

T.C

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO İNCE FİLMLERİN HAZIRLANMASI
VE KAREKTERİZASYONU

121 308

Arslan GÜL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TEZ DANIŞMANI

Yrd. Doç. Dr. M. Hasan ASLAN

GEBZE

2002

121308

Aslan G.Ö. 'ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19.06.2002 tarih ve 2002/119 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.



JÜRİ

ÜYE
(Tez Danışmanı)

: Yrd. Doç. Dr. M. Hasan ASLAN

ÜYE

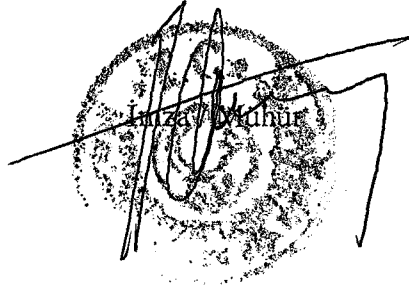
: Doç. Dr. Engin BAŞARAN

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. A. Yavuz ORAL

ONAY

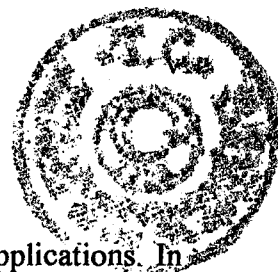
G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 09.07.2002 tarih ve 2002/21 sayılı kararı.





ÖZET

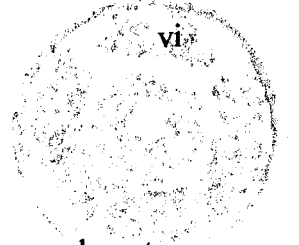
ZnO ince filmler teknolojik uygulamaları nedeniyle ilgi çekicidir. Bu çalışmada, ZnO ince filmler sol-gel tekniği ile üretilmiş optik ve yapısal özellikleri açıklanmıştır. c-ekseni tane yönelmesine sahip ZnO ince filmler mikroskop camı üzerine hazırlanmıştır. Çinko asetat başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Çinko asetatın 2-propanol ve dietanolamin içerisinde çözülmesiyle uzun ömürlü ve homojen çözelti elde edilmiştir. İnce filmler 450°C , 500°C ve 550°C sıcaklıklarında birer saat tavlansmıştır. Elde edilen ZnO filmlerin geçirgenlikleri 300-800 nm dalga boyları arasında ölçülmüştür. Filmlerin mikro yapıları XRD, SEM ile araştırılmıştır. ZnO ince filmlerin özellikleri sıcaklığa ve katman sayısına göre karşılaştırılmıştır. Sıcaklık artışı filmlerde tanecik boyutunu ve c-ekseni tane yönelmesini artırmıştır. Film kalınlığı ve yoğunluğu katman sayısı ile artmıştır.



SUMMARY

ZnO thin films are of interest due to their technological applications. In this study, ZnO thin films are produced by sol-gel technique and their optical and structural properties are explored. c-axis oriented ZnO thin films were prepared on microscope glass substrates. Zinc acetate was used as a starting material. A homogeneous and stable solution was prepared by dissolving the zinc -acetate in 2-propanol and diethanolamine. The films were obtained by annealing process at 450°C , 500°C and 550°C temperatures for one hour. The transmittance spectra of the films have been measured between 300- 800 nm. The microstructure of these films were investigated by using XRD, SEM. Properties of ZnO thin films have been compared with respect to temperature and number of coatings. Increasing the heat treatment temperature increased the grain size of ZnO thin films and c-axis orientation. The thickness and density of the films increased with increasing number of coatings.

TEŞEKKÜR



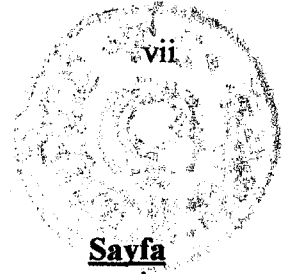
Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan tez danışmanım sayın hocam Yrd. Doç. Dr. M. Hasan ASLAN'a, verdiği öneri ve yardımları için sayın Yrd. Doç. Dr. A. Yavuz ORAL' a teşekkür ederim. Uzakta olmalarına rağmen her zaman beni destekleyen aileme, birlikte oturduğum eniştem ve ablama teşekkürü bir borç bilirim.

Arslan GÜL

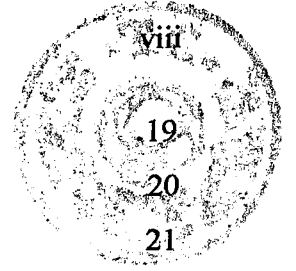
Haziran 2002



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

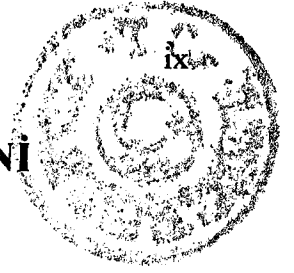


	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. YARI İLETKENLER VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Yarı İletkenlerin Enerji Bantları	3
2.2 Elektron Boşluğu	6
2.3 Katkısız Yarı İletkenler	6
2.4 Katkılı Yarı İletkenler	7
2.4.1 n-Tipi Yarı İletkenler	7
2.4.2 p-Tipi Yarı İletkenler	8
2.5 Yarı İletkenlerde Optik Soğurma	8
2.6 Temel Soğurma	9
2.6.1 Direkt Geçişli Yarı İletkenlerde Optik Soğurma	10
2.6.2 İndirekt Geçişli Yarı İletkenlerde Optik Soğurma	12
2.7 Yarı İletkenlerin Kullanım Alanları	14
2.7.1 Sıcaklık Ölçme	14
2.7.2 Işık Şiddetini Ölçme	14
2.7.3 Basınç Ölçme	14
2.7.4 Doğrultucu Diyotlar	15
2.7.5 Tranzistörler ve Mikroelektrik Devreler	15
2.7.6 Güneş Pilleri	16
3. İNCE FİLM OPTİĞİ VE MİKROYAPI KAREKTERİZASYONU	17
3.1 Saydam Bir Ortamda Işığın Yansıması ve Geçmesi	17
3.2 Soğurucu Bir Ortamın Yüzeyinden Yansıma	18
3.3 Tek Bir Filmden Işığın Yansıması ve Geçışı	19



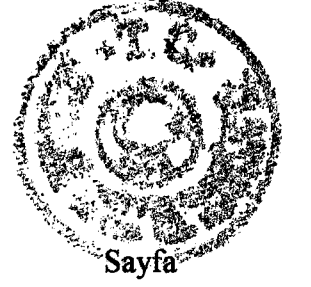
3.3.1 Toplama Metodu	19
3.4 X-Işınlının Difraksiyonu (XRD)	20
3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	21
4. SOL-GEL TEKNİĞİ	23
4.1 Film Oluşturma Fiziği	23
4.1.1 Döndürme Tekniği İle Film Oluşturma	23
4.1.2 Daldırma Tekniği İle Film Oluşturma	25
5. ÇİNKO OKSİT İNCE FİMLER	29
5.1 Çinko Oksitin Kristal Yapısı	29
5.2 Literatür Çalışmaları	30
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	34
6.1 Altlıkların Temizliği	34
6.2 Çözeltinin Hazırlanması ve Film Kaplanması	34
6.3 Deneysel Sonuçlar	36
6.3.1 ZnO İnce Filmlerin X-ray Difraksiyonları	36
6.3.2 ZnO İnce Filmlerin SEM Sonuçları	38
6.3.3 ZnO İnce Filmin Yan Kesitten SEM Görünümü	43
6.3.4 ZnO İnce Filmlerin Pik Şiddetleri Oranları	44
6.3.5 Optik Geçirgenlik Ölçümleri	45
6.3.6 Enerji Bant Aralığı	47
7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ



E_g	Yasak bant aralığı
σ	İletkenlik
μ_n	Eksi yük taşıyıcı hareket yeteneği
μ_p	Artı yük taşıyıcı hareket yeteneği
P_{vi}	Valans bandından iletkenlik bandına geçiş olasılığı
V	Kristal hacmi
n_v	Valans bandındaki elektron konsantrasyonu
n_i	İletkenlik bandındaki elektron konsantrasyonu
α	Soğurma katsayısı
n	Kırma indisi
λ	Dalga boyu
T	Geçirgenlik
R	Yansımaya katsayısı
η	Akışkanlık
U	Taşıyıcı hızı
Y_{LV}	Sıvı buhar yüzeyindeki gerilim
P_e	Denge durumunda yüzeyde oluşan basınç
P_i	1 kadar uzakta yüzeyde oluşan basınç
ω	Döndürme açısal hızı
h_0	Başlangıç kalınlığı
ρ_A^0	Birim hacimdeki uçucu madde miktarının başlangıç değeri
ρ_A	Birim hacimdeki uçucu madde miktarı
e	Buharlaşma oranı

ŞEKİLLER DİZİNİ



Şekil

Sayfa

2.1a Serbest Elektronun $\vec{k}$ İlerleme Vektörüne Göre Enerjisi	4
2.1b Örgü Sabiti a Olan Bir Kristaldeki Elektronun $\vec{k}$ İlerleme Vektörüne Göre Enerjisi	4
2.1c Basitleştirilmiş Bant Şeması	4
2.2 Tek Sıralı Lineer Bir Örgü İle Örgü Boyunca İlerleyen Bir Elektron İçin $\theta=90^\circ$ 'dir.	5
2.3 Direkt ve İzinli Optik Geçiş	10
2.4 İndirekt Geçişler	12
3.1 Sınır Bölgesinde Gelen, Geçen ve Yansıyan EM Dalga	17
3.2 Bir Filme Gelen Işığın Çoklu Yansıma ve Geçişleri	20
4.1 Döndürerek Film Kaplama Tekniğinin Şematik Gösterimi	24
4.2 Daldırarak Film Kaplama Tekniğinin Şematik Gösterimi	26
5.1 ZnO'nin Kristal Yapısı	29
5.2 SiO ₂ /Si(111) Üzerine Hazırlanmış ZnO İnce Filmin x-ray Difraksiyonları	30
5.3 c-ekseni Örgü Sabitinin Tavlama Sıcaklığı İle Değişimi	31
5.4 ZnO İnce Filmin Öz direncinin Tavlama Sıcaklığı İle Değişimi	31
5.5 O ₂ Ortamında 400 °C Tavlama Sıcaklığında Hazırlanmış ZnO, ZnO:Al ^{Cl} , ZnO:Al ^N İnce Filmlerin Optik Bant Aralıkları	32
5.6 AZO İnce Filmin Kalınlığının Spin Kaplama Sayısıyla Değişimi	32
5.7 AZO İnce Filmlerin Dalga Boyu-Geçirgenlik Eğrileri	33
6.1 ZnO Film Oluşumunun Akış Diyagramı	35
6.2 Film Hazırlanışında Altlıkların Dönme Hızları ve Süreleri	35
6.3 Spin Kaplama Tekniği İle Hazırlanan, 450 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan ZnO İnce Filmlerin X-ray Difraksiyonları	36
6.4 Spin Kaplama Tekniği İle Hazırlanan, 500 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan ZnO İnce Filmlerin X-ray Difraksiyonları	37
6.5 Spin Kaplama Tekniği İle Hazırlanan, 550°C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan ZnO İnce Filmlerin X-ray Difraksiyonları	38

6.6	450 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 10 Katlı ZnO İnce Filmin SEM Fotoğrafi	39
6.7	500 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 10 Katlı ZnO İnce Filmin SEM Fotoğrafi	40
6.8	550 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 10 Katlı ZnO İnce Filmin SEM Fotoğrafi	40
6.9	450 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 15 Katlı ZnO İnce Filmin SEM Fotoğrafi	41
6.10	500 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 15 Katlı ZnO İnce Filmin SEM Fotoğrafi	42
6.11	550 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 15 Katlı ZnO İnce Filmin SEM Fotoğrafi	42
6.12	450 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 15 Katlı ZnO İnce Filmin Yan Kesitten SEM Fotoğrafi	43
6.13	10 ve 15 Katlı ZnO İnce Filmlerin Pik Şiddetleri-Sıcaklık İlişkisi	44
6.14	450 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 10 ve 15 Katlı ZnO İnce Filmlerin Optiksel Geçirgenlik Eğrileri	45
6.15	500 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 10 ve 15 Katlı ZnO İnce Filmlerin Optiksel Geçirgenlik Eğrileri	46
6.16	550 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 10 ve 15 Katlı ZnO İnce Filmlerin Optiksel Geçirgenlik Eğrileri	46
6.17	$(h\nu\alpha)^2$ ile $(h\nu)$ Arasındaki İlişkiyi Veren Grafik	47

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo

5.1 ZnO'ın Fiziksel Özellikleri	30
5.2 ZnO İnce Filmin Tanecik Boyutunun Sıcaklığa Göre Değişimi	31
6.1 ZnO İnce Filmlerin Bant Aralıkları	48





1.GİRİŞ

Kalınlığı 1 μm 'den az olan filmler ince film olarak adlandırılır [1]. İnce filmler sahip oldukları çeşitli özelliklerde uyumlu aşağıda bazıları belirtilen uygulama alanlarında kullanılırlar.

Optik özellikler: Yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalar, girişim filtreleri, dekorasyon, dalga kılavuzları

Elektriksel özellikler: Yalıtım ve iletim kaplamaları, yarı iletken cihazlar, piezoelektrik sürücüler

Manyetik özellikler: Hafıza diskleri

Kimyasal özellikler: Oksidasyon ve korozyona karşı koruma, gaz ve sıvı sensörler

Mekanik özellikler: Sertlik ve yapışma kaplamaları, aşınmaya dirençli kaplamalar

Isıl özellikler: Isı azaltımı ve bariyer tabakalar [2]

Sol-gel tekniğinin, teknolojik açıdan en önemli uygulama alanı ince film üretimidir. Filmler; döndürme (spin), daldırma (dip) ve sprej teknikleri ile kaplanabilmektedir. Sol-gel tekniği, diğer tekniklere oranla düşük sıcaklıklar gerektirir. Bu teknik özellikle organik olmayan film kaplamalarında kullanılır. ZnO ince filmler, sol-gel tekniğinden farklı olarak; kimyasal buhar birikimi [3], kimyasal banyo birikimi [4], reaktif buharlaştırma [5,6], rf sıçratma, iyon demeti sıçratma [7,8], magnetron sıçratma [9,10] ve sprej piroliz [11,12] teknikleriyle elde edilebilir.

ZnO geniş bant aralığına (3.1–3.3 eV) sahip, n-tipi yarı iletkenidir. Hekzagonal wurtzite ($c= 5.205\text{\AA}$, $a= 3.249\text{\AA}$) yapısındadır. ZnO ince film, c-ekseni boyunca tane yönelmesi gösterir. Çinko oksit görünür bölgede saydamdır. ZnO; dielektrik, piezoelektrik, elektro-optik, nonlinear optik, fotoelektrokimyasal, elektriksel özelliklere ve yüksek kırılma indisine sahiptir [13].

Bu çalışmada, spin kaplama tekniği ile cam alt taban üzerine ZnO ince filmler hazırlanmıştır. Çinko oksit ince filmler, farklı katman sayılarında ve

2

farklı tavlama sıcaklıklarında üretilmiştir. Katman sayılarının ve tavlama sıcaklıklarının filmlerin mikro yapıları ve optik özellikleri üzerindeki etkileri X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV – VIS taramalı spektrometresi ile incelenmiştir.

Tez çalışması aşağıdaki bölümlerden oluşmaktadır:

1. Bölüm 1 tezin giriş kısmıdır.
2. Bölüm 2’de yarı iletkenler fiziği verilmektedir. Yarı iletkenlerde enerji bantları, katkısız ve katkılı yarı iletkenler, optik soğurma, temel soğurma ve yarı iletkenlerin kullanım alanları anlatılmaktadır.
3. Bölüm 3’de ince film optiği verilmektedir.
4. Bölüm 4’te ince film oluşturmak için kullanılan sol-gel tekniğinin avantajları, dezavantajları ile spin kaplama ve daldırma kaplama teknikleri anlatılmaktadır.
5. Bölüm 5’de ZnO’in kristal yapısı ve ZnO ince filmlerle ilgili kısa bir literatür taraması bulunmaktadır.
6. Bölüm 6’da tez çalışmasının sonuçları ve sonuçların analizleri bulunmaktadır.
7. Bölüm 7’de tez çalışmasının tartışma ve önerileri bulunmaktadır.

2. YARI İLETKENLER VE ÖZELLİKLERİ

2.1 Yarı İletkenlerin Enerji Bantları

Serbest elektron modeli, metallerin elektronik özellikleri hakkında önemli bilgiler verir. Elektrik iletkenlik, ısı iletkenliği, optik soğurma, yansıtma, alternatif akım geçirme özelliği, termoelektrik olay, elektron emisyonu serbest elektron modelinin izah edebildiği metal özelliklerinden birkaçıdır.

Fakat serbest elektron modelinin cevap veremediği birçok durum da vardır. Örneğin niçin bazı elementler metal olarak kristalleşir de, bazıları yalıtkan özelliğinde kristalleşir, niçin bazı malzemelerin elektrik dirençleri sıcaklıkla büyüdükleri halde bazılarının küçülüyor gibi.

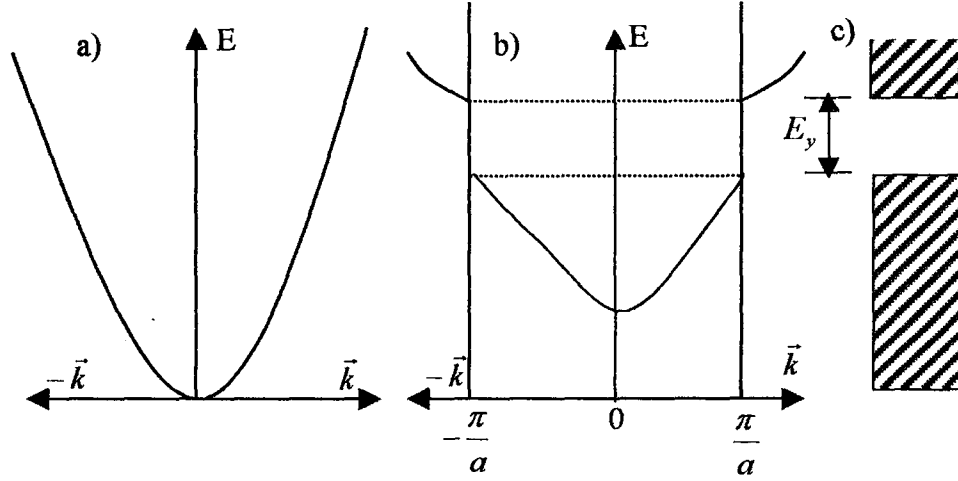
Katı cisimlerin bant modeli işte bu çeşit soruların çoğuna cevap verebilen bir yaklaşım yoludur. Kristalin periyodik elektrik alanı içinde bulunan bir elektronun dalga mekaniğine dayanan bant modeli, elektronun kristal içinde ancak belirli enerji bantları içinde enerji alabileceğini ifade eder. Bantlar arasında elektron için yasak olan enerji bantları, yasak bantlar vardır. İşte bu yasak enerji aralıkları, kristalin elektrik ve optik özelliklerinde önemli rol oynayan parametrelerdir. Bu yasak bölgeler, elektron dalgalarının kristalin örgü düzlemleri üzerinde, tıpkı X -ışını yaklaşımları gibi, Bragg yansımaları yapmasından doğar.

