

**ÇİNKO OKSİT YARIİLETKEN BİLEŞİĞİN
ELEKTRİKSEL VE OPTİK
ÖZELLİKLERİ**

**Osman AKKOYUNLU
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Mayıs - 2000**

*Sevgili anne 'me, baba 'ma
ve
kardeşlerime*

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇİNKO OKSİT YARIİLETKEN BİLEŞİĞİN ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

OSMAN AKKOYUNLU

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Muhsin ZOR
2000

Bu tezde, katkılanmış ve katkılanmamış ZnO filmlerin elektriksel ve optik özellikleri çalışılmış. Katkılanmamış ZnO filmlerin termal olarak kararlı olmadığından pratik uygulamalar için uygun değildir. Buna karşın, Al ve In vb. ile katkılanan ZnO filmler pratik uygulamalar için uygundur çünkü filmler elektriksel ve optik olarak kararlıdır. Al ile katkılanan saçma tekniği ile hazırlanmış ZnO filmleri en iyi sonuçlara sahiptir. Bu filmlerin en düşük öz direnci 3×10^{-4} ohm cm ve infrared yansıtması %90, görünür bölge geçirgenliği %90, (002) yönelimindedir. Bu filmler güneş pili uygulamaları için arzu edilen özelliklere sahiptir.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF
ZINC OXIDE SEMICONDUCTOR COMPONENT****OSMAN AKKOYUNLU****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physic Program****Supervisor: Prof.Dr.Muhsin ZOR
2000**

In this thesis, electrical and optical properties of doped and undoped ZnO films were studied. Undoped ZnO films are not suitable because of their thermal instability for practical application. However, Al and In etc. doped ZnO films are suitable for practical application because the films have stable electrical and optical properties. Al doped ZnO films prepared by the sputtering technique has the best properties. The lowest electrical resistivities value 3×10^{-4} ohm cm and infrared reflectances 90%, visible transmissions 90%, with the (002) orientation being preferential. The films have the desired electrical and optical properties for application in solar cell.

TEŞEKKÜR

Bilimsel üslubundan yararlandığım ve bu çalışmamda desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Muhsin ZOR'a .

Çalışmamda desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Tevfik ÜRET'e, İsmail DEMİRBAŞ'a ve çalışma arkadaşım Çetin DOĞAN'a.

Eğitimim ve çalışmam süresince desteklerini esirgemeyen değerli aileme.

Eğitim hayatım boyunca bilgi ve bilimsel kültürümün gelişmesine katkıda bulunan tüm hocalarıma.

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Yarıiletkenler	2
1.2.1 Kristal oluşumu ve bandlar	4
1.2.2. Katkılı yarıiletkenler.....	5
2. İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ.....	8
2.1. Neden İnce Film ?	8
2.2. İnce Film Büyütme.....	9
2.3. Film Büyümesinin Yapıya Etkisi	11
2.4. İnce Film Elde Etme Yöntemleri	14
2.4.1. Kimyasal buharlaştırma yöntemi (CVD).....	14
4.4.2. Püskürtme yöntemi	17
2.4.3. Vakumlu buharlaştırma.....	22
2.4.4. Saçma tekniği	23
3. ÇİNKO OKSİT (ZnO)	30
3.1. Çinko Oksidin Tarihsel Gelişimi	30
3.2. Çinko Oksidin Genel Özellikleri.....	30
3.3. Çinko Oksidin Kristal ve Band Yapısı	31
3.4. Çinko Oksit Filmlerinin Oluşturulması.....	34
3.4.1. Çinko oksidin kimyasal buharlaştırmayla elde edilmesi	34
3.4.2. Çinko oksidin püskürtme yöntemi ile elde edilmesi	36
3.4.3. Çinko oksidin saçma tekniği ile elde edilmesi	40
4.4.4. Yöntemlerin karşılaştırılması	47
3.5. Çinko Oksit Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....	50
3.5.1. Taban sıcaklığının etkileri.....	50
3.5.2. Saçma parametrelerinin etkileri.....	51
3.5.3. Saçılma mekanizmalarının etkisi.....	53
3.5.4. Katkılamanın elektrik özelliklere etkisi.....	57
3.6. Çinko Oksit Filmlerin Optik Özellikleri.....	64
3.6.1. Optik sabitler (kırılma indisi; refractive index; n ve sönme sabiti: extinction coefficient; k).....	67
3.6.2. Işık geçirgenliği ve yansımaları	68

3.7. Çinko Oksit İnce Filmlerin Kullanım Alanları	73
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	81
5. KAYNAKLAR.....	784

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	Enerji bandları	3
1.2.	Enerji band oluşumu	4
1.3.	n-tipi yarıiletken için a) iyonlaşmamış (0 K) b) iyonlaşmış donör seviyeleri (300 K)	6
1.4.	p-tipi yarıiletken için a) iyonlaşmamış (0 K) b) iyonlaşmış donör seviyeleri (300 K)	7
2.1.	Taban yüzeyinde olası yapışma yerleri	10
2.2.	Film büyümesi [5]	11
2.3.	Çeşitli kaplama parametrelerinin tanecik büyüklüğüne etkisi [6]	13
2.4.	SnO ₂ filmleri kaplamak için deneysel CVD yönteminin şematik diyagramı [1]	16
2.5.	Kalay oksidin ve benzeri kaplamaların kesintisiz kaplanmaları için CVD fırınının şematik diyagramı [7]	17
2.6.	Püskürme yöntemi [1]	19
2.7.	Ultrasonik püskürtücü kullanılan SP deney düzeneği [8]	20
2.8.	Ultrasonik frekansa karşılık damlacıkların ortalama çap eğrisi [8]	21
2.9.	Büyük alanlar için SP sistemi [7]	21
2.10.	Şematik corona SP diyagramı [8]	22
2.11.	Vakumlu buharlaştırma [6]	23
2.12.	Saçma hızının sabit bir güç düzeyi için reaktif gazın kısmi basıncı ile ilişkisi [5]	25
2.13.	Sabit bir güç düzeyi için kısmi oksijen basıncı ile oksijen basıncı arasındaki bağlantı [7]	26
2.14.	Temel saçma sistemi [5]	27
2.15.	İki uçlu manyetron sisteminin şematik diyagramı [5]	28
2.16.	Manyetron saçma tabancası [7]	29
3.1.	Çinko oksidin altıgen wurtzite kafes yapısı: büyük daireler oksijen atomunu, küçük daireler de çinko atomunu göstermekte [12]	32
3.2.	Çinko oksidin band yapısı. Sıfır referansı değerlik bandının maksimumuna göre alınmıştır [12]	33
3.3.	Non-polar bir ZnO yüzeyi (1010) için hedeflenen bulk band yüzey yapıları. Bağlı yüzey yapıları kesintisiz çizgilerle, yüzey rezonansı kesikli çizgilerle gösterilmiştir [12]	33
3.4.	CVD cihazının şematik diyagramı [15]	35
3.5.	PEMOCVD sisteminin şematik diyagramı [16]	35
3.6.	Havanın değişik akış hızları için taban sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ZnO filmlerindeki klor içeriği gösterilmekte [19]	37
3.7.	Taban sıcaklığı ile film kalınlığının değişimi, havanın değişik akış hızlarındaki değişimi görülmekte [19]	38
3.8.	Taban sıcaklığının bir fonksiyonu olarak bazı önemli düzlemlerin nispi şiddetindeki değişimi: □ (100), ● (101), + (002) [20]	39
3.9.	Alüminyum katkılanmış çinko oksit filmin XRD deseni [22]	40

- 3.10. Oda sıcaklığında elde edilmiş ZnO filmlerin XRD deseni, oksijen konsantrasyonu: (a) %0, (b) %1, (c) %2 [25] 41
- 3.11. 573 K'de elde edilmiş ZnO filmlerin XRD deseni, oksijen konsantrasyonu: (a) %1, (b) %2 [25] 42
- 3.12. Oksijen konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ZnO filmlerin büyüme hızı [19] 43
- 3.13. Taban sıcaklığı ile büyüme hızının değişimi [26] 43
- 3.14. RF gücü uygulamasına katkılanmamış ZnO filmlerin kaplama hızının bağımlılığı [28] 44
- 3.15. XRD deseni: (a) katkılanmamış, ve (b) %7.5 wt Ga₂O₃ katkılı ZnO filmler [31] 46
- 3.16. Hedefte ve filmdeki SnO₂ / ZnO oranı (%wt) [32] 46
- 3.17. Hedefte ve filmdeki In₂O₃ / ZnO oranı (%wt) [32] 47
- 3.18. Oksijenin farklı kısmi basınçlarında, taban sıcaklığı ile (a) iletkenliği, (b) hall mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonu değişimi [33] 51
- 3.19. ZnO filmlerin iletkenliğine ve saydamlığına oksijen konsantrasyonun ve taban sıcaklığının etkisi: • opak ve iletken, ○ saydam ve iletken olmayan, ◐ saydam ve iletken [25] 52
- 3.20. Hidrojen eklenmesiyle ZnO filmlerde özdirenç değişimi: • T_s = 400 K, kaplama gücü = 200 W, + T_s = 315 K, kaplama gücü = 100 W [31] 53
- 3.21. CVD ile kaplanan ZnO filmlerin sıcaklıkla σ , N, ve μ değişimi: numune (111)'in kalınlığı 900 Å, ve numune (118)'in kalınlığı 500 Å [33] 54
- 3.22. CVD ile kaplanan ZnO filmlerin 1/T ile $\mu_H T^{1/2}$ değişimi [33] 55
- 3.23. Saçma tekniği ile elde edilen ve vakumda tavlanan ZnO filmlerin direncindeki tavlama sıcaklığı ile değişim [37] 56
- 3.24. ZnO filmlerindeki alüminyum içeriği ile (a) iletkenlik, (b) taşıyıcı yoğunluğu, (c) mobilite değişimi [17] 58
- 3.25. Ga₂O₃ içeriği ile ZnO filmlerin iletkenlik, taşıyıcı yoğunluğu, hall mobilitelerinin değişimi [31] 59
- 3.26. Al-ZnO filmlerin taban sıcaklığı ile mobilite (μ), taşıyıcı yoğunluğu (n), özdirenç (ρ) değişimi [36] 61
- 2.27. Saçma tekniği ile hazırlanan Ga₂O₃ katkılı ZnO özdirençinin kalınlıkla değişimi: ● 0.42 W/cm², ✕ 0.84 W/cm² [36] 61
- 3.28. Sıcaklıkla özdirençin değişimi: vakumda (●), oksijen ortamında (○) tavlanan: katkısız (—) ve %3 In katkılı (...) ZnO filmler için [39] 62
- 3.29. 500 °C, 550 °C, ve 600 °C'de hazırlanan ZnO filmlerin optik absorpsiyonu [36] 64
- 3.30. ZnO filmler için hv karşı (αhv)² grafiği [40] 65
- 3.31. Taşıyıcı yoğunluğuna (N^{2/3}) karşı band aralığının (E_{opt}) değişimi [40] 66
- 3.32. Taşıyıcı konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yasak enerji aralığındaki daralma, değişik elde etme yöntemleri için [30] 67
- 3.33. (...) %1 ve (—) %3 In katkılı ZnO filmlerin, dalga boyu ile n ve k'nın değişimi [39] 68
- 3.34. Geçirgenliğin ve yansımının spektral bağımlılığı, katkısız (...) ve %1 (---); %3 (—) In katkılı ZnO filmler için [39] 69

- 3.35. Geçirgenlik ve yansıtmanın dalga boyu ile değişimi (a) katkısız, (b) Al katkılı ZnO filmler için [17] 70
- 3.36. Optik geçirgenlik spekturumu: katkısız %0.5 wt, %1.0 wt, ve %2.0 wt Al katkılı ZnO filmler için, sırasıyla (a,b,c) [37] 71

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1.	Farklı yöntemlerde hazırlanmış ZnO filmlerin özellikleri	48
3.2.	Değişik yöntemlerin karşılaştırılması	49
3.3.	Çinko oksidin elektriksel özellikleri	63
3.4.	Çinko oksidin optik özellikleri	72

1. GİRİŞ

1.1. Giriş

• Günümüz teknolojik ve bilimsel araştırmalarında önemli bir yer tutan ince katı filmler üzerine çalışmalar, 1950'li yıllardan günümüze kadar çeşitli yöntemlerle devam ede gelmiştir. İlk film çalışmaları 1838 yılında elektroliz yöntemi kullanılarak başlamıştır. İlk metal film 1857'de Fraday tarafından asal gaz içerisinde buharlaştırma yoluyla elde edilmiştir. Sonraki çalışmalarda vakum ortamın kullanılmasıyla 1887'de Nahrwalt ince platin filmi joule ısıtması ile elde etmiştir [1].

İnce filmler üzerinde yapılan çalışmaların artması vakum cihazlarının gelişmesinden sonra olmuştur. Günümüzde modern cihazlar kullanılarak çeşitli tekniklerle elde edilen filmler, katıların yapıları, elektriksel ve optik özellikleri ve bunlar arasındaki ilişkinin araştırılmasında kullanılmasının yanı sıra, teknolojinin gelişmesiyle birlikte birçok yeni kullanım alanı bulmaktadır. Teknolojik alandaki hızlı gelişme, kendisiyle birlikte enerji problemini de birlikte getirmiştir. Enerjinin optimum değerde kullanma zorunluluğu, çalışmaları değişik enerji kaynakları bulmaya zorlamaktadır. Bu durum güneş enerjisinden yararlanmayı gündeme getirmiş ve güneş pili üzerinde yapılan çalışmalar ince film araştırmalarını geliştirmiştir. Güneş pillerinde geniş kullanım alanı bulan yarıiletken filmler üzerindeki çalışmalar artmıştır.

Güneş pillerinin temel katmanlarından biri olan saydam iletken katmana olan gereksinim nedeniyle, saydam iletken ince filmler üzerindeki çalışmalarda yoğunlaşma başlamıştır. Özellikle günümüzde kadmiyum sülfür ve amorf silisyum güneş pilleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasıyla duyulan gereksinim bir kat daha artmıştır. Saydam elektrot olarak da adlandırılan bu katmanın, güneş pillerinin verimi üzerinde en etkili parametrelerden biri olan seri direncin önemli bir kesrini oluşturması nedeniyle iletkenliğin çok yüksek olması ve güneş spektrumunun kullanışlı bölgesine saydam olması gerekmektedir [2]. Bunlara ilaveten, bu katmanın oluşturulmasında kullanılacak yöntemin kullanışlılığı ve maliyeti de bu konudaki problemlerin bir diğer cephesini oluşturmaktadır.

Başta cam olmak üzere tabanlar üzerine çok iyi yapışan, fiziksel ve kimyasal dış etkenlere karşı son derece dayanıklı olan bu filmler çeşitli tekniklerle hazırlanabilir.

Uygun cins ve miktarda katkıların ilavesiyle bu filmlerin elektrik iletkenliği artırılmaktadır. Kalay ile katkılanmış indiyum oksit ve antimon veya flor ile katkılanmış kalay oksit filmlerin gösterdikleri yüksek elektrik iletkenliği ve görünür bölgeyi içeren optik geçirgenliklerine karşılık kızıl berisi (IR: infrared) bölgedeki yansıtıcı özellikleri nedeniyle günümüz teknolojisinde çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Fakat bu filmlerin hidrojen plazmasına maruz kalmaları durumunda bozunmaya uğramaları nedeniyle, hidrojen plazmasına daha dayanıklı olan alüminyum veya benzeri katkı malzemeleriyle katkılanmış çinko oksit filmler son yıllarda tercih edilmektedir.

Bu çalışmalar güneş pillerini kullanıma açmak için maliyetin düşürülmesi gerektiğini göstermiştir. Bunun için de düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir filmlere yönelim başlamıştır. Çinkonun doğada bol miktarda bulunması ve ucuz olması nedeniyle; çinko oksit saydam iletken filmlerle ilgili çalışmaların yoğunlaşmasına önemli bir etkidir.

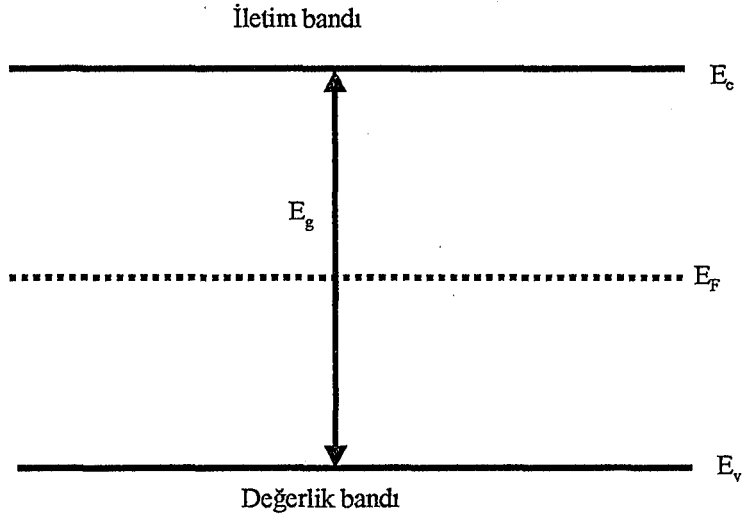
1.2. Yarıiletkenler

Katılar elektriksel ve optik özelliklerine göre, iletkenler (en iyi iletkenlerden gümüşün özdirenci $\rho=1.6 \times 10^{-6}$ ohm.cm), yarıiletkenler (özdirenci $\rho= 10^{-2} - 10^9$ ohm.cm), yalıtkanlar (en iyi yalıtkanlardan kehribarın özdirenci $\rho= 10^{19} - 10^{22}$ ohm.cm) olmak üzere üç grupta toplanır [3]. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği (oda sıcaklığında) yalıtkanlara göre daha iyi, iletkenlere göre daha zayıftır. Yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en belirgin özellik, sıcaklık arttıkça iletkenliğin artmasıdır. İletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Mutlak sıfırda (0 K de) yarıiletkenler iyi bir yalıtandır.

Katıların elektriksel iletimleri üzerine yapılarının etkisi oldukça büyüktür. Elektriksel iletim katıyı oluşturan atomlara ve bunların katı içerisindeki dizilişlerine bağlıdır. Eğer katıyı oluşturan atomlar belirli bir düzen içerisinde dizilmişlerse bu yapıya kristal yapı denir. Atomlar katı içerisinde rasgele dizilmişlerse bu yapıya amorf yapı denir.

Bir atom tek başına ele alındığında, elektronlar ancak belirli enerji seviyelerinde bulunabilirler. Atomları katı oluştururlarken bu enerji seviyeleri yarılmalara uğrar. Bu yarılmalara enerji bantları denir. Kristal yapıda bantlar oluşuktan sonra bantlar arası elektron geçişleri Pauli ilkesini ve istatistiksel dengeyi sağlayıncaya kadar devam eder. Elektronlarla tamamen dolu bantta değerlik bandı, bu bantın üzerindeki tamamen boş bantta iletim bandı denir. Bu iki bant arasında elektron bulunmaz ve bu aralığa yasak enerji aralığı (E_g) denir. Şekil 1.1'de enerji bantları gösterilmiştir.

Fermi enerji seviyesi (E_F) mutlak sıfır sıcaklığında elektronların bulunabileceği en yüksek enerji seviyesi olarak tanımlanır. Yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı 4 eV'dan daha küçüktür [4]. İletkenlerde yasak enerji aralığı yoktur. Yalıtkanlarda ise bu enerji aralığı daha büyüktür. Mutlak sıfır sıcaklığında yarıiletkenlerin iletim bandı tamamen boş, değerlik bandı elektronlarla tamamen doludur. Bu durumda yarıiletkenlerde iletim gözlenmez, yalıtkan gibi davranırlar.



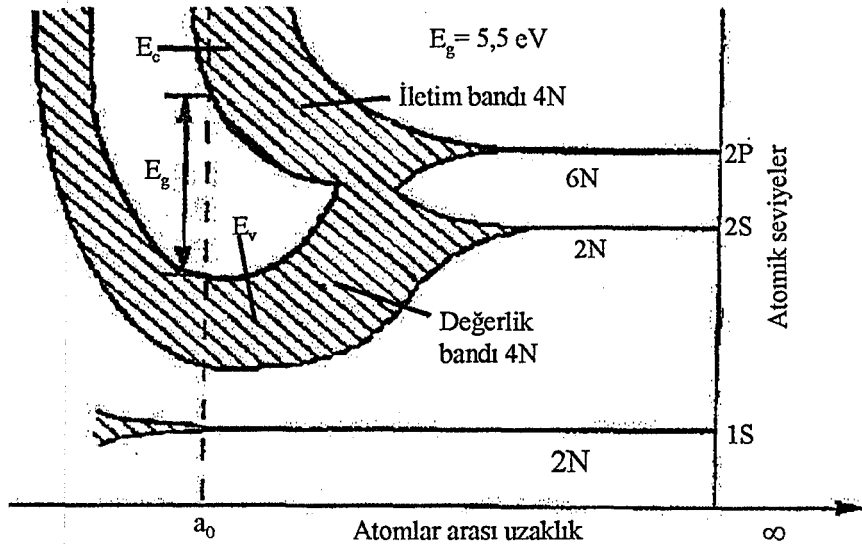
Şekil 1.1. Enerji bantları (0 K)

Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki hollerle (elektronların boş bıraktığı yerler) sağlanır. Yarıiletkenlerin tipi iletim bandındaki elektronların ve değerlik bandındaki hollerin yoğunluklarına bakılarak belirlenir. Eğer iletim bandındaki elektron yoğunluğu değerlik bandındaki hol yoğunluğuna eşit ise bu yarıiletkenlere has (intrinsic), eşit değilse

has olmayan (extrinsic) yarıiletken denir.

1.2.1 Kristal oluşumu ve bandlar

Bir atomda elektronlar kuantum koşullarına uygun kesikli seviyelerde ve bu seviyelerde Pauli ilkesine uygun olarak dizilirler. Örneğin karbon atomu için elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. En dış yörüngede 2 tanesi s seviyesinde, 2 tanesi de p de 4 elektronu bulunmaktadır. Serbest haldeki atomlar kristal yapıyı oluştururlarken karşılıklı bağlanma kuvvetleri etkili hale gelir. Bu durumda enerji düzeyleri yarımalara uğrayarak enerji bantlarını oluştururlar. Bu enerji düzeyleri arasındaki fark çok küçük olduğu için (10^{-19} eV) sürekli band olduğu söylenebilir. Örnek olarak karbon atomunun enerji-atomlar arası mesafeye göre band yapısı Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Enerji band oluşumu [3]

Kristalde bulunan elektronlar bu enerji bandlarında hareket edebilirler. Kristalin örgü noktalarında bulunan atomların sahip oldukları potansiyel alanları, serbest elektronların ya da hollerin hareketini belirler. Eğer kristal yapıda herhangi bir düzensizlik mevcutsa elektronlar ya da hollerin hareketi bundan etkilenecektir. Kristal içerisinde meydana gelen bu düzensizliklere kristal kusurları denir. Kristal kusurları yarıiletkenin elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

1.2.2. Katkılı yarıiletkenler

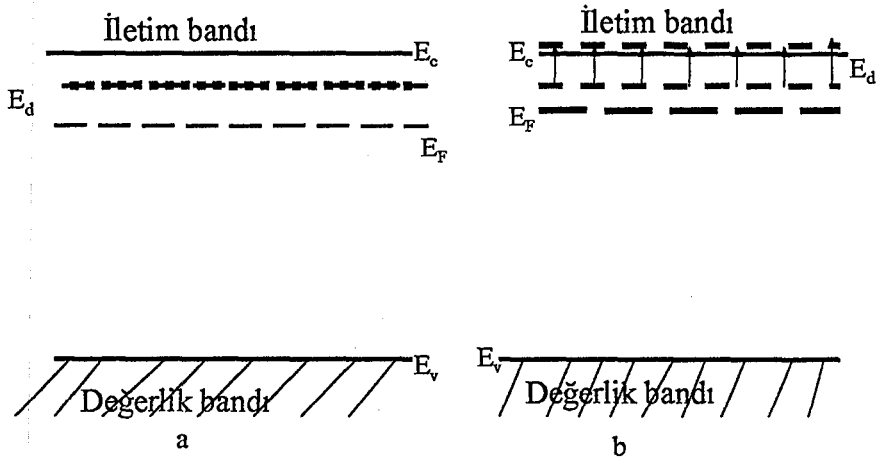
Yarıiletkenler için katkılama işlemi önemlidir. Katkılama işlemi uygun atomların yarıiletken içerisine çeşitli tekniklerle katılmasıyla yapılır. Yarıiletken içerisine yapılan katkılamadan sonra, elektriksel özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelir. Bu durumda istenilen özellikte yarıiletken elde etmek için, yarıiletken içerisine belirli oranda safsızlık (impurity) atomları katılır. Safsızlık atomları yarıiletkenin istenilen özelliğine göre donörler (elektron verici) yada akseptörlerdir (elektron alıcı), yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n- tipi yada p- tipi özellik gösterirler.

a) n-tipi yarıiletkenler

n-tipi yarıiletkenlerin çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlardır. Bu durumda yarıiletken donör atomlarıyla katılanmıştır. Örneğin IV. grup elementlerinden Si kristaline V. grup elementlerinden biri (P,As,Sb,...) katılarak n-tipi Si yarıiletkeni elde edilir [3].

Katkılama atomu olarak kullanılan V. grup elementlerinin son yörüngelerinde beş değerlik elektronu vardır. Si kristalinin V. grup elementlerinden P ile katılanlığını göz önüne alalım. Silisyumun son yörüngesinde dört değerlik elektronu ve katkı elementi olan fosforun beş değerlik elektronu vardır. Kristal içerisinde fosfor atomunun dört elektronu silisyum atomunun dört elektronu ile kovalent bağ yapar. Fosfor atomunun beşinci elektronu fosfor atomuna zayıf elektriksel kuvvetle bağlıdır. Bu durumda küçük enerjilerle fosfor atomu iyonlaşabilmektedir. Bu elektron kristal içerisinde fosfor atomundan bağımsız hareket edebilmektedir. Fosfor atomu silisyum kristaline bir elektron vermiştir, başka bir deyişle fosfor atomu donör atomudur. Donör atomu ile katılan silisyum kristali n-tipi yarıiletken özellik gösterir. Donör atomlarının yarıiletken içerisinde buldukları enerji seviyesi iletim bandının alt sınırına yakındır. Bu durum küçük enerjilerde donör atomlarının iyonlaşmasıyla elektronların iletim bandına geçeceğini gösterir. Şekil 1.3'de donör iyonlarının enerji seviyeleri gösterilmiştir.

n-tipi yarıiletkenin çoğunluk taşıyıcıları (n_n) elektronlar, azınlık taşıyıcıları (p_n) hollerdir. Elektron yoğunluğu donör yoğunluğuna bağlı olarak, elektronların elektriksel iletkenliğe katkısı hollerden daha fazla olacaktır.



Şekil 1.3. n-tipi yarıiletken için

a) iyonlaşmamış (0 K)

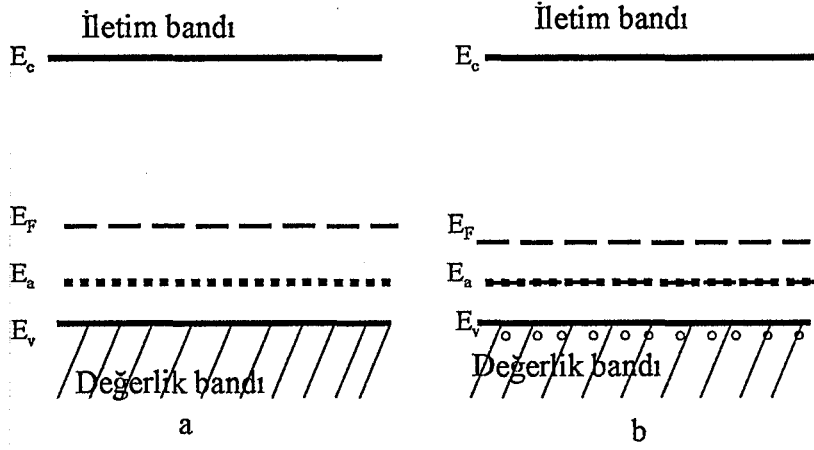
b) iyonlaşmış donör seviyeleri (300 K)

b) p-tipi yarıiletkenler

p-tipi yarıiletkenler için de silisyum kristalini örnek alabiliriz, ancak burada silisyum kristaline akseptör atomları katılacaktır. Akseptör atomları periyodik tablonun III. grup (B,Ga,Al,In,..) elementleridir [3].

