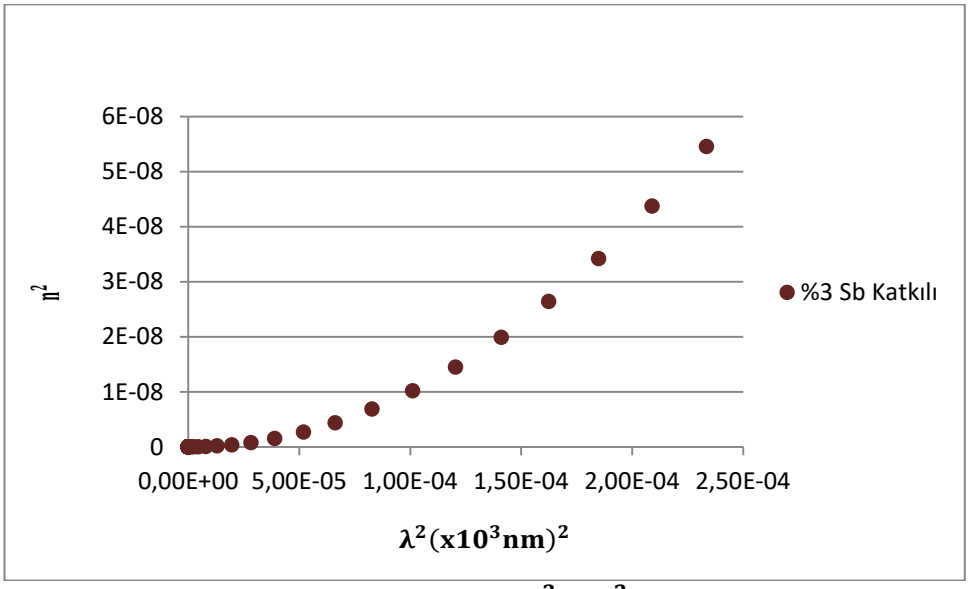
Çizelge 5.9 E_o, E_d, n(0), ε_L ve ε_∞değerleri

Örnek	**E_o(eV)**	**E_d(eV)**	**n(ν=0)**	**ε_∞**	**ε_L**
Katkısız ZnO	4,12	62,19	4,01	16,08	16,93
%3 Al Katkılı	4,83	24,06	3,47	5,98	23,24
%3 Ga Katkılı	6,35	18,74	1,99	3,95	6,34
%3 In Katkılı	4,39	28,45	2,73	7,48	31,9
%3 Sn Katkılı	4,25	35,12	2,10	4,40	5,82
%3 Sb Katkılı	3,96	39,47	3,31	10,97	2,22



Şekil 5.5 %3 Ga, In, Sn, Al, Sb katkılı ve katkısız ZnO filmlerin $\mathbf{n^2 - \lambda^2}$ grafiği

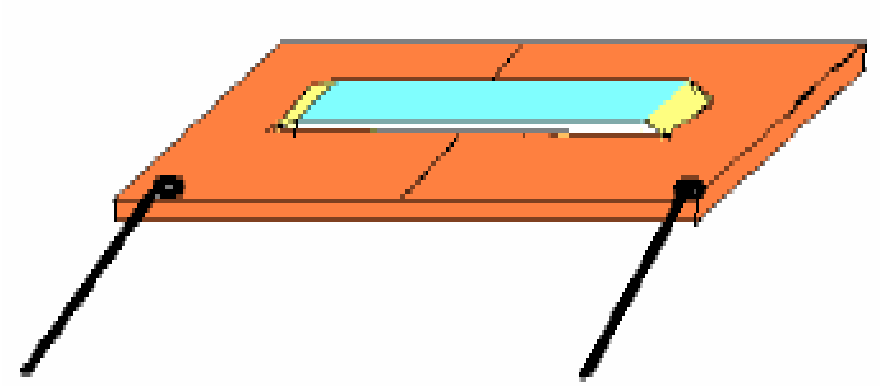
Katkılı ve katkısız ZnO çözeltileri ile hazırlanan filmlerin $n^2 - \lambda^2$ grafikleri incelendiğinde her ne kadar Sb katkısı sıfır gibi görünse de, tek başına incelendiğinde sıfır olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.6 %3 Sb katkılı ZnO ince filmin $\mathbf{n^2 - \lambda^2}$ grafiği