Katı cisimde yasak enerji bantlarının ortaya çıkışı pek de şaşılacak bir durum değildir. İlginç olan, elektronların işgal edebilecekleri (izinli) sürekli geçiş bantlarının meydana gelmesidir. Zira atom spektrumları çizgisel (yani çok dar bantlar halinde) izinli enerji seviyeleri ile bunlar arasında çok daha geniş, yaklaşık 100 milyon kez geniş, yasak bantlardan oluşur.

Serbest bir elektronun enerjisi için dalga mekaniği;

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.1)$$

bağıntısını verir. Burada $\vec{k}$ elektronun dalga boyunu karakterize eden ilerleme vektörü, $\hbar$ planck sabitidir. Bu bağıntı şekil 2.1'deki gibi bir grafikte gösterilir



Şekil 2.1 a) Serbest Elektronun b) Örgü Sabiti a Olan Bir Kristaldeki Elektronun $\vec{k}$ İlerleme Vektörüne Göre Enerjisi c) Basitleştirilmiş Bant Şeması.

Serbest elektronun enerjisi;

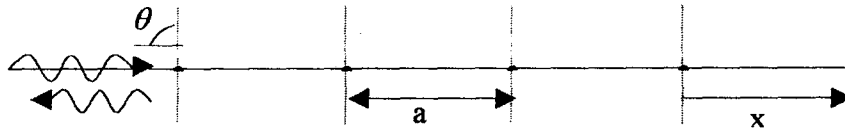
$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.2)$$

elektron dalgasının, $\vec{k}$ ilerleme vektörünün karesiyle orantılıdır, yani $E(\vec{k})$ bir parabol eğrisidir (Şekil 2.1.a). Periyodik bir kristalde ise $E(\vec{k})$ eğrisi şekil 2.1.b' deki durumu gösterir. $\vec{k}$ 'nın π/a değerlerinden uzakta enerjinin gidişi serbest elektronlarındakinden pek farklı değildir. Fakat $k = \pi/a$ sınır değerinde enerji eğrisinde bir kopukluk ortaya çıkmakta, E_y genişliğinde bir yasak bölge oluşmaktadır. $k = \pm\pi/a$ 'da elektron dalgası artık serbest elektronun $e^{\pm i\pi x/a}$ şeklinde ilerleyen dalgaları değil, a genişliğinde bir potansiyel çukurunda duran dalgalara benzemektedir. $k = \pi/a$ da $+x$ ve $-x$ doğrultularında ilerleyen iki dalga üst üste gelerek duran dalgayı meydana getirmektedirler.

Bragg kanununa göre elektron dalga boyu ile örgü düzlem aralığı arasında tam yansıma hali için;

$$n\lambda = 2a \sin \theta \quad (2.3)$$

bağıntısı vardır. Burada a örgü sabiti, n bir tamsayıdır. Tek sıralı lineer bir örgü ile örgü boyunca ilerleyen bir elektron için şekil 2.2'de görüldüğü gibi $\theta = 90^\circ$ 'dir.



Şekil 2.2 Tek Sıralı Lineer Bir Örgü İle Örgü Boyunca İlerleyen Bir Elektron İçin $\theta = 90^\circ$ 'dir.

Bragg ifadesi bu hal için;

$$n\lambda = 2a \quad (2.4)$$

haline girer $n=1$ için $\lambda = 2a$, ilerleme vektörü ise;

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{a} \quad (2.5)$$

olur. Şu halde elektron dalgasının ilk karşılaştığı örgü noktasında tam yansıma beklenir. Böylece ters doğrultuda ilerleyen iki dalganın girişim yoluyla duran dalga oluşturdıkları anlaşılır. Duran elektron dalgası, ilerlemeyen bir elektron demektir. Dalga boyu $\lambda = 2a$ (veya n tam sayı olmak üzere $n\lambda = 2a$ şartına uyan) bir dalganın enerjisi;

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} \quad (2.6)$$

veya

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} n^2 \frac{\pi^2}{a^2} \quad (2.7)$$

değerinde olacak ve bu enerjide olan bir elektron bu durumda kristal içinde ilerlemeyecektir. Bu enerji aralığı, elektron için yasak bölgedir.

2.2 Elektron Boşluğu

Bir banttandır ayrılarak daha yüksek enerjideki bir üst banda geçen elektronun bıraktığı boşluğa elektron boşluğu denir. Bir bantta boşalan seviye veya yörüngeye boşluk seviyesi veya boşluk yörüngesi denir. Elektron boşluğu, cisimlerin elektronik özelliklerini, mevcut elektronları aracılığıyla tasvir edecek yerde, eksik olan elektronları aracılığı ile tasvir etme olanağı yaratır. Hemen hemen boş bir iletkenlik bandında bulunan elektronlar tarafından iletilen akım gibi hemen hemen dolu bir valans bandındaki elektron boşlukları tarafından da bir akım iletilebilir. Her iki akım için de bant teorisi aynı formülasyonu kullanır. Tek fark her iki çeşit taşıyıcının elektrik yüklerinin ve etkin kütlelerinin farklı olmasıdır. Bir elektrik alanı altında yarı iletkenlerden geçen elektrik akımına hem serbest elektronlar hem de serbest elektron boşlukları katkıda bulunur.

2.3. Katkısız Yarı İletkenler

Yarı iletken malzemelerin iletkenlikleri metallere yalıtkanlar arasında olup 10^4 (ohm-m)⁻¹ ile 10^{-4} (ohm-m)⁻¹ arasındadır [14]. Yarı iletkenlerde dolu valans bandı ile boş iletim bandı arasındaki enerji aralığı 4 eV'tan küçüktür. Katkısız yarı iletkenler genellikle kovalent bağlı olup elmas kübik veya kompleks kübik kafese sahiptirler. Elektriksel alan uygulanınca yeterli enerji alan elektron, kovalent bağdan koparak üstte boş iletim bandına geçer. Boş iletim bandına geçen elektron, geriye kovalent bağda bir elektronla bir elektron boşluğu bırakır. Valans bandında boş kalan enerji düzeyine bandın içinde bulunan bir başka elektron az bir enerji ile aktive edilerek bu boş enerji düzeyine geçerek serbest hale gelir.

Katkısız yarı iletkenlerde elektronların sağladığı iletkenlik;

$$\sigma_n = \mu_n n_n e$$

(2.8)

benzer şekilde elektron boşluklarının sağladığı iletkenlik;

$$\sigma_p = \mu_p n_p e$$

(2.9)

şeklinde verilir.

Katkısız yarı iletkenlerde

$$n_p = n_n$$

(2.10)

olduğundan toplam iletkenlik;

$$\sigma = n_n (\mu_n + \mu_p) e$$

(2.11)

olur. Burada n_n aktive olmuş elektron yoğunluğunu, μ_n eksi yük taşıyıcı hareket yeteneğini, n_p elektron boşluğu konsantrasyonunu, μ_p artı yük taşıyıcı hareket yeteneğini gösterir.

2.4 Katkılı Yarı İletkenler

2.4.1 n-Tipi Yarı İletkenler

Grup V elemanlarının beş değerlik elektronları vardır. Bunlardan biri grup IV elemanın kafes yapısına girerse bu katkı elemanının dört adet kovalent bağının dışında, çevresinde bir adet fazla elektron bulunur. Bu elektronun E_v enerjisi, enerji aralığının üstünde iletim bandına yakındır, dolayısıyla çok az bir enerji ile iletim bandına atlayarak iletim sağlar. Elektriksel alan etkisinde iletim bandına geçen elektron artı elektroda doğru hareket ederek yük taşır. Bu nedenle bu tür yarı iletkenlere n-tipi yarı iletken denir.

Katkı elemanlarının konsantrasyonu N_n olmak üzere, katkı yük taşıyıcıların tümü aktive olarak iletim bandına atladığı veya vericiler tükendiği zaman, oluşacak maksimum katkılı iletkenlik;

$$\sigma_m = \mu_n N_n e \quad (2.12)$$

olur. Buna verici tükenme hali denir.

2.4.2 p-Tipi Yarı İletkenler

Grup III elemanlarının üçer değerlik elektronları vardır. Bunlar grup IV elemanlarına katılırsa bu elemanların sahip olacağı dört kovalent bağdan birinde bir elektron eksik olacaktır. Elektrik alan etkisinde bir kovalent bağdan koparak gelen elektron, bu elektron boşluğuna yerleşir. Kendi kovalent bağından ayrılarak gelen elektron, eksi kutup yönünde bir elektron boşluğu bırakır. Bu durumda başlangıçta mevcut olan elektron boşluğu alan etkisinde eksi kutba doğru yer değiştirmiş olur. Boşluğun konumu artı kutuptan eksi kutba doğru hareket ettiğinden buna artı yük taşıyıcı ve oluşan yarı iletken de p-tipi yarı iletken denir.

Grup IV elemanlarının kafesine katılan grup III katkı elemanlarının konsantrasyonu N_p ise ve sınır halde bunların sağladığı elektron boşluklarının tümü dolmuşsa, erişilecek maksimum katkılı iletkenlik;

$$\sigma_p = N_p \mu_p e \quad (2.13)$$

olur. Bu koşula alıcı doyma koşulu denir.

2.5 Yarı İletkenlerde Optik Soğurma

Bir yarı iletken üzerine düşürülen ışığın bir kısmı yarı iletken tarafından çeşitli temel etkileşimler sonucu soğrulur. Soğrulma, ışık enerjisinin kristal içindeki elektron enerji seviyelerinin uyarılması sonucunu doğurur. Kristal içinde soğrulmayan foton enerjileri için kristal saydamdır.

Işığın veya genel olarak elektromanyetik dalgaların soğurulmasına götüren etkileşme çeşitleri olarak şu olaylar sayılabilir:

1. Bantlar arası geçişler
2. Yasak bölge içinde elektronlar tarafından işgal edilmiş katkı seviyelerinden iletkenlik bandına geçişler
3. Valans bandından katkı seviyelerine geçişler
4. İletkenlik bandındaki serbest elektronların yine aynı bant içindeki daha yüksek enerji seviyelerine geçişleri
5. Kristal titreşimlerinin soğurması

Yukarıdaki soğurma olayları yüksek enerjilerden alçak enerjilere doğru sıralanmıştır. Bunlardan başka yarı iletken atomlarının X ışını soğurması ve elektron-boşluk damlacıklarının alçak foton enerjilerindeki soğurmaları da vardır.

2.6 Temel Soğurma

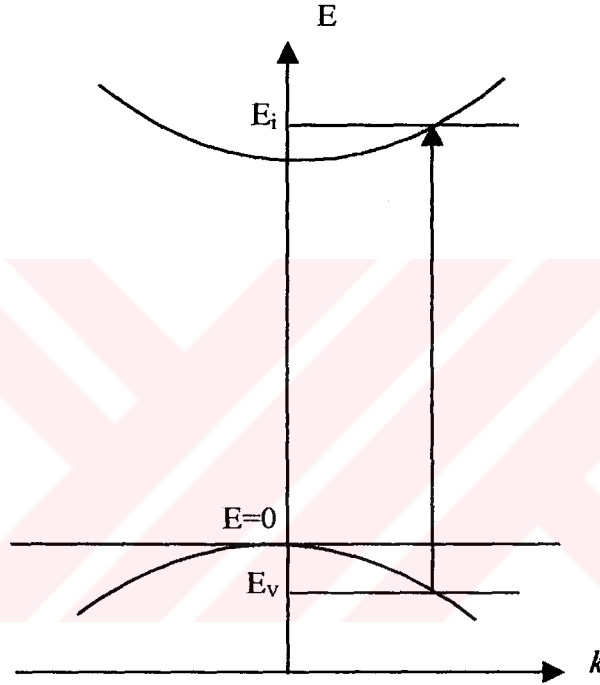
Valans bandından iletkenlik bandına çıkabilmesi için bir elektronun E_g yasak bant aralığına eşit veya ondan büyük enerjide bir foton soğurması gerekir. Bu soğurmaya yarı iletkenin temel soğurması denir. Bantlar arası optik geçişleri bant yapısının özelliklerine göre sınıflandırmak gerekir. Valans bandından bir elektronun iletkenlik bandına geçiş olasılığı, soğurma olayında büyük rol oynar. Ayrıca valans bandındaki elektron konsantrasyonu n_v ile iletkenlik bandındaki boşluk seviye yoğunluğu n_i ne kadar büyük iseler, geçiş olasılığı o kadar büyük olur. Bir formülle ifade edilmek istenirse soğurma katsayısı;

$$\alpha = AP_{vi}n_vn_i \quad (2.14)$$

şeklinde yazılabilir. Burada P_{vi} valans bandından iletkenlik bandına geçiş olasılığı, A ise yarı iletken için bir sabittir. P_{vi} bant yapısına bağlıdır. Bu nedenle durum, direkt ve indirekt yarı iletkenler için değişmektedir.

2.6.1 Direkt Geçişli Yarı İletkenlerde Optik Soğurma

Direkt geçişli bir yarı iletkende valans ve iletkenlik bantları ekstremumlarının her ikisi de $k = 0$ 'dadır. Bu durumda, genellikle enerji ve impulsu koruyan her geçiş izinli geçiştir, yani P_v geçiş olasılığı $\vec{k}$ vektörünün sabit kaldığı her bir geçiş için aynı değerdedir. Bu durum şematik olarak şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Direkt ve İzinli Optik Geçiş

E_i ile E_v arasındaki enerji farkına eşit enerjide bir $h\nu$ fotonu soğrulduğu takdirde bir elektron valans bandından iletkenlik bandında E_i seviyesine yükselir. Her E_v başlangıç seviyesine tekabül eden bir E_i seviyesi mevcuttur ve her ikisi arasında $E_i = h\nu + |E_v|$ bağıntısı vardır.

Valans bandının bir noktasından, aynı $\vec{k}$ değerinde iletim bandına geçiş olabilmesi için iletim bandının bu $\vec{k}$ değerindeki seviye yoğunluğunun bilinmesi gerekir.

Bu ise;

$$S(E) = \frac{2.4/3\pi k^3}{(2\pi)^3} \frac{1}{V} \quad (2.15)$$

bağıntısı ile verilir. Burada V kristalin hacmidir.

İletim bandındaki bütün seviyelerin boş, valans bandının tamamen dolu olduğu bir durum göz önüne alınırsa direkt (aynı $\vec{k}$ değerinde) ve izinli geçişler dolayısıyla foton soğurma α katsayısı için;

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.16)$$

bağıntısı bulunur. Burada B yarı iletken için sabit bir katsayıdır. Bu ifadede $h\nu = E_g$ için $\alpha = 0$ bulunur. Yasak bölge enerjisinin direkt geçişli yarı iletkenlerde tayini metodu bu bağıntıya dayanır.

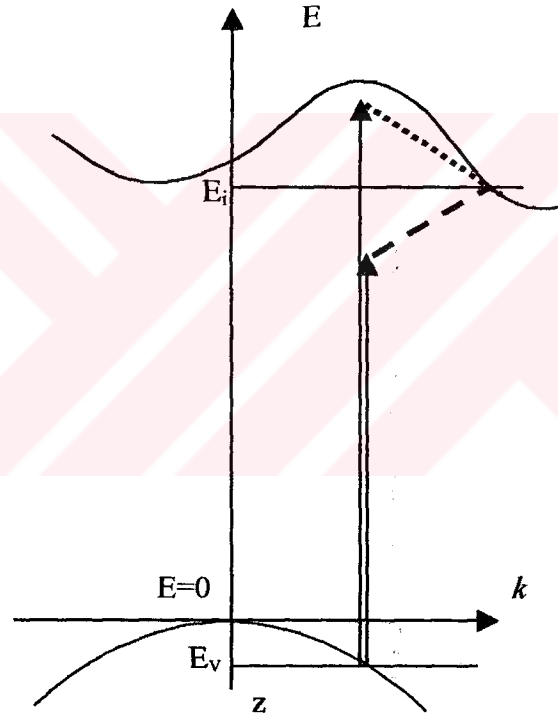
Bazı yarı iletkenlerde $k = 0$ 'da direkt geçişler kuantum mekaniksel seçim kaideleri tarafından yasaklanır. Fakat $k \neq 0$ 'da yasak ortadan kalkar. Bu durumda geçiş olasılığı P_{vi} $\vec{k}$ 'nin karesi ile orantılı olur. Böylece bir yarı iletkenlerde k^2 'nin E ile orantılı olması dolayısıyla P_{vi} , $(h\nu - E_g)$ ile orantılı olur. Seviye yoğunluğu yine $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ile orantılı olduğu için soğurma katsayısı foton enerjisiyle;

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (2.17)$$

formülüne göre değişir. Burada C elektron ve boşluğun etkin kütleleri, indis ve gelen fotonun enerjisine bağlı bir katsayıdır. Bu bağıntıdan görüleceği gibi $\alpha^{2/3}$ 'ü sıfır yapan foton enerjisi yasak enerji aralığına eşittir.

2.6.2 İndirekt Geçişli Yarı İletkenlerde Optik Soğurma

Her türlü optik soğurma olayında foton enerjisini alırken, elektronun impuls korunum kanunlarına uyması gerekir. Bu nedenle indirekt bir yarı iletkende her iki bandın elektronları arasındaki bir geçiş $\vec{k}$ uzayında $\hbar\Delta\vec{k}$ kadar impuls değişimi gerekir. Bu durum şekil 2.4 te gösterilmiştir. Bu impulsu fotonun $\hbar\nu/c$ impulsu sağlayamaz. İmpuls korunumunun sağlanması, foton soğurması ile birlikte fonon soğurması veya emisyon yollarından biri ile olur. Fonon (boyuna veya enine akustik örgü titreşimi) tam ve eksiksiz bir ölçüde optik geçiş için gerekli impulsu sağlamalıdır.