Silisyum kristalini p-tipi yapmak için belirli oranda bor atom ile katkılandığını düşünelim. Bor atomu silisyum atomu ile kovalent bağ yapar, ancak bu bağlanma için bir elektron eksikliği vardır, bunu da diğer Si-Si bağlarından bir elektronu yakalayarak yapar. Burada bor atomu akseptördür, başka bir deyişle ortamdan elektron yakalamıştır. Elektron yakalanması bir holün oluştuğunu gösterir. Akseptör iyonlarının enerji seviyeleri değerlik band sınırlarına yakındır. Şekil 1.4'de akseptör iyonlarının enerji seviyeleri gösterilmiştir.

p- tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları holler (p_p), azınlık taşıyıcıları ise elektronlardır (n_p) . Hol yoğunluğu akseptör yoğunluğuna bağlı olarak, hollerin elektriksel iletkenliğe katkısı elektronlardan daha fazla olacaktır.



Şekil 1.4. p-tipi yarıiletken için
 a) iyonlaşmamış (0 K)
 b) iyonlaşmış akseptör seviyeleri (300 K)

2. İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ

2.1. Neden İnce Film ?

İnce film, kalınlıkları 100 Å ile birkaç µm arasında değişen kaplamalardır. İnce film, kaplama parçacıkları olan atomların ya da moleküllerin, kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmesi ile hazırlanmaktadır.

Günümüzde ince film teknolojisinin en büyük uygulama alanı yarıiletken sanayidir. Transistörler, integre devreleri (IC), ışık yayan diyotlar (LED), ekranlar, lazerler bu teknoloji ile yapılmaktadır. Güneş pilleri, gece görüş dürbünleri gibi optik algıçlar ve araçlar da bu teknolojinin ürünleridir. Optik ve manyetik kayıt cihazları, fiziksel ve kimyasal aşınmaya dirençli sert ve dekoratif kaplamalar da ince film teknolojisinin en yaygın kullanım alanları arasındadır.

Kaplama teknikleri ve kaplama koşullarındaki farklılıklar hacimli malzemelerde bulunmayan pek çok özelliği ince filmlerde ortaya çıkarmaktadır. Bu ince film malzemelere hacimli malzemelere göre üstün özellikler kazandırmaktadır [5]. İnce film teknolojisinin üstünlükleri aşağıda sıralanmaktadır:

- i) Hacimli malzemelerde olmayan ölçüde saf malzeme eldesi.
- ii) Atomik büyütme dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerinin eldesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi.
- iii) Küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi, homojenliğin kontrol edilebilmesi.
- iv) Ardışık işlemlere imkan vermesi, böylece çok katlı ve çok değişik özelliklerde film elde edilebilmesi.
- v) Kalınlık, kristal yönlenmesi ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkileri ve diğer boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi.
- vi) Kaliteli malzemedan tasarruf sağlanması.
- vii) Hızlı, kolay kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir teknoloji olması.

İnce film teknolojisinin gelişmesi, geniş kullanım alanına sahip malzemelerin daha kolay elde edilmesine olanak tanır. Örneğin, elmas 2000 °C sıcaklıkta ve 50000 psi basınçta sentezlenirken, katodik ark plazma tekniğiyle 10-100 eV'luk karbon iyonları ile 200 °C'de elmas film yapılabilir. Yeni

gelişmelerden biri de Ni-Fe-Cr gibi çok katlı süper örgü alaşım filmlerin oluşturularak manyetik kayıt cihazlarının yapılmasıdır. Manyetik alan etkisinin bu filmlerin dirençlerinde büyük değişim yaratması, 1993'te IBM tarafından yeni manyetik algıçlar olarak ilan edilmelerini sağlamıştır. Önceleri yalnızca teorik olarak ilgi odağı olan kuantum doğruları ve kuantum noktaları gibi kavramlar ince film teknolojisi ile günlük yaşama girmiştir [2].

Kalınlık, ince filmlerin elektriksel, optik, manyetik ve mekanik özelliklerini en çok etkileyen parametrelerden biridir. Metal filmlerde direncin sıcaklık katsayısı (TCR), yarıiletkenlerde taşıyıcı mobilitesi, yalıtkanlarda tünel akımı, yüksek frekans çalışmalarında anormal deri etkisi (skin effect), çok ince yarıiletkenler ve yarı metallerde kuantum boyut etkileri (Hall mobilitesi, magnetodirenç), üstün iletkenlerde kritik sıcaklık gibi değerler kalınlığa son derece bağlıdır.

2.2. İnce Film Büyütme

Film oluşumu işlemi üç aşamadan meydana gelmektedir.

- i) Kaplama malzemesinin fiziksel buharlaştırma tekniğinde katı kaynaktan, kimyasal buharlaştırma tekniğinde gaz kaynaktan, çözeltiliyle kaplama tekniğinde sıvı kaynaktan atomik, moleküler ya da iyonik parçacıklar halinde ayrılması.
- ii) Bu parçacıkların ulaşım uzayında doğrudan ya da elektrik ve/veya manyetik alan etkisiyle kaplanacak yüzeye taşınması.
- iii) Kaplanacak yüzey üzerinde katı bir yapı oluşturmak için bu parçacıkların doğrudan yada kimyasal yolla yoğunlaşması.

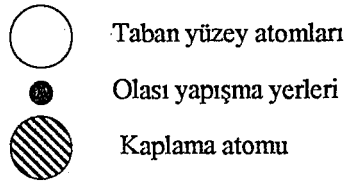
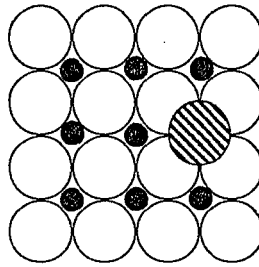
İnce film büyümesi son aşama dahilindedir. Kaplama malzemesi, tekniği kadar film büyümesi de kaplamanın karakterini etkiler. Aşağıda ince film büyütme işlemi basamak basamak anlatılmıştır [5].

- i) Taban yüzeyine çarpan parçacıklar, bu yüzeye dik hız bileşenlerini kaybederler ve taban yüzeyine tutunurlar (Şekil 2.2.a). Bu parçacıkların sahip oldukları enerji ile bağlanabilecekleri çok yer vardır. Şekil 2.1'de kare yapıdaki bir taban yüzeyinde uygun yapışma yerleri gösterilmiştir.
- ii) Taban üzerine tutunan parçacıklar başlangıçta taban ile ısı dengede değildirler, dolayısıyla oldukları yerde hareketsiz kalmazlar, olası yapışma yerlerine sıçrama

hareketi yaparlar (Şekil 2.2.b). Parçacıklar bu hareket enerjisini ulaşım uzayından ve tabanın sıcaklığından kazanmaktadırlar. Sıçrama için gereken difüzyon enerjisi yapışma enerjisinden küçük olduğundan sıçrama olasılığı daha yüksektir. Kaplama parçacıkları bu hareketle taban yüzeyinde en uygun durumu bulmaya çalışırlar.

iii) Bu hareketlilik esnasında sıçrama dışında diğer kaplama parçacıklarıyla da etkileşerek çarpışma ve birleşme yapmaktadırlar (Şekil 2.2.c).

iv) Birleşmeye tabana gelen diğer parçacıkların da katılması ile atomlar arası bağlanma kuvvetlenir. Böylece yüzeye çarpan parçacıkların gruplara katılma olasılığı artar. Bu kümecikler veya çekirdekler ısıl dengede değildirler. Bu nedenle kaplama koşullarına bağlı olarak zamanla yerlerinden kalkabilirler. Eğer kaplama parametreleri bu çekirdeklerin kalkmalarından ziyade yüzeye yapışan diğer çekirdeklerle çarpışması yönünde ise çekirdekler büyümeye devam eder. Kritik bir büyümeye ulaşıldığında kümecikler termodinamik olarak karalı hale gelirler ve çekirdeklenme barajı aşılmış olur. Bu aşama çekirdeklenme olarak adlandırılır (Şekil 2.2.d).



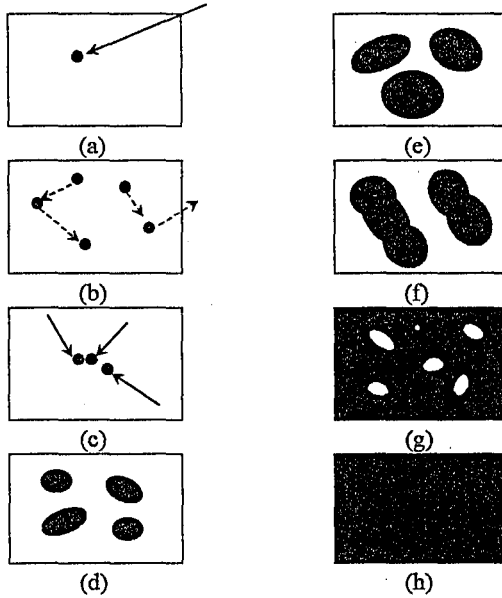
Şekil 2.1. Taban yüzeyinde olası yapışma yerleri

v) Bu çekirdekler sayıca ve boyutça büyümeye devam ederler ve doyum çekirdek yoğunluğuna ulaşırlar. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek boyutu tabana gelen parçacıkların enerjisine, birim zamanda tabana ulaşan parçacık sayısına,

yapışma, kopma ve ısı difüzyon aktivasyon enerjilerine, tabanın sıcaklığına, fiziksel ve kimyasal yapısına bağlıdır. Bir çekirdek tabanın yüzeyine dik ya da paralel büyüebilir fakat film oluşmasının ilk aşamalarında enine büyüme boyuna büyümeden çok daha fazladır. Büyüyen bu çekirdeklere ada denir (Şekil 2.2.e)

vi) Film oluşumunda bir sonraki aşama birleşme aşamasıdır. Bu aşamada küçük adacıklar birleşerek yüzey alanlarını minimum yapmaya gider başka bir deyişle kararlı hale geçmeye başlarlar. Bu gidiş daha büyük adacıkların oluşmasına yol açar (Şekil 2.2.f). Bu gidişi hızlandırmak için yüzeye gelen parçacıkların yüzey hareketliliklerini arttırmak gereklidir.

vii) Büyük adacıklar birleşirler, dolayısıyla arkalarında kaplanmamış delikler ve kanallar bırakırlar. Bu aşamada filmin yapısı süreksiz adalar yapısından delikli bir yapıya dönüşür (Şekil 2.2.g). Bu kanallar ve oyuklar da dolarak film sürekli hale gelir (Şekil 2.2.h). Bu birleşmeler ve dolmalar nedeniyle kaçınılmaz olarak yapısal örgü hataları doğar.



Şekil 2.2. Film büyümesi [5]

2.3. Film Büyümesinin Yapıya Etkisi

İnce filmin mikroyapısı ve topografik detayları büyüme işleminin kinetiğine bağlıdır. Dolayısıyla taban sıcaklığı, safsızlıkların kaynağı ve enerjileri, tabanın fiziksel ve kimyasal özellikleri, gaz ortamı önemli parametrelerdir. Tabana gelen parçacıkların kinetik enerjileri, birim zamanda gelen parçacık sayısı, yoğunlaşma

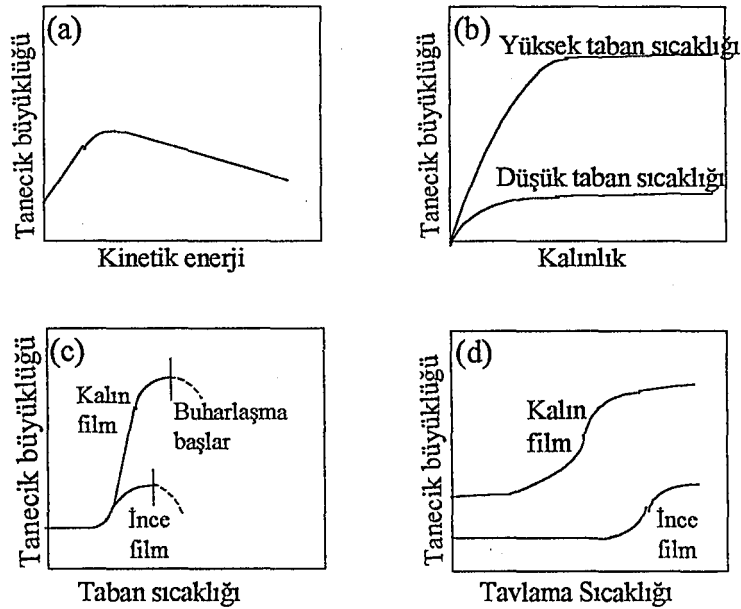
ve yapışma katsayıları, safsızlık miktarı ve süper doyum oranı (yoğunlaşma için gerekenden daha fazla olan buhar basıncı/sıvı derişimi oranı) yüzeye gelen parçacıkların yüzey hareketliliklerini etkileyen parametreler olarak sayılabilir.

Filmlerin mikroyapısı filmlerin çekirdek boyutu ile ilgilidir. Süper doyum oranı azaltılarak ve yüzeye gelen parçacıkların yüzey hareketlilikleri atılarak çekirdek boyutu büyütülür. Sonuç olarak, büyük çekirdek boyutlu filmler, yüksek enerjili parçacıklarla ve yüksek taban sıcaklıklarında elde edilir. Çekirdek boyutu, film oluşturma işlemi tamamlandıktan sonra, tabanı yüksek sıcaklıklarda tavlarken da arttırılabilir. Tavlama, kalın filmlerde daha belirgin bir etkiye sahiptir. Fakat, yüksek taban sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin çekirdek boyutu, sonradan tavlama ile büyütülen çekirdek boyutundan daha büyüktür. Film kalınlığı arttıkça çekirdek boyutu da büyür, ancak belli bir noktadan sonra sabit kalır. Hazırlandıktan sonra bir filmin kalitesini ve özelliklerini, tavlarken iyileştirmek zor ve sınırlı bir işlemdir.

Şekil 2.3.a'da görüldüğü gibi gelen parçacıkların kinetik enerjilerinin artması belirli bir bölgeye kadar çekirdek boyutunu arttırmaktadır. Gerçekten de gelen parçacıkların kinetik enerjileri, film yapısına ve özellikle yapışma davranışına etki eden en önemli parametrelerden birisidir. Katodik arkla buharlaştırma tekniğiyle elde edilen parçacıkların enerjisi diğer tekniklerden kat kat fazladır. Taban-film yapışma katsayısı bu teknikte elde edilen filmlerde en yüksek değerlere sahiptir. Şekil 2.3.b'de kalınlığı az olan filmlerin çekirdek boyutunun daha küçük olduğu yani filmlerin kristalleşmesinin daha kötü olduğu görülmektedir. Bunun sebebi kalınlığı fazla olan filmlerde adacıkların üstten de birleşebilmesidir. Şekil 2.3.c taban sıcaklığının filmin kristal yapısı üzerindeki etkisini göstermektedir. Taban sıcaklığının artması belli bir noktaya kadar filmin kristalliğini olumlu etkilemektedir. Şekil 2.3.d'de ise tavlama işleminin filmin çekirdek boyutunu arttırdığı yani kristalleşmesini iyileştirdiği görülmektedir [6].

Düşük çekirdeklenme engeli ve yüksek süper doyumda, başlangıç çekirdeklenme yoğunluğu yüksek, kritik çekirdek boyutu ise küçüktür. Bu koşullar altında küçük kalınlıklarda bile yüzey parlak ve sürekli. Diğer yandan çekirdeklenme engeli yüksek ve süper doyum düşük ise, büyük çekirdekçikler oluşur ve gözenekli bir yapı meydana gelir. Yüksek yüzey hareketliliği genellikle

filmlerin sürekli bir yapıda olmasına yardımcı olur. Yüzey sürekliliğini iyileştirmek için, parçacıkları taban yüzeyine eğik açıda göndermek yararlı olur, bu tercihli yönelmeyi de teşvik eder. Süreklilik faktörü gerçek etkin alanın geometrik alana bölümü olarak tanımlanır. Gözenekli filmlerde etkin yüzey alanı, geometrik alanın yüzlerce katı olabilir.



Şekil 2.3. Çeşitli kaplama parametrelerinin tanecik büyüklüğüne etkisi [6]

Yoğunluk fiziksel yapının önemli bir parametresidir. İnce filmlerde görülen önemli bir özellik de filmin kalınlığının azalmasıyla yoğunluğunun da azalmasıdır. Gözenekli filmlerde yoğunluk hacimli malzeme yoğunluğunun %2-3'ü bile olabilir.

Filmin yapışması, tabanın fiziksel ve kimyasal yapısına, temizliğine sıkı sıkıya bağlıdır. Gelen parçacıkların kinetik enerjilerinin artması, tutunma enerjisinin yüksek olması ve başlangıç çekirdeklenme yoğunluğunun yüksekliği yapışmanın daha iyi olmasını sağlar. Yüzey üzerindeki pislikler tutunma enerjisini arttıracak ya da azaltacak yönde olmalarına göre, yapışmayı artırır veya azaltır. Bu anlamda düşük vakum seviyesi de yapışmayı azaltan bir unsurdur. Çünkü yüzey üzerine yapışmış çok sayıda gaz atomu tutunma enerjisini azaltır. Genelde kristal bağ sabitlerinin gerçek değerlerinden çok farklı olduğu durumlar, yalnızca çok ince filmlerde görülür. Bağ sabiti yüzey enerjisinin negatif ya da pozitif

olmasına göre artabilir veya azalabilir. Film kalınlığı arttıkça bağ sabitlerinin değeri gerçek değerlerine yaklaşır.

2.4. İnce Film Elde Etme Yöntemleri

İnce filmler araştırma laboratuvarlarında ve endüstriyel çalışmalarda buharla ve çözeltiyle elde etme yöntemleriyle hazırlanırlar. Yöntem seçiminde fiziksel, kimyasal, teknolojik, teknik ve ekonomik özellikler rol oynar. Elde edilmek istenen filmin malzemesi, taban uyumu, taban büyüklüğü ve şekli, sıcaklığa bağımlılık ve daha sonraki çalışma ortamı da film elde etme yöntemini belirler.

Saydam iletken ince filmlerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan ve verimli sonuçlar alınan yöntemler: kimyasal buharlaştırma yöntemi (chemical vapour deposition; CVD), püskürtme yöntemi (spray pyrolysis;SP), vakumlu buharlaştırma yöntemi (vacuum evaporation;VE) ve saçma yöntemi (sputtering; sıçratma). Bunların yanında diğer tekniklerle de saydam iletken ince filmler elde edilmektedir. Bu çalışmada ağırlıklı olarak yukarıdaki yöntemlerle hazırlanmış çinko oksit ve çinko oksit tabanlı filmler incelendiğinden yukarıdaki teknikler sırasıyla bu bölümde açıklanacaktır.

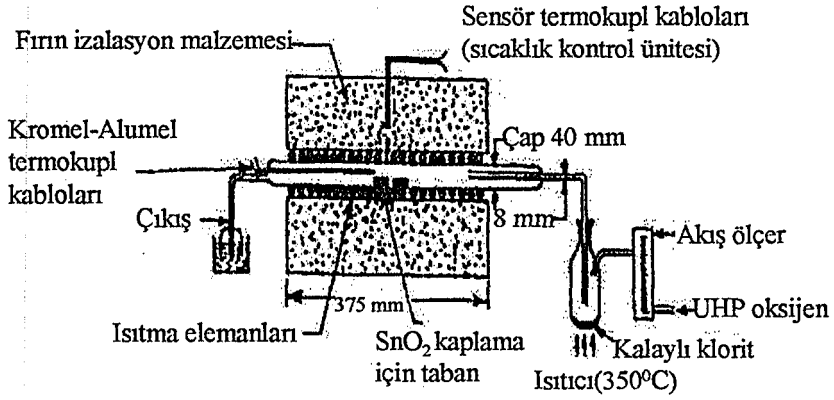
2.4.1. Kimyasal buharlaştırma yöntemi (CVD)

Kimyasal buharlaştırma yöntemi (CVD), yarıiletken malzemelerin ince filmlerini üretmede kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Bu teknikte bir veya daha çok sayıda gazlı reaksiyon türünün bir katı yüzey (taban) üzerinde reaksiyonu söz konusudur. Bu işlemde, metal oksitleri genellikle uygun bir organometalik bileşiğin buharlaştırılması ile oluşturulur. Yoğun (condensate) malzeme içeren buhar, taban yüzeyine taşınarak burada genellikle bir heterojen işlemde geçirilerek ayrıştırılır. Ayrıştırma işleminin mahiyeti, uçucu taşıyan türlerin bileşimine göre değişmektedir. Ayrışma durumu öyle olmalıdır ki, filmlerde bulanıklığa yol açabilen tozlu tabaka oluşmasını önlemek için reaksiyon gazlı fazda değil de sadece taban yüzeyinde veya yüzeye yakın bir yerde meydana gelsin.

Tipik bir CVD sistemi [1], şekil 2.4'de gösterilmektedir. Bir uçucu bileşiğin buharları sıcak kabarcık kabından ısıtılmış hattan geçirilerek oksijenin veya su

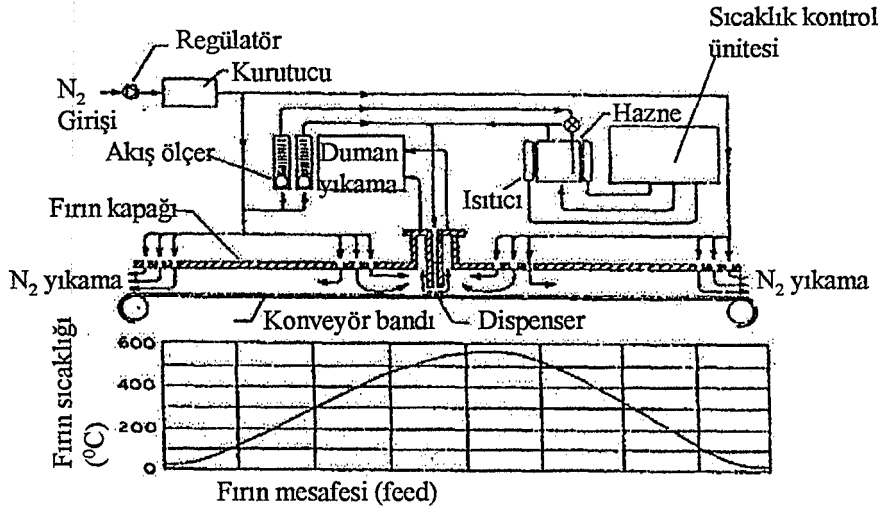
buharının da getirildiği bir reaksiyon odasına oksijen (O_2), azot (N_2), Argon (Ar) gibi taşıyıcı bir gaz ile taşınır. Bu geliştirme odasında buharlar ayrışır ve önceden ısıtılan taban yüzeyinde homojen oksit filmler oluşur. Bu filmlerin kalitesi taban sıcaklığı, gaz akış hızı ve sistem geometrisi gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. En yüksek kalitede filmler elde edebilmek için, bütün bu parametrelerin optimize edilmesi ve kontrol altında tutulması gerekir. Taban sıcaklığı ve gaz akış hızı büyük ölçüde ayrışma hızını belirler. Şayet taban sıcaklığı düşük ise, organik malzemenin eksik oksitlenmesinden dolayı filmlerde karbon yamaları bulunur. Taban sıcaklığı çok yüksek olduğunda ise, film oluşumu sırasında yüzeydeki yabancı maddelerin aşırı derecede difüzyonu söz konusu olabilir. Ayrıca, taban ısıtıcısından yayılan radyasyonlar reaksiyon odasındaki gazı önceden ısıtabilir. Bu da organometalik bileşiklerin taban yüzeyinde değil de gaz fazında ayrışmasına yol açarak pürüzsüz bir film yerine toz gibi bir kaplama oluşmasına neden olur. Gaz akışı ve sistem geometrisi de geniş alanlar üzerinde oluşturulan filmlerin uniform oluşu bakımından belirleyicidir. Böylece, gazı, reaksiyon odasına hem gaz giriş yeri hem de akış hızı bakımından kontrollü bir şekilde getirebilmek son derece önemlidir. Birçok reaksiyon odasında tabanın bulunduğu alanda gaz akışının mümkün olduğunca uniform olmasını sağlamak için kontrol kapakçıkları ve/veya gezerek dönen taban tutucular bulunmaktadır. Homojen ve uniform filmlerin CVD ile elde edilmesi için bir dizi reaktör tasarımı üzerinde çalışmıştır [6].

Cam şeritlerin sürekli kaplanmasına uygun bir CVD yapısı Şekil 2.5'de gösterilmiştir [7]. Genişliği 30 cm kadar olan tabanlar sıcak bölgede bir veya daha çok sayıda CVD kaplama safhasının bulunduğu bir fırından geçen bir konveyör bandı üzerinde taşınır. Dar geçişli deliklerden akan uygun soy gaz ile atmosfer kontrolü açısından düz bir konstrüksiyon tasarlanmıştır. Reaksiyon maddeleri konveyör bandı boyunca uzanan dar bir delikten enjekte edilir. Bu işlemdeki kaplama kalınlığı konveyör bandının uzunluğuna ve reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır. 10 cm'lik bir genişlikte $\pm 3\%$ 'lük bir kaplama kalınlığı uniformluğu gözlemlenmiştir [7].



Şekil 2.4. SnO_2 filmleri kaplamak için deneysel CVD tekniğinin şematik diyagramı [1]

CVD işleminden yararlanmanın sağladığı ana avantajlardan biri, kaplamanın önemli gereksinimlerinden biri olan vakuma ihtiyaç duyulmadan büyük ölçekli üretim tesisleri için de kolaylıkla kullanılmasını sağlayan basitlik, tekrarlanabilirlik ve kolaylıktır. Ayrıca, kullanılan teçhizatın maliyetinin düşük olması sayesinde bu teknikle ince filmlerin üretim maliyeti de makul ölçüde düşüktür. Bu teknik kullanılarak, yüksek saflıkta, stoykometrik ve yapısal mükemmellikte filmler elde edilebilir. Ne var ki CVD ile oluşturulan filmlerin morfolojisi kimyasal reaksiyonun ve aktivasyon mekanizmasının mahiyetinden büyük ölçüde etkilenir.



Şekil 2.5. Kalay oksidin ve benzeri kaplamaların kesintisiz kaplanmaları için CVD fırının şematik diyagramı [7]

4.4.2. Püskürtme yöntemi

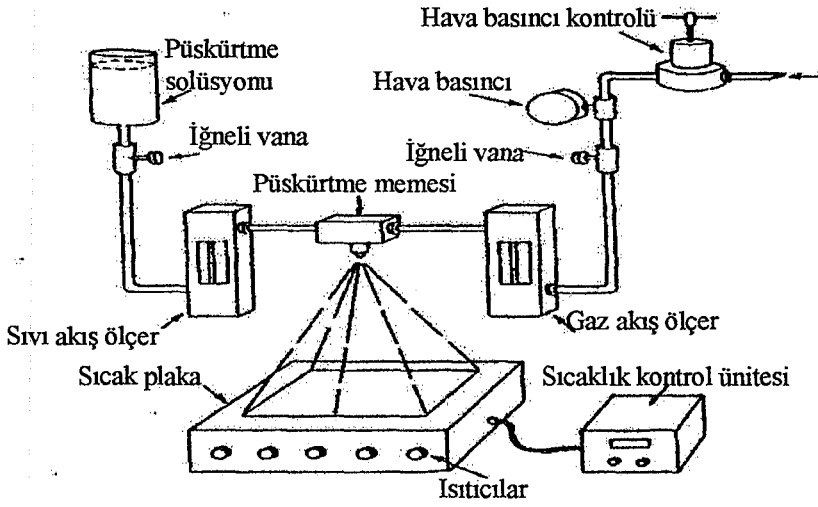
Püskürtme yöntemi, endüstriyel uygulamalar için büyük ölçekli kaplamaların seri üretimi için kolayca uygulanabilen nispeten basit ve ucuz bir yöntemdir. Bu yöntem uzun yıllardan bu yana, saydam iletken oksit filmlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Püskürtme yöntemi, önceden ısıtılmış bir taban üzerine püskürtüldüğü zaman bir sıvı karışım içerisinde çözülen bir metalik bileşiğin prolitik ayrışmasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem, metal kloridin $MCl_x + yH_2O \rightarrow MO_x + xHCl$ reaksiyonuna göre bir ısıtılmış taban üzerinde metal kloridin yüzey hidrolizine bağlıdır. Bu reaksiyonda, M , oksit filmlerin Sn, In, Zn vs gibi herhangi bir konak metaldir. Geleneksel püskürtme yöntemi [1] şekil 2.6'da gösterilmiştir. Kimyasal çözeltinin atomize edilerek ince damlacıklar halinde püskürtülmesi, filtreli bir taşıyıcı gaz yardımı ile püskürtücü memesi tarafından yapılır. Bu taşıyıcı gaz ve çözelti, önceden belirlenen basınçlar ve akış hızlarında püskürtücü memesine verilir. Ana ve yardımcı ısıtıcı güç beslemesini kontrol eden bir geri bildirim devresinden yararlanılarak taban sıcaklığı sabit tutulur. Tabanın geniş alanlı uniform kaplanması, elektromekanik bir düzenleme kullanılarak püskürtme kafasını ve/veya tabanı taramak suretiyle başarılır. Gaz ve sıvı memelerin geometrisi, püskürtme yapısını, damlacıkların boy dağılımını ve püskürtme oranını önemli ölçüde etkiler ve bunun sonucunda da

elde edilen filmlerin oluşma kinetiği ile kalitesi belirlenir. Filmlerin kalitesini etkileyen diğer önemli kontrol parametreleri ise tabanın cinsi ve sıcaklığı, çözelti bileşimi, gaz ve çözeltinin akış hızları, kaplama süresi ve meme-taban mesafesidir.

