

**KALAY KATKILI ZnO İNCE  
FİMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

Seval AKSOY  
Yüksek Lisans Tezi  
Fizik Anabilim Dalı  
Ağustos 2006

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Seval AKSOY'un "Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 26.07.2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. YASEMİN ÇAĞLAR	.....
Üye	: Doç. Dr. YÜCEL ŞAHİN	.....
Üye	: Yard. Doç. Dr. SALİHA ILICAN	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.....tarih ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **KALAY KATKILI ZnO İNCE FİLMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

**Seval AKSOY**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Yard. Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR  
2006, 65 sayfa**

Katkısız ve Sn katkılı ZnO ince filmleri cam tabanlar üzerine 450°C taban sıcaklığında püskürtme yöntemiyle elde edilmiştir. ZnO ince filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerine kalay katkısının etkisi araştırılmıştır. X-ışını kırınım desenlerinden filmlerin polikristal ve hegzagonal yapıda olduğu belirlenmiştir. Yapılanma katsayısı (TC), tanecik boyutu değerleri, örgü sabitleri ve hata yüzdeleri hesaplanmıştır. Kalay katkısı ile tanecik boyutunun arttığı belirlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıkları, absorpsiyon dalgaboyunun fonksiyonuna bağlı ölçümlerinden incelenmiştir. Optik absorpsiyon çalışmalarından filmlerin direkt bant geçişli olduğu ve yasak enerji aralığı değerlerinin 3,2-3,3 eV arasında olduğu bulunmuştur. Filmlerin yansıma katsayısı, sönüm katsayısı ve dielektrik sabiti gibi optik sabitleri hesaplanmıştır. Kalay katkısına bağlı olarak optik sabitlerinde önemli değişiklikler gözlenmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri Van der Pauw metodu kullanılarak araştırılmıştır. Katkısız, %1 Sn katkılı ZnO, %3 Sn katkılı ZnO ve %5 Sn katkılı ZnO'nin iletkenlikleri sırasıyla  $1,16 \text{ (ohm-cm)}^{-1}$ ,  $0,37 \text{ (ohm-cm)}^{-1}$ ,  $2,06 \text{ (ohm-cm)}^{-1}$  ve  $2,42 \text{ (ohm-cm)}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** ZnO, Kalay Katkısı, Püskürtme Yöntemi, Tanecik Boyutu, Optik Sabitler, Van der Pauw Metodu.

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****SOME PHYSICAL PROPERTIES OF TIN DOPED ZnO THIN FILMS****Seval AKSOY****Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Physics Program****Supervisor: Asist. Prof. Dr. Yasemin ÇAĞLAR  
2006, 65 pages**

Undoped and Sn doped ZnO thin films have been prepared by spray pyrolysis method on to the glass substrate at 450°C substrate temperature. Effect of tin incorporation on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films has been investigated. X-ray diffraction pattern of the films have been shown that the films are polycrystalline and hexagonal in structure. Texture coefficient (TC), grain size values, lattice constants, and d% error were calculated. The grain size have been increased with tin incorporation. The optical band gap of all the films have been investigated by the measurement of the optical absorbance as a function of wavelength. The optical absorption studies reveal that the transition is direct with band gap energy values between 3,2-3,3 eV. The optical constants such as refractive index, extinction coefficient and dielectric constant of the films were determined. The important changes in absorption edge, refractive index and the dielectric constant were observed due to tin incorporation. The electrical properties of the films were investigated by using Van der Pauw method. The conductivity of ZnO and 1% Sn-doped ZnO, 3% Sn-doped ZnO and 5% Sn-doped ZnO thin films were calculated  $1,16 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ ,  $0,37 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ ,  $2,06 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$  and  $2,42 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ , respectively.