Şekil 2.4 İndirek Geçişler

Fonon soğurması — — —

Fonon emisyonu

Fonon soğurmasında;

$$\hbar\nu = E_i - E_v - E_{fon}$$

(2.18)

Fonon emisyonunda;

$$h\nu = E_i - E_v + E_{fon} \quad (2.19)$$

eşitlikleri geçerlidir.

İndirekt geçişlerde valans bandında herhangi bir $\vec{k}$ 'da olan bir elektron iletkenlik bandında başka bir $\vec{k}$ 'ya çıkabilir. Bu durumda her iki banttaki seviye yoğunluklarının bilinmesi gerekir. Ancak soğurma katsayısı seviye yoğunluklarından başka fonon soğurma veya emisyon olasılıklarına da bağlı olacaktır. Fononlar bir bozon, yani spin kuantum sayıları sıfır olan partikül sayıldıklarından bunlar için geçerli olan Bose- Einstein dağılım kanunu kullanılmalıdır. Bunlar dikkate alınırsa, α soğurma katsayısı,

Fonon soğurması halinde ($h\nu > E_y - E_{fon}$ için);

$$\alpha_a = \frac{A(h\nu - E_y - E_{fon})^2}{e^{E_{fon}/k_B T} - 1} \quad (2.20)$$

ve fonon emisyonu halinde ($h\nu > E_y + E_{fon}$ için);

$$\alpha_e = \frac{A(h\nu - E_y + E_{fon})^2}{1 - e^{-E_{fon}/k_B T}} \quad (2.21)$$

olur.

Foton enerjisi $E_y + E_{fon}$ 'dan büyük olduğu zaman hem fonon soğurması, hem de emisyonu oluşabilir. Bu durumda $h\nu > E_y + E_{fon}$ için;

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (2.22)$$

olur.

Yarı iletkenlerin optik soğurma katsayıları ile yasak bant enerjileri arasında;

$$\alpha(h\nu) = \frac{(h\nu - E_g)^\gamma}{(h\nu)^\delta} \quad (2.23)$$

şeklinde bir bağıntı vardır. γ ve δ sayısal sabitleri, bant yapısına ve bantlar arası geçişlerin tabiatına göre değişen değerler almaktadır [15].

2.7 Yarı İletkenlerin Kullanım Alanları

2.7.1 Sıcaklık Ölçme

Yarı iletkenlerin iletkenliği sıcaklıkla artar. Enerji bant aralığı yüksek olan yarı iletkenler sıcaklığa çok duyarlı olurlar. Bu özellikten yararlanılarak geliştirilen termistörlerle 10^{-4} °C'lik sıcaklık farkı ölçülebilir. Yarı iletkenlerin bu özelliğinden yangın alarm tesislerinde yararlanılır.

2.7.2 Işık Şiddetini Ölçme

Görünen ışık fotonlarının enerjileri 1.7-3.5 eV arasında olup, yarı iletkenlerde elektronları aktive etmeye yeterlidir. Yarı iletken üzerine düşen ışık yük taşıyıcıyı iletim bandına yükselterek akım akmasını sağlar. Devreden akacak akım fotonların sayısına, dolayısıyla ışık şiddetine bağlıdır. Kızılaltı ve morötesi ışınları da yarı iletkenleri etkiler. Elektronik aygıtlarda uzaktan kumanda etmek için kızılaltı dalgalarından yararlanılır.

2.7.3 Basınç Ölçme

Kovalent bağlı yarı iletken malzemelerde koordinasyon sayısı düşüktür, basınç altında atomlar birbirine oldukça yaklaştırılabilir. Bu durumda bant yapısı etkilenir ve enerji aralığı azalır ve iletkenlik artar. Basınca karşı kalibre edilmiş yarı iletken kristalden basınç ölçmede yararlanılır.

2.7.4 Doğrultucu Diyotlar

Bir (n-p) diyotu alternatif akımı doğru akıma çevirir. İleri eğilimli bağlanmış bir (n-p) diyotunda gerilim uygulanınca elektronlar ek bölgeden p'ye, delikler ise p'den n'ye geçerler. Böylece devreden I akımı akar. Eğer n artı kutba, p eksi kutba bağlanırsa devre geri eğilimli olur. Artı kutba çekilen n'nin elektronları ile eksi kutba çekilen p'nin boşlukları arasında geniş bir yalıtkan bölge oluşur ve akım geçmez. Gerilim bir yönde artarsa akım da artar, gerilim yön değiştirirse akım sıfır olur. Ancak gerilim bir V_c kritik değerini aşarsa valans bandından bir miktar elektron enerji aralığını atlayıp iletim bandına geçerken, yüksek enerjiye sahip olduklarından diğerlerine çarparak çok sayıda elektronu aktive ederler. Sonuçta elektron seli oluşur ve devrede ters yönde çok büyük akım akar. Gerilimin aşırı artmasını önleyici güvenlik düzenlerinde bu özellikten yararlanılır.

2.7.5 Tranzistörler ve Mikroelektrik Devreler

Yarı iletken üretiminde kullanılan ana malzeme çoğunlukla arı Si kristalidir. Çapları yaklaşık 10-100 mm kadar olan silindir şeklinde Si kristali yaklaşık 0.2 mm kalınlığında kesilerek yüzeyleri çok iyi şekilde parlatılır. Bu şekilde elde edilen Si tableti üzerine kısmen maskeleme, kısmen difüzyon ve kısmen de oksitlenme işlemleri ile yüzlerce tranzistör sığdırılabilir. Difüzyona uğranması istenmeyen bölgeler maskelenir. Si kristaline uygun katkı elemanları difüzyonla sokularak n veya p türü bölgeler meydana getirilir. Ayrıca oluşmuş yarı iletken bölgeler arası oksitlenerek SiO_2 'e dönüştürülür, dolayısıyla yalıtım sağlanır. Böylece bir Si tableti üzerinde elde edilen çok sayıda tranzistörün uçları birbirleriyle iletkenlerle birleştirilerek entegre devreleri elde edilir. Mikroelektrik devrelerin üretimi oldukça güç olup, çok özen gösterilmesi gerekir. Katkı elemanlarının bileşimi bazı hallerde yaklaşık $1/10^6$ duyarlılıkla sağlanmak zorundadır. Çok küçük bir hacme sığdırılan çok sayıda mikroelektrik devreler uyduların iletişimde, elektronik hesap makinelerinde, dijital saatlerde, kaynak robotlarında ve benzeri alanlarda kullanılmaktadır.

2.7.6 Güneş Pilleri

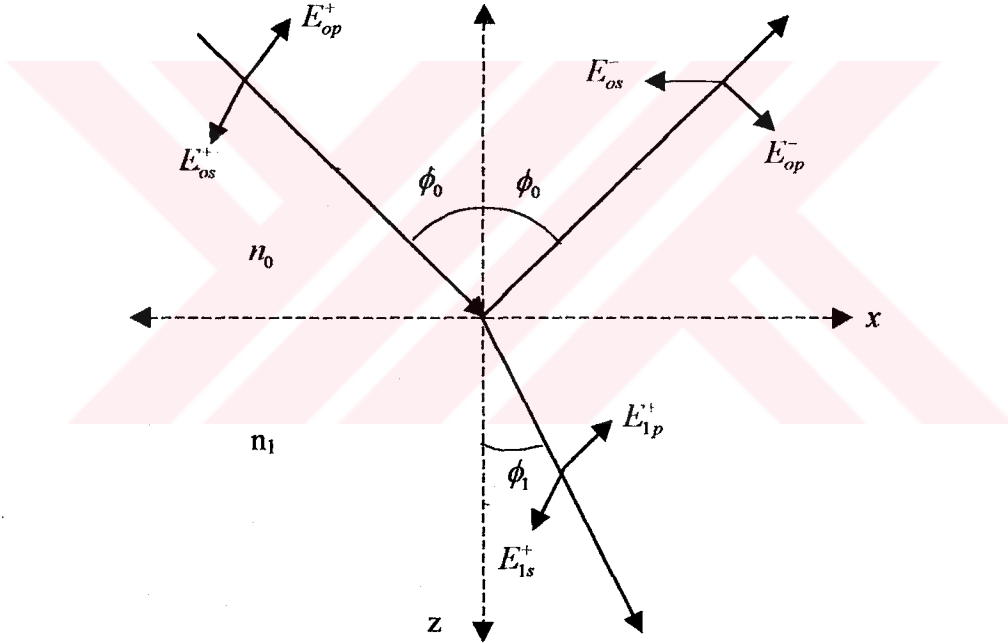
Yarı iletken enerji aralığını aşan bir enerjiye sahip fotonlar bir p-n eklemi üzerine düştüğünde, elektron boşluk çiftleri üretilir. Boşaltılmış tabakada üretilen elektronlar ve p tarafında yaklaşık bir difüzyon mesafesinde üretilenlerden çoğu bu tabakadaki elektrik alanı tarafından n tarafına sürüklenirler. Benzer biçimde boşaltılmış tabakada ve onun n tarafında yaklaşık bir difüzyon mesafesinde üretilen boşluklar p bölgesine sürüklenirler. Bu nedenle eklem, gelen ışınımın şiddetiyle orantılı olan akıma sahip bir akım kaynağı olarak davranır [16].



3. İNCE FİLM OPTİĞİ VE MİKROYAPI KAREKTERİZASYONU

3.1 Saydam Bir Ortamda Işığın Yansıması ve Geçmesi

Koordinat sistemi şekil 3.1'de verilen yüzeye ϕ_0 açısı ile gelen ve kırılma açısı ϕ_1 olan bir dalga düşünelim. Yüzeye gelen elektrik alan vektörlerinin iki bileşeni E_{op}^+ ve E_{os}^+ olsun. Geçen dalga E_{1p}^+ ve E_{1s}^+ ile, yansıyan dalga E_{op}^- ve E_{os}^- ile temsil edilsinler.



Şekil 3.1 Sınır Bölgesinde Gelen, Geçen ve Yansıyan EM Dalga

Bu durumda yansıma faktörü;

$$R_p = \frac{(E_{op}^-)^2}{(E_{op}^+)^2} = r_{1p}^2 \quad \text{ve} \quad R_s = \frac{(E_{os}^-)^2}{(E_{os}^+)^2} = r_{1s}^2 \quad (3.1)$$

ve geçme faktörü;

$$T_p = \frac{n_1(E_{1p}^+)^2}{n_0(E_{op}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1p}^2 \quad \text{ve} \quad T_s = \frac{n_1(E_{1s}^+)^2}{n_0(E_{os}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1s}^2 \quad (3.2)$$

ile verilir. İzotropik bir ortama normal olarak gelen ışın için kırılma indisinin terimleri ile ifade edilen yansıma ve geçme katsayıları;

$$R_p = R_s = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (3.3)$$

$$T_p = T_s = \frac{4n_0n_1}{(n_0 + n_1)^2} \quad (3.4)$$

olarak verilir. Geçiş için Snell kanunları kullanılarak Fresnel katsayıları;

$$r_{1p} = \frac{\tan(\phi_1 - \phi_0)}{\tan(\phi_1 + \phi_0)} \quad (3.5)$$

$$t_{1p} = \frac{2 \sin \phi_1 \cos \phi_0}{(\sin \phi_1 + \phi_0) \cos(\phi_1 - \phi_0)} \quad (3.6)$$

$$r_{1s} = \frac{\sin(\phi_1 - \phi_0)}{\sin(\phi_1 + \phi_0)} \quad (3.7)$$

$$t_{1s} = \frac{2 \sin \phi_1 \cos \phi_0}{\sin(\phi_1 + \phi_0)} \quad (3.8)$$

şeklinde verilir.

3.2 Soğurucu Bir Ortamın Yüzeyinden Yansıma

Geçirgen bir ortama gelen ışığın yayılma denklemleri, gerçek kırılma indisi yerine kompleks bir terim yerleştirilmesi ile soğurucu ortamda da

kullanılabilir. n_1 yerine $n_1 = n_1 - ik_1$ kullanılırsa normal geliş için Fresnel yansımaya katsayıları;

$$r_{ip} = r_{is} = \frac{n_0 - n_1 + ik_1}{n_0 + n_1 - ik_1} \quad (3.9)$$

ve yüzeydeki yansımaya için

$$R_p = R_s = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (3.10)$$

bağıntıları geçerlidir. Normal geliş haricinde yansımaya için tam doğru ifadeler çok karmaşık olup, bu tip problemlere bazı kullanışlı yaklaşımlar uygulanır. Birçok soğurucu malzemeler için görünür bölgede $n^2 + k^2 \gg 1$ 'dir. Bu yaklaşım, yansımalar için;

$$R_p = \frac{(n^2 + k^2)\cos^2\phi_0 - 2n\cos\phi_0 + 1}{(n^2 + k^2)\cos^2\phi_0 + 2n\cos\phi_0 + 1} \quad (3.11)$$

$$R_s = \frac{(n^2 + k^2) - 2n\cos\phi_0 + \cos^2\phi_0}{(n^2 + k^2) + 2n\cos\phi_0 + \cos^2\phi_0} \quad (3.12)$$

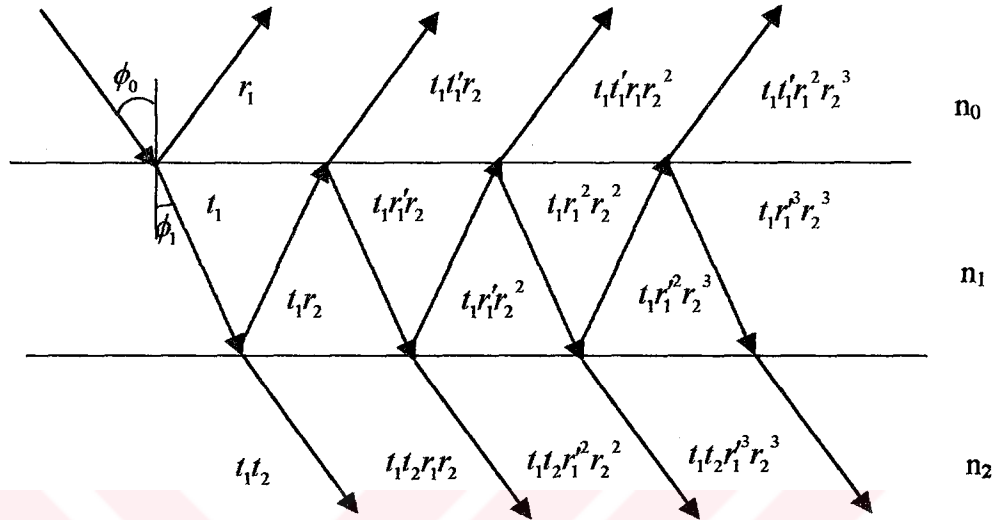
denklemlerine indirgenir.

3.3 Tek Bir Filmden Işığın Yansıması ve Geçışı

3.3.1 Toplama Metodu

Şekil 3.2'de gösterildiği gibi kırılma indisi n_2 olan bir taşıyıcı üzerinde bulunan, kalınlığı d , kırılma indisi n_1 olan bir film üzerine, birim genlikte ve dalga boyu λ olan bir ışın demeti düşsün. İlk ortamın kırılma indisi n_0 ve ışığın bu ortama geliş açısı ϕ_0 ' dir. Bu durumda n_0 ortamına yansıtılan ışın

demetlerinin genlikleri r_1 , $t_1 t_1' r_2$, $-t_1 t_1' r_1 r_2^2$, ...ve geçen ışın genlikleri $t_1 t_2$, $-t_1 t_2 r_1 r_2$, $t_1 t_2 r_1^2 r_2^2$ ile verilir.



Şekil 3.2 Bir Filme Gelen Işığın Çoklu Yansıma ve Geçişleri

Enerji korunumundan yansıyan genlik;

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta}} \quad (3.13)$$

ve geçen genlik;

$$T = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta}} \quad (3.14)$$

ile verilir [17].

3.4 X-Işınlının Difraksiyonu (XRD)

Gelen ve yansıyan ışınların kristal yüzeyinde veya içinde katettikleri yol, farklı dalga boyunun tam katlarına eşitse difraksiyon meydana gelmektedir. Aksi takdirde ışınlar birbirini sönmüleyerek kaybolacaktır. Difraksiyon demetlerinin

şiddetleri birim hücre içindeki atomların mevkilerini tayin eder ve atomların yerleri hakkında bilgi verir. Difraksiyon doğrultuları ise yalnız birim hücrenin şekli ve büyüklüğü ile belirir.



İlk bakışta X-ışınlarının kristalden difraksiyonu ile görünür ışığın aynadan yansıması çok benzer görünür. Çünkü her iki olayda da geliş açısı yansıma açısına eşittir. Fakat difraksiyon ve yansıma birbirinden esaslı şekilde farklıdır:

Bir kristalin verdiği difraksiyon demeti gelen demetin yolu üzerinde bulunan bütün kristal atomlarının saçtığı ışınlar tarafından teşkil edilir. Görünür ışığın yansıması herhangi bir geliş açısında olur.

Görünür bir ışığın bir aynadan yansıması hemen hemen yüzde yüz verimli olur. Difraksiyona uğramış X-ışını demetinin şiddeti gelen demetin şiddetine nazaran çok zayıftır.

Görünür ışığın yansıması herhangi bir geliş açısında olur. Monokromatik X-ışınlarının difraksiyonu yalnız Bragg kanununu gerçekleyen özel açılarda meydana gelir [18].

Bragg yasasını iki şekilde kullanmak mümkündür:

1. Dalga boyu bilinen bir monokromatik X-ışını kullanarak bilinmeyen bir numuneden difraksiyon meydana getirmek, θ açılarını ölçmek suretiyle bilinmeyen düzlemler arası mesafesini hesaplamak ve malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olmak.

2. İkinci bir kullanım alanı, bilinen bir kristalden bilinmeyen bir malzemeden gelen X-ışınlarını geçirmek suretiyle belli açılarda difraksiyona uğrayan dalga boyunu saptamak ve bu sayede bilinmeyen numunedeki elementlerin kalitatif veya kantitatif analizlerini gerçekleştirmek [19].

3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM büyük boyutlu numunenin yüzeyini veya yüzeye yakın bölgenin yapısını incelemek için kullanılır. Diğer mikroskobik sistemlere göre avantajları vardır:

Odak derinliği yüksektir. Optik mikroskoptan farklı olarak przly numuneler incelenebilirken, TEM'den farklı olarak büyük ve kalın numuneler incelenebilir. Numunelerde aranılan koşullar vakumda bozulmamaları ve iletken olmalarıdır. İletken olmayan numunelerin incelenmeden önce ince bir film ile kaplanmaları gerekir. SEM'de elde edilen görüntü gözle görülenin büyütülmüş hali olduğundan, görüntünün yorumlanması TEM'e göre daha kolaydır. TEM'in ayırma gücü 1.000.000 büyütmelerde 1Å iken, SEM'de 300.000 büyütmelerde 4 nm olması SEM'in dezavantajıdır.