Genellikle, 300°C'nin altındaki taban sıcaklıklarında elde edilen filmler amorf özelliktedir; oysa daha yüksek taban sıcaklıklarında polikristal filmler elde edilir [7]. İyi iletkenliğe sahip filmler elde edebilmek için, metalin tam olarak oksitlenmesinden kaçınmak son derece önemlidir. Bu koşul genellikle propanol, etil alkol veya pirogallol gibi uygun bir indirgeyici madde eklemek suretiyle başılır. Bu organik malzemelerin ayrışma ürünleri, anyon boşlukları yaratarak oksit filmin indirgenmesine yol açar. Yüksek taban sıcaklıkları, kaplama hızını artırır ve kimyasal indirgenmeyi (anyon boşlukları) sağlar. Başlatıcı metalik kloritlerle karıştırılan organik malzemenin tipi ve miktarı indirgenme miktarını belirler.

a) Modifiye edilmiş püskürtme teknikleri

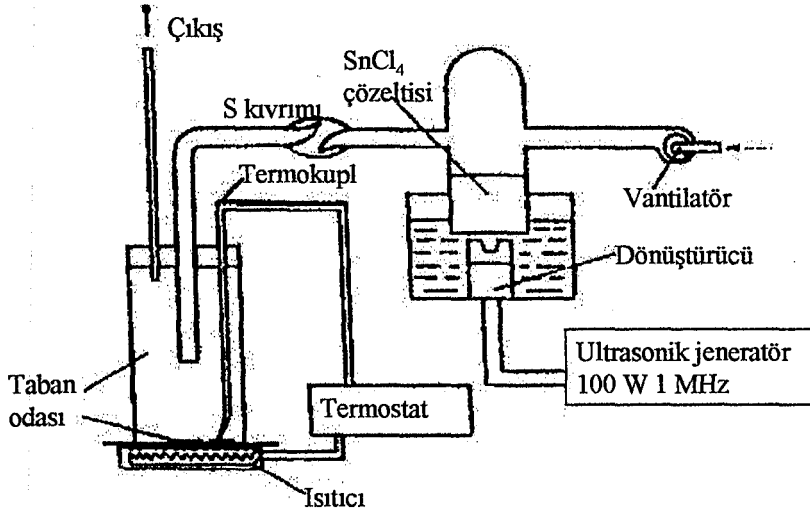
Homojen ve her zaman aynı şekilde filmler elde edebilmek için yukarıda sözü edilen basit püskürtme sisteminin modifiye etmek üzere çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. Böyle bir sistem, ultrasonik püskürtme ile üretilen aerosolün prolizine dayanır. Böyle bir ultrasonik püskürtücü şekil 2.7'de gösterilmiştir [8]. Bu sistem, bir ultrasonik atomizer püskürtme memesinden, bir proliz fırınından ve bir çıkış sisteminden meydana gelir. Ultrasonik atomizer ise, içerisinde püskürtülecek sıvının bulunduğu ve yüksek frekanslı (yaklaşık 1 MHz) bir jeneratör ile harekete geçirilen bir seramik dönüştürücü ve bir cam kaptan meydana gelir. Saatte bir litrelik sıvıyı 800 ile 1000 kHz'lik bir frekansta püskürtmek için 100-200 W kadar bir güç besleme gereklidir. Ultrasonik titreşimler ile üretilen damlacıklarının çapı, titreşim frekansına f bağlıdır. ($d = K(8\pi\sigma/ρf^2)^{1/3}$) burada, K , sisteme bağlı sabiti, σ , yüzey gerilimini ve ρ da sıvının yoğunluğunu ifade eder [8].



Şekil 2.6. Püskürtme yöntemi sistemi [1]

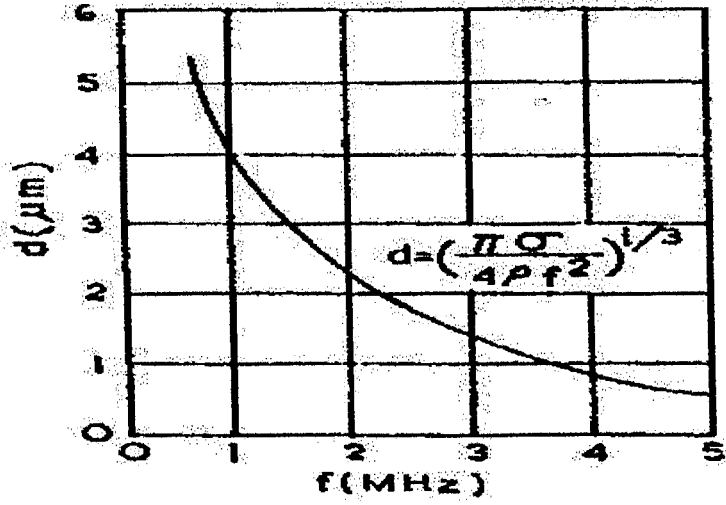
Frekansla damlacıkların çapındaki değişim, şekil 2.8'de gösterilmiştir [8]. Püskürme işlemindeki damlacığın büyüklüğü, filmlerin homojen oluşunun belirlenmesinde önemli bir parametre olduğundan, aerosol üretmek için ultrasonik titreşimlerden yararlanılması çeşitli avantajlar sağlar; damlacığın büyüklüğü kontrol edilebilir ve yüksek tekrarlanabilirlikte filmler elde edilebilir. Üstelik, büyüklükteki dağılım, pnömatrik püskürtmede genellikle karşılaşılan dağılımla karşılaştırıldığında oldukça dardır. Düz yüzeyler ile borular ve şekilli camlar üzerine SnO_2 kaplamak için bu yöntemi kullanmıştır [8].

Geniş alanlı tabanı kaplamak için kullanılan modifiye edilmiş bir püskürtme tekniği şekil 2.9'da gösterilmiştir [7]. Bu sistem, sıcaklığı 200 ile 650°C arasında dengelenebilen bir sıcak plakadan ve memenin birbirini izleyen hareketleri ile bütün çalışma yüzeyinin püskürtme ile kaplanmasını sağlayan X-Y cihazından meydana gelmiştir [7].

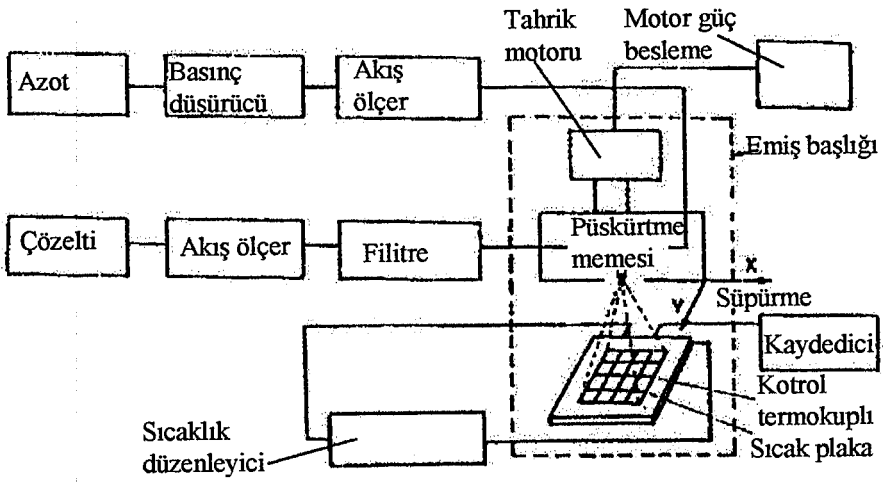


Şekil 2.7. Ultrasonik püskürtücü kullanılan SP deney düzeneği [8]

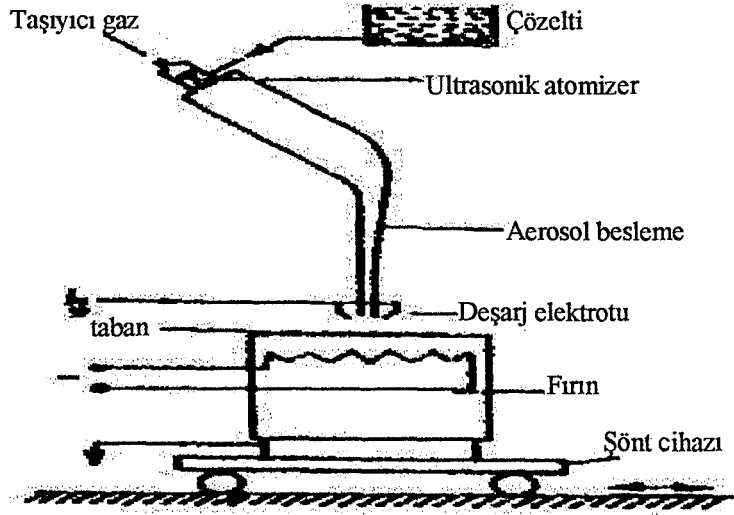
Püskürtme memesi, taban üzerinde ($\pm 5^\circ\text{C}$ içerisinde) sıcaklığın sabit kalmasını ve geniş bir alanın (10cm x 10 cm) homojen bir şekilde kaplanmasını sağlayacak bir hızda hareket ettirilir. Sıvı ve gaz akış oranları akış ölçerler (flowmetre) vasıtasıyla kontrol edilir. Geniş alanları kaplamak için, püskürtme yönteminin düşük kaplama veriminin malzemenin maliyeti üzerinde olumsuz bir etkisi söz konusudur. Temin edilen malzemenin sadece az bir kısmı taban üzerine kaplanır. Elektroforez taşınmanın yapıldığı corona püskürtme yöntemi, püskürtme yönteminin daha ekonomik kullanmayı mümkün kılarak verimliliği %80'den daha fazla artırır. Bu işlem, şekil 2.10'da şematik olarak gösterilmiştir [8]. Çözeltinin atomizasyonu, taşıyıcı gaz olarak basınçlı havanın kullanıldığı bir piezoelektrik dönüştürücü ile gerçekleştirilir. Damlacıklar deşarj elektrotları ile taban arasındaki elektrik alanda yüklenir ve elektrik kuvvetleri ile tabana taşınır [8].



Şekil 2.8. Ultrasonik frekansa karşılık damlacıkların ortalama çap eğrisi [8]



Şekil 2.9. Büyük alanlar için SP sistemi [7]

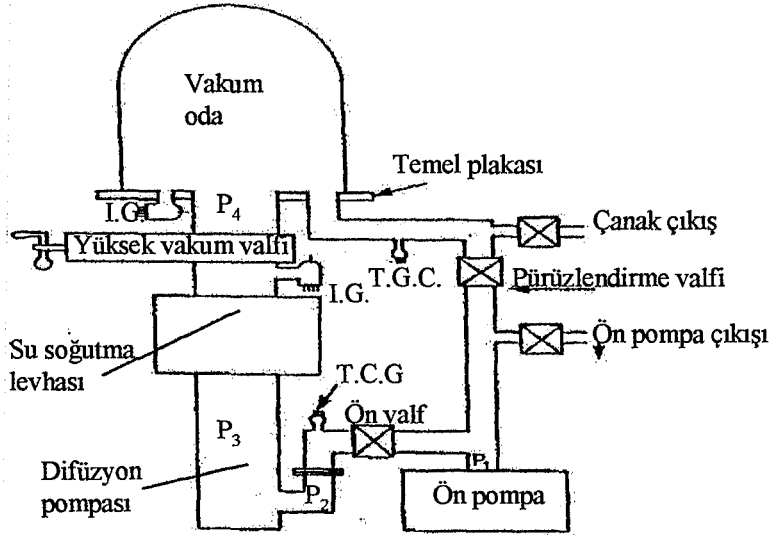


Şekil 2.10. Şematik corona SP diyağramı [8]

2.4.3. Vakumlu buharlaştırma

Yarıiletken ince filmlerin oluşturulmasında en yaygın olarak kullanılan tekniklerden biri olmasına karşın vakumlu buharlaştırma saydam iletkenlerin elde edilmesinde o kadar fazla kullanılmamıştır. Temel düzenek şekil 2.11’de gösterilmiştir [6]. Yükü buharlaştırmak için dirençle ısıtılan bir tungsten veya tantal kaynağı veya elektron huzmesi (electron beam) ile ısıtılan bir kaynak kullanılabilir. Taban ısıtıcısı, istenen sıcaklığa kadar tabanın ısıtılmasını sağlamak için tabanın üzerine yerleştirilir. Oksijen veya bir argon-oksijen karışımı kalibreli kaçak valfinden sisteme alınabilir. Önemli kontrol parametreleri, taban sıcaklığı, buharlaşma hızı, kaynak-taban mesafesi ve oksijen kısmi basıncıdır. İletken oksit filmler, (i) SnO_2 , In_2O_3 , Cd_2SnO_4 gibi metal oksitleri doğrudan buharlaştırma, (ii) oksijen ortamında metalin reaksiyonla buharlaştırılması veya (iii) metal filmlerin sonradan oksitlenmesi gibi üç yöntemle buharlaştırılmayla elde edilebilir. Oksit malzemeler buharlaştırıldığında, filmlerde mutlaka bir miktar oksijen yetersizliği söz konusudur. Ya filmlerin kısmi oksijen basıncında buharlaştırılması veya kaplama sonrasında bir miktar ısı işlem yapılması iyi kalitede filmler elde etmek amacıyla çok önemlidir. Reaksiyonla buharlaştırma yönteminde, ilgili metal veya alaşım, yaklaşık 400°C ’ye kadar ısıtılan tabanlar üzerine oksijen ortamında 100-

300 Å dak⁻¹ hızlarında buharlaştırılır. Oksijen kısmi basıncı, ilk önce yaklaşık 10⁻⁶ Torr'luk bir vakum oluşturarak ve sonra da basınç, 10⁻⁴ Torr'a yükselecek şekilde oksijen vermekle başarılıdır. Son zamanlarda kullanılan reaksiyonla buharlaştırma yöntemi daha yüksek hızlarda (500 Å dak⁻¹) daha iyi kalitede saydam iletken filmler elde edilmesinde kullanılmaktadır [6]. Bu yöntemde buharlaşan türler ile gaz arasındaki reaksiyon, reaksiyon kuşağında termiyonik olarak yardım edilen plazma kullanılarak başlatılır. Toryatlı bir tungsten verici ve düşük voltajlı bir anod düzeneği kullanılarak yoğun bir plazma elde edilir. Metal filmlerin sonradan oksitlenmesi durumunda, bu filmlerin iletkenliği ve saydamlığı, genellikle 350-500°C aralığında olan oksitlenme sıcaklığı ile kontrol edilir.



Şekil 2.11. Vakumlu buharlaştırma [6]

2.4.4. Saçma tekniği

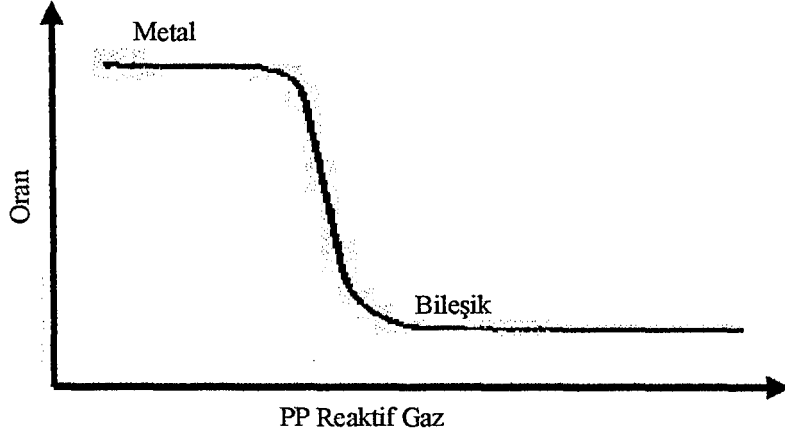
Saçma tekniği, yüksek kaliteli filmlerin gerektiği zamanlarda saydam iletkenlerin elde edilmesi için kullanılan çok yönlü tekniklerden biridir. Diğer teknikler ile karşılaştırıldığında, saçma tekniği daha yüksek saflıkta ve daha iyi kontrol edilen bileşimde filmler üretilmesini ve filmlerin daha fazla yapışma mukavemetine ve homojen bir yapıya sahip olmasını sağlar. Ayrıca bu teknikle film kalınlığı daha iyi kontrol edilmektedir. Saçma tekniğinde katot ile anot arasında voltaj uygulamak suretiyle bir gaz plazmasının (genellikle argon gibi bir soy gazın) oluşturulması söz konusudur. Bu yöntemde katot, bir hedef tutucu

olarak ve anot ise bir taban tutucu olarak kullanılır. Kaynak malzeme, iyonlarla yoğun bir bombardımana maruz bırakılır. Momentum transferi ile partiküller katodun yüzeyinden atılır ve bunlar katottan ayrılarak ince bir film halinde bir taban üzerinde kaplama oluşturur. Saçma tekniği normalde 10^{-2} - 10^{-3} Torr'luk bir basınç altında gerçekleşir [1].

Normalde saçma sistemine enerji vermenin iki yöntemi bulunmaktadır. Bir DC saçma sisteminde, bir doğru voltaj katot ile anot arasına tatbik edilir. Bu işlem kalay veya indiyum gibi iletken hedeflere kısıtlanır. Hem iletken hem de yalıtkan hedefler için uygun olan RF saçma tekniğinde, elektrotlar arasında yüksek frekanslı bir jeneratör (13.56 MHz) bağlanır. Ancak halen manyetik olarak geliştirilmiş gaz deşarjının kullanımı (magnetron saçma tekniği) giderek artmaktadır. Magnetron saçma tekniği, yüksek kaplama hızlarının ve düşük taban sıcaklıklarının gerektiği durumlarda bilhassa yararlıdır.

DC, RF ve magnetron saçma tekniğinin hem reaktif hem de reaktif olmayan (non-reaktive) biçimleri saydam iletken oksit filmler oluşturmak için kullanılmıştır. Saydam iletken oksit filmler oluşturmak için oksit hedeflerden saçma yöntemi metal hedeflerin reaktif saçma tekniğinden önemli ölçüde farklıdır. Film stoykometrisinin kontrolünün oksit hedeflerle daha kolay olduğu tespit edilmiştir. Bu yöntemde yüksek sıcaklığa ve kaplama sonrası tavlama işlemine ihtiyaç kalmamaktadır. Karışık oksit hedeflerin DC saçma tekniğinde, stoykometrinin kontrolü neredeyse tamamen otomatiktir. Oysa RF kaplama tekniğinde kaplanan film malzemesinin tercihli saçma yöntemi genellikle hedef bileşiminin tabanda malzeme kaybını dengelemek için uygun şekilde ayarlanabilmesini gerektirir. Metal hedeflerin reaktif saçma tekniğinde, saydam iletken filmlerin kaplama hızı ve yapısal özellikleri büyük ölçüde saçma odasındaki oksijen içeriğine bağlıdır. Şekil 2.12'de saçma hızının sabit bir güç düzeyi için reaktif gazın örneğin oksijenin kısmi basıncı ile ilişkisi grafik olarak gösterilmektedir [5]. Düşük bir kısmi basınçta, metal hedeften saçılır ve oksitlenme reaksiyonu sadece taban üzerinde gerçekleşir. Daha yüksek kısmi basınçlarda ise hedef yüzün oksitlenmesi meydana gelir ve saçma hızı hızla düşer. Zira, oksitler, saf metallere nazaran genellikle çok daha yavaş saçılır. Şekil 2.13'de sabit bir güç düzeyi için kısmi oksijen basıncı ile oksijen akış hızı

arasındaki bağlantı gösterilmektedir [7]. Düz çizgi, plazma ateşlemesinden önceki konumu göstermektedir. Saçma eğrisinde histerezis etkisi oldukça belirgindir. O₂ akışı ilk başlarda artarken, gazın önemli bir kısmı saçılan film tarafından tüketilir. B noktasına ulaşıldığında, hedef yüzey üzerinde bir oksit oluşur ve böylece hızlı bir geçiş meydana

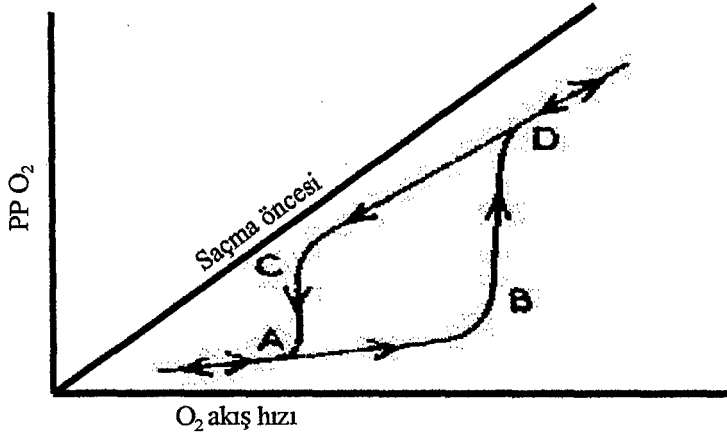


Şekil 2.12. Saçma hızının sabit bir güç düzeyi için reaktif gazın kısmi basıncı ile ilişkisi [5]

gelir. Oksijen akış hızı tekrar C noktasına azaldığı takdirde, hedefin metal yüzü açığa çıkar ve metalik filmin pompalanması ile tekrar hakim konuma gelir. Altteki eğri (A'dan B'ye) üzerinde çalışma, saydamlık kazanabilmesi için oksijen ortamında tavlama gerektiren metalce zengin bir filme yol açar. Üst eğride (D'den C'ye) çalışma ise indirgenmiş bir atmosferde tavlama ile iletken hale gelen oksitlenmiş bir film oluşturur. Tekrarlanabilirlik sağlamak için geçiş noktalarının yakınında çalışmaktan kaçınmak son derece önemlidir [7].

Oda sıcaklığında saçılan filmler genellikle şekilsiz (amorf) olmakla birlikte taban sıcaklığında bir artış veya kaplama sonrası ısıl işlem yapılması kristal saydamlığını ve tanecik boyunu olumlu yönde geliştirir. Bu filmlerin kalitesi saçma hızı, taban sıcaklığı, saçma gazı karışımı, saçma basıncı vs gibi çeşitli kaplama parametrelerine bağlıdır. Tabana negatif bias voltajın uygulanması zayıf bağlanmış yüzey atomlarını yeniden saçarak filmin saflığını arttırabilir.

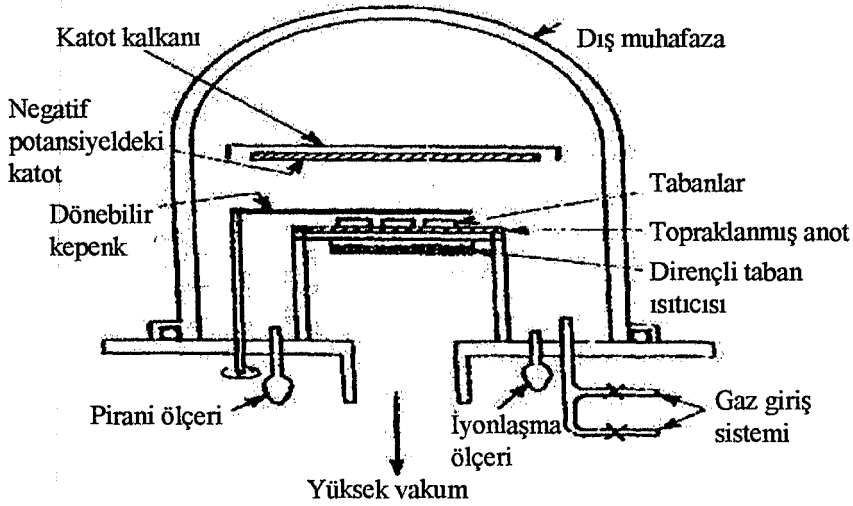
Saçma işlemi, saçma düzeneği, geometrisi, hedef türü vs bakımından birbirinden farklı olabilen çeşitli sistemlerde gerçekleştirilebilir. Deneysel saçma sistemleri genellikle küçük hedeflere ve düşük üretim hızlarına sahiptir. Oysa ticari üretim sistemlerinde üretim hızını maksimum düzeye çıkarmak için hedefler daha büyüktür ve taban taşıma daha hızlıdır. Ancak temel saçma süreci,



Şekil 2.13. Sabit bir güç düzeyi için kısmi oksijen basıncı ile oksijen basıncı arasındaki bağlantı[7]

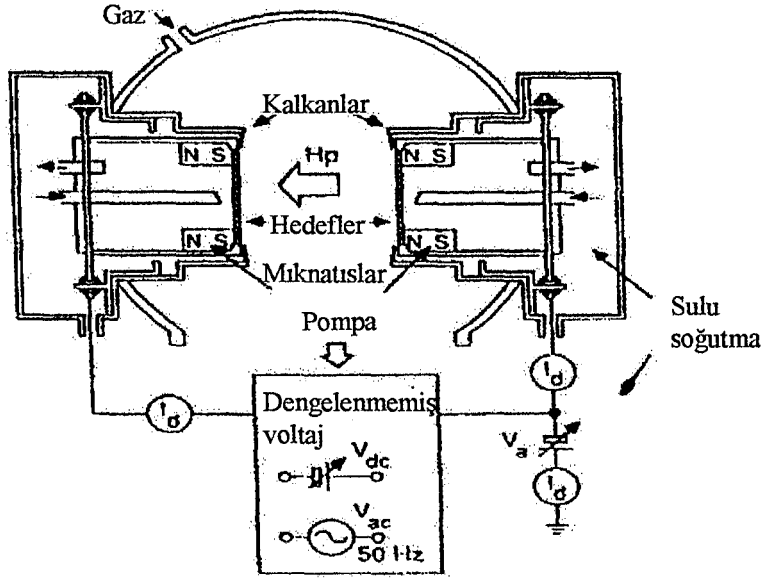
kullanılan saçma sistemi ne olursa olsun aynı kalır. Temel bir saçma sistemi Şekil 2.14'de gösterilmektedir [5]. Bu malzemeler için DC saçma tekniğinin tipik koşulları şunlardır: katot voltajı 1-5 kV; katot akım yoğunluğu 1-10 mA cm⁻²; katot taban mesafesi 2-4 cm; çalışma gazının basıncı 10⁻² Torr. RF saçma tekniği için, bir empedans eşleme şebekesi üzerinden 13.56 MHz'lik bir RF jeneratöründen üretilen 200-1000W'lik bir güç hedefe gönderilir [5]. Basit kontrollü ve tekrarlanabilen film oluşturma hızları sağlayan bu geleneksel saçma teknikleri iki önemli avantajdan yoksundur: (i) düşük kaplama hızı ve (ii) hedeften gelen ikincil elektronların bombardımanına uğraması nedeniyle tabanın önemli derecede ısınması. Bu elektronları hedef yüzeyine yakın bir yerde sınırlamak için manyetik alandan yararlanarak ısıtma etkisi önemli ölçüde azaltmak ve plazma yoğunlaştırılarak kaplama hızları önemli ölçüde artırılmış olur. Kaynak hedef, genellikle su ile soğutulan bir magnetron katot olup, elektronları hedef yüzeye yakın bir yerde sınırlamak için 0.02-0.1 teslalık

yeterince uniform bir manyetik alana gerek vardır. Bu manyetik alan hedef yüzeye paraleldir ve elektrik alana diktir.