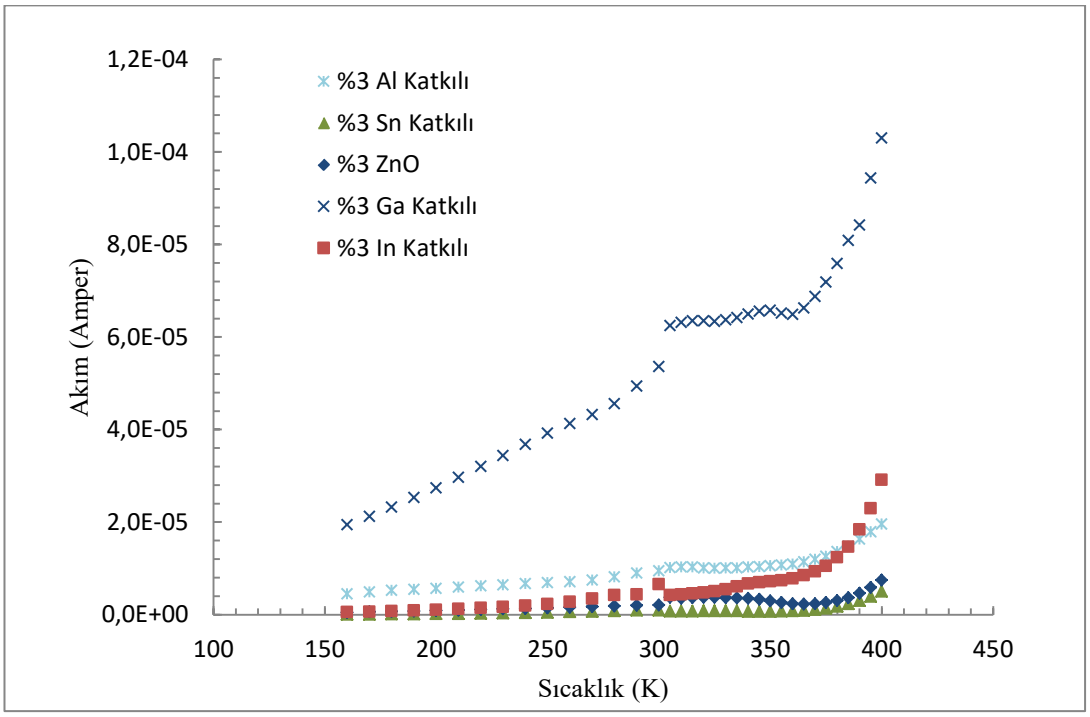
5.2. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

%3 Sb katkılı ZnO çözeltisi ile kaplanan filmin elektriksel ölçümleri alınamamıştır. Aynı oranda ve daldırma sayısında, farklı katkı maddeleri ile kaplanarak elde edilen ince filmler düşük (100-300 K) ve yüksek sıcaklık (305-400 K) bölgelerinde incelendi. Sıcaklığa karşı iletkenlik ölçümleri iki nokta yöntemi kullanılarak incelemeler yapılmıştır. İki nokta yöntemi için bakır fiberler dikdörtgen plakalar olarak kesilmiş ve zımparalanmıştır. 2,5x0,5 boyutlarında kesilen ince filmler fiber plakalar üzerine yapıştırılmış, daha sonra her iki ucundan gümüş pasta kullanılarak omik kontak alınmıştır. İki nokta yöntemiyle numunelerin akım-gerilim ölçümlerinin alınmasında Keithley2420 güç kaynağı, Keithley6485 piko ampermetresi ve Lake Shore 330 sıcaklık kontrol sistemi düşük sıcaklık bölgesinde JanisKroyostat ve yüksek sıcaklık bölgesinde fırın kullanılmıştır.



Şekil 5.7 İki nokta yöntemi ölçümü için hazırlanan numune

Sabit gerilim altında akımın sıcaklıkla değişim eğrileri incelendi.