İkincil elektronlar, geri-yansıyan elektronlar ve X-ışınları taramalı elektron mikroskobunda görüntü ve kimyasal analiz teknikleri olarak kullanılır:

İkincil elektronlar, numuneyi meydana getiren atomların dış yörüngelerinde gevşekçe bağlı elektronlardır. Numunenin yüzeyine yakın kısımlarda birincil elektronların enerjisinin bir kısmının transferi ile enerjileri yaklaşık olarak 50 eV'nin altında olan elektronların numuneden ayrılması ile oluşurlar. Çok sayıda ikincil elektron elde edilir ve SEM'de en çok kullanılan görüntü elde etme yöntemidir.

Geri-yansıyan elektronlar, numunenin yüzeyinden çıkan fakat numune içinde önce elastik ve inelastik olarak yansıyan elektronlardır. İlk enerjilerinin büyük bir kısmını korumaktadırlar. İkincil elektronlar kadar sayıları fazla değildir ancak çoğunluğu yüksek enerji taşırlar. Numunede farklı averaj atomik numarasına sahip bölgelerin ayırt edilmesinde kullanılırlar.

Auger elektronları, X-ışınları ile birlikte elde edilen yan ürünlerdir. Birincil elektron demetinin numunedeki atomların i yörüngelerindeki elektronların iyonizasyonu ile oluşurlar. Numunenin kimyası hakkında enerji olarak bilgi verir ancak elde edilen bilgi numunenin yüzeyindeki birkaç atom tabakası tarafından oluşur. Burada  tane elektron rol oynar, birincisi orjinal boşluk elektronu, dış yörüngeden buraya atlayan elektron ve bu sırada oluşan bu enerjiyi taşıyan bir diğer dış yörünge elektronu. Auger elektronları SEM'de veya tek başına Auger spektrometresi olarak kullanılırlar [20].

4. SOL-GEL TEKNİĞİ

Sol-gel işlemleri camı da içeren değişik altlıklar üzerinde farklı kompozisyonlarda ince, saydam, çok bileşenli oksit tabakaları oluşturmada etkilidir. Sol-gel tekniğinin teknolojik olarak en önemli noktası katılaşmadan önce sıvı sol veya solüsyonun, daldırma, döndürme ve püskürtme yaygın teknikleri ile ince filmlerin hazırlanması için ideal olmasıdır [21]. Diğer film kaplama teknikleri ile kıyaslandığında sol-gel tekniği birçok avantaja sahiptir. Sol-gel tekniği kaplanan filmin mikro yapısının (boşluk hacmi, boşluklu yapının boyutu, yüzey alanı) kontrol edilmesine olanak sağlar. Kullanılan gerekli alet ve makine çok basittir. Teknik hava kirliliğine sebep olmaz. Enerji tasarrufu sağlar. Gözenekli yapı oluşur. Her türlü geometriye sahip malzeme kaplanabilir. Kaplanan filmler hazırlandığı ortamla etkileşimde bulunmaz ve saf kaplama elde edilir. Sol-gel tekniğinin bazı dezavantajları da mevcuttur. Kullanılan malzeme maliyetleri yüksek olup, işlem sırasında malzeme kaybı fazla olabilir. Kullanılan malzeme sağlığa zararlı olabilir [22].

4.1 Film Oluşturma Fiziği

4.1.1 Döndürme Tekniği ile Film Oluşturma

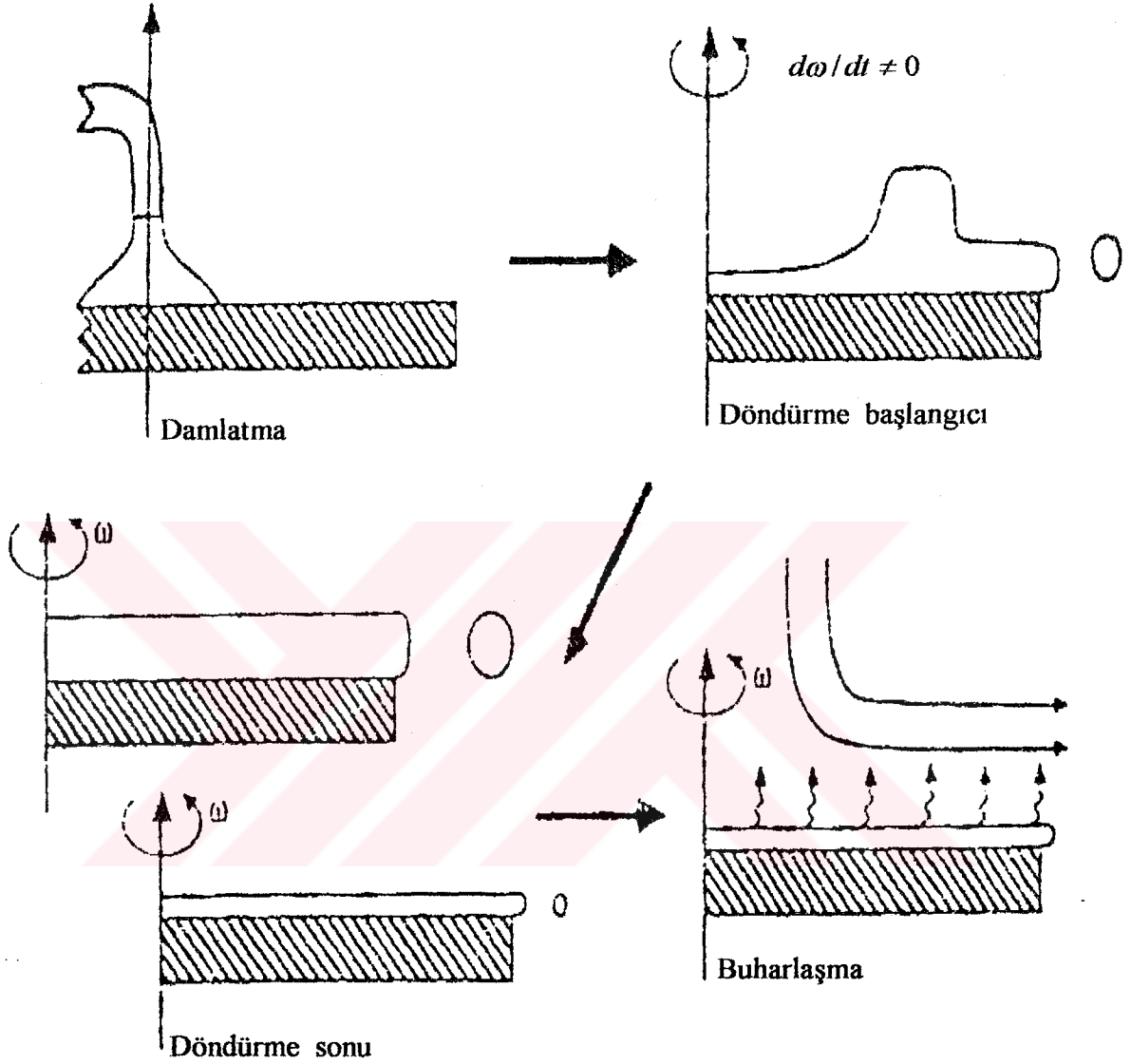
Dönen bir altlık üzerine damlatılan bir sol'ün yayılma esasına dayanır. Döndürme ile film kaplama dört aşamaya ayrılır. Bu aşamalar;

- 1) Kaplama
- 2) Döndürme
- 3) Döndürme sonu
- 4) Buharlaşma

olarak verilir.

Kaplama aşamasında yüzey üzerine bir miktar sıvı dökülür. İkinci aşama olan döndürmede ise merkez kaç kuvvetinin etkisi ile sıvı dışarıya doğru radyal olarak akar. Döndürme sonunda fazla olan sıvı altlık yüzeyinden taşarak yüzeyi terk eder. Filmin kalınlığının azalması ile yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Çünkü filmdeki incelme akışa daha büyük direnç gösterir. Aynı zamanda uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış akışkanlığa karşı direncin

artmasına sebep olur. Dördüncü aşamada buharlaşma inceme mekanizması olarak düşünülebilir.



Şekil 4.1 Döndürerek Film Kaplama Tekniğinin Şematik Gösterimi [23]

Döndürerek kaplamanın bir avantajı sıvının kalınlığı uniform olma eğilimindedir ve bir kere uniform olunca aynı eğilimi sürdürür. Bu eğilim iki ana kuvvet arasındaki denge sebebiyle ortaya çıkar. Bu kuvvetler altlık üzerine damlatılan sıvının radyal bir şekilde dışa doğru akmasına neden olan merkezci kuvvet ve içeriye doğru radyal harekete geçen vizkositenin sürtünme kuvvetidir.

Döndürme süresince ilk oluşan uniform filmin kalınlığı;

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (4.1)$$

olarak verilir. Bu ifadede h_0 başlangıç kalınlığı, t zaman, ω açısal hızdır. ρ yoğunluğu ve ω açısal hızı sabit varsayılacaktır. Bağntı incelendiğinde filmler ilk olarak uniform olmasalar bile, film kalınlığının zamanla uniform olacağı görülür.

Döndürme işleminde oldukça uniform k kütle transfer katsayısı sebebiyle altlık üzerinde sabit bir konveksiyon kuvveti oluşur. Spin kaplamada buharlaştırma aralığı uniform olur. Altlık üzerine kaplanan film, son kalınlığına buharlaşma işleminden sonra ulaşır. Meyerhofer'in spin kaplama modeline göre ayrı incelenen durdurma ve buharlaştırma aşamalarından elde edilen film kalınlığı;

$$h(\text{son}) = \left(1 - \frac{\rho_A^0}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^0 \omega^2}\right)^{1/3} \quad (4.2)$$

ve kalınlığı elde etmek için geçen zaman;

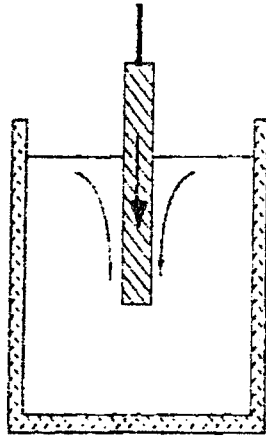
$$t_{\text{son}} = t_{\text{durma}} + h_{\text{durma}} \frac{\rho_A^0}{e\rho_A} \quad (4.3)$$

şeklinde verilir. Burada ρ_A birim hacimdeki uçucu maddenin kütlesi, ρ_A^0 ilk değer, e buharlaşma oranıdır ve kütle transfer katsayısı k 'ya bağlıdır.

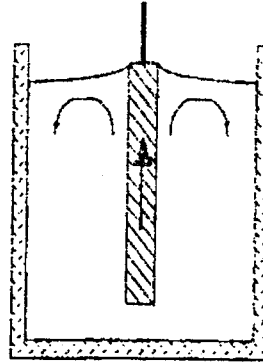
4.1.2 Daldırma Tekniği ile Film Oluşturma

Hazırlanan sol'e altlığın belirli hızda daldırılması ve aynı hızda çıkarılması esasına dayanır. Daldırma tekniği ile düzgün kaplama elde edilir, kaplama kalınlığı kolayca kontrol edilir ve çok katlı kaplama yapılabilir. Daldırma tekniği ile kaplanan filmlere değişik optik özellikler kazandırılabilir.

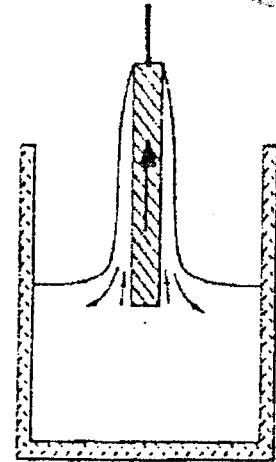
Kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilebilir.



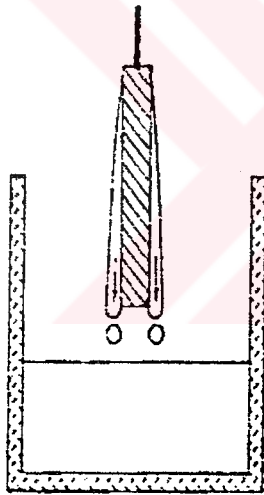
Daldırma



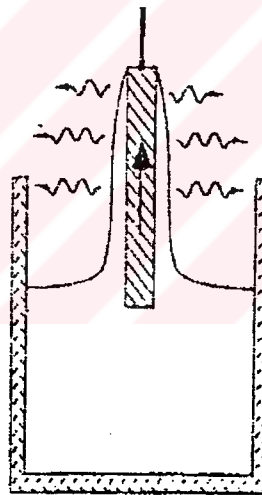
Yukarı çekme



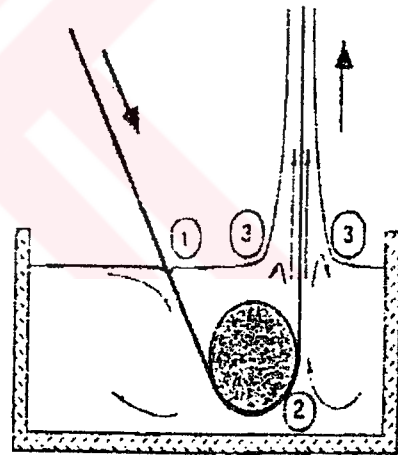
Kaplama ve süzülme



Süzülme



Buharlaştırma



Sürekli

Şekil 4.2 Daldırarak Film Kaplama Tekniğinin Şematik Gösterimi [23]

Daldırma ile film oluşturma beş safhaya ayrılabilir. Bu aşamalar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Daldırma
- 2) Yukarı çekme
- 3) Kaplama ve süzülme
- 4) Süzülme
- 5) Buharlaştırma

Alkol gibi çözücülerle yapılan kaplamalarda süzülme safhasına gerek yoktur. Hareket halindeki altlık sol'e daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği kaplama alanı üzerinde sol ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında sözü edilen sınır tabaka, iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka altlık ile birlikte hareket ederken, dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek sol'e geri döner. Film kalınlığı aşağı ve yukarı hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır.

Film oluşumunu yönlendiren başlıca kuvvetler şöyle sıralanabilir:

- i) Yukarı hareket eden altlığın sıvı ile oluşturduğu sürtünme kuvveti
- ii) Yer çekim kuvveti
- iii) Altlığa tutunmaya çalışan sol'ün yüzey gerilimi
- iv) Kaplama alanına oluşan sol'ün eylemsizlik momenti
- v) Ayırıcı yada birleştirici basınç

Sıvının viskozitesi (η) ve altlık hızı (u) yeteri kadar büyük ise kaplanan filmin kalınlığı (h), vizkos sürüklenme ile yerçekimi kuvvetini dengeleyen kalınlık olarak adlandırılır. Kalınlık ifadesi aşağıda verilmiştir;

$$h = c_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

Bu denklemde c_1 orantı sabitidir ve Newton sıvıları için 0,8 değerini alır. Altlık hızı ve sıvı vizkositesi yeteri kadar büyük değilse, sol-gel tekniğinde en çok rastlanan durum, denge viskoz sürüklenmenin sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim (γ_{LV}) oranı ile belirlenir;

$$h = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (4.5)$$

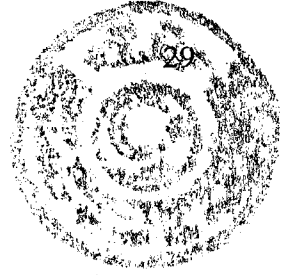
Pratikte bu denklemin uygulanabildiği belirli sayıda örnek vardır. Deney ile teori arasındaki farklar ideal olmayan serbest yüzey davranışlarından meydana gelebilir. Deneysel olarak elde edilen film kalınlığı teorisinin gösterdiğinden daha

kalındır. Sol-gel film kaplamalarında, kaplamanın katılaştırılması buharlaşma sayesinde olur. Buharlaşma aralığındaki en önemli faktör film yüzeyinden uzağa yayılan buharın difüzyon aralığıdır. Difüzyon aralığı çok ince bir tabaka ($l \cong 1mm$) içindeki gazın hareketine bağlıdır. Çünkü oluşan bir konveksiyon, difüzyonu çok değiştirir. Buharlaşma oranı, ampirik geçiş katsayısı k olmak üzere;

$$m = k(p_e - p_i) \quad (4.6)$$

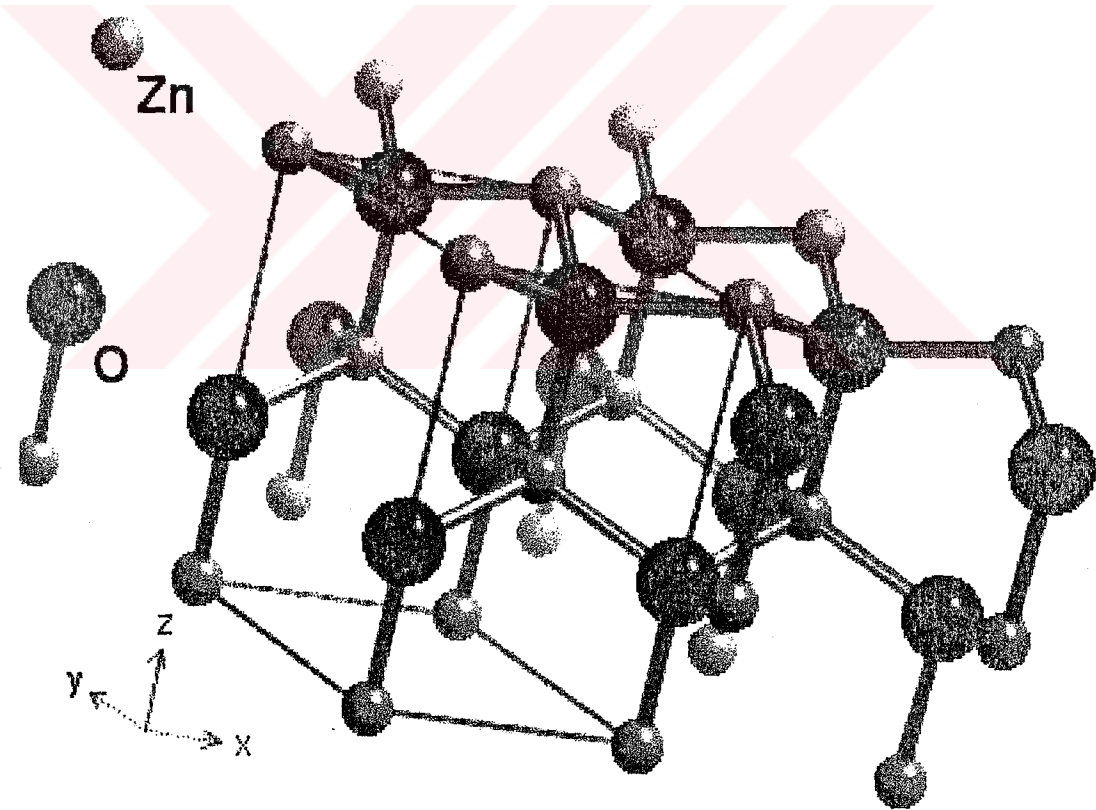
olarak ifade edilir. p_e denge durumunda yüzeyde oluşan basınç, p_i ise yüzeyden (l) uzaklıktaki kısmi basıncı vermektedir. Daldırma ile kaplama süresince altlığın hareketi buharlaştırma aralığını kuvvetle etkiler.