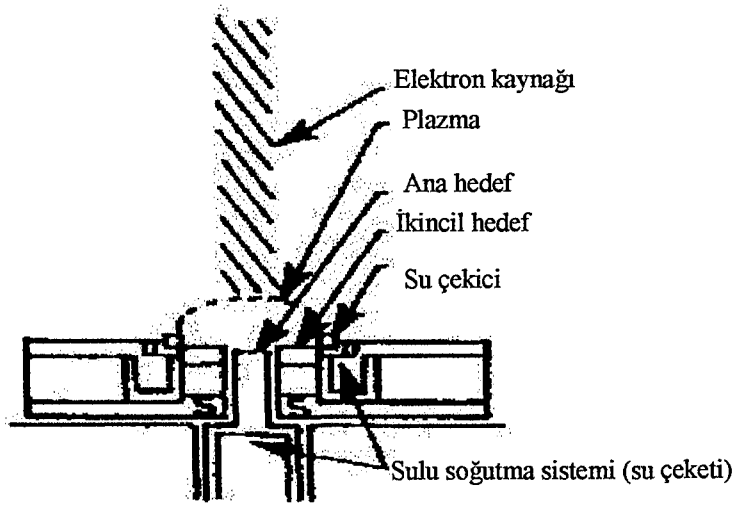
Şekil 2.14. Temel saçma sistemi [5]

Geleneksel magnetron saçma tekniklerinde, yüksek enerjili O^- iyonlarının bombardımanı nedeniyle filmin mutlaka yeniden saçılması söz konusudur. Bu sorun, oksit filmlerin bileşimini ve optik özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Yeniden saçılma oksit filmler için çok ciddi bir sorundur. ZnO'de bu sorunun üstesinden gelmek için iki uçlu bir magnetron sistemi kullanılmıştır. Kullanılan sistem Şekil 2.15'de gösterilmektedir [5] ve kullanılan manyetik alanların tipik değerleri ve diğer parametreler şöyledir: $B = 0.1$ Tesla, $V_{DC} = 500$ V, $V_{AC} = 100$ V (50 Hz), akım yoğunluğu = 10 mA cm^{-2} . Çift uçlu bir magnetron sisteminde, manyetik alan hedefe dik durumdadır. Tabanlar, hedefler arasındaki bölgenin dışına yerleştirildiği takdirde, bir hedeften atılan iyonlar diğer hedefe saçılacaktır. Tabanlar ve detektörler, katodun 6 cm üzerinde topraklanmış bir plakanın alt yüzeyine yerleştirilir. Üç konumlu bir saçıcı, ya bütün aktif yüzeyleri korumak ya da sadece quartz kristali veya bütün yüzeyi açığa çıkarmak için kullanılır. Bunun konumu, ışık yayan diyot detektörleri vasıtasıyla mikroişlemciye gönderilir [5].



Şekil 2.15. İki uçlu magnetron sisteminin şematik diyagramı [5]

Şekil 2.16'daki özel olarak tasarlanmış bir magnetron saçma tabancası geleneksel düzlemsel magnetron sistemine göre göze çarpan avantajlara sahiptir [7]. Bu sistem, kaynak ile taban arasında elektriksel yalıtım sağlarken tabanı elektron bombardımanına maruz bırakmadan yüksek güçte yoğunluktan yararlanma imkanı söz konusudur. Bu şekilde filmlerin kontamine olması önlenmiş olur. Diğer önemli bir özellik ise anodun merkezi su soğutma tekniği ile soğutulmasına karşın termal genişlemede katodun bir yere sınırlanan su ceketini ile soğutulmasıdır. Böyle bir soğutma, radyasyon yolu ile taban sıcaklığındaki olabilecek artışı önler ve destek plakalarına olan ihtiyacı ve bu plakaların getirdiği sorunları da ortadan kaldırır. Saçılmış katodun su ceketine tam olarak sığması nedeniyle, su bağlantılarını kırmadan hedefler kolayca değiştirilebilir. Bu sistem saf c-eksenine yönelik $8 \mu\text{m}$ kalınlığa kadar saydam ve pürüzsüz filmler kaplamak için kullanıldı [7]. Bu filmler akustik dalga cihazlarda kullanılmak gibi özel bir amaçla hazırlanmış olmalarına karşın, bu sistem plazma bileşimini değiştirerek veya indirgeyici bir atmosferde kaplama sonrası tavlama yapılarak saydam iletken uygulamalar için filmler üretmek için de kullanılabilir.



Şekil 2.16. Magnetron saçma tabancası [7]

3. ÇİNKO OKSİT (ZnO)

3.1. Çinko Oksidin Tarihsel Gelişimi

Çinko oksit önceleri sadece boya maddesi olarak kullanılır ve beyaz çinko çin beyazı veya çiçek beyazı olarak adlandırılırdı ve çinko oksit bakırın eritilmesinden ortaya çıkan bir yan ürün olarak bilinmekteydi. Romalılar ise cadmia olarak adlandırmışlar ve prinç elde etmekte ve melhem yapımında kullanıyorlardı. Bununla birlikte Roma'daki tüm kimyacılar cadmia'nın altına dönüştürülebileceğini düşünmüşlerdir [9].

18. yüzyılın ortalarında, Alman kimyacı Cramer cadmia'nın metal çinkonun yanmasından (ısı ve ışık veren oksitlenme) elde edildiğini keşfetmiştir. Courtois Fransa da 1781'de beyaz çinkoyu üretmeye başladı, fakat 1840'a kadar sanayii de kullanılmadı, bu tarihten itibaren Reclaire tarafından sanayii de kullanılmaya başlanmıştır. Sülfür gazından etkilenmemesi (siyahlaşmaması), toksit madde içermemesi ve iyi saklanabilmesi nedeniyle kurşun oksidin yerini almıştır [10].

1850'li yıllarda New Jersey deki S. Wethrill şirketi tarafından geliştirilen yöntem ile fırın içinde yüksek ısıda çinkoyu ısıtarak çinko kuru haline getirdiler ve fırın dışına çıkarılan kor halindeki çinkonun havadaki oksijenle temasa geçmesiyle çinko oksit elde etmişlerdir. Bu yöntem geliştirilmiş fakat günümüzde yaygın olarak kullanılmamaktadır. 19. yüzyılın ikinci yarısı süresince, kauçuğun ebonitleştirme mekanizmasını kısaltmak için kullanılmış, 1906 yılında ilk ebonitleştirme organik hızlandırıcılarının bulunması ile bu malzemelerin içinde aktivatör görevi gören çinko oksidin önemini artırmıştır [9].

3.2. Çinko Oksidin Genel Özellikleri

a) Kimyasal özellikleri

Çinko oksit amfoterik bir bileşik olup, hem organik hem de inorganik asitlerle reaksiyona girer, aynı zamanda, hem alkaliler hem de amonyak çözeltisi içerisinde çözünerek çinko asetat oluşturur. CO₂, SO₂, H₂S gibi asidik gazlarla kolay birleşir (reaksiyon verir). Ayrıca yüksek sıcaklıklarda diğer oksitlerle tepkime vererek çinko ferrites gibi bileşikler oluşturur [10].

b) Fiziksel özellikleri

Çinko oksit 300 °C'ye kadar ısıtılınca rengi beyazdan sarıya döner. Yasak enerji aralığı olduğundan yarıiletken bir malzemedir. Tek veya üç değerlikli element parçacıkları kristal örgüsü içine girdiğinde de yarıiletken özelliğini sürdürür. Çinko oksit termal yöntemle granular veya nodular (0,1-5 µm), veya acicular olarak elde edilir [11].

Bazı fiziksel özellikleri:

Yoğunluk (ρ) : 5.65-5.68 g / cm³

Kırılma indisi (n) : 1.95-2.1

Erime sıcaklığı : 1975 °C

Isı sığası (kapasitesi) : 25 °C'de 40.26 j mol⁻¹ K⁻¹, 100 °C'de 44.37 j mol⁻¹ K⁻¹,
1000 °C'de 54.95 j mol⁻¹ K⁻¹

Isıl iletkenlik : 25.2 W m⁻¹ K⁻¹

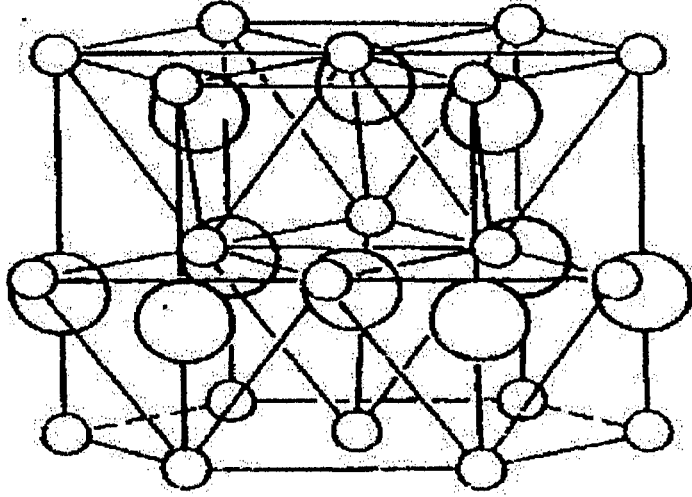
Kristal yapısı : Hexagonal Wurtzite

Mohs sertliği : 4-4.5

3.3. Çinko Oksidin Kristal ve Band Yapısı

Çinko oksit, doğada mineral zinkit olarak bulunur ve altıgen wurtzit (B 4 tipi) kafes (lattice) şeklinde kristalleşir. Çinko atomları, altıgen kapalı paket konumundadır. Her bir oksijen atomu, dört çinko atomunun bir tetrahedral grubu içerisinde yer alır ve bu tetrahedrallar, kristale kendi kutupsal simetrisini kazandıran yöndedirler. Çinko oksidin wurtzite kafesi şekil 3.1'de gösterilmiştir. Kafes sabitleri $a = 3.24 \text{ \AA}$ ve $c = 5.19 \text{ \AA}$ 'dur [12].

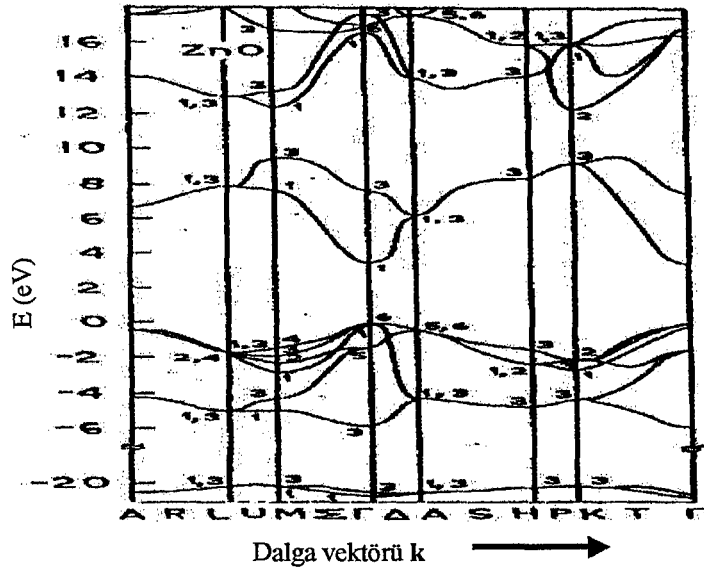
ZnO'nun hesaplanmış band yapısı şekil 3.2'de gösterilmiştir. Bu band yapısı, bir Hartree-Fock-Slater Hamiltonianı kullanılarak ve bir oksijen non-lokal iyonik psedopotansiyelden yararlanılarak hesaplanmıştır [12]. ZnO için hesaplanan band yapısı, altıgen Brillouin kuşağında yüksek simetri çizgileri boyunca gösterilmiştir. Yaklaşık -20 eV'da oluşan en düşük iki değerlik bandı O:2s çekirdeksi duruma tekabül eder. -6 eV'dan 0 eV'ta kadar olan sonraki altı değerlik bandı ise O:2p bağlama durumlarına tekabül eder. İlk iki iletkenlik bandı durumları Zn üzerinde oldukça lokalizedir ve doldurulmamış Zn:3s düzeylerine tekabül eder. Daha yüksek iletkenlik bandları serbest elektronlara oldukça benzer bir davranış gösterir.



Şekil 3.1 Çinko oksidin altıgen wurtzite kafes yapısı: büyük daireler oksijen atomunu, küçük dairelerde çinko atomunu göstermekte [12]

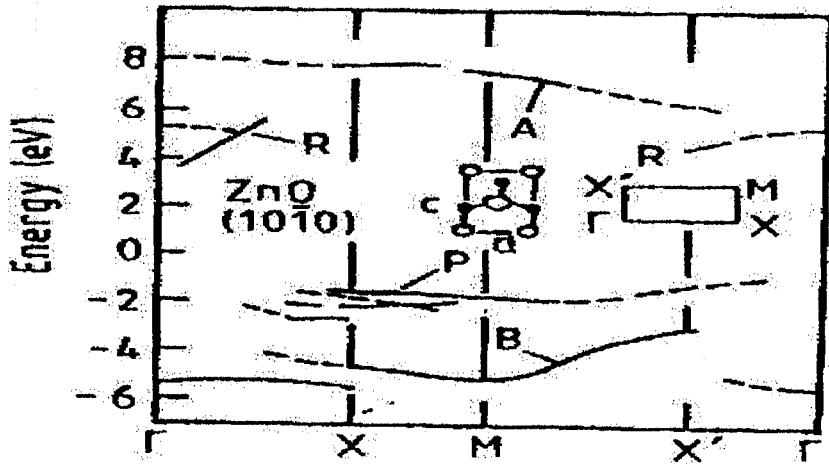
Band yapısı modelleri kullanılarak hesaplanan temel band aralığı ~ 3.5 eV olup deneysel verilerle mükemmel bir tutarlılık içerisinde. Non-polar (1010) ZnO yüzeyi için yüzey elektronik yapısı hesaplanmış ve ZnO'nun elektronik özellikleri ile tutarlı psedopotansiyel yapısını tespit ederek sıkı bağ Hamiltonian ile açıklanmıştır. Yüzey band yapıları saçılma teorisi kullanılarak hesaplanmıştır [12]. Bu Hamiltonian, Zn:4s ve O:2p orbitalleri olarak bilinen birinci ve ikinci en yakın komşu etkileşimlerini içermektedir. Şekil 3.3'de non-polar (1010) ZnO yüzeyi için bulk band yapısı ile sıkı bağlı yüzey yapıları gösterilmiştir. Bağlı yüzey yapıları ve yüzey rezonansı sırasıyla kesintisiz çizgilerle ve kesik çizgilerle gösterilir.

ZnO'nun ince filmlerinde de bulk wurtzite yapısını koruduğu ve tanecik boyları 50-300 Å aralığında yer aldığı gözlemlenmiştir [13]. ZnO'da donör düzeyleri taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak 0.02-0.05 eV aralığında yer alır. Bu hidrojen benzeri donör düzeyleri ya oksijen boşluklarından dolayı ya da hidrojen, indiyum, lityum veya çinkonun birleşmesinden elde edilebilir.



Şekil 3.2. Çinko oksidin band yapısı. Sıfır referansı değerlik bandının maksimumuna göre alınmıştır [12]

Galyumla katkılanmış ZnO filmlerde iletkenlik bandının 30, 60 ve 150 meV altında üç donör düzeyi ile ~ 0.72 eV altında bir akseptör düzeyi gözlemlenmiştir. Derine uzanan akseptör düzeyi kimyasal olarak adsorbsiyon edilmiş oksijenden kaynaklanmaktadır. Katkılanmamış ZnO filmlerinde akseptör düzeyi iletkenlik bandının 0.80 eV'unda olduğu gözlemlenmiştir [14].



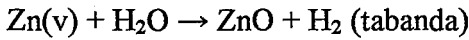
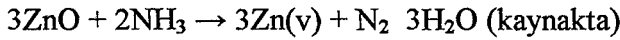
Şekil 3.3. Non- polar bir ZnO yüzeyi (1010) için hedeflenen bulk band yüzey yapıları. Bağlı yüzey yapıları kesintisiz çizgilerle, yüzey rezonansı kesikli çizgilerle gösterilmiştir [12]

3.4. Çinko Oksit Filmlerinin Oluşturulması

Çok yaygın olarak kullanılan indiyum ve kalay esaslı oksit filmlerine göre avantajlı olduğu için çinko oksit esaslı kaplamaların önemi artmıştır. İndiyum oksit ve kalay oksit filmleri çinko oksit filmlere göre genellikle daha pahalıdır. Saydam olmasına karşın saf çinko oksit filmlerin genellikle direnç değerleri büyüktür. Ancak stoykometrik olmayan ve katkılanmış çinko oksit filmleri ise yüksek iletkenliğe sahiptir fakat stoykometrik olmayan filmler yüksek sıcaklıklarda çok kararlı değildirler. Bu nedenle pratik uygulamalar için katkılanmış ZnO filmleri daha uygundur. ZnO filmleri oluşturmak için en yaygın olarak kullanılan teknikler, püskürtme ve saçma yöntemleridir.

3.4.1. Çinko oksidin kimyasal buharlaştırmayla elde edilmesi

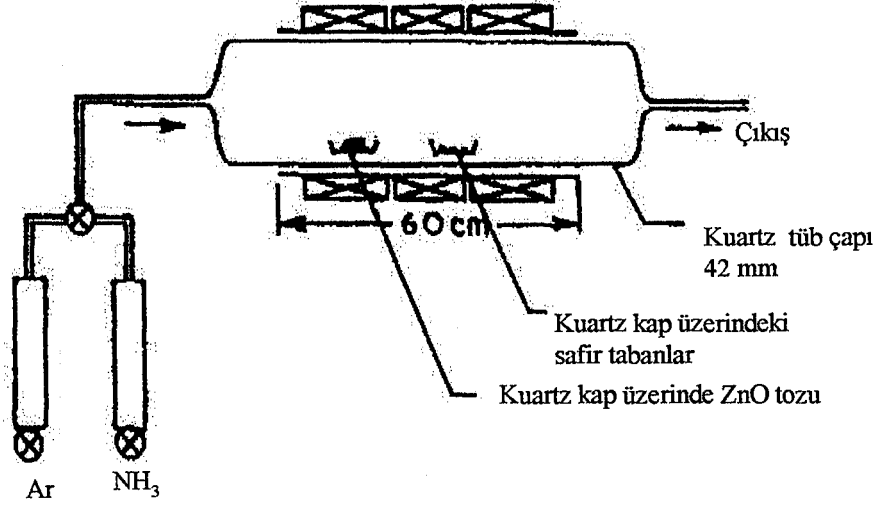
ZnO filmleri, piezoelektrik, elektro-optik ve güdümlü dalga cihaz uygulamaları için CVD tekniği kullanılarak oluşturulmaktadır. Bunun için safir tabanlar üzerinde tek kristalli ZnO filmleri üretilmiştir. Kullanılan film oluşturma reaksiyonu şu şekildedir [15] :



Geleneksel CVD sistemlerinde H₂ normalde ZnO kaynağı için indirgeyici gaz olarak kullanılır, ancak burada film oluşum hızını yavaşlatmak için NH₃ kullanmıştır. Kullanılan CVD cihazının tipik bir düzeneği şekil 3.4'de gösterilmiştir. Optimum film elde etme parametreleri : kaynak sıcaklığı 870-880°C, taban sıcaklığı 730-740°C, NH₃ akış hızı 0.61 min⁻¹ ve kaynak ile taban arası 20-30 cm olarak belirlenmiş. Film oluşum hızı yaklaşık 2-3 µm h⁻¹ olarak gözlemlenmiştir [15].

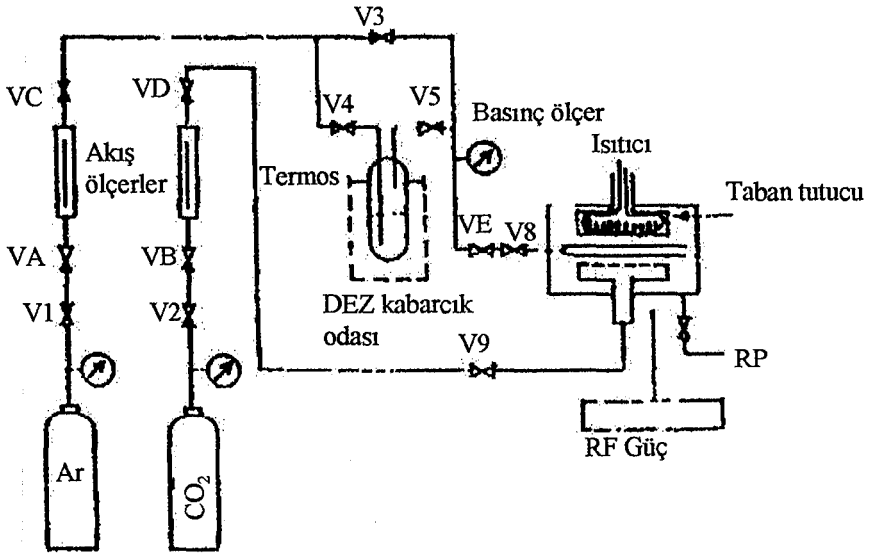
Plazması geliştirilmiş metalorganik kimyasal buharla (PEMOCVD) elde etme tekniği 150-350°C kadar düşük taban sıcaklıklarında oldukça kontrollü ZnO filmleri oluşturmak için kullanılmış. Bu düzenek şekil 3.5'de gösterilmiştir ve bir gaz besleme sistemi ile plazma geliştirilmiş CVD sisteminden oluşmaktadır. Karbondioksit (CO₂) gazı, ZnO filmleri üretmek üzere dietil çinko ile birlikte kullanılmıştır. Dietil çinko taşıyıcı bir gaz olarak argon gazı kullanılarak reaksiyon odasına taşınır. Bu yöntemle cam tabanlar üzerinde büyük ölçüde c-

eksenine yönelik filmler ile safir tabanlar üzerinde epitaksiyal filmler elde edilmiştir. Ancak, bu filmlerin safir tabanlara yapışması, cam tabanlara yapışmasından daha kuvvetli olduğu gözlemlenmiştir [16].



Şekil 3.4. CVD cihazın şematik diyagramı [15]

Katkılı saydam iletken ZnO filmleri oluşturmak üzere CVD tekniği kullanılmış ve alüminyumla katılanmış ZnO filmlerinde 3×10^{-4} ohm cm kadar düşük bir öz direnç ve yaklaşık %85 oranında iletkenlik gözlemlenmiştir [17].



Şekil 3.5. PEMOCVD sisteminin şematik diyagramı [16]

3.4.2. Çinko oksidin püskürtme yöntemi ile elde edilmesi

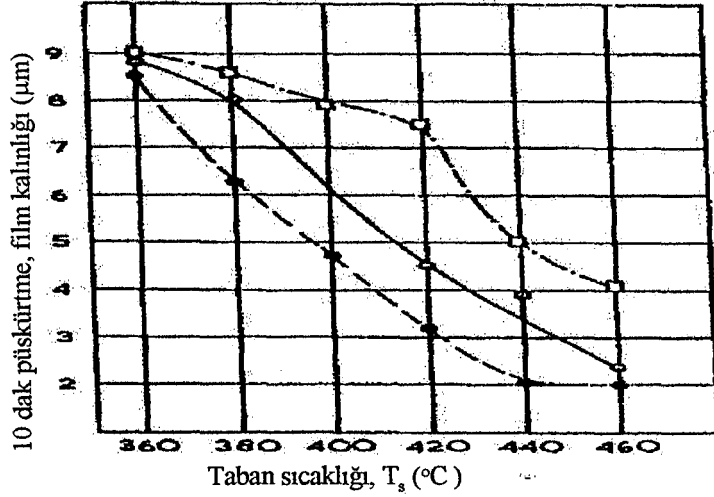
Püskürtme yöntemleri kullanılarak elde edilen çinko oksit saydam iletken filmlerden başarılı sonuçlar edilmiştir. Püskürtme çözeltisi olarak genellikle çinko asetatın sulu bir çözeltisi kullanılır. Bu başlatıcı madde düşük sıcaklıklarda bile yüksek buhar basıncına sahip olması nedeniyle seçilmiştir. Az miktarda asetik asidin eklenmesi de çinko hidroksitin çökerek püskürtme çözeltisini berraklaştırır. Bu da daha iyi kalitede optik olarak saydam filmlerin elde edilmesini sağlar. Taban sıcaklığı normalde 350 ile 550 °C arasındadır [18].

0.05 mol çinko asetat çözeltisinin su alkol karışımı $15 \text{ cm}^3 \text{ dak}^{-1}$ hızında ısıtılmış tabanlar üzerine püskürtülmüş, taşıyıcı gaz olarak 101 dak^{-1} hızında kuru gaz kullanılmış ve püskürtme çözeltisi 80°C 'de muhafaza edilmiştir. Burada, oluşmakta olan filmlerin oldukça dirençli oldukları ancak 45 dakika süreyle 350°C 'de N_2 ortamında tavlандıkları zaman direncin azaldığı gözlemlenmiş ve minimum özdirenç için optimum taban sıcaklığı da 400°C olarak gözlemlenmiştir [18].

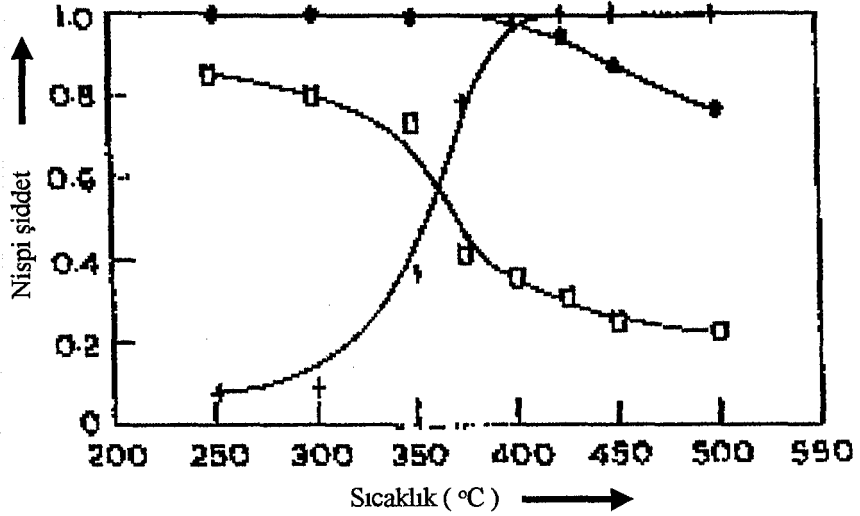
0.1 mol ZnCl_2 , H_2O_2 ile 0.1 mol çinko asetatın sulu çözeltisi kullanarak ZnO filmleri elde edilmiştir. Çözelti akış ve hava akış hızları sırasıyla 1.8 ila $3.5 \text{ cm}^3 \text{ dak}^{-1}$ ve 8.6 - 10.61 l dak^{-1} arasında değiştirilmiştir. Taban sıcaklığının ve hava akış hızının filmlerin kristal yapısını ve klor içeriğini önemli ölçüde etkilediği gözlemlenmiştir [19]. Şekil 3.6'da çeşitli akış hızları için taban sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ZnO filmlerindeki klor içeriği gösterilmektedir. Buradan görülebildiği gibi taban sıcaklığı ve hava akış hızları arttıkça klor konsantrasyonu düşmektedir.

Şekil 3.7'de ise taban sıcaklığının ve akış hızlarının filmlerin kalınlığı üzerindeki etkileri gösterilmiştir. Klor içeriği ile film kalınlığı arasındaki korelasyon bu şekillerde açıkça görülmektedir, yani belirli bir taban sıcaklığı ve akış hızında klor içeriği arttığı zaman filmler daha kalın olmaktadır. Bu da göstermektedir ki, filmlerde klor bulunması, ZnO oluşmasına yol açan termodinamik reaksiyonu olumlu yönde geliştirmektedir. Ancak, burada dikkat edilmesi gereken bir husus da akış hızları ne kadar yüksek olursa, film kalitesi her durumda daha iyi olmaktadır; düşük akış hızlarında oluşan filmlerde çok sayıda homojensizlikler ve iğne delikleri gibi şekil bozuklukları görülmektedir.

sıcaklığında bile kararsızdır. Bu ince filmler, bazı durumlarda toplam film alanının %25'ini kaplayabilen yarısaydam alanlar geliştirme eğilimindedir. Pratik uygulamalar açısından katkılanmamış ZnO filmleri uygun değildir.



Şekil 3.7. Taban sıcaklığı ile film kalınlığının değişimi, havanın değişik akış hızlarındaki değişimi, □ 8.61 dak⁻¹, ○ 9.61 dak⁻¹, ▽ 10.61 dak⁻¹ [19]

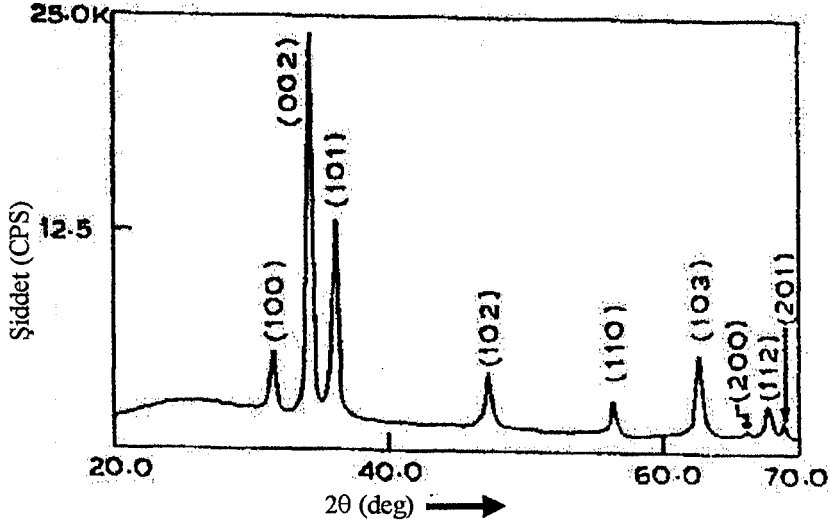


Şekil 3.8. Taban sıcaklığının bir fonksiyonu olarak bazı önemli düzlemlerin nispi şiddetindeki değişim: □ (100), ● (101), + (002) [20]

ZnO filmlerinin katkılanması sadece elektrik ve optik özelliklerini daha da geliştirmekle kalmayıp, onları daha kararlı hale de getirir. Püskürtme

yönteminden yararlanarak alüminyumla çinko oksidi katkılayarak saydam iletken ince filmler elde edilmiştir; alüminyum-çinko karışım oranı, çinko asetat alüminyum klorit eklemek suretiyle 0'dan 6'ya çıkarılmıştır. Alüminyumla katkılandığı halde ZnO filmlerin özdirenç değerleri oldukça yüksek olmasına karşın bu filmlerin 400°C'de hidrojen ortamında tavlanması sonucunda optik geçirgenlikte herhangi bir değişiklik olmadan özdirençlerinde önemli bir azalma görülmüştür [22].