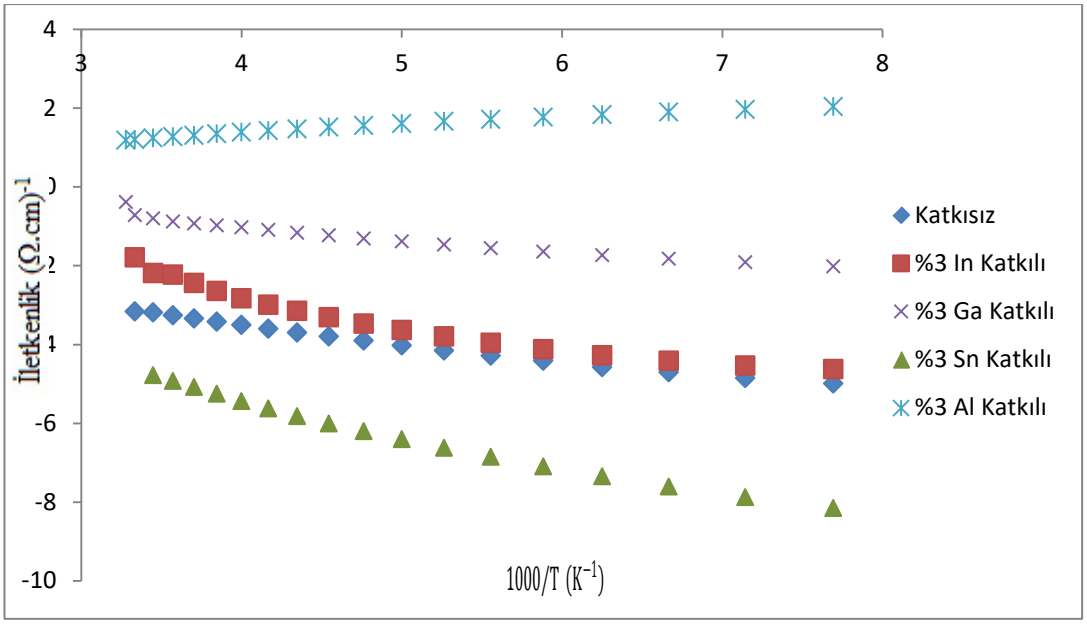


Şekil 5.8 Katkısız ve %3 In, Sn, Al ve Ga katkılı ZnO ince filmlerin akım-sıcaklık grafiği

Şekil (5.8)' de görüldüğü gibi 160-400 K derece arasında Ga, In ve Al katkısı ile numune üzerinden geçen akım artarken, Sn katkısı azaltmıştır.

Yüksek ve düşük sıcaklıklarda sıcaklığa bağlı I-V ölçümleri alınan filmlerin, direnci ile özdirenci arasındaki ilişki Denklem (5.11) ile verilmiştir.

Katkısız ZnO ve In, Al, Sn ve Ga katkılı ince filmlerin aktivasyon enerjisine ait çizelge aşağıda verilmiştir.



Şekil 5. 9 Farklı katkı maddeleri ile katkılanan ince filmlerin $\boldsymbol{\sigma - 1/T}$ grafiği

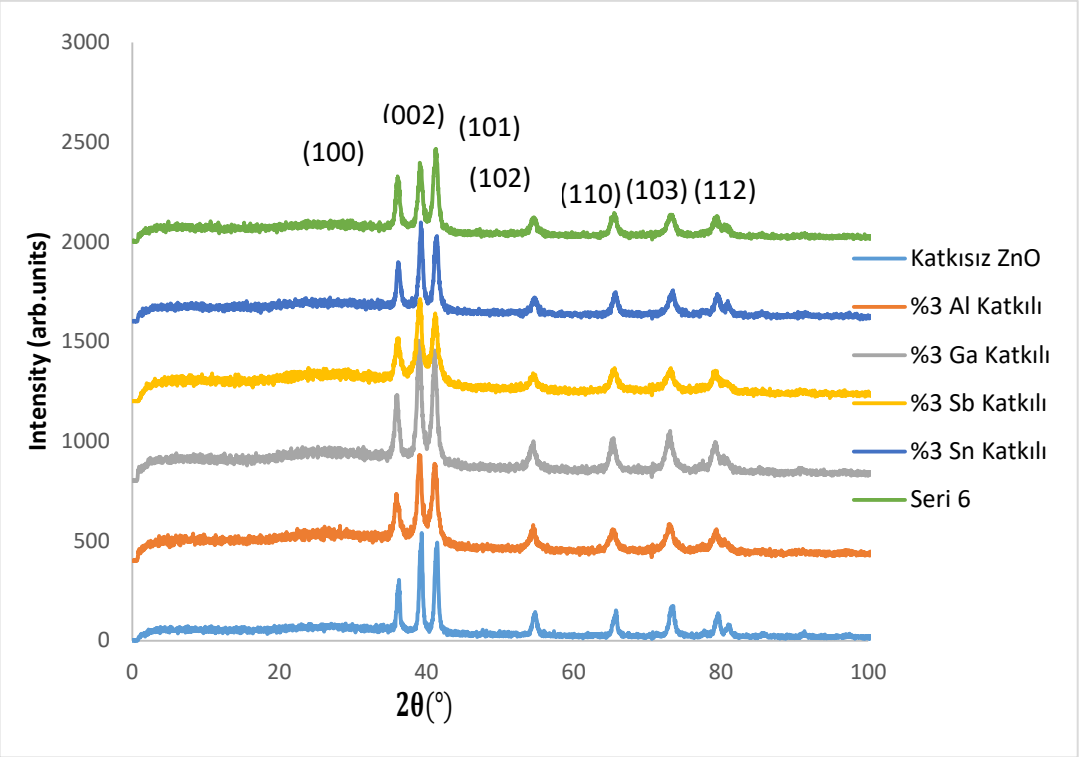
Çizelge 5.10 Katkılı ve katkısız ZnO ince filmlere ait aktivasyon enerjileri

Örnek	Sıcaklık Aralığı (K)	Aktivasyon Enerjisi (eV)
Katkısız ZnO	140 – 250/375 – 390	0,04/0,48
%3 Al Katkılı	140 – 250/305 – 375	0,016/0,03
%3 Sn Katkılı	150 – 260/365 – 400	0,07/0,63
%3 Ga Katkılı	150 – 280/365 – 390	0,03/0,12
%3 In Katkılı	200 – 260/365 – 385	0,07/0,33