5. ÇİNKO OKSİT İNCE FİLMLER



5.1 Çinko Oksitin Kristal Yapısı

Mol ağırlığı 81.38 gram olan beyaz gevşek yapılı bir tozudur. 52 bar basınç altında 1975°C 'de erir. Teknik ZnO 300°C 'ye ısıtılınca limon sarısı renge dönüşür. Ancak soğutulunca eski rengini alır. Saf ZnO 5.65 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir. 1000°C 'de buharlaşmaya başlar. ZnO güneş ışığından ultraviyole ışınları soğurabilir ve bunları uzun dalgalı ışığa çevirir. Pb ve Fe gibi empürüteler bu maddenin kristal yapısına girerek renk verme, yarı iletkenlik, foto iletkenlik ve katalizör özelliklerini etkilerler. Kristaller hekzagonal prizmalar şeklinde elde edilir. En yakın komşu anyon katyon uzaklığı 1.96 Å 'dür.



Şekil 5.1 ZnO' in Kristal Yapısı

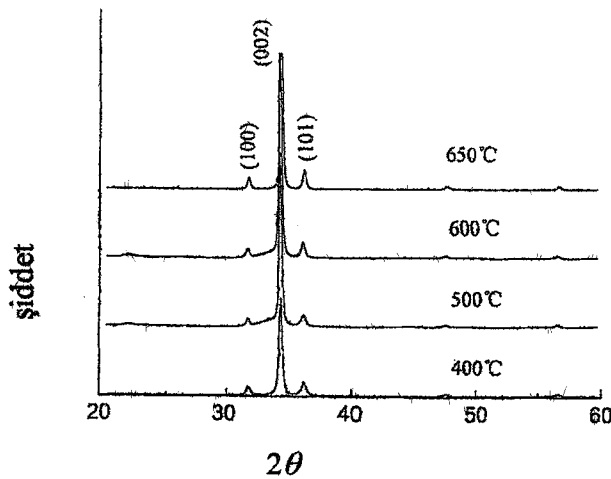
ZnO'in diğer fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 5.1 ZnO'in Fiziksel Özellikleri

Sınıfı	Oksit
Örgü yapısı	Hekzagonal wurtzit
Örgü sabiti	$a=3.24265 \text{ Å}$, $c=5.1948 \text{ Å}$
Şebeke enerjisi	965 Kcal/mol
Dielektrik sabiti	$\epsilon_{11}^s = 8.55$, $\epsilon_{33}^s = 10.20 \times 10^{-11} \text{ F/m}$
Yasak enerji aralığı	3.436 eV (0 K^0), 3.20 eV (300 K^0)
Kırılma indisi	$n_o = 1.9985$, $n_e = 2.0147$, ($\lambda = 6328 \text{ Å}$)
Optiksel saydamlığı	0.4 – 2.5 μm
Sertlik	4 mohs
Elektro-optik sabiti	$r_{33} = 2.6$, $r_{13} = 1.4 (\times 10^{-12} \text{ m/V})$, $\lambda = 6328 \text{ Å}$

5.2 Literatür Çalışmaları

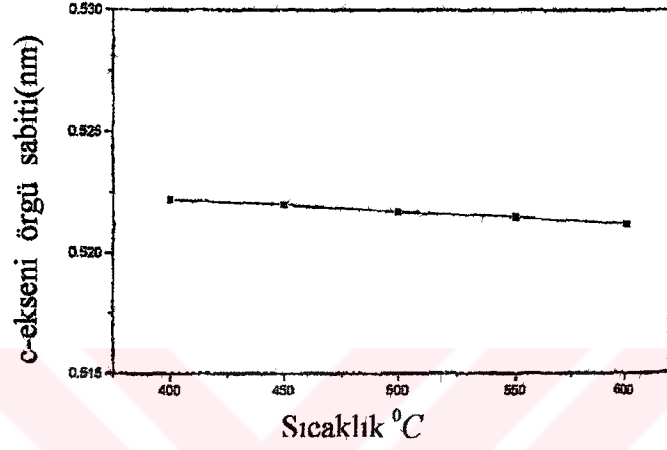
Şekil 5.2'de spin kaplama tekniği ile sekiz kat olarak hazırlanmış ZnO ince filmin farklı sıcaklıklardaki X-ray difraksiyonları görülmektedir. Film altığa dik olarak c-ekseni boyunca tane yönelmesi göstermektedir. ZnO ince filmin farklı sıcaklıklardaki X-ray analizlerinden hesaplanan tane boyutları, tablo.5.2'de görülmektedir [24].



Şekil 5.2 SiO₂/Si(111) Üzerine Hazırlanmış ZnO İnce Filmlerin X-ray Difraksiyonları [24]

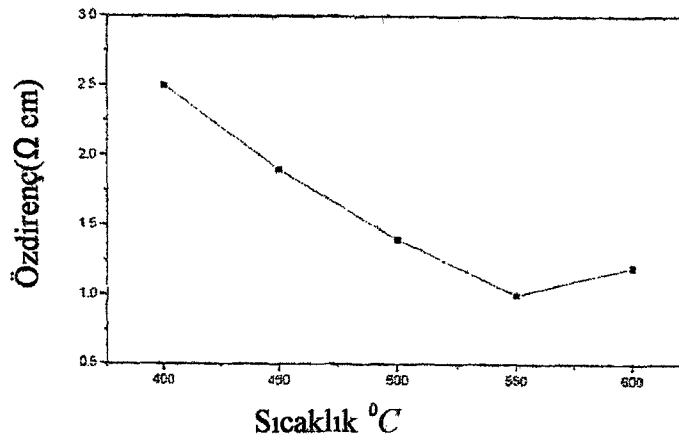
Tablo 5.2 ZnO İnce Filmin Tane Boyutunun Sıcaklığa Göre Değişimi

Tavlama sıcaklığı $^{\circ}\text{C}$	300	400	500	600
Tane boyutu (nm)	16	28	53	86



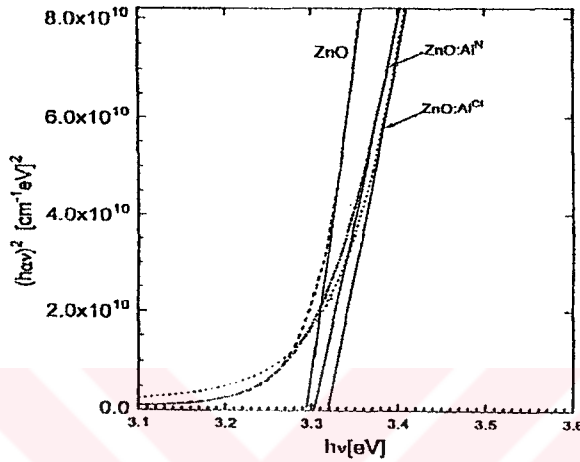
Şekil 5.3 c-ekseni Örgü Sabitinin Tavlama Sıcaklığı İle Değişimi [25]

Şekil 5.3' te ZnO ince filmin c-ekseni örgü sabitinin tavlama sıcaklığı ile değişimi görülmektedir. Artan tavlama sıcaklığı ile c-ekseni örgü sabitinde küçük bir azalma görülmektedir. İnce filmdeki c-ekseni örgü sabitleri, ZnO kristali örgü sabitinden daha küçüktür [25].



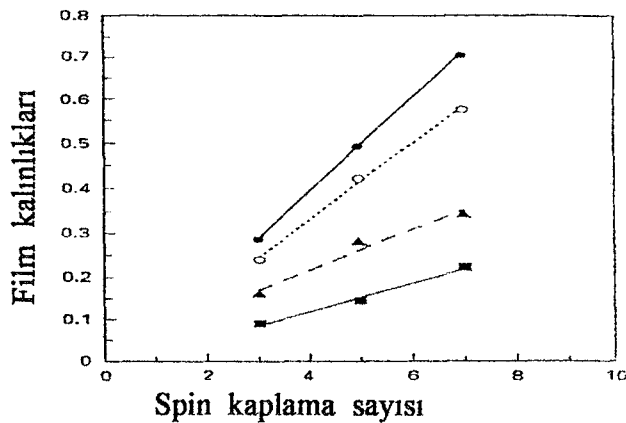
Şekil 5.4. ZnO İnce Film Özdirencinin Tavlama Sıcaklığı İle Değişimi [25]

ZnO ince filmin özdirenci tavlama sıcaklığı veya katkı elemanları ile değiştirilebilir. Tane sınırları filmin elektriksel özellikleri üzerinde önemli etkilere neden olur. Tavlama sıcaklığının artması ile filmde kristalleşme ve tane yönelmesi artar. Kristalleşen filmde tane sınırları azalır ve filmin özdirenci düşer. 600 °C'nin üzerinde özdirencin artması tane yönelmesinin bozulmasından kaynaklanmaktadır şekil (5.4).



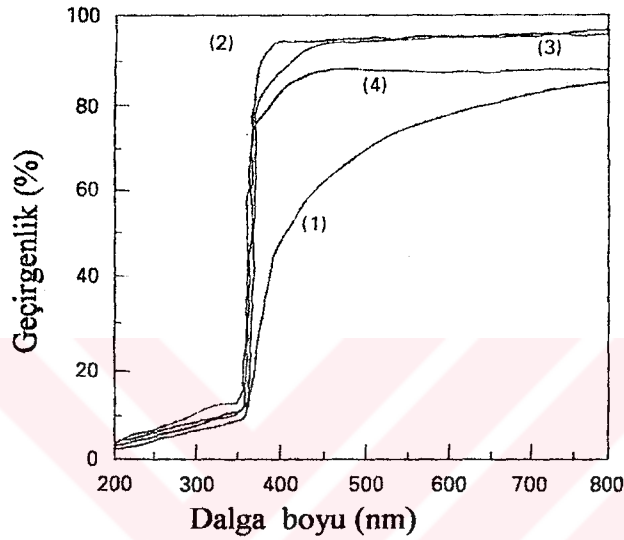
Şekil 5.5 O₂ Ortamında 400 °C Tavlama Sıcaklığında Hazırlanmış ZnO, ZnO:Al^{Cl}, ZnO:Al^N İnce Filmlerin Optik Bant Aralıkları [26]

ZnO, ZnO:Al^N, ZnO:Al^{Cl} ince filmlerin bant aralıkları sırasıyla 3.29, 3.30, 3.31 eV olarak bulunmuştur. Bulunan bant aralık değerleri kübik ZnO kristali bant aralığından (3.35 eV) daha küçüktür. Alüminyum ilavesi ZnO ince filmin bant aralığı üzerinde önemli değişime sebep olmamakta fakat fotoiletkenliğini küçük miktarda azaltmaktadır [26].



Şekil 5.6 AZO İnce Filmin Kalınlığının Spin Kaplama Sayısıyla Değişimi (●) dietilentriamin (○) dietanolamin (▲) monoetanoamin (■) AcAc [27]

Çinko asetat ve alüminyum nitrat belirli oranda karıştırılır ve etanol içerisinde çözündürülürler. Üzerine dietilentriamin (A), dietanolamin (B), monoetanolamin (C) ve asetilaseton (D) ilave edilerek kaplama için farklı çözeltiler hazırlanır. Şekil 5.6'da AZO film kalınlığının spin kaplama sayısı ile değişimi görülmektedir. Film kalınlığı spin kaplama sayısı ile lineer olarak artmaktadır. Kalınlık kaplama sayısı ile kontrol edilebilmektedir.



Şekil 5.7 AZO İnce Filmlerin Dalga Boyu-Geçirgenlik Eğrileri
(1) dietilentriamin, (2) dietanolamin, (3) monoetanolamin, (4) AcAc [27]

Dietanolamin, monoetanolamin ve asetilaseton ile üretilmiş AZO ince filmler %85 üzerinde bir geçirgenlik gösterirler. Özellikle dietanolmin ve monoetanolamin ile hazırlanan AZO ince filmler, saydam iletken film olarak çok kullanışlıdır [27].

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Altlıkların Temizliği

Film kaplanmasında altlığın temizliği çok önemlidir. Altlığın temizliği filmin yapısını, elektrik ve optik özelliklerini çok fazla etkilediğinden çok iyi temizlenmiş olarak kullanılmalıdır. Altlık malzemedeki kirlilik deneysel çalışmada istenilen sonuçların elde edilmesini engelleyebilir.

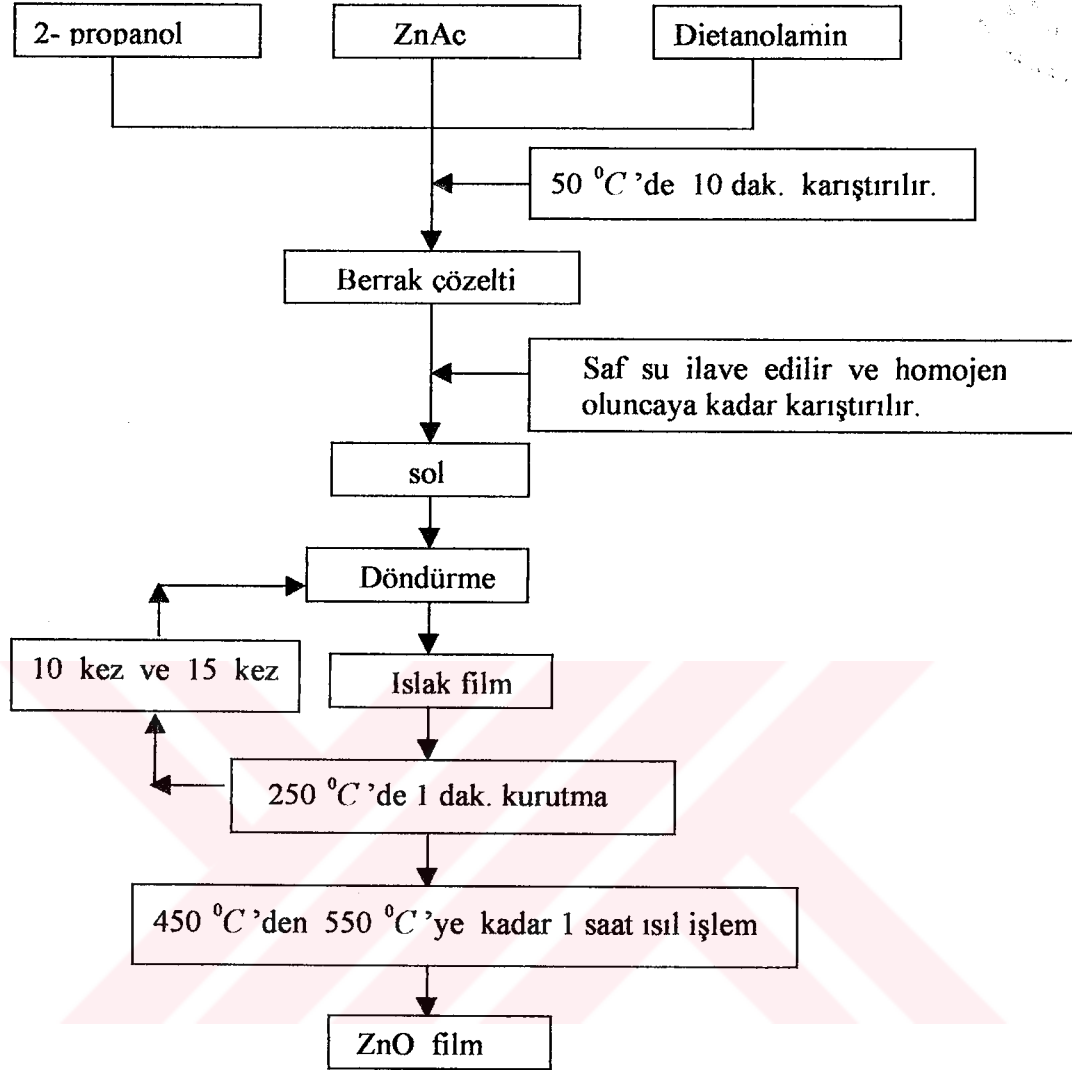
Altlıkların temiz olup olmadığını belirlemek için yapılacak ilk test, altlığı suyun altına tutmaktır. Eğer su altlık üzerinde damlacıklar halinde kalıyorsa altlık kirli, ince bir tabaka halinde kalıyorsa temiz demektir.

Üzerine kaplama yapılacak altlık az sayıda yüzey kusuruna sahip olmalıdır. Isısal ve mekaniksel açıdan dayanıklı olmalıdır. Bu çalışmada altlık olarak mikroskop camı kullanılmıştır. Altlık malzeme kaplama için uygun boyutlarda kesildikten sonra temizleme işlemleri yapılır. Camlar HCI ile yıkandıktan sonra sıcak su ile durulanır. Bu işlemi camların asetondan geçirilmesi takip eder. Cam üzerinde olabilecek yağlı lekelerin temizlenmesi için organik çözücüler kullanılır. Organik çözücülerden çıkarılan cam, saf su ile tekrar durulanıp kurutularak kaplamaya hazır hale getirilir. Temizlenmiş altlıklar kapalı ortamda muhafaza edilmelidir.