3'e 1 oranında izopropil alkol-su karışımında 0.1 mol çinko asetatın çözeltisi kullanarak, çözeltiye InCl_3 eklemek suretiyle indiyum katkılanmış ZnO filmleri elde edilmiştir. Bu filmlerin taban sıcaklığı 250-450°C aralığında tutulmuş ve taşıyıcı gaz olarak O_2 veya N_2 kullanılmış, akış hızı 101 dak^{-1} sabit tutulmuş. Optimum koşullar altında elde edilen bu katkılanmış ZnO filmleri, yaklaşık 10^{-3} ohm cm özdirenç ve %85 oranında geçirgenlik göstermiştir [23]. Bu katkılanmış filmler üzerinde yapılan X ışını kırınım çalışmalarının, kırınım spektrumunun katkılanmamış ZnO filmlerine benzer olduğunu ortaya koymuştur. Bu filmler altıgen wurtzite yapısında polikristal olup tanecik büyüklüğü genellikle 200-500 Å arasındadır. Şekil 3.9'da, 350-450°C'de oluşturulan Alüminyumla katkılanmış ZnO filmleri için X ışını kırınım deseni (XRD) gösterilmektedir. Buradan görüleceği üzere, tıpkı katkılanmamış filmlerde olduğu gibi, (002) yönelimi en baskın düzlemdir [22]. Aynı yönelim 375°C'de oluşturulan indiyum katkılanmış ZnO filmlerinde de gözlemlenmiştir [23]. Ancak, 280°C'de oluşturulan indiyum katkılanmış ZnO filmlerinde (100) ve (101) yönelimlerinin baskın düzlemler olduğunu gözlemlenmiştir [20]. Bu, kaplama sıcaklığı 300°C'den düşük olduğu için şekil 3.8'de beklenen bir durumdur.



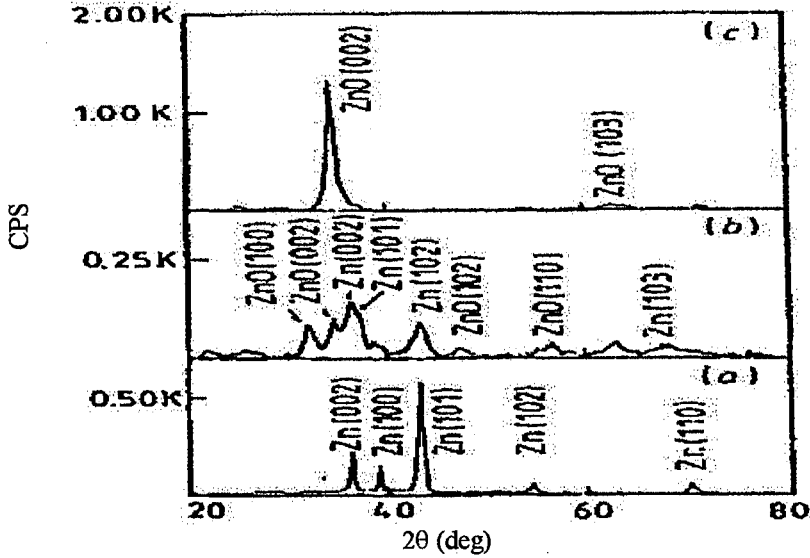
Şekil 3.9. Alüminyum katkılanmış çinko oksit filmin XRD deseni [22]

3.4.3. Çinko oksidin saçma tekniği ile elde edilmesi

Yapılan çalışmalarda ZnO ince filmleri elde etmek için saçma tekniğinden yararlanmıştır. Bu çalışmaların ana amacı, akustik dalga dönüştürücüleri için oldukça büyük dirençli ZnO filmleri hazırlamak olmuştur. Bununla birlikte, saçma tekniği aynı zamanda gerek film stoykometrisini ayarlayarak gerekse çinko oksidin alüminyum, kalay veya indiyum ile katkılayarak saydam iletken uygulamaları için gereken düşük dirençli ZnO filmlerini oluşturmak için de kullanılmıştır [24].

Non-stoykometrik ZnO filmleri, oksijen-argon ortamında metalik çinko hedefe veya genellikle hidrojen ve argondan oluşan karışımda oksit hedefe saçma tekniğiyle hazırlanabilir. Genellikle, saçma tekniği ile elde edilen filmlerin yapısal özellikleri ve oluşma hızları gaz fazının bileşimi, plazma koşulları, taban sıcaklığı ve kaplama geometrisi gibi çeşitli işlem koşullarından büyük ölçüde etkilenir. Kristal özelliği de, taban sıcaklığındaki artışla birlikte olumlu yönde gelişir [25]. Ayrıca, taban ile hedef arasındaki mesafe çinko atomlarının ortalama serbest yolundan daha kısa ise, daha iyi bir dokuya sahip filmler gözlemlenir [26]. Çinko hedefi kullanılarak ZnO filmlerinin oluşturulması için tipik saçma koşulları şunlardır: saçma gücü 100 W, toplam basınç 5×10^{-3} Torr, oksijen konsantrasyonu hacimce %0-29.4, taban sıcaklığı 300 ila 600 K [25]. Şekil 3.10 ve 3.11'de iki

farklı taban sıcaklığı için farklı bir oksijen konsantrasyonunda bir çinko hedef kullanılarak saçma yöntemiyle elde edilen ZnO filmleri için XRD deseni gösterilmiştir. Buradan görülebileceği gibi, oda sıcaklığında oluşturulan filmlerin fazı ve bileşimi oksijen içeriğine bağlıdır. Oksijen olmadan bu filmler metalik olurken, oksijen konsantrasyonu %1 olduğunda filmler hem çinko hem de çinko oksit maksimum değerlerine sahip olmaktadır. Bununla birlikte tek fazlı ZnO filmleri ancak oksijen konsantrasyonu %2 olduğunda oda sıcaklığında hazırlanabilmektedir. Taban sıcaklığı arttıkça, ZnO fazı oluşturmak için gereken oksijen miktarı azalmaktadır. 573 K'de kristal ZnO filmleri üretmek için %1 oksijen konsantrasyonu yeterlidir. Daha fazla oksijen eklenmesi, kristalleşmeyi ve tanecik büyüklüğünü önemli ölçüde olumlu yönde geliştirir.

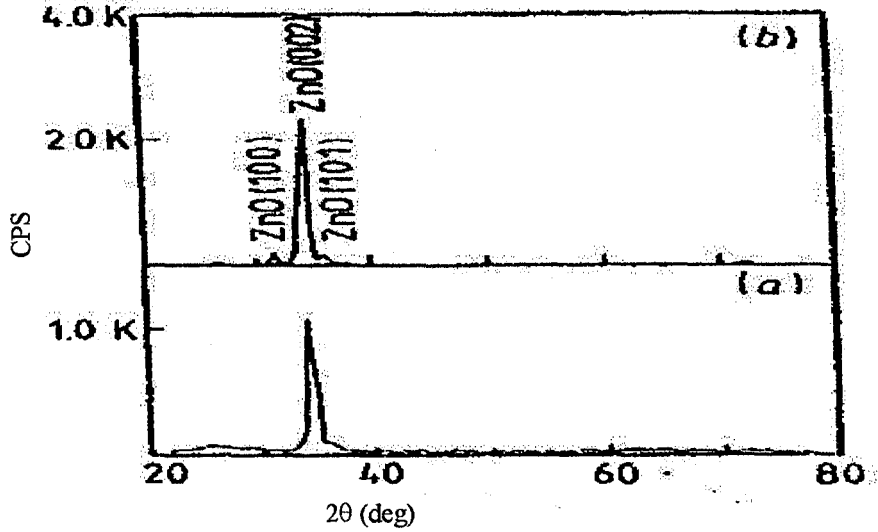


Şekil 3.10. Oda sıcaklığında elde edilmiş ZnO filmlerinin XRD deseni, oksijen konsantrasyonu: (a) % 0, (b) % 1, (c) % 2 [25]

Reaktif saçma tekniğiyle elde edilmiş ZnO filmlerinin oluşma hızı, büyük ölçüde oksijen konsantrasyonuna ve taban sıcaklığına bağlıdır. Şekil 3.12'de farklı taban sıcaklıklarında, film oluşma hızının oksijen konsantrasyonuna bağlılığı gösterilmiştir.

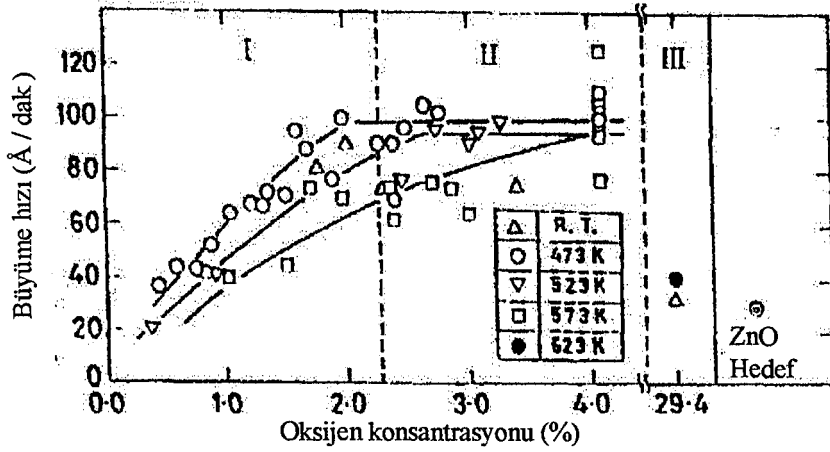
Oksijen konsantrasyonunun artışı ile birlikte film oluşma hızı artmakta ve konsantrasyon düzeyi optimum olduğunda oksijen konsantrasyonundan bağımsız olmaktadır [25]. Daha yüksek oksijen konsantrasyonlarında film oluşma hızı belirgin derecede düşer. Bu davranış reaktif saçma işleminin özelliğidir. Film

oluşma hızı, metalik hedefin (bu durumda çinko) saçma hızına, tabana ulaşabilen saçılan metal atomlarının miktarına ve metal oksit oluşturmak için oksitlenen metal oksitlerin miktarına bağlıdır. Film oluşma hız platosu, tabana ulaşan bütün ulaşan metal atomlarını oksitlemeye yeter bir oksijen akışından etkilenir [27].

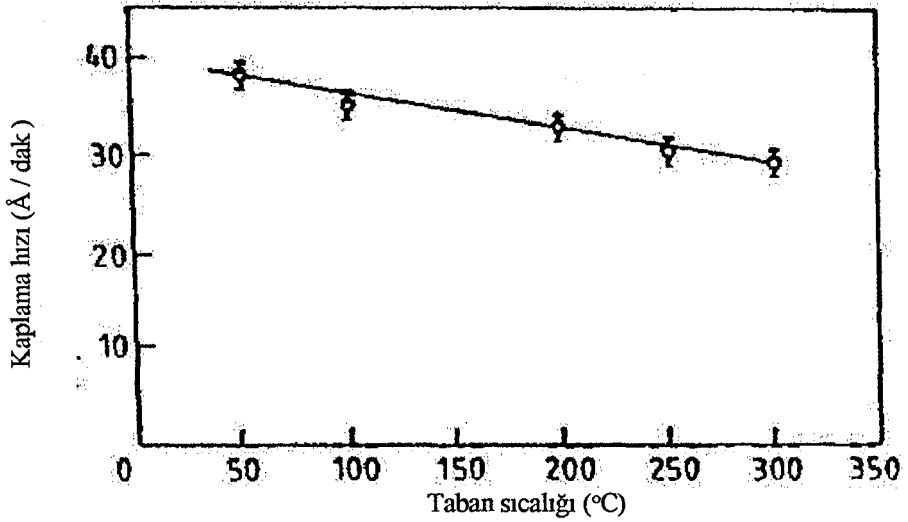


Şekil 3.11. 573 K'de elde edilmiş ZnO filmlerin XRD deseni, oksijen konsantrasyonu: (a) % 1, (b) % 2 [25]

Daha yüksek oksijen konsantrasyonları için film oluşum hızında azalma, metal hedefin oksitlenme hızının saçma hızından çok daha yüksek olmasıdır. Bu gerçek, yüksek oksijen konsantrasyonlarında çinko hedef kullanılarak elde edilen film oluşma hızlarının (şekil 3.12'de de görülen) bir ZnO hedefi kullanıldığında gözlemlenen film oluşma hızları ile karşılaştırılabilir olmasıyla da teyit edilmektedir. Ayrıca şekil 3.12'den de anlaşılacağı üzere, düşük oksijen konsantrasyon bölgesinde taban sıcaklığının artması ile birlikte film oluşma hızı azalmaktadır. Bu beklenen bir durumdur; zira oldukça yüksek olan ve sıcaklık artışıyla da birlikte hızla artan çinko buhar basıncı çinko atomlarının henüz oksitlenmeden yeniden buharlaşmasına yol açar, bu sonuçlar şekil 3.13'de gösterilmiştir. Oluşma hızı, taban sıcaklığının 50 ile 300 °C arasında değişmesine paralel olarak 38 Å dak⁻¹ ila 30 Å dak⁻¹ arasında değişmektedir [26].



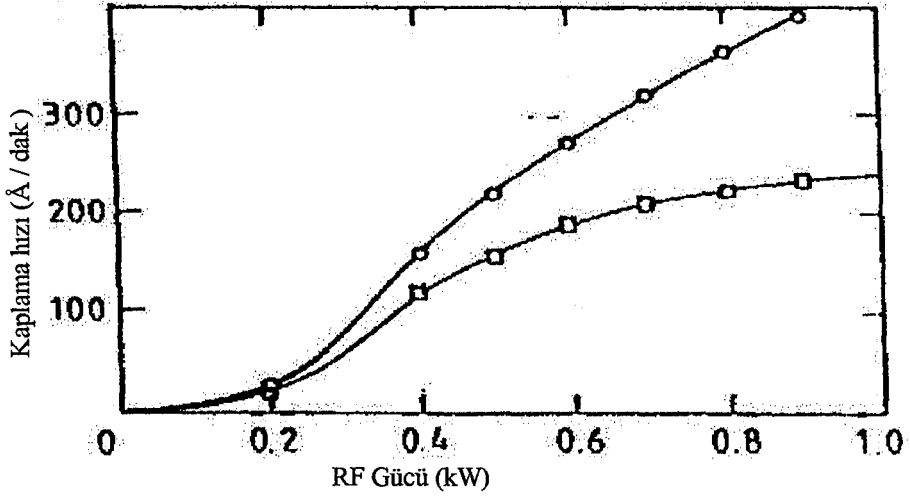
Şekil 3.12. Oksijen konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ZnO filmlerin büyüme hızı [19]



Şekil 3.13. Taban sıcaklığı ile büyüme hızının değişimi [26]

Ar-O₂ ortamında ZnO + Zn hedefinden veya hidrojen ve oksijenden oluşan karışım kullanılarak ZnO hedefinden saydam iletken ZnO filmleri oluşturmak için saçma yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıcak preslenmiş ZnO tozundan yapılmış hedef kullanarak ZnO filmleri hazırlanmış ve filmlerin taban sıcaklığı 500°C'de sabit tutulmuştur. Bu filmlerin oluşma hızının, hidrojen konsantrasyonuna ve uygulanan RF gücüne bağlı olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 3.14'de uygulanan RF gücüne karşı film oluşma oranı gösterilmiştir. %10 oksijen eklenmesinin film oluşma hızını %30 oranında azalttığı görülmektedir. Bunun nedeni, %10'dan daha az oksijen içeren atmosferde, her bir çinko atomu saçılırken, %10'dan fazla oranda oksijen içeren bir atmosferde ise çinkoya ilaveten ZnO da saçılır. ZnO'nun bağlanma enerjisi Zn'ninkinden daha fazla olduğundan dolayı, oksijen mevcut olduğunda saçma hızında bir azalma meydana gelir. X ışını kırınım çalışmaları göstermiştir ki, filmlerin ortalama tanecik boyu taban sıcaklığına bağlı olarak yaklaşık 200-900 Å olan polikristaldir; daha yüksek taban sıcaklıkları daha büyük tanecik boyuna yol açar [28].



Şekil 3.14. RF gücü uygulanmasına katılanmamış ZnO filmlerin hızının bağlılığı [28]

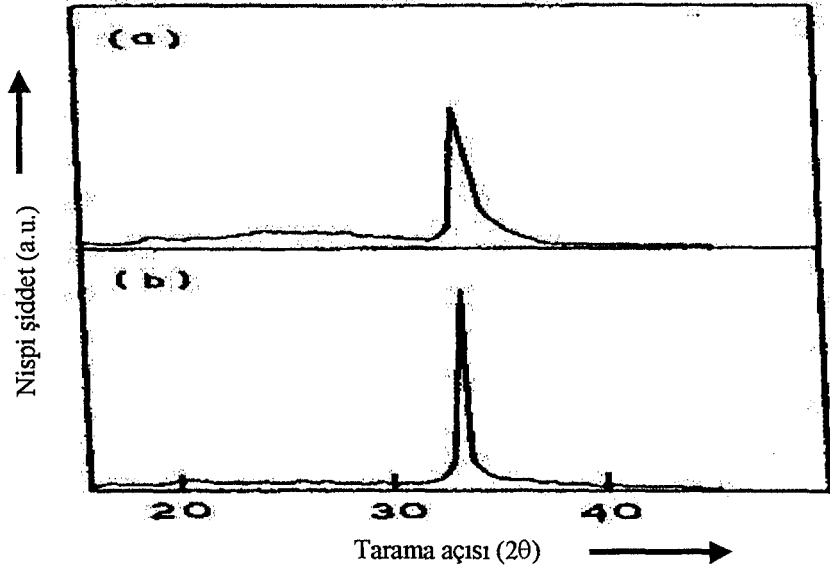
Bias saçma veya magnetron saçma sistemleri kullanılarak düşük taban sıcaklıklarında düşük dirençli ZnO filmlerini elde etmek mümkündür [29]. ZnO filmlerinin direnci, tabana uygulanan bias voltajın büyüklüğü değiştirilerek birkaç büyüklük düzeyinde (mertebede) azaltılabilir. Yaklaşık 10^{-2} ohm cm dirençli ve %80 ışık geçirgenliği olan filmleri Ar / %5 H₂'den oluşan bir plazmada ve yaklaşık 200 V taban bias voltajında ZnO hedefi kullanarak elde etmiştir [29]. Magnetron saçma tekniği kullanarak nispeten düşük taban sıcaklıklarında (40-275°C) ZnO filmleri elde edilmiş ve düşük dirençli filmler üretmek amacıyla çinko/oksit oranını değiştirmek için argon saçma gazına hidrojen (hidrojenin

kısmi basıncının optimum değerinin 1×10^{-5} Torr olduğu gözlemlenmiştir) eklenmiştir [30].

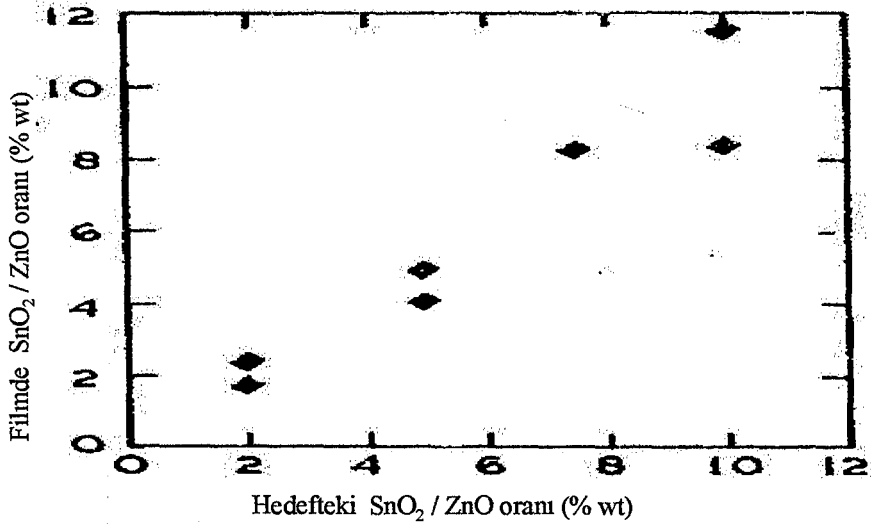
Katkılanmamış ZnO filmleri, yüksek sıcaklıklarda kararsız oldukları için pratik uygulamalar için uygun değildirler. Bu nedenle ZnO filmlerinin saydam iletken uygulamalarında önemli bir alternatif olabilmesi için ZnO filmlerinin katkılanması çok önemlidir. Katkılama amacıyla, In, Al, Ga, Sn vs gibi farklı metallerin oksitleri çinko oksit tozuna eklenir ve bu karışım tozundan hedef hazırlanır. Genellikle ağırlıkça %2-10 oranında bir karışım konsantrasyonu, iyi kalitede filmler elde etmek için yeterlidir. Bu teknik kullanılarak oldukça geçirgen (%80 üzerinde) ve düşük özdirence (yaklaşık 10^{-4} ohm cm) sahip katkılanmış ZnO filmleri elde edilmiştir. XRD çalışmaları göstermiştir ki katkılanmamış filmlerde olduğu gibi tanecikler büyük ölçüde c eksenine boyunca yönelir [31]. Şekil 3.15'de katkılanmamış ve ağırlıkça %7.5 oranında Ga_2O_3 ile katkılanmış ZnO filmlerinin XRD desenleri gösterilmiştir. Tanecik büyüklüğünde ve kristal yapıda iyileşmenin olduğu belirgindir. Tanecik büyüklüğü katkılanmamış filmlerde 500 Å'a çıkarken katkılanmış filmlerde 1000 Å'a çıkmaktadır. İndiyum veya kalay ile katkılamamanın örgü katsayısında bir artış meydana getirdiğini (Δc) ve Δc değerini katkı konsantrasyonundaki artışla birlikte arttığını gözlemlemiştir. Ancak Sn ile katkılanan filmlerin Δc değerini aynı oranda katkılama durumunda indiyum ile katkılanan filmlerin değerinden daha yüksektir [32, 33].

Farklı malzemelerin saçma özelliği farklı olduğundan, filmlerdeki katkılanan madde konsantrasyonunun hedefteki konsantrasyondan farklı olacağı beklenir. Kalay ve indiyum ile katkılanan ZnO filmlerinin bu tür etkilerini incelenmiş ve şekil 3.16 ve 3.17 sırasıyla Sn ve In ile katkılanan filmler üzerinde gerçekleştirilen elektron probu mikroanaliz cihazı çalışmalarının sonuçları gösterilmektedir.

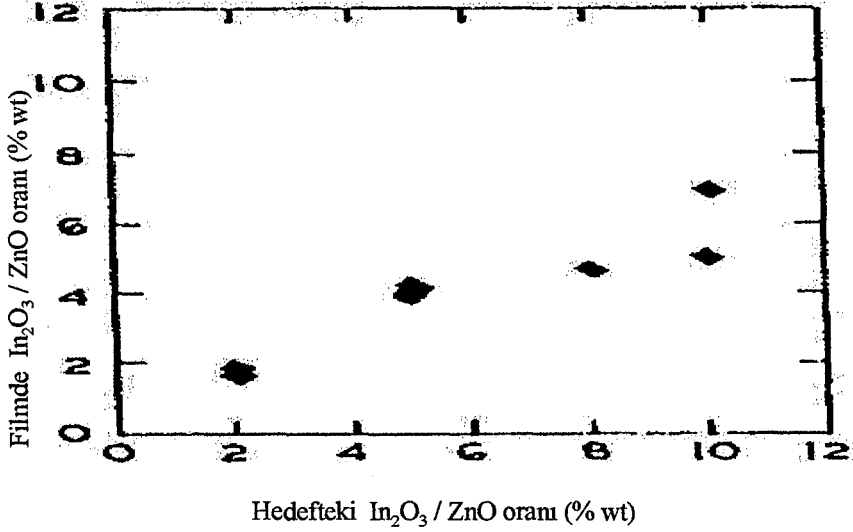
Bu çalışmalar göstermiştir ki filmlerdeki kalay içeriği kabaca hedefteki kalay içeriğine eşittir. Ancak indiyum ile karıştırılan filmler için sonuçlar göstermiştir ki bu filmlerdeki indiyum içeriği, özellikle daha yüksek In_2O_3/ZnO ağırlık yüzdesine sahip hedeflerden elde edilen filmlerde hedeflerdekinden daha düşüktür [32].



Şekil 3.15. XRD deseni: (a) katkılanmamış, ve (b) % 7.5 wt Ga₂O₃ katkılı ZnO filmler [31]



Şekil 3.16. Hedef de ve filmdeki SnO₂ / ZnO oranı (% wt) [32]



Şekil 3.17. Hedefte ve filmdeki $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{ZnO}$ oranı (% wt) [32]

4.4.4. Yöntemlerin karşılaştırılması

Çizelge 3.1'de çeşitli yöntemlerle hazırlanan ZnO filmlerinin oluşma parametreleri, özdirençleri ve ışık geçirgenlikleri gösterilmektedir. Çizelge 3.2'de de yöntemlerin karşılaştırılması verilmiştir [15-33]. Katkılanmamış ZnO filmleri, film oluşturma işlemi ne olursa olsun her zaman kararsızdır. Alüminyum ile katkılanan ve saçma tekniği ile hazırlanan ZnO filmlerin en iyi özelliklere sahip olduğu ve katkılanmış SnO_2 ve ITO filmlerine bir alternatif olabileceği açıkça görülmektedir.