Katkısız ZnO ve aynı oranda katkılanan In, Al, Sn, Ga katkılı ZnO ince filmlerin aktivasyon enerjileri düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde incelendiğinde düşük sıcaklık bölgesinde Al ve Ga katkısının aktivasyon enerjisini düşürdüğü, Sn ve In katkısının aktivasyon enerjisini arttırdığı gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklık bölgesinde Al, Ga ve Inkatkılı ince filmlerin aktivasyon enerjisinin katkısızZnOince filmin aktivasyon enerjisinden daha düşük ve Snince filmin aktivasyon enerjisinin katkısız ZnO ince filmin aktivasyon enerjisinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

5.3 Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Katkısız ZnO ve In, Al, Sn, Ga katkılı ZnO çözeltileri hazırlanan filmlerin yapısal özellikleri dalga boyu 1,79 Å olan Cobalt hedefli X-ışını difraktrometresi kullanılarak incelenmiştir. Filmlere ait karakteristik pikler JCPDS 80-0074 kartından yararlanılarak belirlenmiştir. Katkısız ZnO ve Al, Ga, Sn, In, Sb katkılı ZnO filmlerinin X-ışını kırınım desenleri şekil 5.10 ile verilmiştir.



Şekil 5.10 Filmlerin X-ışını kırınım desenleri

Katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin XRD incelemesiyle elde edilen karakteristik pikler JCPDS 80-0074 kartından yararlanılarak bulunmuştur. Şekil 5.10' de görüldüğü gibi katkısız ZnO ve Al, In, Ga, Sn, Sb katkılı ZnO ince filmler (100), (002), (101), (102), (110) ve (103) düzlemlerinde pikler vermiştir. Denklem (2.1) ile verilen Bragg Yasası kullanılarak düzlemler arası mesafeler bulunmuştur. ZnO hekzagonal yapıda olduğu için a ve c sabitleri Denklem (5.12) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{4}{3}\right)\left\{\frac{(h^2+hk+k^2)}{a^2}\right\} + \left(\frac{l^2}{c^2}\right) \qquad (5.12)$$

Katkısız ZnO çözeltisi ile 10 kat hazırlanan filmlerin Bragg yasası ile d_{hkl} değerleri aşağıda hesaplanmıştır. (100) düzlemi için $2\theta = 36{,}12°$, (002) düzlemi için $2\theta = 39{,}31°$ ve (110) düzlemi için $2\theta = 65{,}48°$'' dir. λ=1,79 Å ve n=1 alınırsa ve Bragg Yasası kullanılarak;

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

$$d_{100} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{1 * 1{,}79}{2 * \sin(36{,}12/2)} = \frac{1{,}79}{0{,}62} = 2{,}89\ \text{Å}$$

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{1 * 1{,}79}{2 * \sin(39{,}31/2)} = \frac{1{,}79}{0{,}67} = 2{,}66\ \text{Å}$$

$$d_{110} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{1 * 1{,}79}{2 * \sin(65{,}48/2)} = \frac{1{,}79}{1{,}08} = 1{,}66\ \text{Å}$$

olarak bulunmuştur. Hekzagonal wurtzite yapı için denklem (5.12) kullanılarak a ve c örgü sabitleri ve c/a oranı hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{d_{100}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{1^2 + 1 * 0 + 0^2}{a^2}\right) + \frac{0^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{(2{,}89)^2} = \frac{4}{3a^2} \Rightarrow \quad a = 3{,}34\ \text{Å}$$

$$\frac{1}{d_{002}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{0^2 + 0 * 2 + 0^2}{a^2}\right) + \frac{2^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{(2{,}66)^2} = \frac{4}{c^2} \Rightarrow \quad c = 5{,}32\ \text{Å}$$

$$\frac{1}{d_{110}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{1^2 + 1 * 1 + 1^2}{a^2}\right) + \frac{0^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{(1{,}66)^2} = \frac{4}{a^2} \Rightarrow \quad a = 3{,}31\ \text{Å}$$

$$\frac{c}{a} = \frac{5{,}32}{3{,}34} = 1{,}59$$

$$\frac{c}{a} = \frac{5{,}32}{3{,}31} = 1{,}60$$

Aşağıda incelenen ince filmlere ait çizelge verilmiştir.