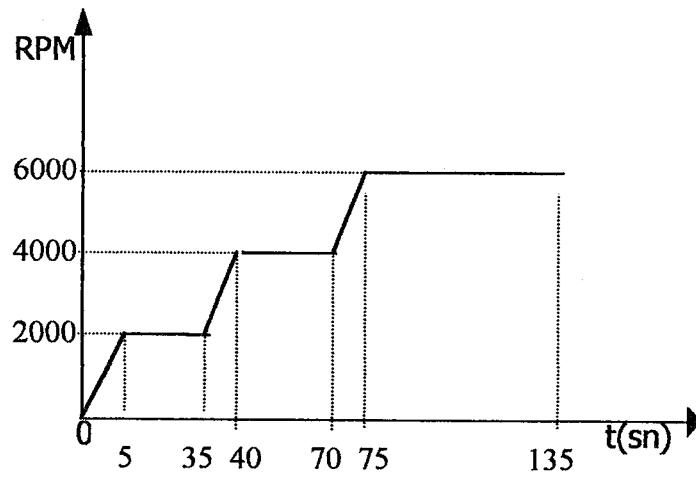
6.2 Çözeltinin Hazırlanması ve Film Kapanması

2.2 gram çinko asetat ($ZnAc$) 9 ml 2-propanol (C_3H_7OH) içerisine katılır. Karışım üzerine 2.10 gram dietanolamin ($C_4H_{11}NO_2$) ilave edilip, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de berraklaşana dek karıştırılır. Berraklaşan karışım üzerine 0.36 gram ultra saf su ilave edilir. Son karışım homojen olana dek karıştırılır. Hazırlanan çözelti süzgeçten geçirilerek süzülür ve kaplamaya hazır hale gelir.

Çözeltinin hazırlanışından başlayarak filme varan akış şeması şekil 6.1' de, şekil 6.2'de ise kaplamanın yapıldığı döndürme hızları ve süreleri verilmiştir.



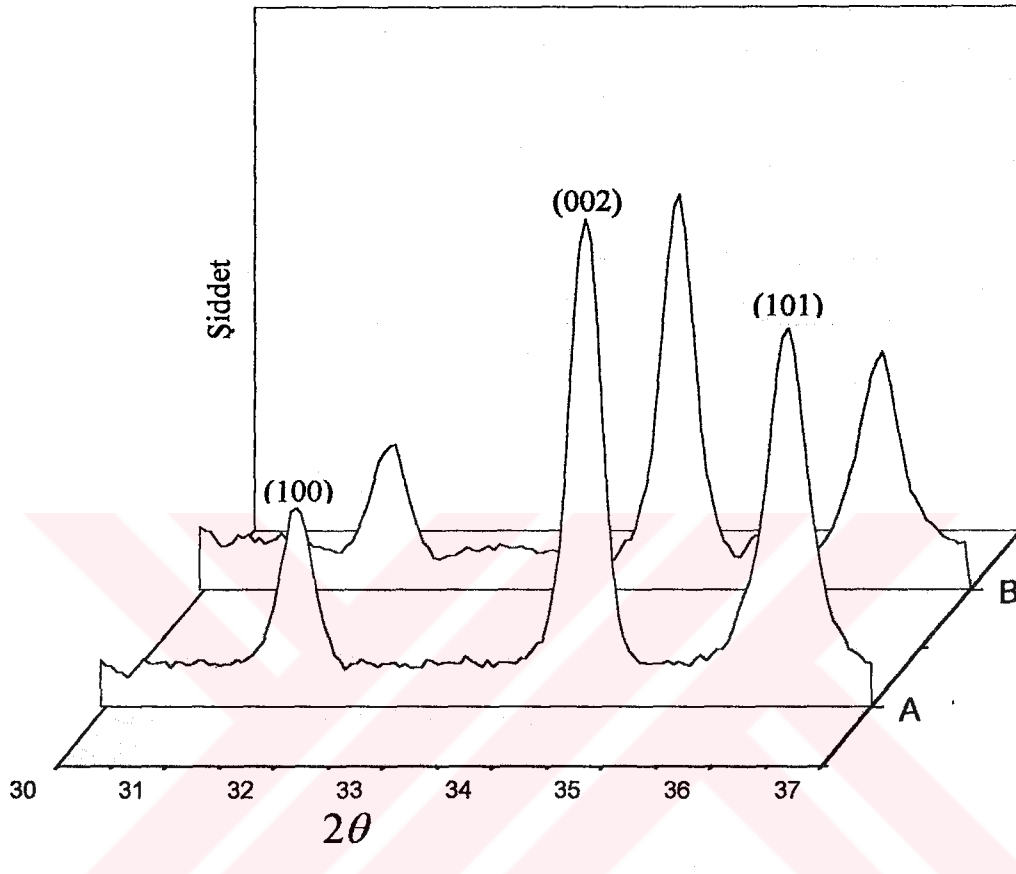
Şekil 6.1 ZnO İnce Film Oluşumunun Akış Diyagramı



Şekil 6.2 Film Hazırlanışında Altlıkların Döndürme Hızları ve Süreleri

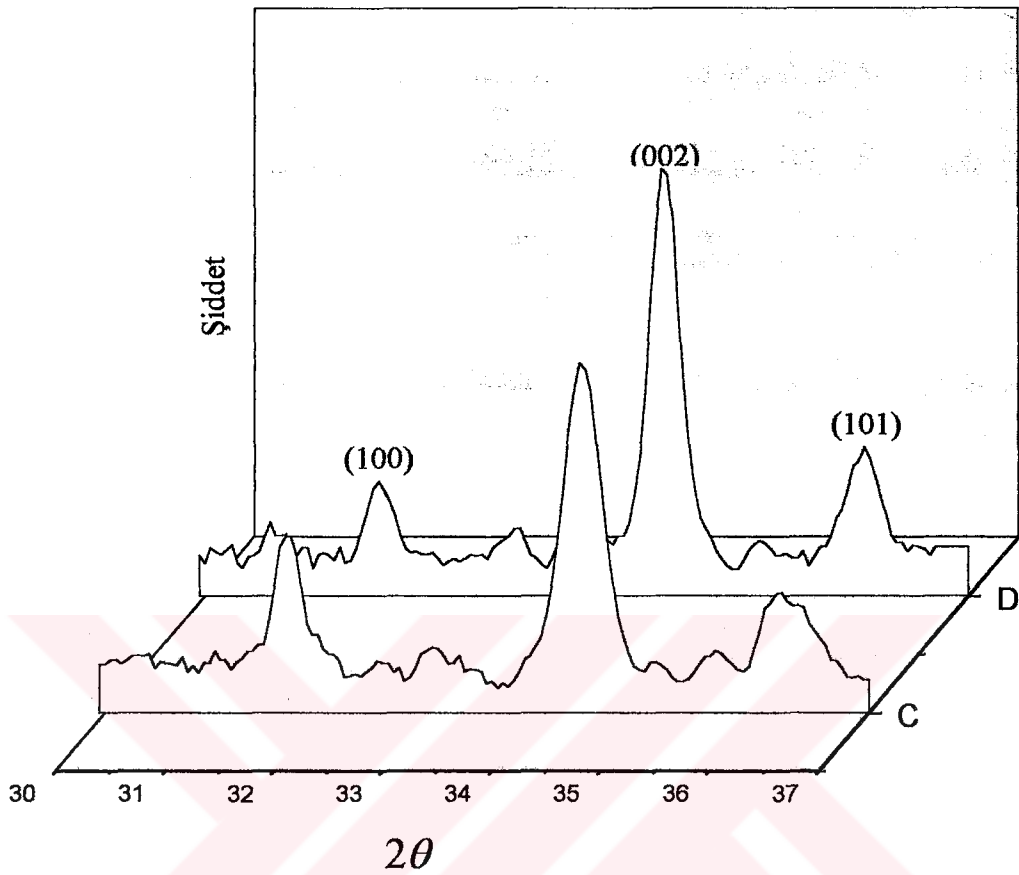
6.3 DeneySEL Sonuçlar

6.3.1 ZnO İnce Filmlerin X-ray Difraksiyonları



Şekil 6.3 Spin Kaplama Tekniğı İle Hazırlanan, 450 °C’de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan ZnO İnce Filmlerin X-ray Difraksiyonları A) 10 kat B) 15 kat

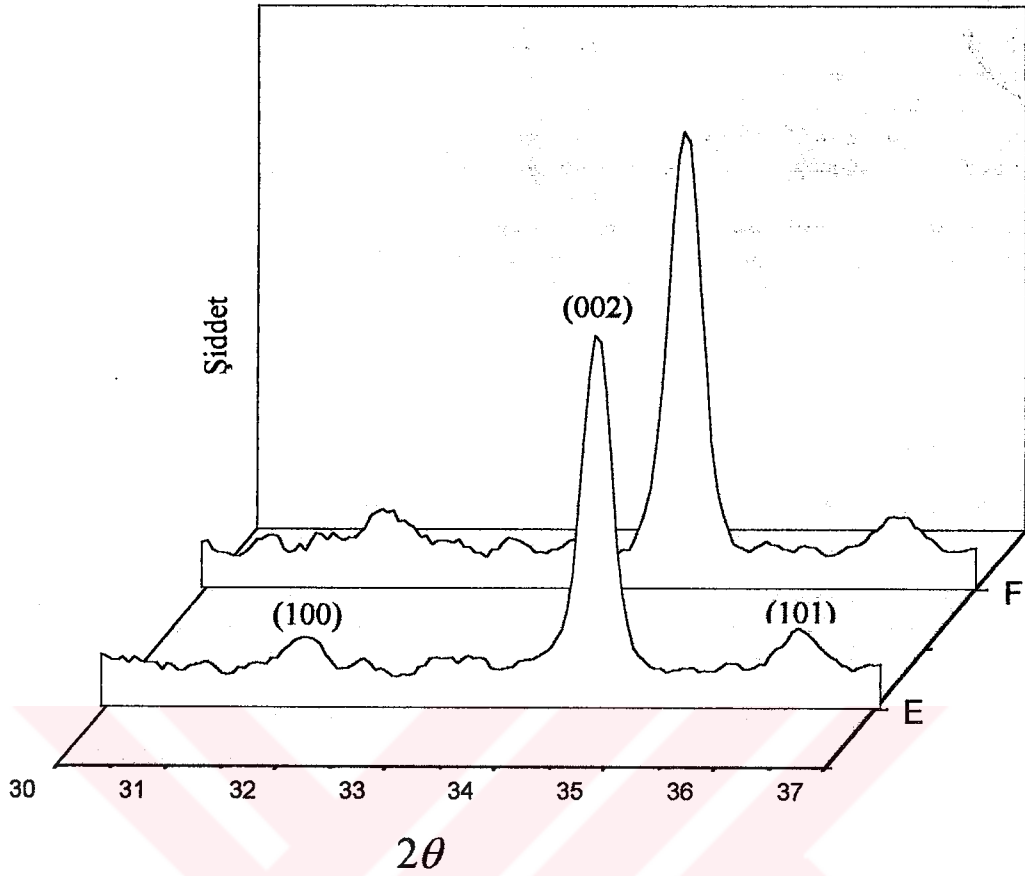
Şekil 6.3’te 10 ve 15 kat olarak hazırlanan ve 450 °C’de 1 saat ısıt işlem uygulanan ZnO ince filmlerin X-ray difraksiyonları görülmektedir. Hem 10 kat hem de 15 kat olarak hazırlanan ZnO ince filmler, altlık yüzeyine dik olan c-ekseninde tane yönlenmesi göstermektedirler. c-ekseni tane yönlenmesi (002) yansımasını temsil etmektedir. Isıl işlem uygulanan filmler amorf yapıdan kristalleşmeye geçme eğilimindedirler. c-ekseni tane yönlenmesine sahip ZnO ince filmlerde Zn atomları c-ekseni boyunca daha fazla dizilerek büyümenin bu yönde olmasını sağlamaktadırlar. Her iki filmde (100) ve (101) pikleri açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.4 Spin Kaplama Tekniği İle Hazırlanan, 500 °C’de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan ZnO İnce Filmlerin X-ray Difraksiyonları C) 10 kat D) 15 kat

Şekil 6.4’ te 10 kat ve 15 kat olarak hazırlanıp, 500 °C’de 1 saat ısıtıl işlem uygulanan ZnO ince filmlerin X-ray difraksiyonları görülmektedir. 500 °C’de tavlanan ZnO ince filmlerde (002) boyunca güçlü bir tane yönlenmesi mevcuttur ve her iki filmde (100) ve (101) pik şiddetlerinde belirgin bir azalma vardır. Cam üzerine kaplanmış olan filmlerin c-ekseni boyunca göstermiş olduğu tane yönlenmeleri filmlerin kristalleşmekte olduğunun belirtisidir.

Grafiklerdeki pikler arası benzerlik filmlerin aynı yapıda olduğunu göstermektedir. Filmlerde katman sayısı artışı (kalınlık farkı) yapısal değişikliğe neden olmamaktadır.



Şekil 6.5 Spin Kaplama Tekniği İle Hazırlanan, 550 °C’de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan ZnO İnce Filmlerin X-ray Difraksiyonları E) 10 kat F) 15 kat

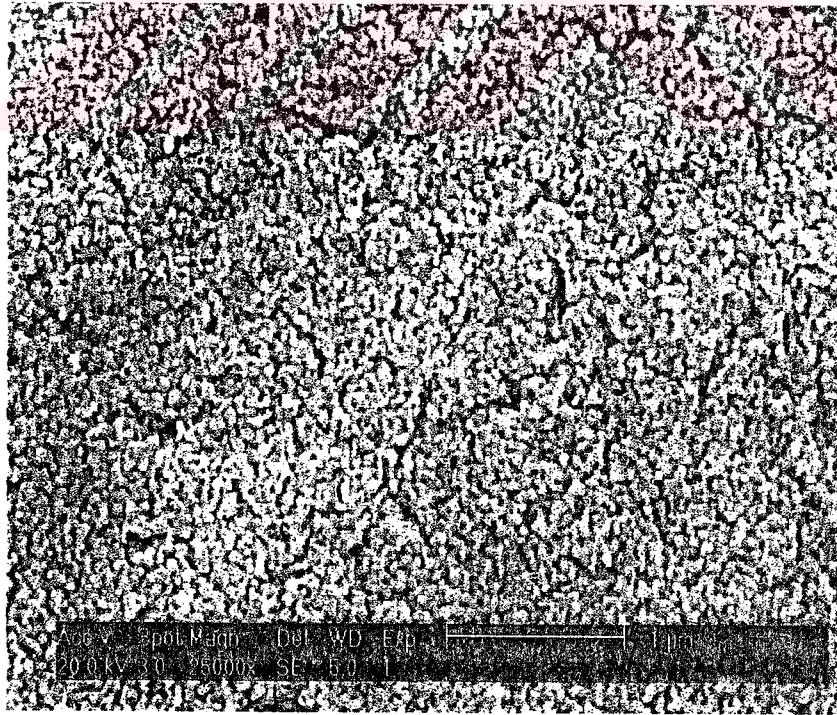
Şekil 6.5’teki filmlerin X-ray difraksiyonlarından her iki filmde (100) ve (101) pik şiddetlerinin iyice azalmış olduğu ve en güçlü c-ekseni tane yönelmesinin 550 °C’de gerçekleştiği görülmektedir. İnce filmler 550 °C’de kristalleşmesini tamamlamaktadır.

6.3.2 ZnO İnce Filmlerin SEM Sonuçları

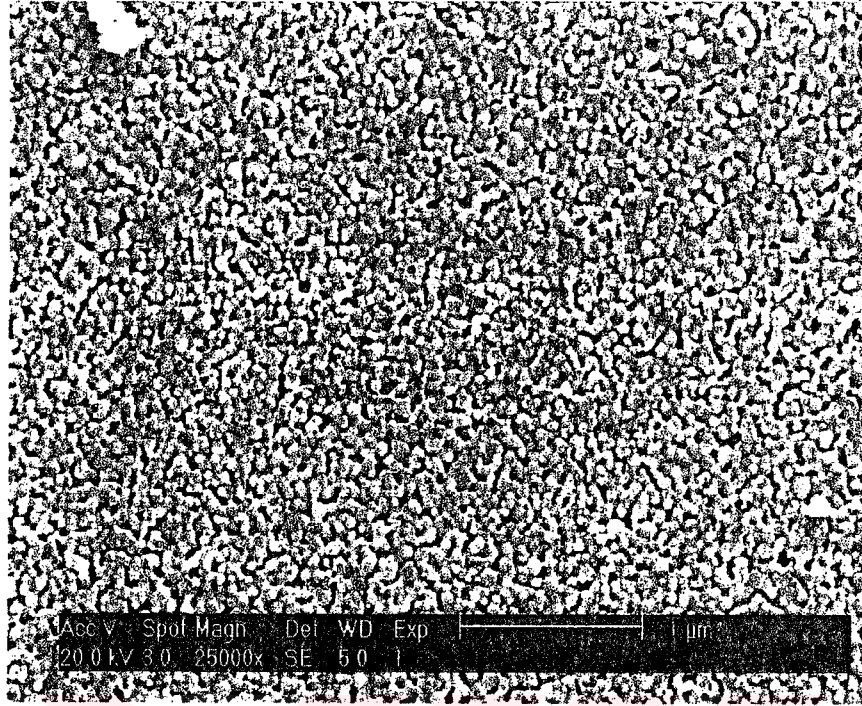
Filmlerin yüzey morfolojileri ve mikro yapılarının incelenmesi amacıyla; SEM fotoğrafları çekilmiştir. SEM fotoğrafları farklı kalınlık ve sıcaklık uygulanan filmleri içermektedir.

Şekil 6.6'da 450 °C için , şekil 6.7'de 500 °C için, şekil 6.8'de 550 °C için birer saat ısıtma işlemi uygulanan onar katlı ZnO ince filmlerin SEM fotoğrafları görülmektedir. 450 °C'de ısıtma işlemi uygulanan 10 katlı ZnO ince filmin SEM fotoğrafında yüzeyde çatlaklar mevcuttur ve taneler arası boşluklar oldukça fazladır. 500 °C ve 550 °C'de 1 saat ısıtma işlemi uygulanan 10 katlı ZnO ince filmlerin SEM fotoğraflarında boşlukların ortadan kaybolduğu ve film yüzeyinde çatlakların olmadığı gözlemlenmektedir. Bu durum, filmlerde sıcaklık artışıyla cam üzerinde bulunan düşük enerjili atomların hareketlilik kazanarak boşlukları doldurmasıyla gerçekleşmiştir. Tavlanan filmlerde, kümeler halinde bulunan atom grupları ortadan kalkmış, yüzey az görünüşlü ve pürüzsüz bir yapıya sahip olmuştur. Filmlerde ısıtma işlemi sıcaklığının artışıyla tanecik boyutu artmış ve 10 katlı ZnO ince filmler için tanecik boyutu yaklaşık olarak ; 450 °C için 45 nm, 500 °C için 80 nm, 550 °C için 95 nm olarak bulunmuştur.