**Keywords:** ZnO, Tin Doped, Spray Pyrolysis, Grain Size, Optical Constants, Van der Pauw Method.

## TEŞEKKÜR

Çalışmam sırasında bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen, bana her konuda destek olan ve bilimsel katkılarını çalışmamın her aşamasında gördüğüm değerli hocam Yard. Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına, X-ışınları kırınım desenlerinin çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Yard. Doç. Dr. Saliha ILICAN ve Yard. Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman olduğu gibi çalışmam boyunca da beni yalnız bırakmayan, her konuda destekleyen, gerektiğinde benimle beraber uykusuz kalan anneme, babama, ablalarıma ve ağabeyime gösterdikleri sabırdan dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca sevgili arkadaşım ve tez yoldaşım Olcay Eren'e yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Seval AKSOY  
Ağustos-2006

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Giriş.....	1
1.2 Yarıiletken Filmlerin Sınıflandırılması.....	1
1.3 İnce Film Teknolojisi .....	2
1.3.1.İnce Film Elde Etme Yöntemleri .....	3
1.4 ZnO Bileşiğinin Tarihçesi.....	3
1.5 ZnO Bileşiğinin Özellikleri.....	4
1.6 Amaç .....	6
<b>1. YARIİLETKENLER</b> .....	<b>7</b>
1.3. Giriş.....	7
1.4. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı.....	7
1.5. Katkılı (Impurity)Yarıiletkenler.....	10
<b>2. KATKISIZ VE Sn KATKILI ZnO FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ</b> .....	<b>12</b>
2.3. Giriş.....	12
2.4. Püskürtme (Spray Pyrolysis) Yöntemi.....	12
2.5. Katkısız ve Sn Katkılı ZnO Filmlerinin Elde Edilmesi .....	14
2.5.1. Çözeltilerin Hazırlanması .....	15
2.5.2. Püskürtme Kabini.....	16
2.5.3. Isıtıcı ve Sıcaklık Kontrolü .....	17

2.5.4. Püskürtme Başlığı (Spray-Head) .....	17
2.5.5. Püskürtme Basıncı.....	19
2.5.6. Çözelti Akış Hızı.....	19
2.5.7. Deneyin Yapılışı .....	19
2.6. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları.....	21
<b>3. KATKISIZ VE Sn KATKILI ZnO FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ .....</b>	<b>23</b>
3.3. Giriş.....	23
3.4. X-Işını Kırınımı.....	23
3.5. Katkisiz ve Sn Katkılı ZnO Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri.....	26
<b>4. KATKISIZ VE Sn KATKILI ZnO FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYONU .....</b>	<b>29</b>
4.3. Giriş.....	29
4.4. Temel Absorpsiyon Olayı .....	31
4.4.1. Direkt Bant Geçişi.....	32
4.4.2. İndirekt Bant Geçişi .....	34
4.5. Katkisiz ve Sn Katkılı ZnO Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları.....	35
4.6. Sn Katkılı ZnO Filmlerinin Bazı Optik Özellikleri .....	42
4.7. Elde Edilen Sn Katkılı ZnO Filmlerinin Optik Özellikleri.....	45
<b>5. KATKISIZ VE Sn KATKILI ZnO FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ.....</b>	<b>50</b>
5.3. Giriş.....	50
5.4. Prob Yöntemleri ile Özdirenç Ölçülmesi .....	50
5.5. ZnO ve Sn Katkılı ZnO Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri .....	54
<b>7. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>59</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>61</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Hekzagonal yapıdaki ZnO bileşiği.....	5
2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı ..	8
2.2. Bir yarıiletkenin (a) T= 0K'de (b) T>0K'de şematik enerji-bant diyagramı ..	9
2.3. (a)As katkılanmış Ge yarıiletkeni (b) In katkılanmış Ge yarıiletkeni .....	11
3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri .....	14
3.2. Püskürtme deney seti.....	15
3.3. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematik gösterimi .....	18
4.1. Materyale gelen ışının izlediği yol.....	24
4.2. Kristale gelen x-ışının izlediği yollar .....	24
4.3. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğraması.....	25
4.4. Kırınım açısı.....	25
4.5. 450°C taban sıcaklığında, farklı Sn oranlarında katkılanmış ZnO filminin X-ışını kırınım desenleri .....	29
5.1. Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu.....	32
5.2. Bir yarıiletkende direkt bant geçişinin şematik gösterimi.....	32
5.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişinin şematik gösterimi .....	34
5.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi.....	36
5.5. 450°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	38
5.6. 450°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	38
5.7. 450°C taban sıcaklığında elde edilen %1 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	39
5.8. 450°C taban sıcaklığında elde edilen %1 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	39
5.9. 450°C taban sıcaklığında elde edilen %3 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	40