Çizelge 5.11 %3 Al, Sn, Ga, Sb, In katkılı ve katkısız ZnO ince filmin yapısal parametreleri

(002)	2θ	$d_{hkl}(Å)$	a (Å)	c (Å)	$^{c}/_{a}$
ZnO	39,31	2,66	3,34	5,32	1,59
%3 Al ZnO	38,81	2,68	3,36	5,36	1,59
%3 Sn ZnO	39,52	2,67	3,32	5,34	1,60
%3 Ga ZnO	38,52	2,68	3,32	5,36	1,61
%3 Sb ZnO	38,37	2,77	3,36	5,53	1,64
%3 In ZnO	39,07	2,68	3,33	5,35	1,61

%3 Al, Sn, Ga, Sb, In katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin FOM değerleri optoelektronik özelliklerini daha kolay anlamamızı sağlar.

$$\mathrm{FOM} = \frac{T^{10}}{R_{sh}} \tag{5.13}$$

Burada T geçirgenlik ve R_{sh} sheet direncidir. Çizelge 5.12'de örneklere ait FOM değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.12 Numunelere ait FOM değerleri

Numune	Sıcaklık (K)	R_{SH} (ohm)	T^{10}	FOM ($10^{-2}ohm^{-1}$)
%3AlZnO	300	9,60E+05	0,004757	4,96E-09
%3SnZnO	300	1,42E+07	0,302349	2,13E-08
%3GaZnO	300	1,49E+05	0,242185	1,62E-06
%3InZnO	300	7,64E+05	0,024715	3,23E-08
ZnO	300	4,83E+06	0,046226	9,58E-09

İnce filmler arasında en yüksek FOM değerine Ga katkılı ZnO sahiptir. Bu durum Ga katkılı ZnO örneğinin daha iyi optoelektronik özellik sergileyeceğini göstermektedir (Kara,2016).

6.SONUÇ

Sol-gel yöntemi ile aynı oranlarda, farklı katkı maddeleri ile katkılanan ZnO çözeltileri kullanılarak, 500 ℃tavlama sıcaklığında, 10 ‘ar dakika ve 10 kat kaplanarak hazırlanan filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır.

Katkısız ZnO ince filme ait geçirgenlik incelendiğinde yaklaşık olarak %86 bulunmuştur. Bu sonuç Shan vd. (2004) ile uyumludur. % 3 Sn katkılı ZnO ince filmin geçirgenliği yaklaşık olarak %85 bulunmuştur. Bu sonucu Ilıcan vd. (2010) >%84 bulmuştur. Sn katkısı ile geçirgenliğin azalmasının sebebi, katkılama ile oluşturulan kristal kusurları veya muhtemelen metal/oksijen oranındaki artıştan dolayı artan foton saçılmaları olabilir (Chahmat, 2013). %3 AZO ince filmin geçirgenliğinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuç Kim vd. (2007) ile uyumludur. Geçirgenlikteki düşmenin sebebi filmleri ısıtma işlemi boyunca ayrılan Al_2O_3 ve oluşan gözenekler olabilir (Kim, 2007). %3 Ga katkılı ZnO ince filme ait geçirgenlik ölçümleri, filmlerin görünür bölgede oldukça şeffaf olduğunu göstermiştir. Filmlerin yüksek geçirgenlik göstermesi, iyi bir yapısal homojenlik ve kristallik ile ilgilidir (Shinde, 2012). %3 IZO ince filmin optik geçirgenliği incelendiğinde, In katkısının geçirgenliği düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu düşük geçirgenliğin sebebi hem küçük ve büyük parçacıkların karışması ile artan optik saçılma hem de pürüzlü yüzey morfolojisi olabilir. %3 Sb katkılı ZnO ince filmin geçirgenliğinin yaklaşık %85 olduğu gözlemlenmiştir.Mohite vd. (2014) bu sonucu ortalama %90 bulmuştur. Bunun sebebi farklı molarve sıcaklıkta çalışma olabilir.

Katkısız ZnO ve aynı oranda Al, In, Ga, Sn, Sb katkılı ZnO ince filmlerin kalınlıkları incelendiğinde %3 In ve Sb katkısının ince filmlerin kalınlığını düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuç Çağlar vd. (2009) ile uyumludur. %3 Sn, Ga ve Al katkılı ZnO ince filmlerin kalınlığı incelendiğinde, katkısız ZnO ince filmine kıyasla kalınlığın arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç Tsay vd. (2008) ile uyumludur. Kalınlıktaki bu artışın sebebi Sn ile katkılanan ZnO çözeltisi ile katkılandıktan sonra, ortalama kristal boyutunun düşmesi olabilir (Tsay, 2008).