Çizelge 3.1. Farklı yöntemlerle hazırlanmış ZnO filmlerin özellikleri

Yöntem	Taban sıcaklığı (°C)	Oluşma hızı (Å dak ⁻¹)	Özdirenç (ohm cm)	Geçirgenlik (%)	Açıklamalar
ZnO					
Püskürtme yöntemi	400	.-	10 ⁻²	70	N ₂ 'de tavlama
Reaksiyonla buharlaştırma	150-200	.-	1.5x10 ⁻³	89	.-
Saçma tekniği	200-250	.-	~10 ⁻²	>80	O ₂ = %1-2
Saçma tekniği	125	.-	2x10 ⁻³	90	Hidrojende tavlama
Bias saçma tekniği	Oda sıcaklığı	.-	7x10 ⁻³	80	Plazma %5H ₂ / Ar
In-ZnO					
Püskürtme yöntemi	375	.-	~10 ⁻³	85	.-
Saçma tekniği	Oda sıcaklığı	90-120	3.72x10 ⁻³	>80	Ar / %5 O ₂ ; H ₂ 'de tavlama
Mağnetron saçma tekniği	.-	72-120	4.4x10 ⁻²	>80	O ₂ =%5; Ar=%95 H ₂ 'de tavlama
Al-ZnO					
CVD	367-444	.-	3x10 ⁻⁴	85	.-
Püskürtme yöntemi	500	.-	2x10 ⁻²	>80	.-
Püskürtme yöntemi	300-500	.-	10 ⁻³	85	H ₂ 'de tavlama
Saçma tekniği	-	.-	10 ⁻⁴	85	.-
Saçma tekniği	200	7-274	1.4x10 ⁻² -3x10 ⁻⁴	90	Ar
Saçma tekniği	Oda sıcaklığı	90-120	9.12x10 ⁻³	90	Ar / %5 O ₂ H ₂ 'de tavlama
Mağnetron saçma tekniği	>250	.-	2.7x10 ⁻⁴	85	Dış mağnetik alanla plazma kontürollü
Mağnetron saçma tekniği	<100	72	5x10 ⁻⁴	~85	O ₂ / Ar
Ga-ZnO					
Saçma tekniği	.-	.-	10 ⁻³	85	Ar; %5 wt Ga ₂ O ₃

Çizelge 3.2. Değişik yöntemlerin karşılaştırılması (ZnO için)

Yöntem	Taban sıcaklığı	Oluşma hızı	Uniformluk	Tekrarlanabilirliği	Maliyeti	Elektrik iletkenliği	Geçirgenlik
CVD	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Orta	Orta-mükemmel	Orta-mükemmel
Püskürtme yöntemi	Yüksek	Yüksek	Orta üstü	Orta	Düşük	Orta-mükemmel	Orta-mükemmel
Saçma tekniği	Düşük	düşük	Mükemmel	Mükemmel	Yüksek	Mükemmel	Mükemmel

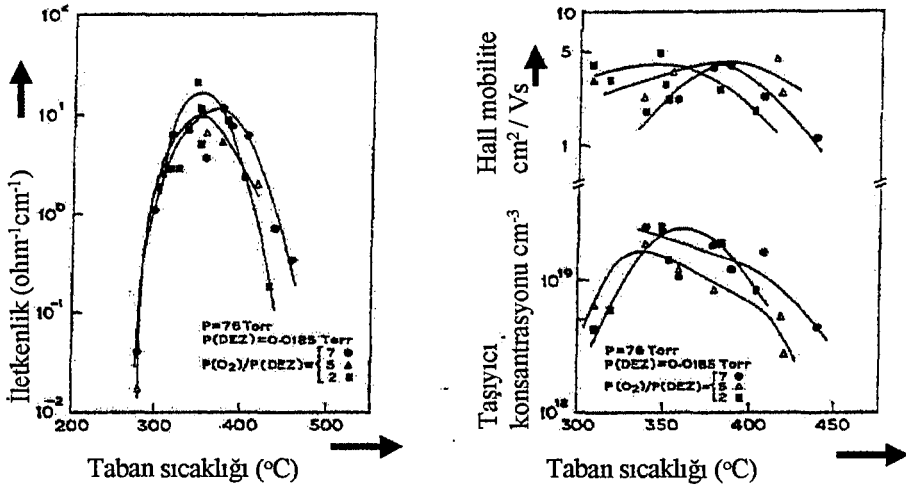
3.5. Çinko Oksit Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Çinko oksit bir II-VI n-tipi yarıiletken bileşik olup, yasak enerji aralığı oda sıcaklığında $E_g = 3.2 - 3.3$ eV'dir. Katkılanmamış çinko oksitte n-tipi iletkenlik stoykometriden sapmadan dolayı meydana gelir. İnterstitial oksijen ve çinko eksiklikleri olası akseptör düzeyleri yaratabilmesine [13] karşın, serbest yük taşıyıcılar oksijen boşlukları ve interstitiyal çinko ile bağlantılı olarak donör düzeylerden kaynaklanır [14]. Hazırlama yöntemi ne olursa olsun, bütün katkılanmamış ZnO iletken filmler uzun vadede kararsız elektrik özelliklere sahiptirler. Bu durum oksijenin kimyasal olarak adsorbsiyon olması ve sonrada desorbsiyon olması nedeniyle ZnO filmlerinin yüzey iletkenliğinde değişiklik meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. ZnO filmlerinin elektrik özellikleri büyük ölçüde kaplama yöntemine, ısıl işleme ve oksijenin kimyasal adsorbsiyonuna bağlıdır [33].

3.5.1. Taban sıcaklığının etkileri

Şekil 3.18 (a) ve 3.18 (b), dietil çinkonun (DEZ) oksitlenmesi yöntemi ile kaplanan ZnO filmleri için taban sıcaklığının bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında iletkenlik, taşıyıcı konsantrasyonu ve Hall mobilitesin değişimini göstermektedir. Buradan görülebileceği gibi, taban sıcaklığı 280'den 350°C'ye çıktığında iletkenlik de 10^{-2} 'den $50 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'ye değişmektedir. 350°C'nin altındaki sıcaklıklarda, elektriksel iletkenlikteki artış taşıyıcı konsantrasyonundaki artıştan, 350°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelen elektriksel iletkenlikteki azalmada daha iyi stoykometrik değerlerde açığa çıkararak taban yüzeyi üzerinde organik ürünlerin tam olarak oksitlenmesi nedeniyle taşıyıcı konsantrasyonundaki azalmadan kaynaklanmaktadır [16, 33].

Şekil 3.18 (b), 350°C'ye kadar sıcaklık artışları ile birlikte mobilitedeki artışlarını göstermektedir. Mobilitedeki bu artış CVD tekniği ile hazırlanan ZnO filmlerinin daha iyi kristalleşmesine ve tanecik sınırı bariyer potansiyelindeki azalmaya bağlanmıştır [17,33].



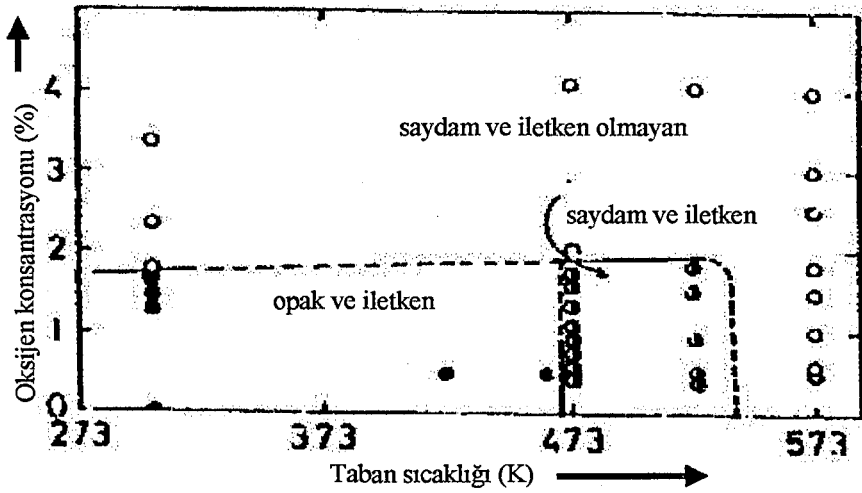
Şekil 3.18. Oksijenin farklı kısmi basınçlarında, taban sıcaklığı ile

(a) iletkenliğin, (b) hall mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonu değişimi

[33]

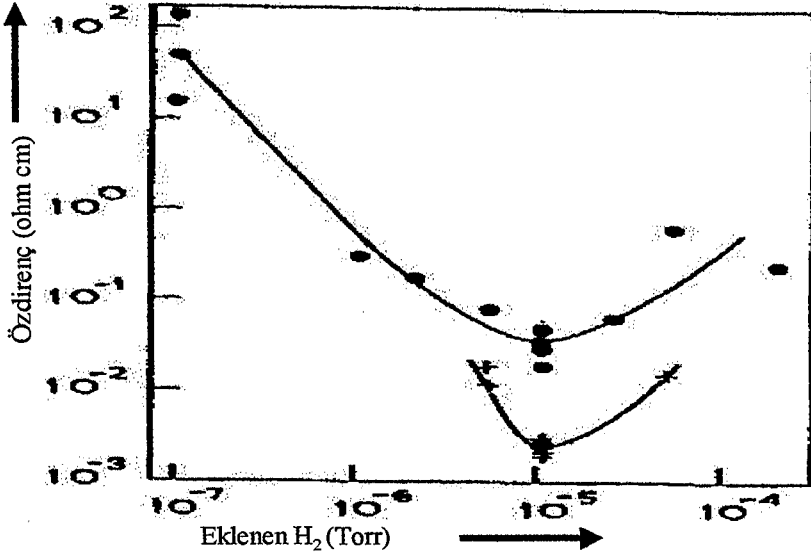
3.5.2. Saçma parametrelerinin etkileri

Taban sıcaklığına ilave olarak, oksijen kısmi basıncı bir saçma tekniği ile hazırlanan saydam iletken ZnO filmlerinin elektriksel özelliklerini etkileyen diğer önemli bir parametredir. Oksijen konsantrasyonuna ve taban sıcaklığına bağlı olarak saçma tekniğiyle kaplan ZnO filmleri üç gruba ayrılabilir. Şekil 3.19 taban sıcaklığı ve oksijen içerikleri bakımından bu üç farklı grubu göstermektedir. İlk gruba ait olan ve metalik çinko ve çinko oksidin bir karışımı olarak karakterize edilen filmler opak ve iletkenidir. Bunlar, %1.8'den daha az oksijen konsantrasyonu ile 473 K'den daha düşük taban sıcaklıklarında hazırlanır. Üçüncü gruba ait filmlerin bileşimi ZnO stoykometrisine yakındır ve saydamdır ve iletken değildir. Bunlar, %1.8'den daha fazla oksijen konsantrasyonu ile 523 K'den daha yüksek taban sıcaklıklarında hazırlanır. İnterstitial çinko atomları ve/veya yetersiz oksijen siteleri (stoykometrik olmayan durum) ZnO filmlerinin elektriksel iletkenliklerini ve optik saydamlığını belirlemede çok önemli bir rol oynadığından, ikinci gruptaki filmlerin bileşimi Zn_{1+x}O olarak ifade edilebilir. Bu iletken saydam filmler %1.8'den daha az oksijen konsantrasyonu ile 473 ve 523 K arasındaki taban sıcaklıklarında hazırlanabilir [25, 35].



Şekil 3.19. ZnO filmlerin iletkenliğine ve saydamlığına oksijen konsantrasyonunun ve taban sıcaklığının etkisi: • opak ve iletken, ○ saydam ve iletken olmayan, ▴ saydam ve iletken [25]

Saçma tekniği ile hazırlanmış ZnO filmlerinde $10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'lik yüksek iletkenlik filmlerin stoykometrisini değiştirerek elde edilmiştir. Bunun içinde argon saçma gazına hidrojen verilmiştir [31]. Şekil 3.20, hidrojen eklenmesine bağlı olarak öz direnç değerlerindeki değişimi göstermektedir. Eklenen hidrojen miktarının kısmi basıncı (10^{-5} Torr) değerinden büyük olduğu durumda öz direncin hızla azaldığı, hidrojen kısmi basıncı minimum değere (1×10^{-5} Torr) ulaştığında öz direncin artmaya başladığı görülmektedir. Öz direnç de başlangıçta görülen bu azalma oluşmuş filmlerdeki oksijeni alarak, filmdeki çinko/oksijen oranını arttırmasından kaynaklanmaktadır. Bu, ya oksijen boşluğuna veya interstitiyal çinkoya yol açarak donör düzeylerinin yükselmesine yol açar [32]. Bu aralıkta taşıyıcı konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. Ayrıca öz dirençteki artışın 1×10^{-5} Torr'luk hidrojen eklenmesinin ötesinde bu artış taşıyıcı konsantrasyonundaki azalmanın da büyük rolü vardır. Bu basınçlarda elde edilen filmler, filmlerin oluşma karakteristiklerinde meydana gelen değişikliklerden kaynaklanan akseptör düzeylerinin yoğunluğundaki artış nedeniyle artan dengeleme gösterebilir [35]. RF magnetron saçma tekniği ile hazırlanan ZnO filmlerinin iletkenliğini arttırmak için harici (external) DC manyetik alan altında saf argon gazından yararlanılarak ZnO filmlerinde $10^4 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ iletkenlik elde edilmiştir [35].

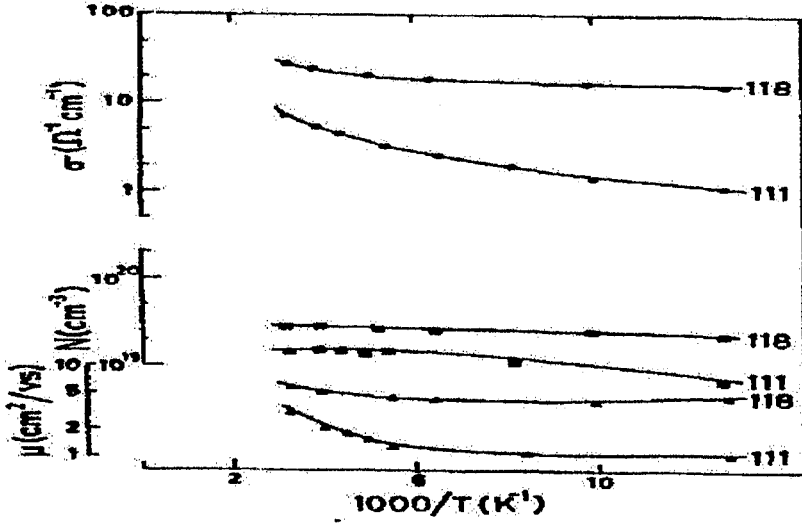


Şekil 3.20. Hidrojen eklenmesiyle ZnO filmlerde özdirenç değişimi: • $T_s = 400$ K, kaplama gücü = 200 W; + $T_s = 315$ K, kaplama gücü = 100 W [31]

Tabana uygulanan bias voltajını değiştirerek saçma yöntemiyle kaplanan ZnO filmlerin özdirençinde azalma ve taşıyıcı konsantrasyonunda bir artış elde edilmiştir. Başka bir deyişle, daha fazla bias voltajı ile oluşan filmler en düşük özdirenç değerine ve en yüksek taşıyıcı konsantrasyon değerine sahiptir. Tipik olarak -200V'luk bias voltajı için özdirenç ve taşıyıcı konsantrasyon değerleri sırasıyla 8×10^{-3} ohm cm ve 8×10^{19} cm^{-3} 'tür [29].

3.5.3. Saçılma mekanizmalarının etkisi

Şekil 3.21, dietil çinkonun oksidasyonu ile hazırlanan ZnO filmleri için ρ , N ve μ değişimlerini göstermektedir. Mobilite sonuçlarının yorumlanması, çeşitli saçılma mekanizmalarının muhtemelen aynı anda etkisi ile karmaşıklaşmaktadır. Tanecik sınırlarında termiyonik ve termal alan emisyonlarını dikkate alarak analiz yapıldığında; polikristal yarıiletken filmler, yüksek oranda katkılı olduğunda veya düşük sıcaklıkta baskın akım, termal alan emisyonundan kaynaklanmaktadır, oysa düşük oranda katkılanmış malzemede veya yüksek sıcaklıkta baskın akım termiyonik emisyon kaynaklanmaktadır [33]. Termal olarak etkinleştirilen mobilite, düşük oranda katkılanmış malzemede tanecik sınırı bariyerleri üzerindeki termiyonik emisyonla açıklanabilir.



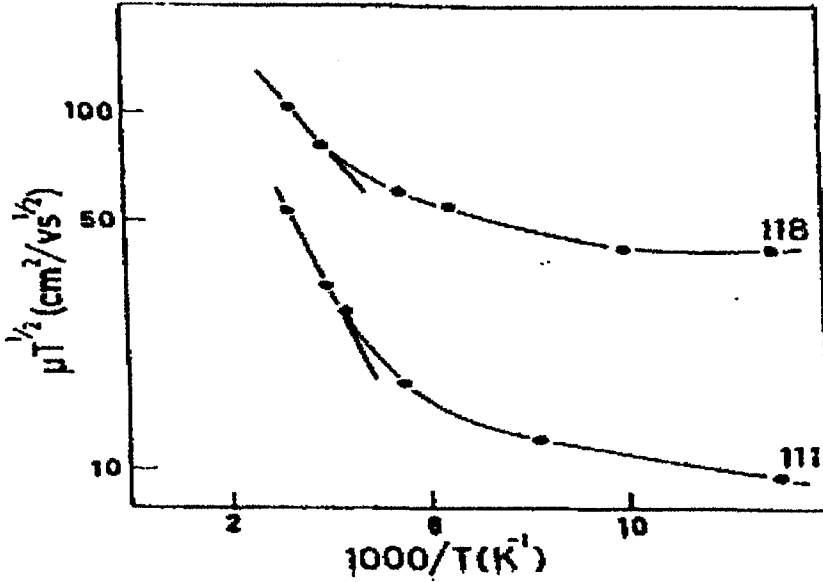
Şekil 3.21. CVD ile kaplanan ZnO filmlerin sıcaklıkla σ , N , ve μ değişimi: numune (111)'in kalınlığı 900 Å, ve numune (118)'nin kalınlığı 500 Å [33].

Diğer taraftan saf bir termal emisyon durumunda tünellemenin baskın olduğu bir akım için kriter $E_{00} \gg kT$ şeklinde olup burada E_{00} tünellemenin çoğunun meydana geldiği enerjiyi belirleyen bir parametredir.

E_{00} parametresi aşağıdaki formülle verilir [33]

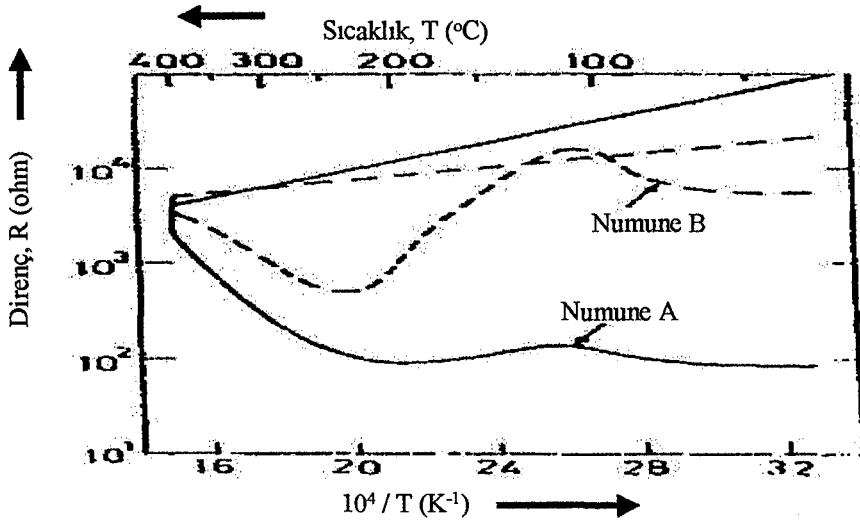
$$E_{00} = 18.5 \times 10^{-12} (N/m^* \epsilon)^{1/2} \text{ eV}$$

Burada ϵ , malzemenin statik dielektrik sabitidir. ZnO filmlerinde $m^* = 0.38$ ve $\epsilon = 8.5$ 'dir [17]. Oda sıcaklığında, $N = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ile ZnO numuneleri için $E_{00} = kT$ 'dir. Bu da bu tür numunelerde mobilitenin tanecik sınırında hem termiyonik hem de termal alan emisyonu ile sınırlanacaktır. Şekil 3.22, ZnO filmlerinin iki numunesi için $1/T$ 'ye karşı $\mu T^{1/2}$ değişimini göstermektedir. Mobilitenin $N = 2.85 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ filmlerinde 100 K'nin altındaki sıcaklıklarda tünelleme etkisinde olduğu görülebilir. 100 K'nin üzerinde iletkenlik hem tünelleme hem de termiyonik emisyonla kaynaklanır. Daha düşük taşıyıcı konsantrasyonuna sahip ZnO filmlerinde $N = 1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (numune 111), mobilite 77 K'de bile etkinleşir. Bu da düşük taşıyıcı konsantrasyonunda beklenen karışık bir taşıma rejimini gösterir. Her iki numunede yine gözlemlenebileceği gibi, iletkenlik 200 K'den sonra termiyonik emisyonla kaynaklanır. Termiyonik emisyonun daha yüksek sıcaklık aralığında ZnO filmlerinde tanecik bariyerleri boyunca baskın iletkenlik mekanizmasıdır [33].



Şekil 3.22. CVD ile kaplanan ZnO filmlerin $1/T$ ile $\mu_H T^{1/2}$ değişimi [33]

Çeşitli ortamlarda RF magnetron saçma tekniği ile hazırlanan ZnO filmlerinin elektrik özelliklerinin kararlılığını incelemek için on ay süreyle oda sıcaklığında hava ortamında bırakılan ZnO filmlerinin elektrik özelliklerinde herhangi bir önemli değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir [37]. Bununla birlikte 400°C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda vakum, soy gaz ve hava ortamlarında tavlanan ZnO filmlerin özdirencinde değişiklik gözlemlenmiştir. Bunun etkisi en çok 400°C'de vakumda ve soy gaz ortamlarında ısıl işlem uygulanan filmlerde görülmüştür ve özdirençte bir ila üç'lük mertebede artım tespit edilmiştir. Şekil 3.23, yaklaşık 400°C'ye kadar vakumda tavlanan saçma tekniği ile elde edilen ZnO filmleri için sıcaklıkla dirençteki değişimi göstermektedir. Buradan gözlemlenebileceği gibi, ısıl işlemle dirençteki artış, film oluşma safhasında nispeten daha düşük özdirençle sahip olan A numunesinde B numunesine göre daha fazladır. Vakumda ve soy gazda ısıl işlemden sonra özdirençteki artış taşıyıcı konsantrasyonundaki azalmaya bağlıdır. Taşıyıcı konsantrasyonundaki bu azalma oksijenin tanecik sınırlarında kimyasal adsorbsiyon edilmesinden kaynaklandığı şeklinde izah edilebilir [37]. Zira filmlerin yüzeyindeki oksijenin kimyasal adsorbsiyonu vakumda ve soy gazlarda önemsizdir [38].

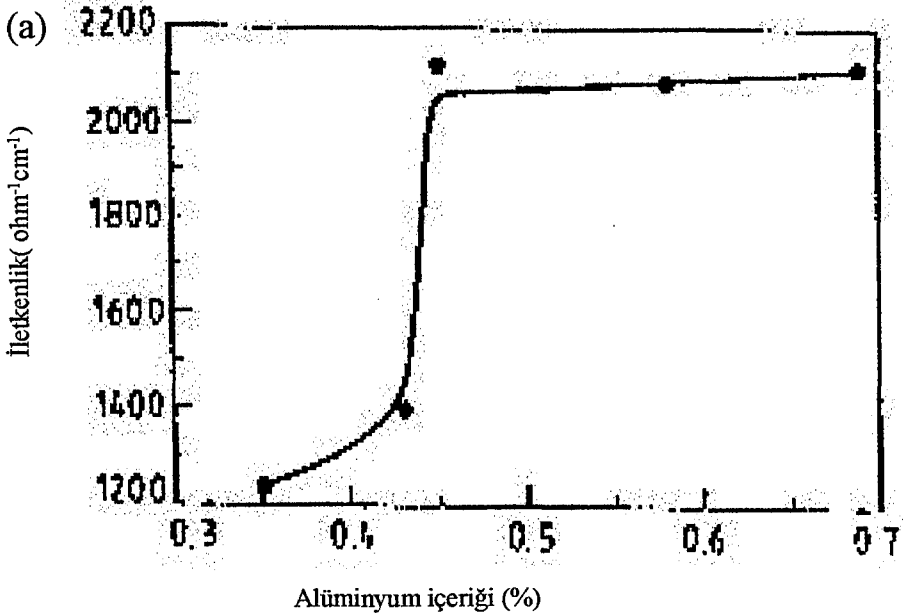


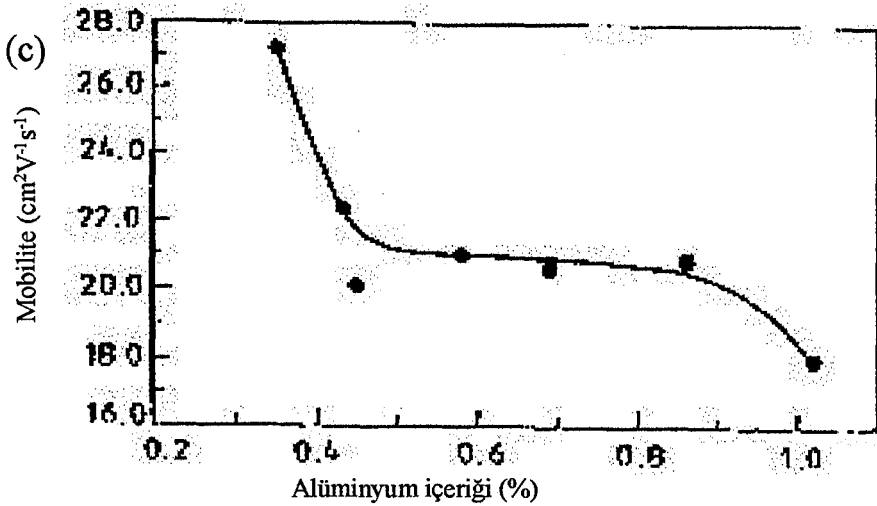
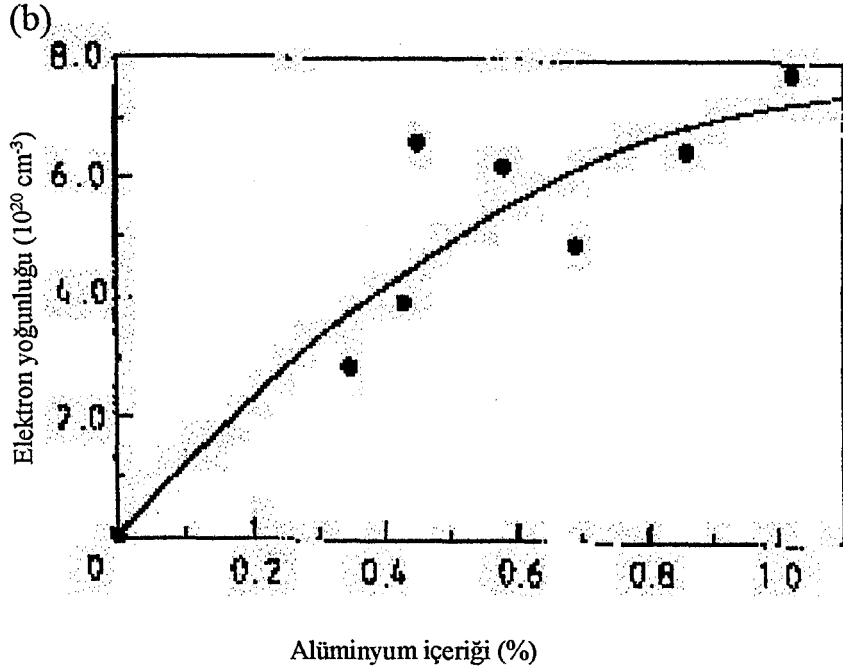
Şekil 3.23. Saçma tekniğiyle kaplanan ve vakumda tavlama sıcaklığı ile değişimi [37].

Bununla birlikte, püskürtme yöntemi ile hazırlanan katkılanmamış bir ZnO filmi 30 dakika süreyle 625 K'de vakumda tavladıktan sonra öz direncinin 0.15 'ten 6×10^{-2} ohm cm'ye azaldığı gözlemlenmiştir [23]. Vakum ortamında uzun süre ışığa maruz bırakılan ZnO filmlerin iletkenliğindeki artış oksijenin desorbsiyonundan kaynaklanmaktadır. Havada ısıl işlem sonrası dirençteki artışın vakum ve soy gaz ortamlarında meydana gelen artıştan daha fazla olduğu gözlemlenmiştir [37]. Filmlerin elektriksel direncinin, filmleri 400°C 'de havada ısıttıktan sonra üç ila 10 büyüklük ölçüsünde arttığı tespit edilmiştir. Havada ısıl işlem sonrası dirençteki bu artış, filmlerin sürekli olarak havaya maruz bırakılmış olması nedeniyle yüzeydeki oksijenin kimyasal adsorbsiyonundan kaynaklanmaktadır. Vakumda ve havada tavlamanın tersine, 400°C 'de hidrojen ortamında tavlama sadece bir büyüklük ölçüsünde artış göstermektedir. Bu fark, hidrojenin safsızlık atomu olarak difüzyonun bir sonucudur ve ayrıca oksijen yetersizliği nedeniyle oksijen boşlukları ve interstitiyal çinko atomları gibi kusurların bir sonucu olarak donör vericilerin oluşmasına bağlanmıştır [25, 26]. 400°C civarındaki bir sıcaklıkta hidrojen ortamında ısıl işlem sonrası saçma tekniği ile hazırlanan ZnO filmlerinin öz direncinde bir azalma gözlemlenmiştir. 10 dakika süreyle 350°C 'de gaz ortamında ($90\% \text{N}_2 - 10\% \text{H}_2$) tavlama sonrasında sulu kaplanmış filmler için öz dirençte azalma gözlemlenmiştir [29].

3.5.4. Katkılamanın elektrik özelliklere etkisi

ZnO filmlerinin alüminyum, galyum veya indiyum ile katkılanmasının filmlerin elektriksel özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir [17]. ZnO filmlerinin katkılanması sadece elektriksel özelliklerini değil ayrıca kararlılıklarını da artırır. Örneğin, %3 In ile katkılanmış ZnO filmleri vakum içinde 650 K'de ve oksijen ortamında 450 K' termal stabilite gösterdiği gözlemlenmiştir [38]. Farklı yöntemlerle hazırlanmış alüminyumla katkılanmış oldukça yüksek iletkenlikte ZnO filmleri elde edilmiştir. Alüminyum ile katkılanmış filmlerin katkılanmamış ZnO filmlerine oranla yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna ve düşük mobiliteye sahip oldukları gözlemlenmiştir. Alüminyum ile katkılanmış ZnO filmlerindeki yüksek taşıyıcı konsantrasyonu, Zn^{2+} iyon sahalarındaki Al^{+3} iyonlarının ve ZnO örgüsündeki alüminyumun katkısına ilişkindir. Şekil 3.24 (a), (b) ve (c), alüminyum içeriğinin işlevi olarak CVD tekniği ile oluşturulan alüminyum ile katkılanmış ZnO filmlerinin iletkenliğini, taşıyıcı konsantrasyonunu ve mobilitelerini gösterir.