5.10. 450°C taban sıcaklığında elde edilen %3 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi .....	40
5.11. 450°C taban sıcaklığında elde edilen %5 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu .....	41
5.12. 450°C taban sıcaklığında elde edilen %5 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi .....	41
5.13. Işığın materyale dik gelmesi durumunda soğurulma, geçirilme ve yansıma süreci.....	43
5.14. Elde edilen filmlerin dalgaboyuna karşı Transmittans (geçirgenlik) grafiği.....	47
5.15. Elde edilen katkısız ve %1 Sn katkılı filmlerin dalgaboyuna karşı yansıma katsayılarının grafiği.....	47
5.16. Elde edilen katkısız ve %1 Sn katkılı filmlerin dalgaboyuna karşı kırılma indislerinin grafiği .....	48
5.17. Elde edilen katkısız ve %1 Sn katkılı filmlerin dalgaboyuna karşı sönüm katsayılarının grafiği .....	48
5.18. Elde edilen katkısız ve %1 Sn katkılı filmlerin dalgaboyuna karşı dielektrik sabitinin reel kısmının grafiği.....	49
5.19. Elde edilen katkısız ve %1 Sn katkılı filmlerin dalgaboyuna karşı dielektrik sabitinin imajiner kısmının grafiği .....	49
6.1. İki problu yöntemle öz direnç ölçme devresi .....	51
6.2. Dört-prob yöntemiyle öz direnç ölçme devresi .....	52
6.3. Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi .....	53
6.4. $f(R_1/R_2)$ düzeltme fonksiyonunun grafiği.....	53
6.5. Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümlerinde kullanılan örneklerin geometrik formları.....	54
6.6. ZnO yarıiletken ince filminin karanlık ve aydınlık ortamda akım ve voltaj grafiği .....	56
6.7. %1 Sn katkılı ZnO yarıiletken ince filmin karanlık ve aydınlık ortamda akım-voltaj grafiği.....	56

6.8. %3 Sn katkılı ZnO yarıiletken ince filmin karanlık ve aydınlık ortamda akım-voltaj grafiği .....	57
6.9. %5 Sn katkılı ZnO yarıiletken ince filmin karanlık ve aydınlık ortamda akım-voltaj grafiği .....	57
6.10. Karanlık ortamda Sn katkı miktarına göre ZnO yarıiletken ince filminin elektriksel iletkenliğindeki değişim grafiği.....	58
6.11. Aydınlık ortamda Sn katkı miktarına göre ZnO yarıiletken ince filminin elektriksel iletkenliğindeki değişim grafiği .....	58

## ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Elde edilen katkısız ve Sn katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları .....	22
4.1. 450°C taban sıcaklığında elde edilen farklı Sn oranlarında katkılanmış ZnO filmlerinin $2\theta$ , (hkl), a, c d ve %d değerleri .....	28
4.2. 450°C taban sıcaklığında elde edilen farklı Sn oranlarında katkılanmış ZnO filmlerinin yapı sabitleri .....	28
4.3. 450°C taban sıcaklığında elde edilmiş katkısız ve Sn katkılı ZnO kristali için tanecik boyutları .....	29
6.1. Katkısız ve Sn katkılı ZnO filmlerinin direnç ve iletkenlik değerleri .....	55

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Absorbans
a	: Kristalografik örgü parametresi
$d_{hkl}$	: Kristal düzlemleri arası mesafe
D	: Kristalin tanecik boyutu
e	: Elektronun yükü
$E_f$	: Yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi
$E_g$	: Yarıiletkenin yasak enerji aralığı
$E_i$	: İlk durum enerji seviyesi
$E_0$	: Urbach parametresi
$E_p$	: Fonon enerjisi
$E_0$	: Sarkan bant genişliği
eV	: Elektron volt
h	: Planck sabiti
$I'$	: Akım
I	: Numuneye gelen ışının şiddeti
$I_0$	: Kırınımına uğramış ışının şiddeti
k	: Boltzman sabiti
$\vec{k}$	: Sönüm katsayısı
l	: Kontaklar arası mesafe
$m_e^*$	: Elektronun etkim kütlesi
$m_h^*$	: Holün etkin kütlesi
$\Delta m$	: Yarıiletken filmin kütlesi
n	: Kılma indisi
$n_n$	: n-tipi yarıiletkenin çoğunluk yük taşıyıcıları
N	: Kırınım sayısı
$p_n$	: p-tipi yarıiletkenin çoğunluk yük taşıyıcıları
$R'$	: Direnç
R	: Yansıma
s	: Cam tabanın yüzey alanı