E_g bant enerjileri, çizilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiğinde teğetlerin x-eksenlerini kestiği noktaya göre bulunmuştur. Şekil5.3 ile incelenmiştir. Şekilde katkısız ZnO’ ya

karşılık gelen E_g enerjisi 3.2 eV' dur. Bu sonuç Shan vd. (2004) ile uyumludur. Tek ZnO kristalinin bant boşluğu enerjisi olan 3.3 eV ile kıyaslandığında, katkısız ZnO filminin bant boşluğu enerjisi daha küçüktür. Bunun sebebinin ZnO ince filmlerinde var olan kusurlar olduğu farz edilmiştir (Shan, 2004). Sn katkılı ZnO ince filmlerde ve Ga ve Al katkılı numunelerde E_g değerlerindeki yükselmenin sebebi, artan taşıyıcı konsantrasyonunun iletim bandındaki düşük enerjili durumları engelleyerek Burstein-Moss etkisine sebep olması olabilir (Burstein, 1954), (Moss, 1954). %3 Sn, Al ve Ga katkılı ZnO ince filmlerden elde edilen sonuçlar Tsay vd. (2008), Jun vd. (2012), Chahmat vd. (2014) ve Ammaih vd. (2014) ile uyumludurlar. %3 In katkılı ZnO ince filmin bant boşluğu enerjisinde azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuç Hjiri vd. (2014) ile uyumludur. In katkılı ZnO ince filminE_g bant aralığında meydana gelen daralmanın sebebi, In katkısının yeni rekombinasyon merkezlerinin oluşumunu daha düşük emisyon enerjisi ile biçimlendirmesi olabilir. Aynı zamanda E_g değerindeki kırmızıya kaymanın sebebi In katkısı ile artan taşıyıcı konsantrasyonu olabilir (Caglar, 2009) (Jie, 2004). In katkısı ile bant aralığındaki düşüşün bir diğer sebebi de oksijen boşlukları olabilir (Benramache, 2012). %3 Sb katkılı ZnO ince filmler incelendiğinde E_g bant aralığının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç Benelmadijat vd. (2009) ile uyumludur. E_g bant aralığındaki bu düşüşün sebebi Sb katkısının kristal büyümesini bozması olabilir (Benelmadijat, 2009).

Filmlerin iletkenlikleri çizilen $\sigma - 1/T$grafiği ile incelenmiştir. ZnO' un elektriksel iletkenliği var olan elektron sayısı ile direkt ilişkili olduğu için, dokular arasında bulunan çinko ve oksijen boşluğunun iyonizasyonu ile oluşan elektronlar ZnO kristalinin elektriksel iletkenliğini etkiler (Lee, 2003). Şekil5.8 ile iletkenlik grafiği incelenmiştir. %3 Ga katkılı ZnO ince filmin iletkenliğinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuç Tsay vd. (2010) ile uyumludur. Filmin iletkenliğindeki bu azalmanın sebebi, bozunmuş film kristalliği ya da katkıların tanecik sınırlarında ayrılmasının taşıyıcı hareketini azaltması olabilir (Tsay, 2010). %3 Al katkılı ZnO ince filmin iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç Musat vd. (2004) ile uyumludur. İletkenlikteki bu artışın sebebi, Al_2O_3 ayrılması sonucu ortaya çıkan 2 elektron olabilir (Musat, 2004). In katkılı ince filmler incelendiğinde iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç Benramache vd. (2012) ile uyumludur. Artan

iletkenliğin sebebi sıcaklık ile artan taşıyıcı konsantrasyonu olabilir (Benramache, 2012).

%3 In, Al, Sn, Ga katkılı ZnO ve katkısız ZnO ince filmlerin aktivasyon enerjileri düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde incelenmiştir. Sn katkısının aktivasyon enerjisini arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç Ilıcan vd. (2010) ile uyumludur. Sn katkısının aktivasyon enerjisini yükseltme sebebi, ZnO kristal yapısı içindeki Zn^{+2} iyonları ile Sn^{+4} iyonlarının yer değiştirmesi sonucu iki serbest elektron açığa çıkması ve iletkenliğe katkıda bulunması olabilir (Ilıcan, 2010). %3 Ga ve Al katkılı ZnO ince filmlerin aktivasyon enerjisi düşmüştür.