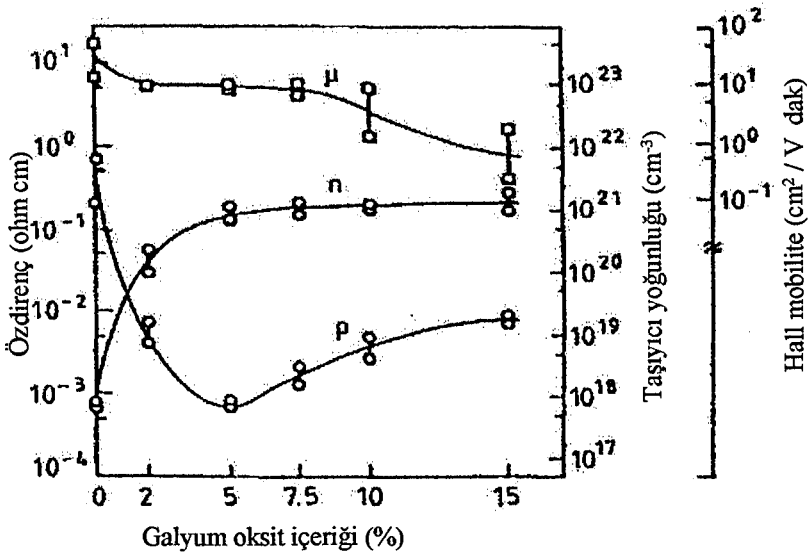




Şekil 3.24. ZnO filmlerindeki alüminyum içeriği ile (a) iletkenlik, (b) taşıyıcı yoğunluğu, (c) mobilite değişimi [17]

Şekil 3.24'den alüminyum konsantrasyonunun %0.45'e kadar artması ile iletkenliğin hızla arttığı gözlemlenebilir, bunun ardından iletkenlik nerede ise dengelenir. İletkenlikteki artışın sebebi az bir miktardaki alüminyumun film içinde büyük sayıda serbest elektron sağlamasından kaynaklanır. Bu ayrıca şekil 3.24 (b)'den de gözlemlenebilir. Alüminyum içeriği %0.45'den fazla olduğunda, fazladan alüminyum atomlarına bağlı olarak iletken olmayan alüminyum oksit

safhası meydana gelir. İletken elektronlara katkıda bulunan alüminyum atomları ile alüminyum oksit oluşturan alüminyum atomları arasında bir eşitliğe ulaşırlar. Çok yüksek alüminyum konsantrasyonları için, film içinde büyük miktardaki iletken olmayan alüminyum okside (Al_2O_3 , yasak enerji aralığı 5.6 eV) bağlı olarak iletkenliğin tekrar düştüğü gözlemlenmiştir [22]. Şekil 3.24 (c)'den, alüminyum içeriğindeki artışla beraber mobilitenin azaldığı gözlemlenebilir. Filmlerin içindeki alüminyum atomları sadece iletken elektronlar değil ama aynı zamanda iyonize safsızlık saçılma merkezi üretir. Ayrıca intersitital konumlar alabilir ve kristal yapıyı deforme edebilir. İyonize safsızlıklar tarafından saçılmalar ve kristaldeki bozukluklar daha düşük mobilite değeriyle sonuçlanır. Benzer etkiler RF saçılma tekniğiyle hazırlanan galyum oksitle katkılanmış ZnO filmlerinde de gözlemlenmiştir. Özdirençin, taşıyıcı konsantrasyonun ve Hall mobilitenin Galyum oksit içeriğine bağımlılığı şekil 3.25'de gösterilmiştir.



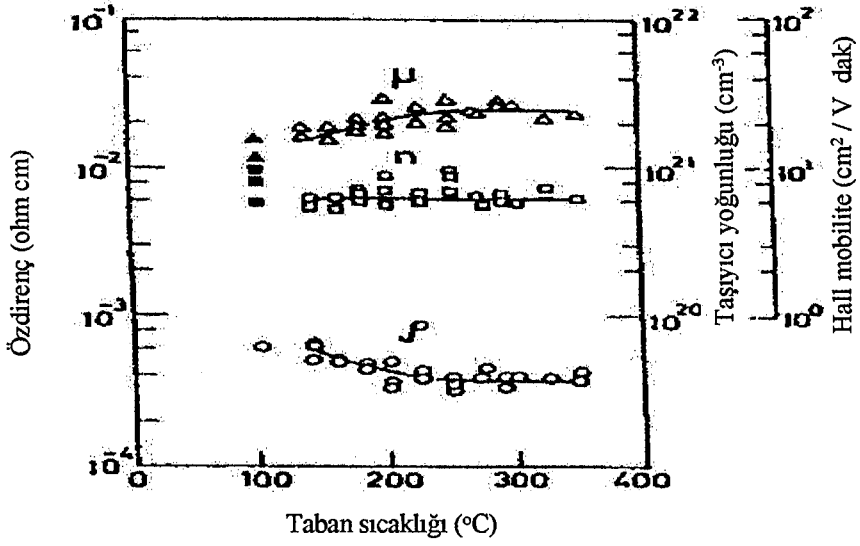
Şekil 3.25. Ga₂O₃ içeriği ile ZnO filmlerin iletkenlik, taşıyıcı yoğunluğu, hall mobilitesinin değişimi [31]

Galyum oksit içeriğinin ağırlıkça %5'e kadar yükselmesiyle özdirençte ani bir şekilde düşüş görülmektedir ve Ga₂O₃ içeriği bu değerin üzerine çıktıkça özdirençte artış görülür. Galyum oksit içeriğinin ağırlıkça %5 değerine ulaşıncaya kadar taşıyıcı konsantrasyonu hızla yükselir ve daha sonra daha yüksek galyum oksit konsantrasyonu için dengelenir. Ağırlıkça %5 Ga₂O₃ değerine kadar sadece

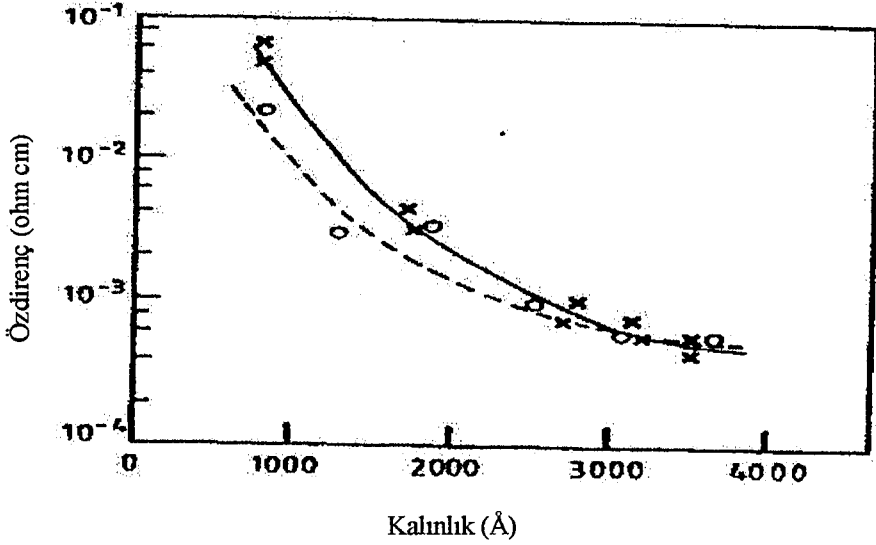
donörler sağlarken, ağırlıkça %5'in üzerindeyken tanecik sınırlarında galyum ayrılması meydana gelir. Şekil 3.25 mobilitenin katkılanmamış filmlerde $\sim 30 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ iken, %15 Ga_2O_3 ile katkılanmış filmlerde $\sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ kadar düşer [31]. Mobilitedeki düşüş esas olarak iyonize safsızlık saçılmasından ve tanecik sınırlarında meydana gelen galyum ayrılmasından kaynaklanan saçılmadan kaynaklanmaktadır.

a) Taban sıcaklığı ve film kalınlığının etkisi

Diğer saydam iletken filmlerde olduğu gibi katkılı ZnO filmlerde de elektriksel özellikler taban sıcaklığına ve film kalınlığına bağlılık gösterir. Şekil 3.26'da DC magnetron saçma tekniğiyle hazırlanan alüminyum ile katkılanmış ZnO filmlerin özdirenç, taşıyıcı konsantrasyon ve Hall mobilitelerinin taban sıcaklığına bağımlılığı görülmektedir. En düşük özdirenç olan 3.5×10^{-4} ohm cm^2 'nin 250 ila 350 °C arasında taban sıcaklığından bağımsız olduğu gözlemlenmiştir. Taban sıcaklığın 250°C'ye kadar artışıyla beraber özdirenç değerindeki dereceli azalış esas olarak mobilitedeki artışa ilişkindir. T_s 'de 250 °C'ye kadar olan artışla beraber mobilitedeki artış bu filmlerdeki kristallığın artmasına bağlıdır. Kristallikteki bu artış XRD çalışmaları vasıtasıyla teyit edilmiştir [36]. 300-500 °C aralığında püskürtme yöntemiyle hazırlanan alüminyum katkılı ZnO filmlerinin elektriksel özdirençinin taban sıcaklığına bağımlılığının zayıf olduğu gözlemlenmiştir [22]. Şekil 3.27, RF saçma tekniğiyle hazırlanmış galyumla katkılanmış ZnO filmlerin film kalınlıklarıyla özdirenç değişimini göstermektedir. Film kalınlığı 2500 Å'dan düşük olduğunda, film kalınlığının artışıyla beraber özdirençte bir düşüş gözlemlenebilir. Film kalınlığı bu değer üzerine çıktığında neredeyse tamamen film kalınlığından bağımsız hale gelir. Daha ince filmlerdeki özdirenç değişimleri yüzey saçılmalarından kaynaklanmaktadır. Benzer sonuçlar ayrı ayrı alüminyum ve indiyum ile katkılanmış ZnO filmler için gözlemlenmiştir [39].



Şekil 3.26. Al-ZnO filmlerin taban sıcaklığı ile mobilite (μ), taşıyıcı yoğunluğu (n), öz direnç (ρ) değişimi [36]

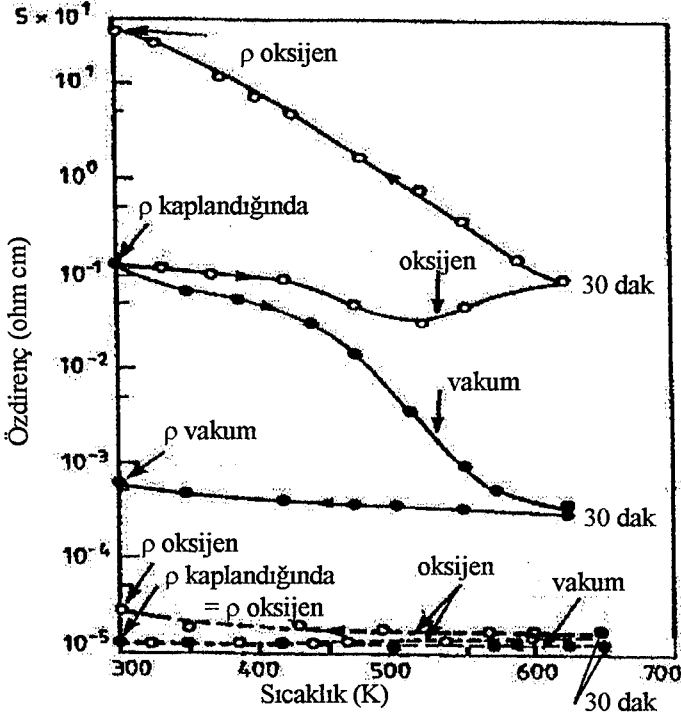


Şekil 3.27 Saçma tekniğiyle hazırlanan Ga_2O_3 katkılı ZnO öz direncinin kalınlıkla değişimi: \bullet 0.42 W/cm^2 , \times 0.84 W/cm^2 [36]

b) Isıl stabilite

Termal kararsızlıklarından dolayı katkılanmamış ZnO filmleri pratik uygulamalar için uygun değildir. Bununla beraber katkılanmış ZnO filmleri kararlı optik ve elektriksel özelliklere sahiptir. Şekil 3.28, oksijen ve vakum ortamında ısıtıldıklarında katkılanmamış ve %3 indiyum ile katkılanmış ZnO

filmlerinin öz direncindeki değişimi gösterir. Katkılanmamış ZnO filmlerin vakumda ve oksijende tavlendiğinde öz dirençte dikkate değer bir değişim olduğu gözlemlenebilir. Diğer taraftan, %3 indiyum ile katkılanmış ZnO filmleri vakumda ve oksijen ortamında 650 K'ne yüksek termal stabilite gösterir [39].



Şekil 3.28. Sıcaklıkla öz direncin değişimi: vakumda (•), oksijen ortamında (●) tavlanan: katkısız (—) ve %3 In katkılı (...) ZnO filmler için [39] —

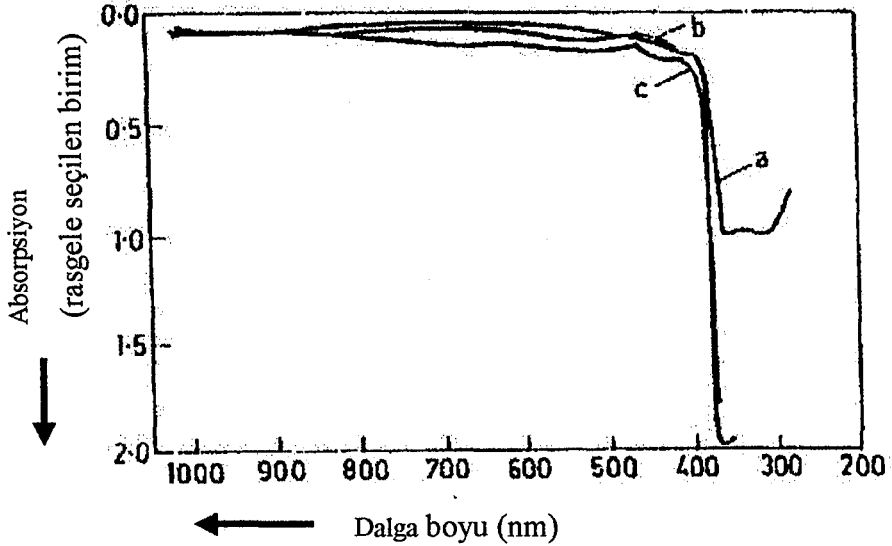
Genel olarak, saydam iletken çinko oksit filmlerin elektriksel özellikleri film oluşturma tekniklerine ve parametrelerine bağlıdır. Çizelge 3.3'de optimum koşullar altında oluşturulmuş saydam iletken oksit filmlerinin elektriksel özellikleri üzerine önemli sonuçlar özetlenmiştir [15-47].

Çizelge 3.3. Çinko oksidin elektriksel özellikleri

Malzeme	Yöntem	Yüzey öz direnci R_s (ohm \square^{-1})	Elektriksel iletkenlik (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	Taşıyıcı Konsantrasyonu N (cm ⁻³)	Hall mobilite (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
ZnO	Saçma tekniği	85	5×10^2	5×10^{19}	8
ZnO	CVD	.-	10	10^{21}	14
ZnO	Reaksiyonla buharlaştırma	.-	10^3	10^{20}	10
ZnO	Reaksiyonla buharlaştırma	.-	2.9×10^2	$4-12 \times 10^{19}$	10-40
In-ZnO	Püskürtme yöntemi	.-	10^3	2.2×10^{20}	24
In-ZnO	Saçma tekniği	.-	3×10^2	10^{20}	12.6
In-ZnO	Saçma tekniği	.-	50	7×10^{19}	1.9
Al-ZnO	Saçma tekniği	.-	4×10^3	8×10^{20}	20
Al-ZnO	Saçma tekniği	.-	4×10^3	10^{21}	30-40
Al-ZnO	Saçma tekniği	.-	7×10^3	10^{21}	25
Al-ZnO	Saçma tekniği	.-	10^2	4.68×10^{20}	1.47
Al-ZnO	CVD	4000	3×10^3	8×10^{20}	35
Ga-ZnO	Saçma tekniği	.-	10^3	10^{21}	10

3.6. Çinko Oksit Filmlerin Optik Özellikleri

Çinkonun doğada bol miktarda bulunması ve ucuz bir malzeme oluşu çinko oksit ince filmlerin maliyetini düşürmektedir. Çinko oksit filmlerin görünür ışık bölgesinde saydam oluşu nedeniyle saydam iletken malzeme olarak çok büyük ilgi görmektedir. Şekil 3.29'da farklı taban sıcaklıklarında elde edilmiş ZnO filmlerin absorpsiyon eğrileri görülmektedir [36]

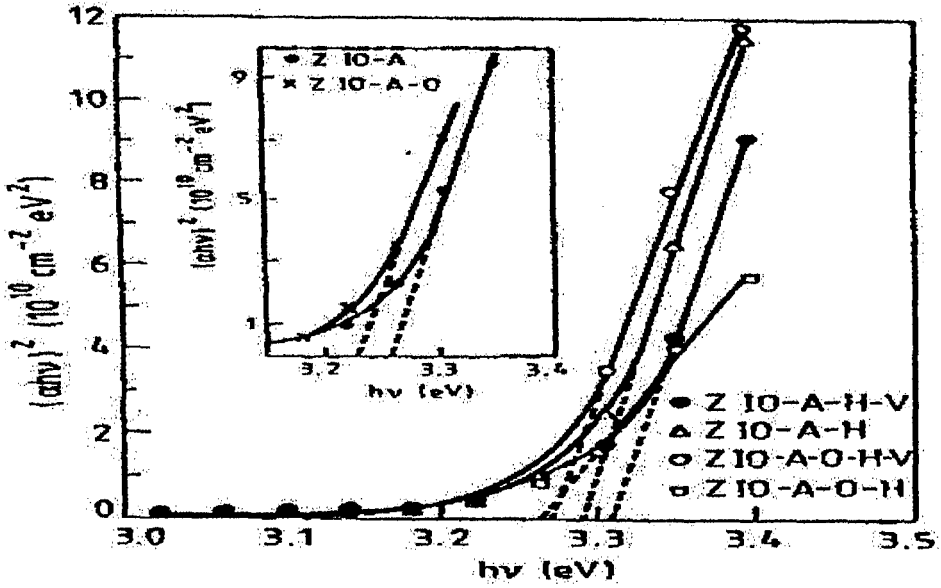


Şekil 3.29. 500 °C, 550 °C, ve 600 °C'de hazırlanan ZnO filmlerin optik absorpsiyonu [36]

İyi özelliklerinden dolayı optoelektronik aygıtlar için malzeme olarak en yoğun biçimde indiyum kalay oksidin (ITO) kullanılmasına rağmen, bunun dezavantajı kaynak malzeme olarak indiyum malzemesinin pahalı olmasıdır. Çinko oksit ince filmlerin, saydam, iletken ve IR-ışık yansıtıcı olması uygulamalar için alternatif bir malzeme olabilirliği etkin kılmıştır. Filmler genelde 0.3-2,5 μm aralığındaki dalga boylarında saydamdır ve aynı zamanda filmlerdeki taşıyıcı konsantrasyona bağlı olarak bu sınır değişmektedir (plazma sınırı 2-4 μm). Katkılanmış ve katkılanmamış ZnO filmlerin optik özellikleri incelenirken taşıyıcı konsantrasyonun ZnO filmlerinin optik band-aralığındaki etkisi ele alınmıştır. İndiyumla katkılanmış ve ardından muhtelif ortamlarda tavlama ile taşıyıcı konsantrasyonu değiştirilmiştir. Şekil 3.30'da bu filmlerin $h\nu$ ile $(ah\nu)^2$ değişim eğrileri verilmiştir [40].

i) ZIO-A: ZnO olarak elde edilmiş film içinde ($N= 2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)

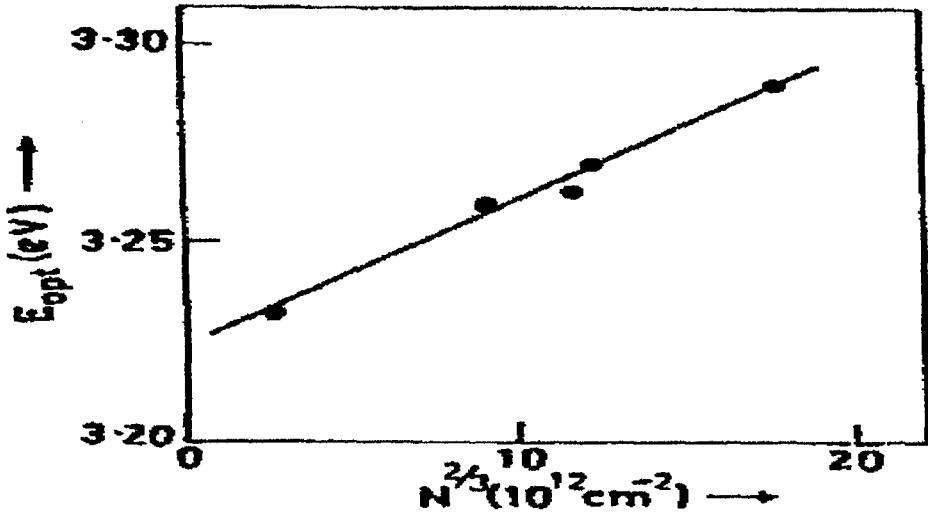
- ii) ZIO-A-O: açık havada tavllanmış numune (i) ($N= 4.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)
- iii) ZIO-A-O-H: 30 dakika boyunca hidrojenle tavllanmış numune (ii) ($N= 4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)
- iv) ZIO-A-O-H-V: 30 dakika boyunca vakumla tavllanmış numune (iii) ($N= 4.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)
- v) ZIO-A-H: ZIO-A-O-H-V: 30 dakika boyunca hidrojenle tavllanmış numune (i) ($N= 7.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)



Şekil 3.30. ZnO filmler için $h\nu$ karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği [40]

Şekil 3.30'daki eğri çizelgelerinden çıkarılan band-aralığı değerleri 3.232 ila 3.290 eV aralığında bulunmaktadır [40]. Taşıyıcı yoğunluğu arttıkça band sınırının daha düşük dalga boylarına kaydığına dikkat edilmelidir. Taşıyıcı konsantrasyona bağlı olarak band-aralığındaki bu değişim şekil 3.31'de gösterilmiştir. Bu şekil ZnO filmlerinin band aralığını Burstein-Moss modelinin açıklayabileceğini göstermiştir ($N^{2/3}$ ile doğrusal olarak değiştiği gözlemlenebilir). Fakat band aralığı kayma değerinde $N=3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ oranında bir düşüş saptamıştır [30], bu da büyük taşıyıcı konsantrasyonlar için yoğun bir şekilde katılanmış yarıiletkenlerdeki absorpsiyon sınırını etkileyen iki ayrı karşıt etkiden kaynaklanmaktadır. Birinci etki band-ucunu pozitif bir şekilde kaydıran Burstein-Moss band-dolgunesudur. Artan donör yoğunluğu ile optik absorpsiyon sınırını etkileyen ikinci etki ise donörlerle konak malzeme arasındaki karşılıklı etkileşim

potansiyellerinin yapısının ve gücünün değişmesinden kaynaklanmaktadır. Bu ikinci etki, absorpsiyon sınırının kuyruklanmasını artırır ve band aralığını küçültür. Aralık büzülmesinin başlangıcı, beraberinde akseptör ve iletim bandlarında bir birleşmenin ortaya çıktığı yarıiletken-metal geçişine bağlanabilir. $N \gg N_c$ (bu taşıyıcı konsantrasyonunda bir yarıiletken-metal geçişinin meydana gelmesi beklenir) olduğundan çok yüksek taşıyıcı konsantrasyonlar için aralık büzülmesi $\Delta E_g N^{1/3}$ ile orantılıdır [41].

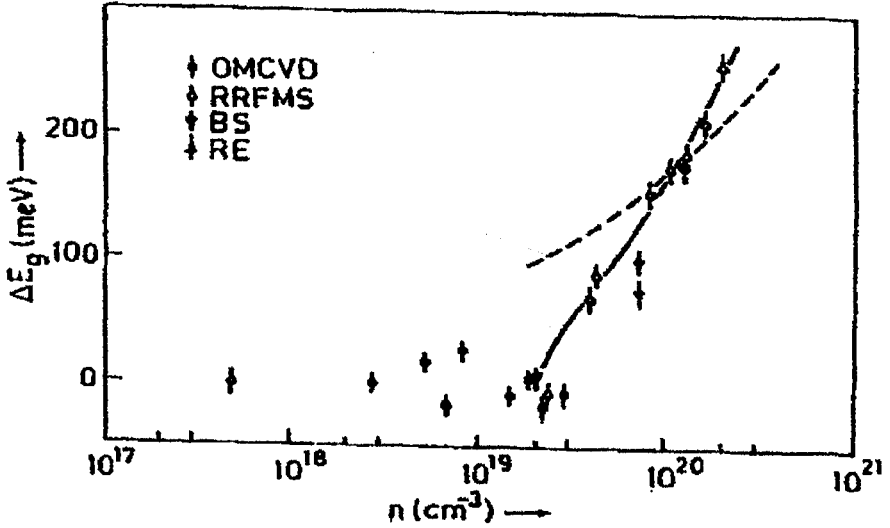


Şekil 3.31. Taşıyıcı yoğunluğuna ($N^{2/3}$) karşı band aralığının (E_{opt}) değişimi [40]

ΔE_g değerleri yalıtkan ZnO için band aralığı ile beklenen Burstein-Moss kaymasını deneysel olarak gözlemlenen band aralığından çıkartmak suretiyle teorik olarak elde edilir [30]. Farklı teknikler (organo-metalik CVD (OCVD), reaktif RF magnetron saçma (RRFMS), bias saçma (BS) ve reaktif buharlaştırma (RE)) kullanılarak oluşturulan ZnO filmleri için 300 K'deki teorik ΔE_g değerleri, şekil 3.32'de gösterilmiştir. Şekildeki kesik çizgi, aşağıda gösterilen ve A'nın sabit olduğu denklemle uygunluk içinde eğriyi gösterir: $\Delta E_g = AN^{1/3}$, buradaki A sabit. Bu denklem başarılı bir şekilde n-Ge ve p-GaAs için kullanılabilmesine rağmen, ZnO filmleri için çok uyuşan sonuçlar vermez [30].

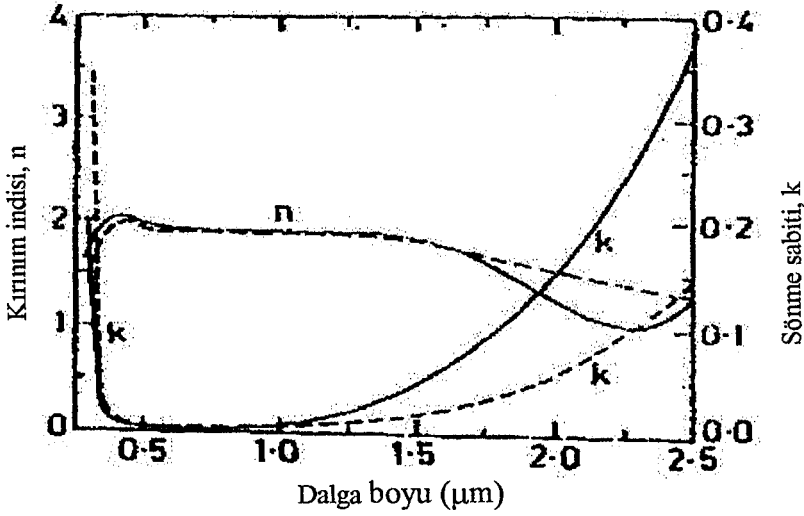
3.6.1. Optik sabitler (kırılma indisi: refractive index; n ve sönme sabiti: extinction coefficient; k)

Şekil 3.33'de püskürtme yöntemi kullanılarak hazırlanmış In katkılanmış ZnO filmleri için n ve k değişimleri gösterilmiştir. Görünür aralık içindeki kırılma indisinin değeri kaba malzeme için bildirilen değere çok yakın bir değer olan ≈ 2 'dir. k değerinin, $1.0 \mu\text{m}$ 'den büyük dalga boyu değerlerinin yanı sıra, $0.5 \mu\text{m}$ 'den küçük dalga boyları için de yükseldiği gözlemlenebilir. k değerinde band sınırı yakınındaki keskin yükseliş ($<0.5 \mu\text{m}$) band içi absorpsiyonlarından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan k değerinde $1 \mu\text{m}$ ötesindeki artış serbest taşıyıcı absorpsiyonundan kaynaklanmaktadır [39].