$t_f$	: Yarıiletken film kalınlığı
$T$	: Geçirgenlik (Transmitans)
$T_s$	: Sıcaklık
$TC$	: Yapılanma katsayısı
$V$	: Uygulanan voltaj
$Z$	: Kristal düzlemleri arası standart mesafe
$Z_H$	: Kristal düzlemleri arası elde edilmiş mesafe
$\alpha$	: Lineer absorpsiyon katsayısı
$\epsilon$	: Dielektrik sabiti
$\epsilon_1$	: Dielektrik sabitinin gerçel kısmı
$\epsilon_2$	: Dielektrik sabitinin sanal kısmı
$\lambda$	: Dalgaboyu
$v$	: Sürüklenme hızı
$\theta$	: Bragg açısı
$\rho$	: Özdirenç

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

### 1.1 Giriş

Günümüzde gelişmiş teknolojik imkanların sağlamış olduğu, modern cihazlar kullanılarak, elde edilen filmlerin kristal yapıları, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır. Bu gelişmeyle beraber ince filmlerde birçok kullanım alanı bulmuştur (Akkoyunlu 2000).

Teknolojik alandaki hızlı gelişme, kendisiyle beraber enerji problemini de birlikte getirmiştir. Bunun sonucunda çalışmalar yeni enerji kaynakları bulmaya doğru yönelmiştir. Çevre faktörü göz önünde tutularak sürekli bir enerji kaynağı olan güneş pilleri üzerinde yapılan çalışmalar yarıiletken ince katkı filmlerini geliştirmiştir. Bunun sonucunda güneş pillerinde geniş bir kullanım alanı bulan yarıiletken ince filmler üzerindeki çalışmalar hızlanmıştır. Çünkü tek kristal güneş pilleri, yarıiletken ince film güneş pillerine göre hem daha pahalı hem de yapım teknolojileri zordur (Köse 1993).

### 1.2. Yarıiletken Filmlerin Sınıflandırılması

Yarıiletken filmler, elde edilme yöntemlerine ve kullanılan materyallere göre genel olarak üç grupta toplanmaktadır. Bu gruplar;

- i. Homoepitaksiyel filmler, tek kristal film üzerine aynı materyalden tekrar büyütme ile oluşturulur.
- ii. Heteroepitaksiyel filmler, farklı materyallerden yapılmış tek kristal taban üzerine aynı kristalden film büyütmedir.
- iii. Polikristal filmler, genellikle amorf tabanlar (cam, NaCl gibi) üzerine film oluşturmadır (Rudden ve Wilson 1980).

Homoepitaksiyel ve Heteroepitaksiyel filmler genellikle 1  $\mu\text{m}$  kalınlıktan daha büyüktürler. Polikristal filmler ise genellikle 1  $\mu\text{m}$  den daha az kalınlıkta olup, bunlara ince filmler adı verilir.

Yaklaşık 1  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki bir yarıiletken ince filmin 1  $\text{cm}^2$  sinde yaklaşık  $10^{18}$  atom bulunup, kütlesi yaklaşık 1  $\mu\text{kg}$  dır. 1  $\text{cm}^2$  ye düşen atom sayısı oldukça

çok sayıda olduğundan safsızlık atomlarını kontrol etmek oldukça güç bir işlemdir (Rudden ve Wilson 1980).

Bu gruplara şu örnekler verilebilir. Homoepitaksiyel filmlere, Si üzerine Si oluşturulacak şekilde veya Ge ve GaAs yarıiletken materyalleri örnek verilebilir. Ancak bunlar genellikle bulk kristal olarak kullanılırlar. Heteroepitaksiyel filmler, GaAs üzerine GaAlAs, GaPAs gibi bileşikler ile oluşturulan filmlerdir. Polikristal filmler ise CdS, CdInS, AgInS ve SnO<sub>2</sub> örnek olarak verilebilir (Rudden ve Wilson 1980).