Filmlerin XRD sonuçları incelendiğinde %3 katkısız ZnO ve aynı oranda Al, Sn, In, Ga katkılı ZnO ince filmler (100), (002), (101), (102), (110) ve (103) düzlemlerinde pikler vermiştir. Tüm filmler hekzagonal wurtzite kristal yapıya sahiptir. Filmlerin (002) pikinin diğer piklerden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç 500℃' de saf ZnO filmleri için Li vd. (2005) ile uyumludur. %3 Al, In ve Sn katkılı ZnO ince filmlerin XRD sonuçları incelendiğinde, saf ZnO ince film pikleri daha yoğundur. Bu sonuç Jun vd. (2012) ile uyumludur. %3 Sn katkılı ZnO ve katkısız ZnO ince filmleri incelendiğinde pik yükseklikleri katkısız ZnO ince filmlerinde daha az olduğu görülür. Bunun sebebi ZnO kristaline yapılan Sn katkısının kristali bozması olabilir (Tsay, 2008). %3 Al katkılı ZnO ince filmden elde edilen pikler incelenmiş ve yüksekliklerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuç Jun vd. (2012) ile uyumludur. Al katkısının filmlerin pik yoğunluğunu azaltma sebebi, Al^{+3} iyonlarının yarıçapının (0,054 nm) Zn^{+2} iyonlarının yarıçapına (0,074 nm) kıyaslandığında daha küçük olması ile gerilmelerin oluşmasından kaynaklanan filmlerin bozulmasından olabilir (Jun, 2012). %3 In katkılı ZnO ince filmden elde edilen pikler incelenmiş, pik yüksekliklerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuç Caglar vd. (2009) ile uyumludur. %3 Ga katkılı ZnO ince film incelendiğinde piklerin uzunluklarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu artış Shinde vd. (2012) ile uyumludur. Piklerdeki bu artışın sebebi ZnO örgüsü içinde Ga^{+3} iyonlarının Zn^{+2} iyonları arasında yer değiştirmesi olabilir (Shinde, 2012). %3 Sb katkılı ZnO ince film incelendiğinde, piklerin yüksekliğinin katkısız ZnO ile kaplanan filmin yüksekliğinden daha az ve (002) yöneliminde olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç Pan vd. (2007) ile

uyumludur. Bu sonuçlar Al, Sn, Ga, In, ve Sb katkılarının, Wurtzite yapısında bir değişiklik olmadan ZnO kristal örgü yapısına katılabileceklerinin göstermektedir.

KAYNAKLAR

Ammaih, Y.,Lfakir, A., Hartiti, B., Ridah, A., Thevenin, P., Siadat, M.. 2014. Structural, optical and electrical properties of ZnO:Al thin films for optoelectronic applications. Opt Quant Electron, 46, 229-234.

Anonymous, 2016, http://www.upscgetway.com/direct-band-gap-and-indirect-band-gap-semiconductors, 2019

Benelmadjat, H.,Boudine, B. Halimi, O., Sebais, M.. 2009. Fabrication and characterization of pure and Sn/Sb-doped ZnO thin films deposited by sol-gel method. Optic and Laser Technology, 41, 630-633.

Benramache, S.,Benhaoua, B.. 2012. Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO:In thin films prepared by ultrasonic spray technique. Super lattice and Microstructures (6), 52, 1062-1070.

Bilgen, Y.. Sol-Gel Yöntemi ile Üretilen Nanokristal ZnO:Ga İnce Filmlerinin Optik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 59, Gebze.

Biswal, R.R.,Maldonado, A., Olvera, M.L.. 2013. Electrical and Optical Properties of In doped ZnO Thin Films via Ultrasonic Pyrolsis. 10th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE), Book of Abstract, CFP 13827-ART, 407-410, Mexico.

Burstein, E.. 1954. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. PhysicalReview B (3), 93, 632-633.

Callister, W.D.,Callister, Jr. W.D.. 2001. Fundementals of Material Science and Engineering. Wiley, 524, ABD.

Chahmat, N.,Souier, T., Mokri, A., Bououdina, M., Aida, M.S., Ghers, M.. 2014. Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thinfilms. Journal of Alloysand Compounds, 593, 148-153.

Cheong, K.Y., Muti, N., Ramann, S.R.. 2002. Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via sol-gel techinque. Thin Solid Films, 410, 142-146.

Çağlar, M., Ilıcan, S., Çağlar, Y.. 2009. Influence of dopant concentration on the optical properties of ZnO:In films by sol-gel. Thin Solid Films, 517, 5023-5028.

Fox, M.. 2010. Optical Properties of Solids. Oxford, 396, ABD.

Gürakar, S., Serin, T., Serin, N.. 2015. Studies on the optical properties of antimony doped SnO_2 films. Applied Surface Science, 352, 16-22.

Hjiri, M.,Dhahri, R., Omri, K., El Mir, L., Leonardi, S.G., Donato, N., Neri, G.. 2014. Effect of the indium doping on ZnO based-gassensorsfor CO. Materials Science in Semiconductor Processing, 27, 319-325.

Ilıcan, S., Çağlar, M., Çağlar, Y.. 2010. Sn doping effects on the electro-optical properties of sol-gel derived transparent ZnO films. Applied Surface Science, 256, 7204-7210.

Jagadish, C.,Pearton, S.. 2006. ZincOxideBulk, ThinFilmsandNanostructers. ElsevierScience, 600, İngiltere.

Jie, J.,Wang, G., Han, X., Yu, Q. Liao, Y., Li, G., Hou, J.G.. 2004. Indium-doped zincoxide nanobelts. Chemical Physics Letter, 387 (4), 466-470.

Jun, M., Park, S., Koh, J.. 2012. Comprative studies of Al-doped ZnO and Ga-doped ZnO transparent conducting oxide thin films. Nanoscale Research Letters (7), 639.