Şekil 3.32. Taşıyıcı konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yasak enerji aralığındaki daralma, değişik elde etme yöntemleri için [30]

Ayrıca şekil 3.33'den n değerinin %3 In katkılanmış ZnO filmleri için $2.3 \mu\text{m}$ 'e yakın (≈ 1) bir minimuma ulaştığı gözlemlenebilir. n 'nin λ ile beraber bu davranışı, plazma rezonans sınırına yakın karakteristik bir özelliştir. Ayrıca, artan taşıyıcı konsantrasyon etkisinin plazma sınırını daha kısa dalga boylarına kaydırmak ve kızılötesi bölgedeki sönüm katsayısını arttırmak olduğu da gözlemlenmiştir [39].



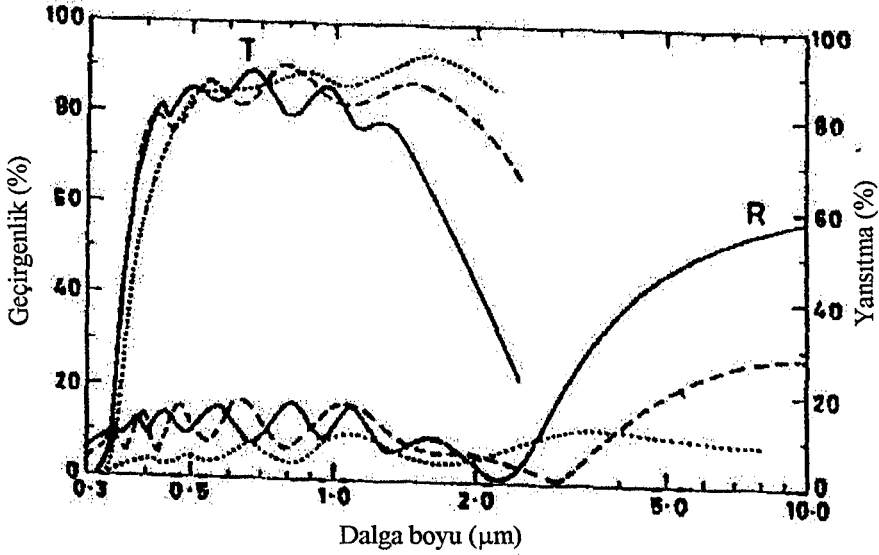
Şekil 3.33. (---) %1 ve (—) %3 In katkılı ZnO filmlerin, dalga boyu ile n ve k 'nin değişimi [39]

3.6.2. Işık geçirgenliği ve yansımaları

Hem kısmi oksijen basıncı hem de taban sıcaklığı bu filmlerin elektriksel özelliklerinin yanı sıra optik özelliklerini kontrol etmede çok önemli bir rol oynarlar [42]. Oksijen konsantrasyonlarının %2 büyük değerleri için filmler yüksek derecede saydam olmakla beraber iletken değildir. Diğer taraftan %2'den küçük oksijen konsantrasyonları için filmler iletken olmakla beraber ~ 473 K'e kadarki taban sıcaklıklarında opaktır; bunun ardından filmler 523 K'ne kadarki taban sıcaklıklarında saydam olmanın yanı sıra iletkendir. 523 K'den yüksek taban sıcaklıkları için filmler, oksijen konsantrasyonundan bağımsız olarak saydam ve yalıtıcıdır. Optimum koşullar altında oluşturulan filmler için ışık geçirgenliği $\sim 90\%$ 'dir [25].

Şekil 3.34'de, katkılanmamış ve indiyumla katkılanmış ZnO filmleri için ışık geçirgenliği ve yansımalarının spektral bağımlılığı gösterilmektedir [40]. Tüm filmler görülür aralıkta yüksek ışık geçirgenliğine sahiptir ve değeri 80% 'den büyüktür. Bununla beraber ışık geçirgenliği temel absorpsiyon sınırına bağlı olarak kızılötesi bölgede çok hızlı düşer. Ayrıca absorpsiyon sınırında da hafifçe daha kısa dalga boylarına doğru kaydığı da gözlemlenmiştir. Beklenen büyük Burstein-Moss [22] kaymasının yerine, gözlemlenen bu küçük kayma ZnO filmleri içindeki band aralığı daralmasının bir göstergesidir. Ayrıca şekil 3.34'den

de görüldüğü gibi ışık yansıtması büyük oranda indiyum konsantrasyonuna bağlıdır; indiyum konsantrasyonu ne kadar yüksekse ışık yansıtmasının değeri de o kadar büyük olur. In katkılanmış ZnO filmleri için ışık yansıtması %3 yaklaşık %60'dır.

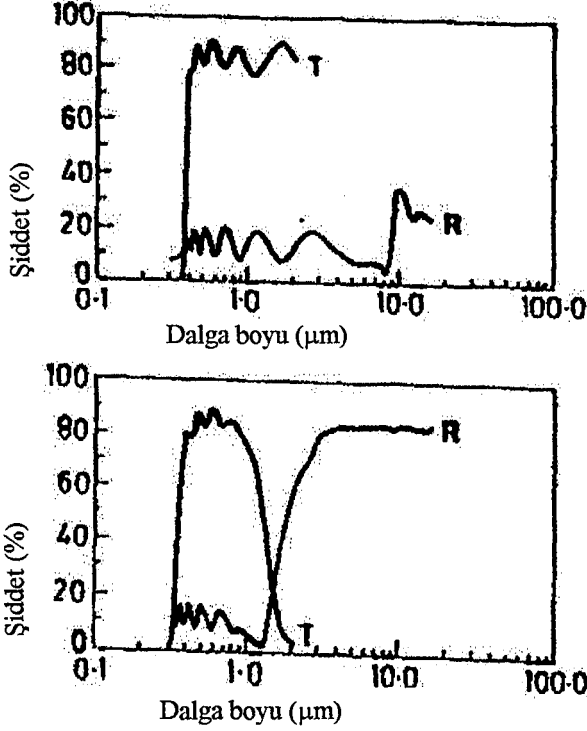


Şekil 3.34. Geçirgenliğin ve yansıtmanın spektral bağımlılığı, katkısız (.....), ve %1 (- - -); %3 (—) In katkılı ZnO filmler için [39]

SnO₂, ITO ve CTO filmleriyle karşılaştırıldığında ZnO filmlerindeki optik geçirgenlik %80'den büyük olmakla beraber yansıtma indiyumla katkılanmış malzemelerde diğerlerine oranla dikkate değer oranda düşüktür. Bu esas olarak bu filmlerde ulaşılabilecek maksimum taşıyıcı konsantrasyonun katkılanmış SnO₂ ve ITO filmlerinde elde edilebilecek olan daha düşük bir düzey olan $\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ olması olgusuna bağlıdır çünkü taşıyıcı konsantrasyonun yüksek oluşu yansıtma oranını da artırmaktadır [40].

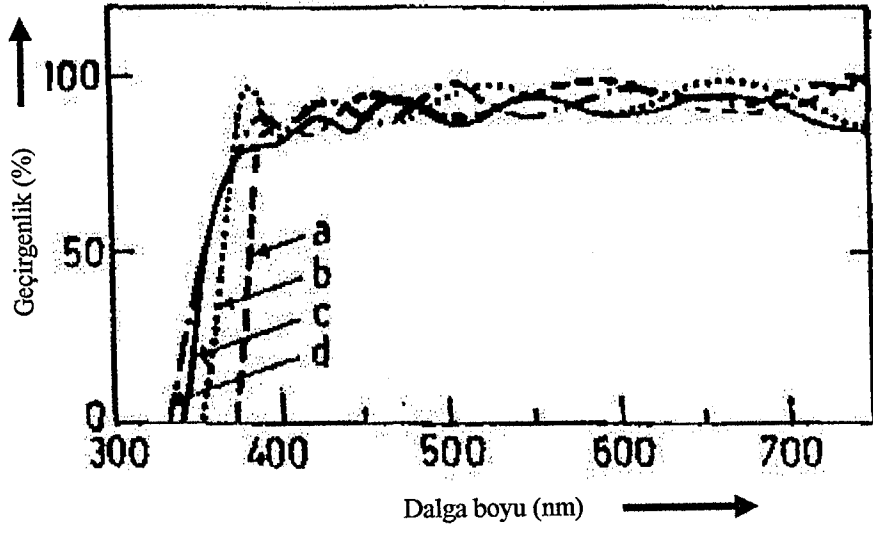
Alüminyumla katkılanmış çinko oksit filmler (Al-ZnO) saydam iletken malzeme olarak incelenmektedir. Şekil 3.35'de, 367 °C'de CDV tekniği ile hazırlanmış katkılanmamış ve alüminyumla katkılanmış ZnO filmleri için ışık yansıtması ve geçirgenlik değişimlerini göstermektedir [17]. Katkılanmamış filmler görünür aralık boyunca ve kızıl ötesine yakın aralıkta saydamdır ve $\approx 8.2 \mu\text{m}$ 'lik plazma dalgaboyuna sahiptir. Katkılanmış filmler görünür aralıkta hala saydam olmasına karşın plazma sınırı $1.28 \mu\text{m}$ 'e kayar. Bunun nedeni katkılama ile taşıyıcı konsantrasyonundaki artıştır. Katkılanmış filmlerde gözlemlenen

maksimum kızılötesi yansıtma %82'dir. 420 °C taban sıcaklığında kaplanan filmlerin kızılötesi yansımalarının %90 değerine çıktığı gözlemlenmiştir [17].



Şekil 3.35. Geçirgenlik ve yansıtmanın dalga boyu ile değişimi (a) katkısız, (b) Al katkılı ZnO filmler için [17]

Şekil 3.36 katkılanmamış ve alüminyumla katkılanmış, saçma tekniği ile kaplanmış ZnO filmleri için ışık geçirgenliği spektrumunu göstermektedir. Daha yüksek Al konsantrasyonlarına sahip filmlerde absorpsiyon sınırında dikkate değer bir kayma olduğu şekilden gözlemlenebilir. Bu filmler üzerindeki elektriksel ölçümler, filmlerin Al ile katkılanmasının konsantrasyonu, indiyumla katkılanmış ZnO filmlerindekinden daha yüksek bir düzey olan 10^{21}cm^{-3} 'e kadar yükselttiğini göstermiştir [37]. Ayrıca, Al-ZnO filmlerinde gözlemlenen mobilite de önemli oranda yüksektir. Hem daha yüksek taşıyıcı konsantrasyon değerleri hem de daha yüksek mobilite değeri; Al-ZnO filmlerini In-ZnO filmlerine oranla IR yansıtıcı uygulamaları için çok daha üstün hale getirir.



Şekil 3.36. Optik geçirgenlik spektrumu: katkısız % 0.5 wt, %1.0 wt, wt ve %2.0 wt Al katkılı ZnO filmler için, sırasıyla (a, b, c) [37]

Çizelge 3.4. Çinko oksidin optiközellikleri

Malzeme	Yöntem	Geçirgenlik T (görünür bölgede)	Yansıma R (IR bölgesinde)	Band aralığı E_g (eV)	Kırılma indisi n
ZnO	Püskürtme yöntemi	70	.-	3.1	.-
ZnO	CVD	>90	.-	3.23	.-
ZnO	Reaksiyonla buharlaştırma	88	.-	3.3	.-
In-ZnO	Saçma tekniği	>80	.-	3.29	1.85
Al-ZnO	Saçma tekniği	90	.-	3.52	.-
Al-ZnO	CVD	85	90	-	.-
Ga-ZnO	Saçma tekniği	>85	.-	3.59	.-

3.7. Çinko Oksit İnce Filmlerin Kullanım Alanları

Saydam ve oldukça iletken yarıiletken oksit film çalışmaları gerek endüstride gerekse araştırma çalışmalarında çok geniş kullanım alanları sebebiyle bu alandaki çalışmalar yoğunlaşmıştır. Kadmiyum oksit, kalay oksit ve indiyum oksit gibi birtakım metal oksitlerin saydam ve iletken tabakaları uzun zamandır bilinmektedir [1]. Bunlara maliyeti düşürmek ve alternatif malzeme eklemek için yapılan çalışmalar sonunda çinko oksit ve çinko oksit esaslı filmlerin benzer özelliklere sahip olduğu ve benzer uygulama alanlarında kullanılabileceği görülmüştür [2] Diğer yandan, yarıiletken malzemelere dayalı kaplamalar çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Çünkü bunların stabilitesi ve sertliği ince metalik filmlerinkinden daha üstündür [3].

Bu kaplamaların elektronik cihazlarda çok yaygın uygulama alanları bulması bu malzemelerin film oluşturma ve yapısal özelliklerine ilişkin araştırmalarda ilgi çekmiştir. Burada örnek olarak, güneş pilleri, güneş ısı kolektörleri, gaz sensörleri vs gibi elektronik cihazlar sayılabilir. Bu malzemelerin, kızıl ötesinde yüksek yansıtıcılık özelliklerinin yanı sıra güneş spektrumunda yüksek oranda saydam oluşları bunları saydam ısı yansıtan malzemeler olarak oldukça çekici kılmaktadır. Bu türden özel olarak seçilen filmler, cam izolasyonunda ve lambalarda termal izolasyonda çok yaygın olarak kullanım alanlarına sahiptir [43, 44, 45, 46, 47].

Entegre iletken saydam tabakalı hetero bağlantılı güneş pilleri, performans özellikleri ile büyük ölçekli yeryüzü uygulamaları için düşük maliyetli güneş pillerinin imal edilmesi imkanı doğurmaktadır. İletken saydam filmler, az bir azalmayla veya herhangi bir azalma söz konusu olmadan güneş ışınlarının doğrudan aktif bölgeye iletilmesini sağlar. Ayrıca, saydam filmler aynı anda hem bağlantı noktasına düşük dirençli bir kontak hem de aktif bölge için yansıtma önleyici kaplama vazifesi de görebilir. Bu türden kaplamalardan yararlanarak üretilen güneş pilleri (ZnO / CdS / CuInSe₂ vb. gibi) artık günümüzde çok yaygın olarak imal edilmektedir [43, 46]. Optik iletişim sistemlerinde son zamanlarda 1.3 µm'lik ışık kaynaklarından yararlanılması yakın IR fotoelektrik ve ışık yayan cihazlarda yoğun ilgi görmüştür. ZnO esaslı ince filmler (Al, In vb ile katkılanan

filmler) ayrıca bu yakın IR dalga boyu aralığında çalışan cihazlar için bir saydam ve iletken elektrot olarak da kullanılabilir [46].

Bu filmlerin gaz sensörleri olarak kullanımı, yarıiletken malzemelerde iletkenlik değişikliklerinin büyük miktarlarda olması ve bu değişikliklere, gaz fazından adsorbsiyon edilen türlerle elektriksel yük değişikliği nedeniyle özellikle taşıyıcı konsantrasyonlarındaki değişikliklerin yol açması gerçeğine dayanmaktadır. Bir yarıiletken sensörde elektron konsantrasyonları, basınçla birlikte sekiz ondalığa kadar bir aralık boyunca iletkenlik bandında yaklaşık lineer olarak değişebilirken, mobilitedeki değişiklikler genellikle küçüktür. ZnO gaz algılayan elektronik dönüştürücülerin imalatı için oldukça cazip kılan özellik aktif gaz basıncı ile birlikte iletkenlikte bu büyük çaplı ve tersinir değişikliktir [47].

Cam kaplar üzerine metal oksit bir kaplamanın uygulanması cam yüzeylerin sürtünme katsayısını önemli derecede azaltarak kapların yüksek hızlı montaj hatlarında hareketini kolaylaştırır. Günümüzde bu metalik oksit kaplamaları dökümden hemen sonra cam kaplara tatbik etmek artık yaygın bir uygulama olmuştur [30, 37].

Bu ana uygulama alanlarının yanı sıra, saydam iletken filmler artık arabaların ön camlarını dondan ve buğulanmaktan korumak için rezistans tabakalarının üretimi, optoelektronik cihazların geliştirilmesinde ışık ileten cihazlar, optik dalga güdümlü elektro optik modülatörler, fotoelektrokimyasal pillerde fotokatot, yörüngeli uydularda sıcaklık kontrol kaplamaları üzerinde antistatik yüzey tabakaları ve elektrolüminans uygulamalarda yüzey tabakaları gibi birçok diğer uygulamalarda da kullanılmaktadır [20-47].

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada çinko oksidin film olarak elde edilme yöntemleri ve film olarak elde edilen çinko oksidin elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Çinko oksit filmler CVD, püskürtme yöntemi ve saçma teknikleri vb. yöntemlerle elde edilmektedir. Elde edilen filmlerin özelliklerinin yöntemin parametrelerine bağlı olduğu görülmüştür. Her yöntemin kendine has parametreleri olduğundan, yöntem değişikçe filmlerin karakteristik özellikleri de değişiklik göstermektedir.

Kaplama tekniklerinden püskürtme yöntemi düşük maliyetli ve büyük alanlı filmlerin elde edilmesi açısından elverişli olmasına karşın elde edilen filmlerin büyük alanlı kaplamalarda uniformluğu yüksek değildir. Saçma teknikleri ve CVD teknikleri ile elde edilen filmlerin tekrar üretilebilirlikleri yüksektir. Aynı zamanda CVD ile elde edilen filmlerin oluşma hızları diğer iki teknikten daha hızlıdır. Diğer taraftan saçma teknikleri ile elde edilen filmlerin kalınlıkları ve malzeme oranları kontrolü daha iyi yapılabilir. Ama bu teknikler çok kompleks ve pahalı donanım gerektirmektedir ve elde edilen filmlerin kalitesi yüksek olmasına karşın maliyeti yüksektir.

Elde edilen filmlerin kimyasal kompozisyonlarının ve kristal yapılarının kontrolü tüm kaplama yöntemleriyle net olarak kontrol edilmektedir.

Filmlerin elektriksel özellikleri de elde etme tekniklerine ve tekniklerin parapetlerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Tüm saydam oksit iletken filmler gibi çinko oksit de n-tipi yarıiletken malzeme özelliği gösterir (donör seviyesi iletim bandının altında 0.02- 0.05 eV seviyesinde ve akseptör düzeyleri 0.72-0.8 arasındadır). Taban sıcaklığı önemli ölçüde filmlerin elektriksel özelliklerini etkilemektedir. Her yöntem için optimum taban sıcaklığı değişmektedir. Püskürtme yöntemi için 350-550 ° C aralığında iyi özelliklere sahip filmler elde edilirken bu değer CVD için 150-350 ° C aralığıdır. Diğer taraftan saçma tekniği ile hazırlanan filmler için bu değer 300-600 K aralığındadır. Bu farklılık yöntemlerin parametrelerinden kaynaklanmaktadır. Genelde filmlerin yüksek taban sıcaklıklarında iyi sonuç verdiği görülmektedir. Bunun nedeni de yüksek sıcaklıklarda hazırlanan filmlerin oluşumunda çok fazla oksijen boşluklarının bulunmasıdır. Taban sıcaklığının yanında filmlerin elektriksel özelliklerin film kalınlığı da etkilemektedir. Film kalınlığı kristalleşmeyi

ve tanecik büyüklüğünü etkiler. Bu iki parametre bilindiği üzere önemli rol oynar. Kalınlık artışı ile filmlerin hem kristallığı artarken tanecik boyutunu artırmaktadır bu da iletkenliği artırmaktadır. Tanecik boyutunun artması saçılmalardan (tanecik sınırında olabilecek etkileşimler; elektron-elektron vb.) gelecek etkileri azaltmaktadır.

Filmlerin katkılanması katkı konsantrasyonuna bağlı olarak filmlerin taşıyıcı konsantrasyonunu ve mobilitesini artırır. Optimum katkılamada minimum öz direç ve maksimum mobilite elde edilir. Optimum katkılamanın aşıldığında film yapısı içinde istenmeyen yapılar oluşur. Çinko oksit içine alüminyum katkılıandığında taşıyıcı konsantrasyonu artmaktadır, bu da iletkenliğin artıp direncin azalmasına neden olmaktadır. Optimum konsantrasyonun aşılması durumunda çinko oksit içinde alüminyum oksit oluşur (Al_2O_3). Alüminyum oksit ise iletken değildir çünkü band aralığı 5.6 eV dur. Bunun yanında mobilitede azalmaya etken diğer bir neden de çok katkılamanın etkisi olarak filmlerin içinde iyonize safsızlık saçılma merkezlerinin oluşmasıdır. Ayrıca intersitital konumlar olabilir ve kristal yapıyı deforma edebilir. Bütün bunlar filmlerin içinde ek saçılma merkezi demektir ve bunlarda mobilitayı azaltır. Çinko oksidin katkılanması tercih edilen katkılar genelde Al ve In'dur. Alüminyumla optimum koşullarda katkılanan çinko oksit, kendisi gibi saydam iletken oksit olan ITO ve F-SnO₂ yerine kullanılabilir.

Filmlerin optik özellikleri (geçirgenlik, yansıtması, band aralığı, kırılma indisi) katkılama konsantrasyonuna ve kaplama parametrelerine bağlıdır. Band aralığı büyük oranda taşıyıcı yoğunluğuna bağlıdır. Absorpsiyon sınırı taşıyıcı konsantrasyonu artışıyla yüksek enerji yönüne kaymaktadır. Band aralığındaki bu daralma filmlerin taşıyıcı yoğunluğunun 10^{20} cm^{-3} üzerinde olduğunda elektron-elektron saçılmasının ve elektron-safsızlık atomu saçılmasının etkisi büyük rol oynamaktadır.

Katkılanmamış filmler yüksek kararlılığa sahip olmadıkları için pratik uygulamalarda elverişli değildir. Fakat alüminyumla katkılanmış çinko oksit filmler hem elektrik hem de optik özellikler bakımından kararlı oldukları için saydam iletken uygulamalarında kullanılabilir. Bunun yanında çinkonun doğada

çok bulunması, ucuz bir malzeme olması ve çinko oksidin toksit özellik taşıması nedeniyle diğer saydam iletken oksitlere karşı tercih edilmektedir.

5. KAYNAKLAR

1. KAZMERSKI, L.L., Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices, Academic Press, 1980.
2. ROSSNAGEL, S.M., Cuomo, J.J. and Westwood, W.D., Handbook of Plasma Processing Technology, Noyes Publications, 1990.
3. TYAGI, M.S., Introduction to Semiconductor Materials and Devices, John Wiley and Sons, 1991.
4. MOLLER, H.J., Semiconductors for Solar Cells, Artech House, Inc., 1993.
5. WASA, K. and Hayakava, S. Handbook of Sputtering Deposition Technology, Noyes Publication, 1992.
6. CHOPRA, K.L. and Kaur, I., Thin Film Device Application, Plenum, 1993.
7. Handbook of Thin Film Process Technology, IOP Publication Ltd., 1995.
8. MAISSEL, L.I. and Glang, R., Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, 1995
9. Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Marcel Dekker, Inc., 1988.
10. Encyclopedia of Chemical technology vol: 20, 1998.
11. GRIGORIEV, I.S. and Meilikhov, E.Z., Handbook of Physical Quantities, 1997.
12. CATLOW, C.R.A., Defects and Disorder in Crystalline and Amorphous Solids, Klumer Academic Publshers, 1991.
13. FENG, Z.C., Semiconductor Interface, Microstructures and Devices, IOP Publishing Ltd., 1993.
14. ECKERTOVA, L. And Ruzicka, Diagnostics and Applications of Thin Films, IOP Publishing Ltd., 1992.
15. RISTOV, M., Sinadinovski, G.J., Chemical Deposition of ZnO Films, Thin Solid Films, 149, p 65, 1987.
16. NATSUME, Y., Sakta, H., Hirayama, T., Low-temperature conductivity of ZnO films prepared by CVD, J. Appl. Phys. 72, p 4203, 1992.
17. HU, J. And Gordon R.G., Textured aluminum-doped ZnO thin films from atmospheric pressure, J. Appl. Phys., 71, p 880, 1992.

18. TOMAR, M.S. and Garcia F.I., XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, 90, p 419, 1983.
19. ARANOVICH, J., Ortiz, A., and Bube, R.H., Characteristics of spray pyrolytic ZnO thin film, Vac. Sci. Technol., 16, p 994, 1989.
20. CAILLAUD, F., Smith, A. and Baumard, J., X-ray diffraction studies of Al-doped ZnO transparent conducting films, J.Europ. Cer.Soc., 6, p 313, 1990.
21. NOBBAJ, McK., and Gillespie, F.C., Properties of Thin Film of ZnO Prepared by a Chemical Spray Method, J.Phys.Chem. Solids, 31, p 2353, 1970.
22. AKTARUZMAN, A.F., Sharma, G.L., and Malhotra, L.K., Electrical, Optical and Annealing Characteristics of ZnO.Al Films Prepared by Spray Pyrolysis, Thin Solid Films, 198, p 67, 1991.
23. MANIV, S., controlled texture of ZnO thin films, J.Appl.Phys, 49, p 2787, 1978.
24. SWANEPOEL, R., and Heerden, V.J.L., xrd analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 299, p 72, 1997.
25. BAHADUR, L., Hamdam, M., Koenig, J.K. and Chrtier, P., Preparation and properties of ZnO by spray pyrolysis, Solar energy Materials, 14, p 107, 1986.
26. MAJOR, S. Kumar, S., Bhatgar, M., and chopra, K.L., Effect of hydrogen pasma treatment on transparent conducting oxides, Appl.Phys.lett., 49, p 394, 1986.
27. NOBBAJ, McK., and Gillespie, F.C Aluminum doping of ZnO using aluminum chloride, J.Material Science, 27, p 1722, 1992
28. BARNES, J.O., Leary, D.J., Electrical and optical properties of sprayed ZnO films, J.Materials Science Letters, 11, p 708, 1992.
29. COPORALETTI, O., Formation of ZnO Films by Spray pyrolysis, Solar Energy Mater, 7, p 65, 1982.
30. WEBB, J.B., Williams D.F. and Buchanan, M., Effect of sbstrate temperature in the physical properties of dc reactive magnetron sputtered ZnO films, Appl.Phys.lett., 39, p 640, 1980.

31. CHOI., B.H., Im, H.B., Song J.S. and Yoon, H.K., Preparation of transparent conducting ZnO films by reactive sputtering, *Thin Solid, Films*, 193, p 712, 1990.
32. MADAN, A. Schropp, R.E.I., Properties of ZnO films for transparent electrode applications prepared by sputtering, *J.Appl.Phys.*, 66, p 2027, 1989.
33. ROTH, A.P., and Williams, D.F., Properties of ZnO films prepared by the oxidation of diethyl zinc, *J.Appl.Phys.*, 52, p 6685, 1981.
34. FUTSUHARA, M., Yoshioka, K., Takai, O., Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 322, p 274, 1988.
35. MOURI, T., and Ogawa, N., Highly conductive and transparent ZnO:Al thin films prepared on high temperature substrates by sputtering, *Thin Solid Films*, 230, p 327, 1992.
36. LEE, C.H., and Lin, L.Y: Characteristics of Al doped ZnO films, *App.Sur.Science*, 92, p 163, 1996.
37. MORI, I., Ueda, T., Transparent ZnO:Al films prepared by sputtering of ZnO:Al with either a or an Al target, *Thin Solid Films*, 290-291, p 84, 1996.
38. KULASZEWIEZ, S., Characteristics of Al doped ZnO films, *J.Materials Science Letters*, 11, p 708, 1993
39. MELLINKOV, E., Krums, M., Electrical, optical properties of In doped ZnO films, *Thin Solid Films*, 270, p 33, 1995.
40. FUTSUHARA, M., Yoshioka, K., Takai, O., Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al thin films, *Solar Energy Mater*, 7, p 65, 1992.
41. CHOI., B.H., Im, H.B., Song J.S. and Yoon, H.K Effect of substrate temperature in the physical properties of dc reactive magnetron sputtered ZnO:In films, *Vac. Sci.Technol.*, 11, p 794, 1984
42. WEN-FA., and Bi-Shiou, C., Preparation of transparent conducting ZnO:Al films *J.Material Science*, 25, p 1522, 1994
43. BUBE, K.H., Alan, L. Transport mechanism in ZnO/CdS/ClSe₂ solar cells, *J.Appl.Phys.*, 68, p 4694 1990.
44. FORSYTHE, E.W. and Gao, Y., Photoemission spectroscopy analysis of ZnO:Ga films for display applications, *J.Vac.Sci.Technol.*, A17, p 1761, 1999.

45. VASANELLI, L., Valentini, A. and lasaco, A., Preparation of transparent conducting zinc oxide films by reactive sputtering, Solar Enerji Materials, 16. p 91, 1987
46. MAJOR, S., and Chopra, K.L. In doped ZnO films as transparent electrodes for solar cells, Solar Enerji Materials, 17, p 319, 1988.
47. MULLER, J., Weibenrieder, R.S., Conductivity model for sputtered ZnO thin films gas sensors. Thin solid Films, 300, p 30,1997.