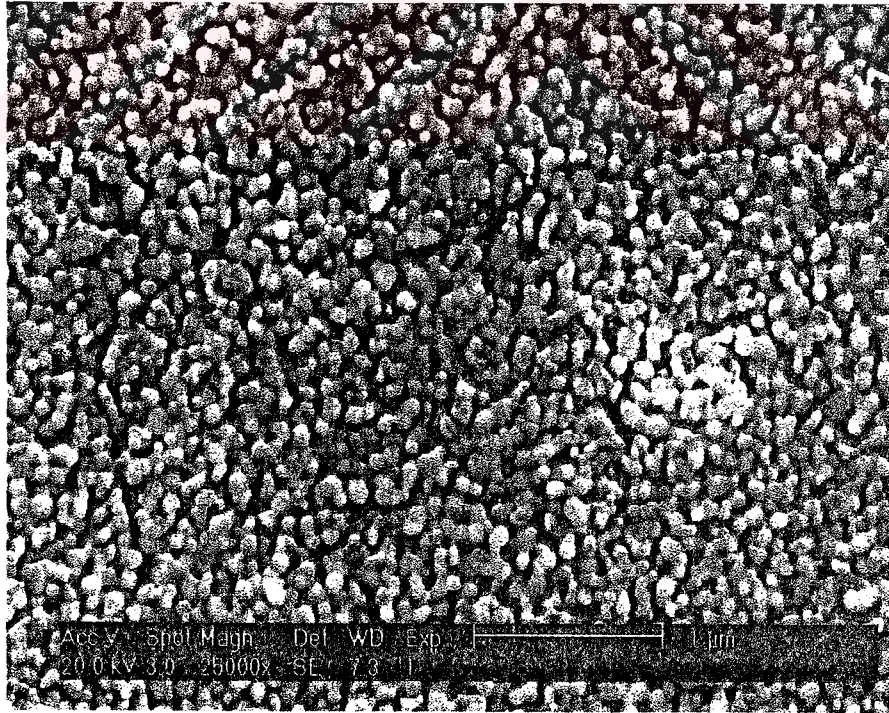
Filmlerin pürüzlü yüzeyli olması güneş pilleri gibi bazı kullanım alanları açısından sakıncalıdır. Bu sebeple ısıtma işlemi filmlerde önem kazanmaktadır.



Şekil 6.6 450 °C'de 1 Saat Isıtma İşlemi Uygulanan 10 Katlı ZnO İnce Filmin SEM Fotoğrafı

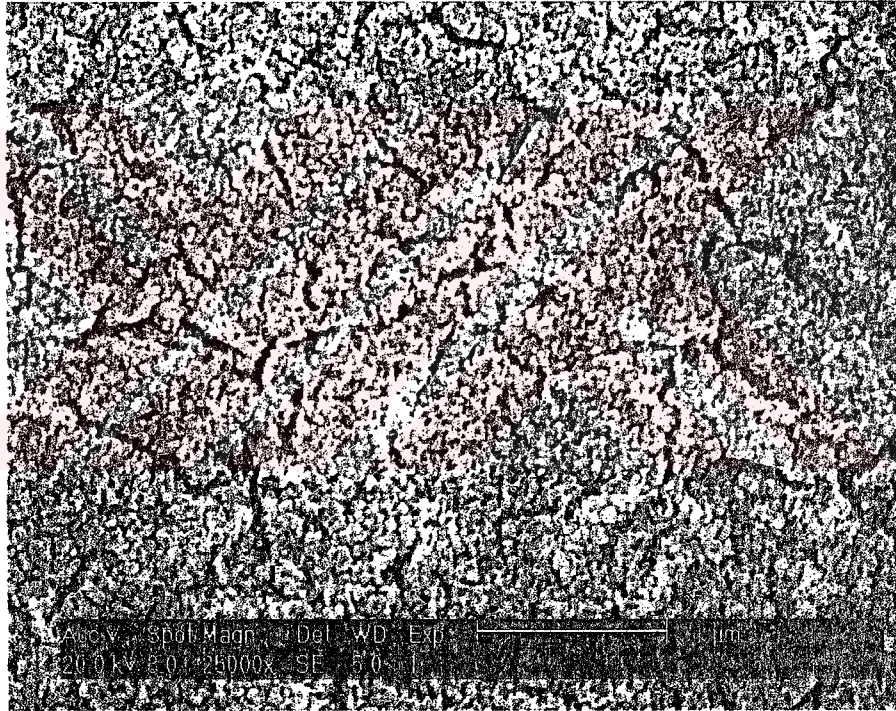


Şekil 6.7 500 °C’de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 10 Katlı ZnO İnce Filmin SEM Fotoğrafi



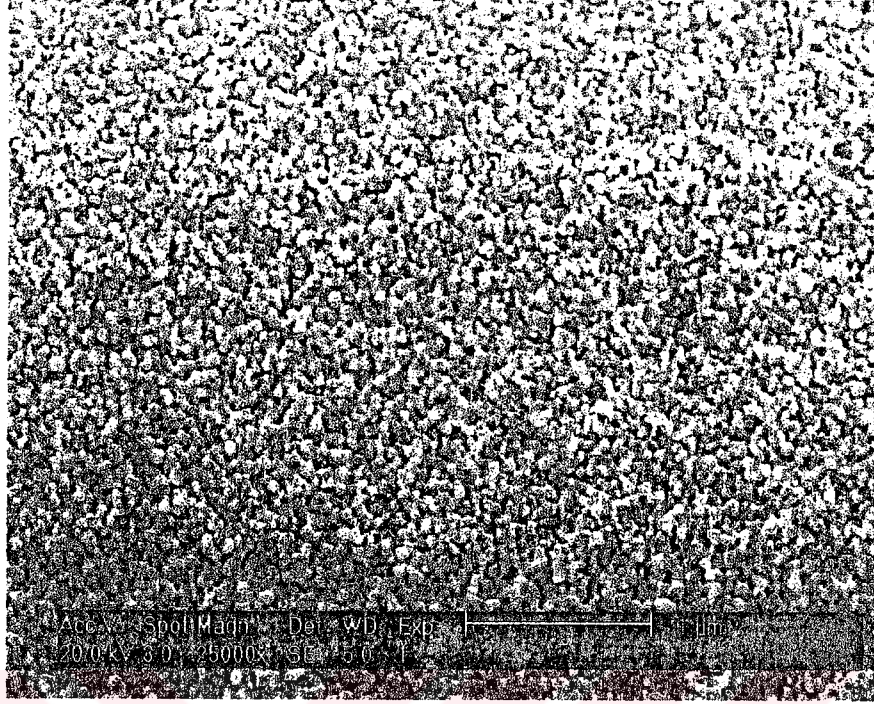
Şekil 6.8 550 °C’de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 10 Katlı ZnO İnce Filmin SEM Fotoğrafi

Şekil 6.9'da 450°C için, şekil 6.10'da 500°C için ve şekil 6.11'de 550°C için birer saat ısıtma işlemi uygulanan on beşer katlı ZnO ince filmlerin SEM fotoğrafları görülmektedir. 450°C 'de 1 saat ısıtma işlemi uygulanan, 15-katlı ZnO ince filmin 10 katlı ZnO ince filme göre daha büyük çatlaklara sahip olduğu görülür. Katman sayısının artması yüzeydeki düzensizliğin artmasına sebep olmuştur. Bu düzensizlik her kaplamada bir önceki duruma göre altlık ile çözelti arasındaki sürtünmenin artmasından kaynaklanmaktadır. 500°C ve 550°C 'de ısıtma işlemi uygulanan 15 katlı ZnO ince filmlerin SEM fotoğraflarından yüzeydeki kusurların ortadan kalktığı görülmektedir.

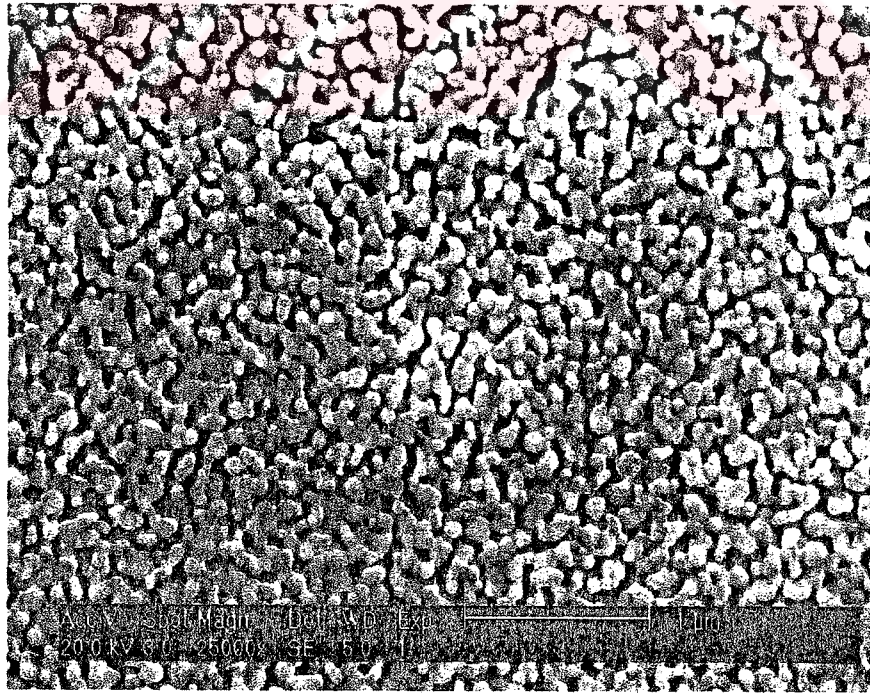


Şekil 6.9 450°C 'de 1 Saat Isıtma İşlemi Uygulanan 15 Katlı ZnO İnce Filmin SEM Fotoğrafı

Filmlerin SEM fotoğraflarından sıcaklık ve katman sayısı artışının filmlerde yoğunluğu artırdığı görülmektedir. Kaplama yöntemi ve çözelti molaritesi filmin yüzey şekillerini etkilemektedir. Filmdeki boşluklar büyüme hatasından kaynaklanmaktadır.

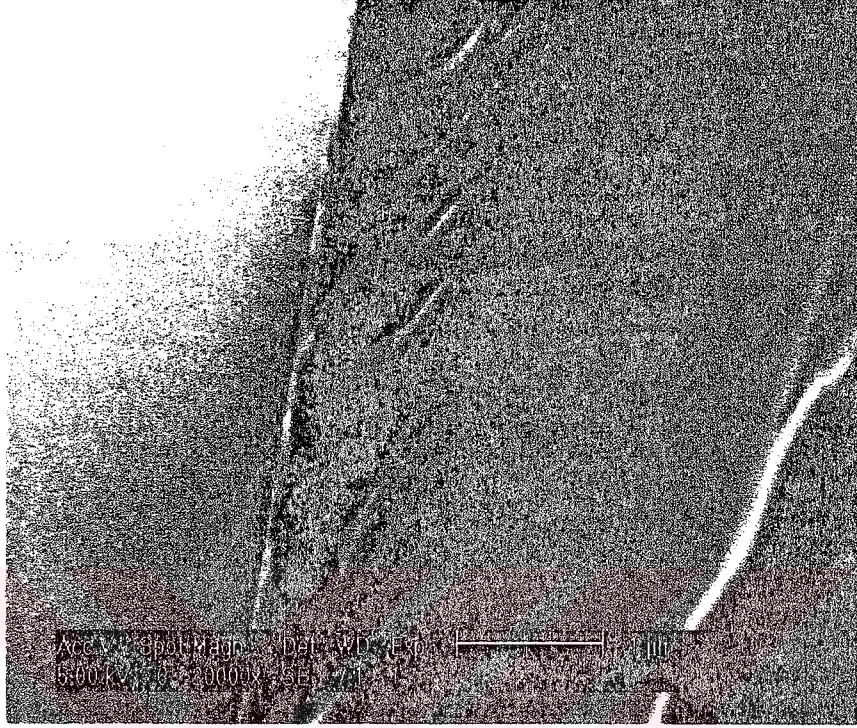
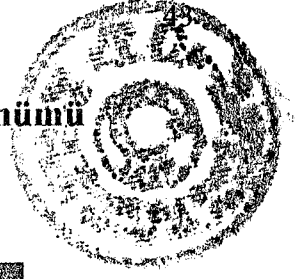


Şekil 6.10 500 °C’de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 15 Katlı ZnO İnce Filmin SEM Fotoğrafi



Şekil 6.11 550 °C’de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 15 Katlı ZnO İnce Filmin SEM Fotoğrafi

6.3.3 ZnO İnce Filmin Yan Kesitten SEM Görünümü

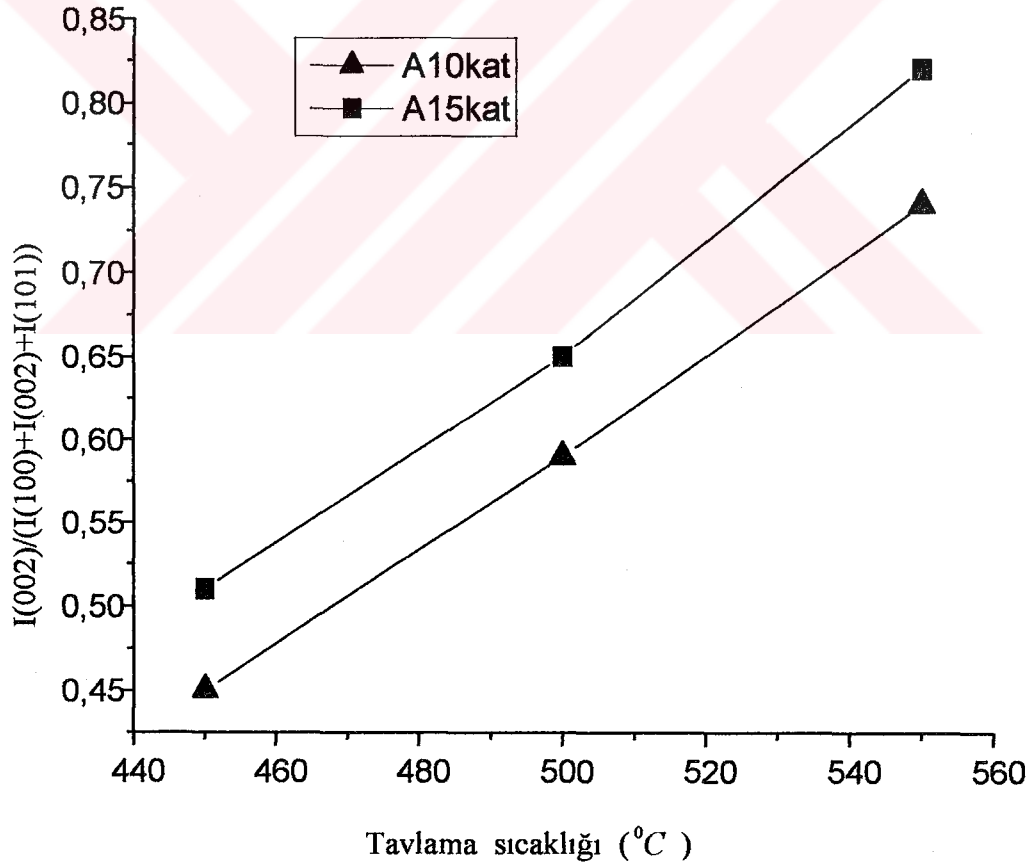


Şekil 6.12 450 °C’de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 15 Katlı ZnO İnce Filmin Yan Kesitten SEM Fotoğrafi

Şekil 6.12’de 450 °C’de 1 saat ısıtıl işlem uygulanan 15 katlı ZnO ince filmin yan kesitten SEM fotoğrafı görülmektedir. Hazırlanan düşük katmanlı filmlerde kristal parçacıkları, altlık yüzeyi üzerine saçılan küresel parçacıklar şeklindedirler. Katman sayısının artmasıyla parçacık yarıçaplarında artış olmakta, yeteri derecede artırılması ile sütuna benzer büyümeler gerçekleşmektedir. 15 katlı ZnO ince filmin SEM fotoğrafında görüldüğü gibi büyümeler altlığa dik olarak gerçekleşmiştir. Filmin ısıtıl işleme tabii tutulması filmin amorf yapıdan kristal yapıya geçmesini sağlamış, bunun sonucunda film tane yönelmesi göstermiştir. Filmlerde tane yönelmelerinin görülebilmeleri için filmlerin belirli kalınlıklara ulaşmaları gerekir.

6.3.4 ZnO İnce Filmlerin Pik Şiddetleri Oranları

Şekil 6.13'den 15 katlı ZnO ince filmlerin gösterdikleri c-ekseni tane yönelmelerinin, 10 katlı filmlerin tane yönelmelerinden daha büyük oldukları görülür. Katman sayısı ve sıcaklık artışı ZnO ince filmlerdeki tane yönelmesini artırmıştır. En büyük tane yönelmesi 550 °C'de görülmüştür. 550 °C'de ısıtıl işlem uygulanan filmler hekzagonal sıkı paket yapıda büyümesini tamamlamış ve kristalleşmiştir. İnce filmlerdeki tane yönelmeleri iç basınç ve yüzey enerjisinden kaynaklanmaktadır. c-ekseni tane yönelmeleri diğer kaplama tekniklerinde de gerçekleşmekte olup, ZnO ince filmler için ortak bir sonuçtur. Filmlerin tane yönelmelerine sahip olmaları kalınlıkları üzerinde önemli bir etkiye sebep olmamaktadır.