### 1.3. İnce Film Teknolojisi

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 sanayiidir. Transistörler, entegre 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 ortaya çıkarmaktadır. Bu, ince film malzemelere hacimli malzemelere göre üstün özellikler kazandırmaktadır (Wasa ve Hayakava 1992). İnce film teknolojisinin üstünlükleri aşağıda sıralanmaktadır:

- Hacimli malzemelerde olmayan ölçüde saf malzeme eldesi.
- Atomik büyütme dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerinin eldesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi.
- Küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi, homojenliğin kontrol edilebilmesi.
- Ardışık işlemlere imkan vermesi, böylece çok katlı ve çok değişik özelliklerde film elde edilebilmesi.

- Kalınlık, kristal yönlenmesi ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi.
- Kaliteli malzemeden tasarruf sağlanması.
- Hızlı, kolay kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir teknik 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 yapılabilmektedir. Yeni gelişmelerden biri de Ni-Fe-Cr gibi çok katlı süper örgü alaşım filmlerinin oluşturularak manyetik kayıt cihazlarının yapılabilmesidir. Manyetik alan etkisinin bu filmlerin dirençlerinde büyük değişim meydana getirmesi, 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 (Rossangel ve ark. 1990).

### 1.3.1. İnce film elde etme yöntemleri

İnce filmler; araştırma laboratuvarlarında ve endüstriyel çalışmalarda, buharla ve çözeltiyle elde etme olmak üzere iki yöntemle elde edilirler. Yöntem seçiminde fiziksel, kimyasal, teknolojik, teknik ve ekonomik özellikler rol oynar.

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). Bu çalışmada püskürtme yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan yöntem ve deney düzeneği Bölüm 3.2'de ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

### 1.4. ZnO Bileşiğinin Tarihçesi

Çinko oksit önceleri sadece boya maddesi olarak kullanılır ve “beyaz çinko”, “çin beyazı” veya “çiçek beyazı” olarak adlandırılırdı. Çinko oksit bakırın



eritilmesinden ortaya çıkan bir yan ürün olarak bilinmekteydi. Romalılar ise “cadmia” olarak adlandırmışlar ve pirinç elde etmekte ve melhem yapımında kullanıyorlardı. Bununla birlikte Roma’daki tüm kimyacılar cadmia’nın altına dönüştürülebileceğini düşünmüşlerdi (Enclopedia of Chemical Processing and Design 1988).

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 sanayiide kullanılmadı, bu tarihten itibaren Reclaire tarafından sanayiide kullanılmaya başlanmıştır. Sülfür gazından etkilenmemesi (siyahlaşmaması), toksit madde içermemesi ve iyi saklanabilmesi nedeniyle kurşun oksidin yerini almıştır (Enclopedia of Chemical technology 1998).

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 teması 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 arttırmıştır (Enclopedia of Chemical Processing and Design 1988).

### **1.5. ZnO Bileşiğinin Özellikleri**

ZnO, hem mikroelektronik hem de optoelektronik aletlerde, pek çok uygulama için çok ilginç bir materyaldir. Oda sıcaklığında yaklaşık 3,3 eV luk direkt band geçişli yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletken oksittir (Bourgine ve ark. 2002).

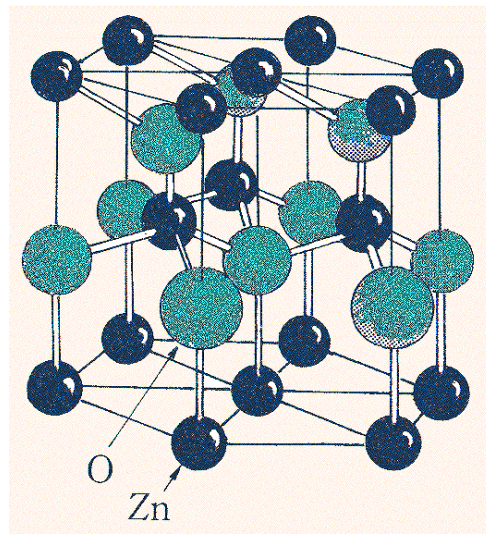
ZnO, UV ışınını absorbe ederek band geçişlerini gerçekleştirir. Bu özelliğinden dolayı TCO (geçirgen iletken oksit) ince film olarak kullanılabilirler. ZnO yarıiletken ince filmleri; güneş pilleri ve ısı aynalarında kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak ZnO, yarıiletken multilayer cihazlarda, fototermal dönüşüm

sistemlerinde, gaz sensörü cihazlarında ve optiksel görüş sensörlerinde kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılmış olan metaloksit çalışmalarının hepsinden çıkarılacak olan sonuç şudur ki; optiksel ve elektriksel özellikleri, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılıkları, doğada çok fazla olması ve buna bağlı olarak da çok düşük fiyatlı bir materyal olması nedeniyle diğer TCO'lar (ITO ve SnO<sub>2</sub>) ile karşılaştırıldığında tercih sebebidir (Ashour ve ark. 2005).