Kara, I., Yıldız, A., Yıldız, G., Doğan, B., Serin, N., Serin, T.. 2016. Al and X (Sn, Cu, In) co-doped ZnO nanocrystals. Journal of Material Science Materials in Electronics, 27 (6), 6179-6182.

Kim, Y.,Tai, W.. 2007. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process. Science Direct, 253, 4911-4916.

Lee, J.,Ko, K., Park, B.. 2003. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method. Science Direct, 247, 119-125.

Li, H.,Wang, J., Liu, H., Li, X.. 2005. Zincoxide films prepared by sol-gel method. Journal of CyristalGrowth (1-2), 275, e943-e946.

Mohite, S.V.,Rajpure K.Y.. 2014. Synthesis and characterization of Sb doped ZnO thin films for photo detector application. Optical Materials (4), 36, 833-838.

Morkoç, H., Özgür, Ü.. 2009. ZincOxide: Fundementals, Materials and Devices Technology. Wiley, 488, ABD.

Moss, T.S.. 1954. The Interpretation of theProperties of Indium Antimonide. Proceedings of thePhysicalSociety B, 67, 775-782.

Muchuweni, E.,Sathiaraj, T.S., Nyakotyo, H.. 2017. Synthesis and characterization of zincoxide thin films for optoelectronic applications. Heliyon.

Musat, V.,Teixeira, B., Fortunato, E., Mmonteiro, R.C.C., Vilarinho, P.. 2004. Al-doped ZnO thin films by sol-gel method. Science Direct, 180-181, 659-662.

Natsume, Y., Sakata, H.. 2002. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process. Chemical Physics, 78, 170-176.

Pan, X., Ye, Z., Li, J., Gu, X., Zeng, Y., He, H., Zhu, L., Che, Y.. 2007. Fabrication of Sb-doped p type ZnO thin films by pulsed laser deposition. Applied Surface Science (11), 253, 5067-5069.

Park, B., Lee. J.. 2003. Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method. Science Direct, 426, 94-99.

Rao, T.P., Kumar, M.C.S..2010. Physical properties of Ga-doped ZnO thin films by spray pyrolsis. Journal of Alloys and Compounds, 506, 788-793.

Reeber, R.R.. 1970. Lattice parametres of ZnO from 4.2 K to 296 K. Journal of Applied Physics, 41, 5063-5065.

Shan, F.K.,Yu, Y.S.. 2004. Bandgap pure and al-doped ZnO thinfilms. Journal of European Ceramic Society, 24, 1869-1872.

Shinde, S.S.,Shinde, P.S., Oh, Y.W., Haranath, D., Bhosale, C.H., Rajpure, K.Y.. Structural, optoelectronic, luminescence and thermal properties of Ga-doped zinc-oxide thin films. Applied Surface Science (24), 258, 9969-9976.

Streetman, B.G.,Banerjee, S.K.. 2009. Solid State Electronic Devices, PHL, 581, Yeni Delhi.

Şener, D.. 2006. Sol-gel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, 62, Ankara.

Tauc, J.C.. 1972. Optical Properties of Solids. North-Holland Publications, 279, Amsterdam.

Tsay, C.,Cheng, H., Tung, Y., Tuan, W., Lin, C.. 2008. Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. Science Direct, 517, 1032-1036.

Tsay, C.,Wu, C., Lei, C., Chen, F., Lin, C.. 2010. Microstructrual and optical properties of Ga-daoped ZnO semiconductor thin films prepared by sol-gel process. Thin Solid Films, 519, 1516-1520.

Uzun, Ş.. 2012. Sol-Gel Yöntemi ile Büyütülen İndiyum Katkılı Çinko Oksit Filmlerin Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek

Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, 72, Ankara.

Wemple, S.H.,DiDomenico, Jr. M.. 1971. Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials, 3, 1338-1351.

Znaidi, L.. 2010. Sol-Gel Deposited ZnO ThinFilms : A Review. Material Science and Enginerring B, 174, 18-30.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Emel BULDUK

Doğum Yeri: KONYA

Doğum Tarihi: 02/05/1988

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili : İngilizce, Fransızca (A2)

Eğitim Durumu

Lise: Muğla Anadolu Lisesi (2006)

Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü (14/02/2104)

Yüksek Lisans:Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı (09/2014 –)

2018 YLSY-TAEK-Lazer Teknolojileri Bursiyeri

Çalıştığı Kurum

Duyum İş Sağlığı ve Güvenliği Dan. Eğt. Yaz. Müh. Orgn. San. Ve Tic. Ltd. Şti. (Mart/2016-Ağustos 2016) / C Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı

Uluslararası Kongre Sunum

Gürakar, S., Bulduk, E., Serin, T.. 2018. Optical and Electrical Properties of Doped ZnO Thin Films, The International Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology, April 10-12 2018. Çeşme/İzmir