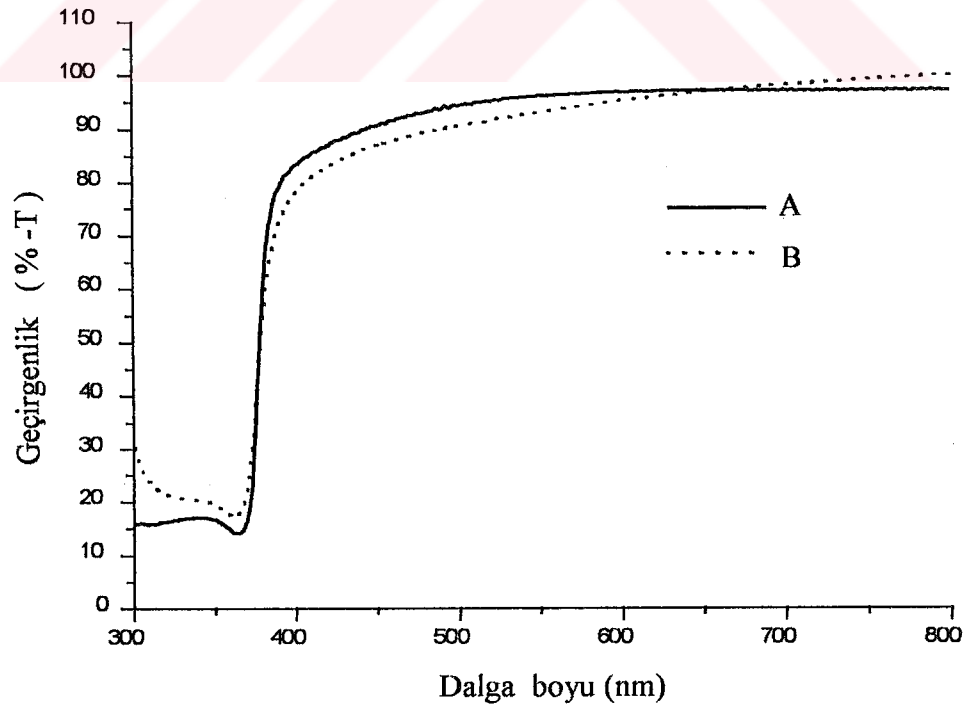


Şekil 6.13 10 ve 15 Katlı ZnO İnce Filmlerin Pik Şiddetleri - Sıcaklık İlişkisi

6.3.5 Optik Geçirgenlik Ölçümleri

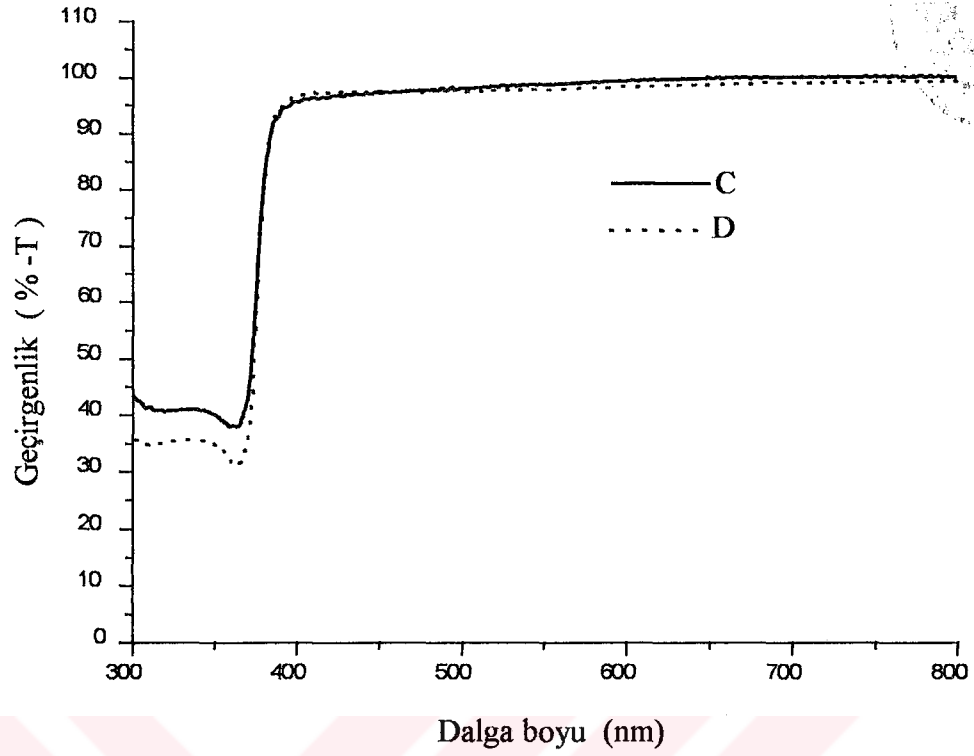
ZnO ince filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri 300 – 800 nm dalga boyları arasında yapılmıştır. 10 ve 15 kat olmak üzere şekil 6.14'te 450 °C için, şekil 6.15'de 500 °C için ve şekil 6.16'da 550 °C için birer saat ısıtıl işlem uygulanan filmlerin %T – λ eğrileri gösterilmektedir. Her üç grafikten görüldüğü üzere, 380 nm dalga boyunda geçirgenlik hızla artmaya başlamakta ve yaklaşık 400 nm dalga boyunda maksimum değere ulaşmaktadır. Bütün ZnO ince filmler için geçirgenlik yaklaşık % 90 ve üzerindedir.

Filmlere ısıtıl işlem uygulanması, film kalınlıklarının azalmasını ve film yüzeylerinin pürüzsüz olmasını sağlamaktadır. Film kalınlıklarının düşük ve homojen olması filmin geçirgenliğini artırmaktadır. Spin kaplam yöntemi ile hazırlanan filmlerde kalınlık daha homojen olduğundan geçirgenliği daha fazla olmaktadır. Geçirgenlik eğrilerinde oluşan dalgalanmalar; hava ile ZnO ince film ve ZnO ince film ile altlık arayüzeylerinde oluşan yansımaların girişimleri sonucu meydana gelmiştir. Katman sayısının artması film kalınlığını artmasına ve geçirgenliğin azalmasına neden olmaktadır.

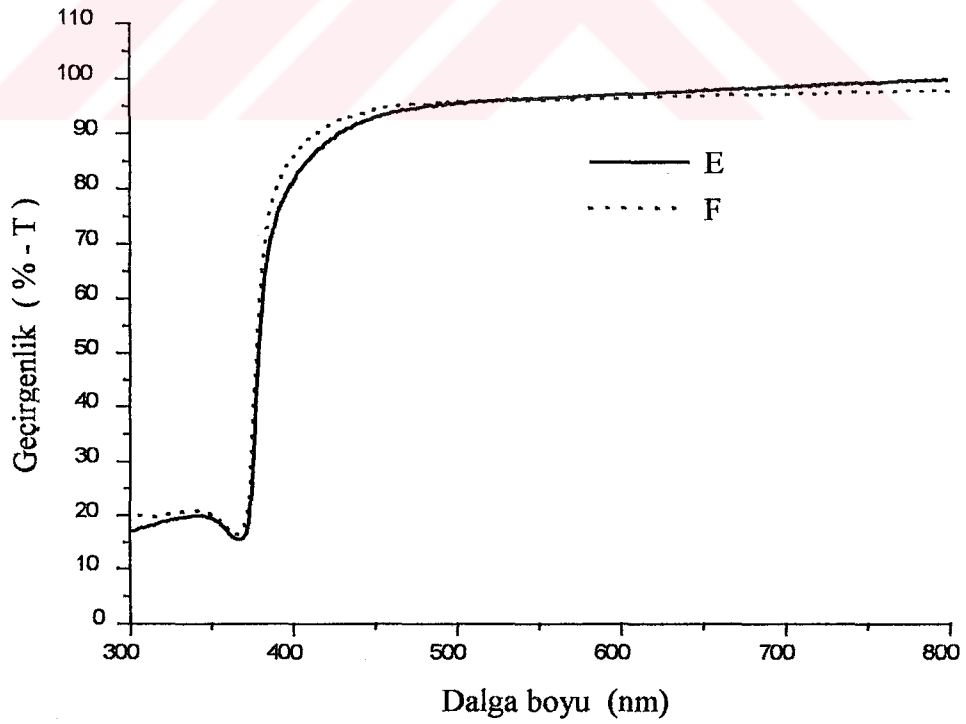


Şekil 6.14 450 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 10 ve 15 Katlı ZnO

İnce Filmlerin Optiksel Geçirgenlik Eğrileri A) 10 Kat B) 15 Kat



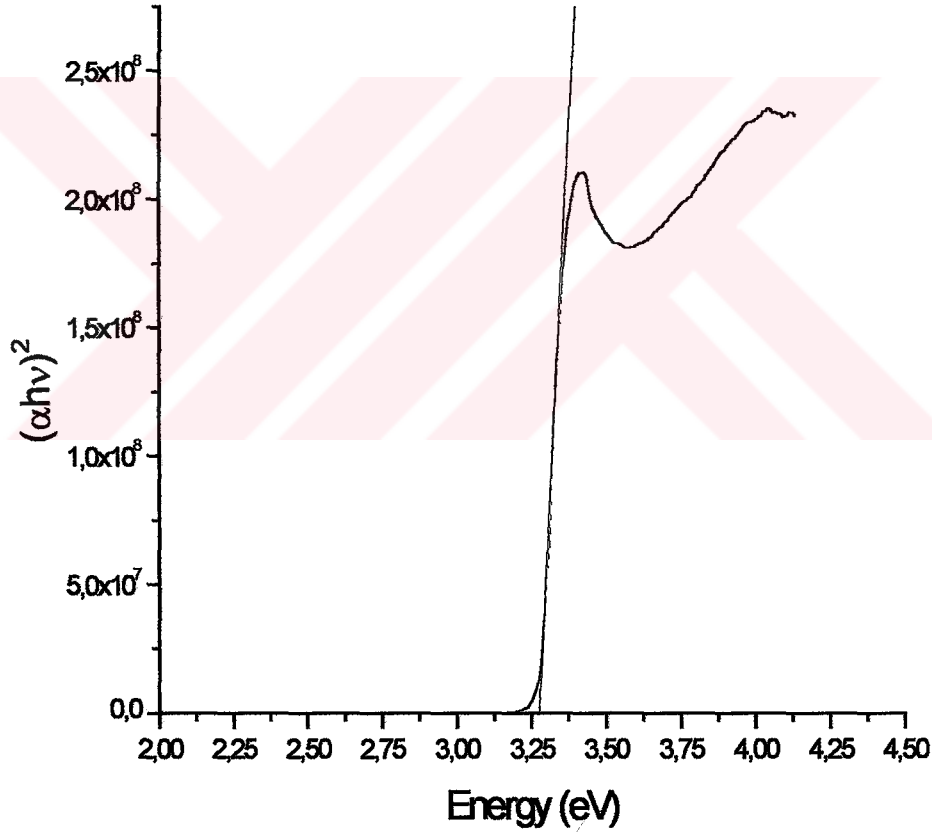
Şekil 6.15 500 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 10 ve 15 Katlı ZnO İnce Filmlerin Optiksel Geçirgenlik Eğrileri C) 10 Kat D) 15 Kat



Şekil 6.16 550 °C'de 1 Saat Isıl İşlem Uygulanan 10 ve 15 Katlı ZnO İnce Filmlerin Optiksel Geçirgenlik Eğrileri E) 10 Kat F) 15 Kat

6.3.6 Enerji Bant Aralığı

Enerji bant aralığının hesaplanması için 450 °C'de 1 saat ısıtma işlemi uygulanan 15 katlı ZnO ince film seçilmiştir. ZnO direkt geçişli bir malzeme olduğundan, E_g 'nin hesaplanması için enerji ($h\nu$) ile $(h\nu\alpha)^2$ arasındaki ilişkiyi gösteren eğrinin çizilmesi gerekmektedir. Deneysel veriler kullanılarak yapılan çizimler sonucu şekil (6.17)'deki eğri bulunmuştur. Bu eğriye x-eksenini kesecek şekilde teğet bir doğru çizilmiştir. Teğet doğrunun x-eksenini kestiği nokta E_g değerini vermektedir. Grafikten ZnO ince filmin enerji bant aralığı 3.261 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 6.17 Enerji Bant Aralığını Hesaplamak İçin Kullanılan Grafik

Diğer ZnO ince filmler için aynı yöntemler kullanılarak E_g değerleri bulunmuştur. Bulunan bant aralıkları aşağıda tablo halinde verilmiştir.

Tablo 6.1 ZnO İnce Filmlerin Bant Aralıkları

Kaplama sayısı	Tavlama sıcaklığı	Bant aralığı (eV)
10	450 °C	3.272
15	450 °C	3.261
10	500 °C	3.280
15	500 °C	3.277
10	550 °C	3.266
15	550 °C	3.261

7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sol-gel tekniği kullanılarak, döndürme kaplama yöntemi ile ZnO ince filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin X-ray analizlerine bakılarak, ZnO oldukları tespit edilmiştir. Filmlerin optiksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

Filmlerin, X-ray analizlerinden (002) tane yönlenmesine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Filmlerdeki piklerin mevcut sıcaklıklarla değişmediği, sadece pik şiddetlerinde değişme olduğu belirlenmiştir.

Katman sayısı filmlerde kalınlığı artırmaktadır. X-ray analizlerinden farklı katman sayılarına (farklı kalınlıklara) sahip filmlerin piklerinin uyum içerisinde olup, sadece pik şiddet farkı olduğu görülmektedir. Katman sayısı farkı filmlerde yapısal değişikliğe neden olmamaktadır.

ZnO ince filmlerin SEM fotoğraflarından düşük katmanlı filmlerin yüzeylerinin daha pürüzsüz ve az görünüşlü olduğu görülmektedir. Kalınlığın artmasıyla film yüzeyindeki düzensizlikler artmaktadır. ZnO ince filmlere ısı işlem uygulanarak film yüzeyindeki düzensizlikler azaltılmıştır. SEM fotoğraflarından sıcaklık artışıyla tanecik boyutunun arttığı ve filmlerin daha yoğun bir yapıya geçtiği, gözeneklerin iyice azaldığı görülmektedir.

15 katlı ZnO ince filmin yan kesitten SEM fotoğrafından, filmin ısı işlem sonucu altılığa dik sütunsal büyümeler gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Sütunsal büyümelerin, çok katmanlı filmlerde gerçekleştiği tesbit edilmiştir.

$I(002) / (I(100) + I(002) + I(101))$ oranından sıcaklık artışıyla, filmlerde c-ekseni tane yönlenmesinin arttığı ve 550 °C'de maksimum değere ulaştığı gözlemlenmiştir. ZnO ince filmlerin 550 °C'de kristalleşmesini tamamladığı belirlenmiştir. ZnO ince filmlerde katman sayısının artmasıyla c-ekseni tane yönlenmesinin arttığı görülmüştür.

Filmlerin optiksel geçirgenlik eğrilerinden, geçirgenliklerinde 380 nm dalga boyunda ani bir artış olduğu ve geçirgenliklerin yaklaşık 400 nm dalga boyunda maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Bütün filmlerin %90 ve üzerinde bir geçirgenlik gösterdiği eğrilerden gözlemlenmiştir. Filmlerin ısıtma işlem sonucu yüzeylerinin pürüzsüz olması geçirgenliği artırmıştır. Isıtma işlemle kalınlıkların azalması geçirgenliğin artmasına olanak sağlamıştır.

ZnO ince filmler için enerji bant aralıkları hesaplanmıştır. Bulunan değerlerin literatürle uyum içerisinde oldukları belirlenmiştir.

Çok katmanlı filmler mümkün olduğunca aynı çözeltiden hazırlanmalıdır. Hazırlanan çözeltiler aynı koşullarda muhafaza edilmelidir.

Filmlerin üzerine kaplandığı altlıkların temizliği sonuçlar açısından çok önemlidir. Kullanılan kimyasal malzemelerin saflığı yüksek olmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] E. PEHLİVAN Al_2O_3 Katkılı ZrO_2 İnce Filmlerin Optik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü (2000) İstanbul
- [2] DONALD L. SMİTH, Thin Film Deposition Principles and Practice, McGraw-Hill, inc.1995
- [3] T. MARUYAMA, J. SHİONOYA, Appl. Phys. Lett. 11 (1992) 170
- [4] P. O'BRIEN, T. SAEED, J. KNOWLES, J. Mater. Chem. 6(7) (1996) 1135
- [5] P.PETROU, R. SİNGH and D. E. BRODİE, Appl. Phys. Lett., 35 (1979) 930
- [6] J. H. M. MORGAN and D. E. BRDİE, Can. J. Phys., 60 (1982) 1387
- [7] P. S. NAYAR and A. CATALANO, Appl. Phys. L ett., 39 (1981) 640
- [8] T. MİNAMİ, H. SATO, H. NANTO and S. TAKATA, Jp. J Appl. Phys. 24 (1985) 781
- [9] M. BERTOLOTTİ, M. V. LASCHENA, M. ROSSİ. J. Mater. Res. (1990) 1929-1932
- [10] A. FERARİ, A. JASKOW., A. PALMA, E. VERONA, J. Appl. Phys. 56 (10) (1984) 2943-2947
- [11] D. COSSEMENT, J. M. STREYDİO, J. Cryst. Growth 72 (1985) 57
- [12] F. CAİLLAUD, A. SMİTH, J. F. BAUMARD, J. Europ. Ceram. Soc. 6 (1990) 313
- [13] C. Y. SHENG, M. Y. TSER, Cerramics International 26 (2000) 733-737
- [14] K. ONARAN Malzeme Bilimi 1995
- [15] SAİT AKPINAR., Yarı İletkenler Fiziği İstanbul Üniv. (1979)
- [16] J.R. HOOK, H.E.HALL Katıhal Fiz. çev. E. BAŞARAN 184
- [17] HEAVENS, O.S., 1991, Optical Properties of Thin Solid Films, Dover Publications, New York
- [18] B.D. CULLİTY Elements Of X-Ray Diffraction
- [19] N.AY, E. ERKMEN, H. MANDAL, B. KARASU, F. KARA, XRD Teori ve Uygulama
- [20] S.TURAN, Taramalı Elektron Mikroskobu ve Uygulamaları
- [21] S. TIĞLI ZrO_2 - TiO_2 İnce filmlerin Oluşturulması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü (2000) İstanbul
- [22] İ. TÜRHAN TiO_2 - VO_2 İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü (2000) İstanbul



- [23] BRINKER, C.J. SCHERER G.W., 1990, Sol-Gel Science Press, New York
- [24] J. ZHAI, L.ZHANG, XI. YAO, Ceramics International, 26 (2000), 883-8855
- [25] B. DINGHUA, G. HAOSHUANG, K. ANXIANG, Thin Solid Films 312 (1998) 37-39
- [26] A.E. JIMENEZ-GONZLES, J.A. SOTO URUETA, R SUAREZ-PARRA, Journal of Crystal Growth 192 (1998) 430-438
- [27] K. NISHIO, S. MIYAKE, T. SEL, Y. WATANEBE, T. TSUCHIYA, Journal of materials Science 31 (1996) 3651-3656
- [28] T. SCHULER, M. A. AEGERTER, Thin Solid Films 351 (1999) 125-131
- [29] F. SHINOBU, S. CHIKAKO, K. TOSHIO, Applied Surface Science 180 (2001) 341-350
- [30] WOON-JO JEON, GYE-CHOON PARK, Solar Energy Materials & Solar Cells 65 (2001) 37-45
- [31] W. TANG and D.C. CAMERON, Thin Solid Films, 238 (1994) 83-87
- [32] Y.B. HONG, M.C. GYEONG, Sensors and Actuators B 55 (1999) 47-54
- [33] J. L. VAN HEERDEN, R. SWANEPOEL Thin Solid Films 299 (1997) 72-77



ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Tokat'ta doğmuştur. Almus Lisesi'nden mezun olduktan sonra 1993 yılında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümüne girmiştir. Aynı bölümden 1997 yılında mezun olmuştur. 1999 yılında G.Y.T.E. Fizik bölümü yüksek lisans programına başlamıştır. Mart 1998 tarihinden itibaren sınıf öğretmenliği yapmaktadır.