ZnO filmlerinin elde edilmesi için yaygın olarak, püskürtme ve saçma teknikleri kullanılmaktadır (Oktik ve ark. 1996; Massadudı ve ark. 1995).

ZnO n-tipi bir yarıiletkenidir ve elektriksel özellikleri ısı ile veya uygun katkı ile tamamen değiştirilebilmektedir. Katkı atomu olarak genelde Sn<sup>+4</sup>, Al<sup>+3</sup>, In<sup>+3</sup> ve Ga<sup>+3</sup> kullanılmaktadır (Sanchez-Juarez ve ark. 1998; Goyal ve ark. 1998).

Katkılı ZnO ince filmlerinin kullanıldığı pek çok uygulama alanı vardır. Sn katkılı ZnO ince filmlerin pratikte kullanılabilmesi için uygun olan özelliklere bakarsak bunlardan birincisi, geçirgenliklerinde artışın gözlenmesidir. İkincisi ise Sn katkılı ZnO ince filmlerinin öz dirençlerinde azalma gözlenmesidir ki, bu son zamanlarda üzerinde pek çok araştırma çalışmaları yapılan güneş pilleri yapımı için çok avantajlı durumdur (Aksoy ve Çağlar 2006a). Şekil 1.1'de verildiği gibi ZnO bileşiği hekzagonal yapıda kristallenmektedir ve örgü sabitleri  $a=3,24 \text{ \AA}$ ,  $c=5,20 \text{ \AA}$ 'dır (Tran ve ark. 1999).



**Şekil.1.1.** Hekzagonal yapıdaki ZnO bileşiği

ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve  $10^{-3}$ - $10^{-2}$   $\Omega\text{cm}$  bölgesinde bir elektriksel dirence sahiptir. Serbest taşıyıcı yoğunluğu  $5 \times 10^{17}$ - $3 \times 10^{19}$   $\text{m}^{-3}$ , mobilite  $180 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ve kırılma indisi 1,95-2,1 arasında değişmektedir (Major ve ark. 1983; Gould ve Rahman 1981).

Sn katkılı ZnO filmlerinin ortalama optik geçirgenlikleri %85 üzerindedir ve %2 Sn katkılı ZnO ince filmlerinin elektriksel iletkenlikleri  $5 \times 10^{-2}$   $\Omega\text{cm}$  değerine sahiptir (Burgine ve ark. 2003, Holmelund 2002). Sn katkılı ZnO filmlerinin kristal yapısı düzelmiştir (Burgine ve ark. 2005). Tanecik boyutu %1 ve %3 Sn katkısı ile artmış %5 Sn katkısı ile azalmıştır (Paraguay ve ark. 2000).

## 1.6. Amaç

Bu çalışmadaki amacımız, ekonomik ve pratik bir yöntem olan püskürtme yöntemi ile katkısız ve farklı oranlarda Sn katkılı ZnO yarıiletken ince filmini elde etmek, bu filmlerin bazı optik, yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemektir. Çalışmamızın amacı doğrultusunda, ilk olarak ZnO yarıiletken ince filmleri, püskürtme yöntemi ile  $450^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilecek ve daha sonra yine aynı taban sıcaklığında, %1-%3-%5 oranlarında Sn katkılanarak, Sn katkılı ZnO filmleri elde edilecektir. İkinci olarak elde edilen tüm filmlerin X-ışını kırınım desenlerine bakılarak kristal yapıları incelenecektir. Daha sonra bu filmlerin oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak yasak enerji aralıkları, geçirgenlikleri, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, dielektrik sabitleri, yansıma katsayıları hakkında bilgi sahibi olunacaktır. Van der Pauw tekniği kullanılarak karanlık ve aydınlık ortamda elektriksel iletkenlik değerleri hesaplanacaktır.

## 2. YARIİLETKENLER

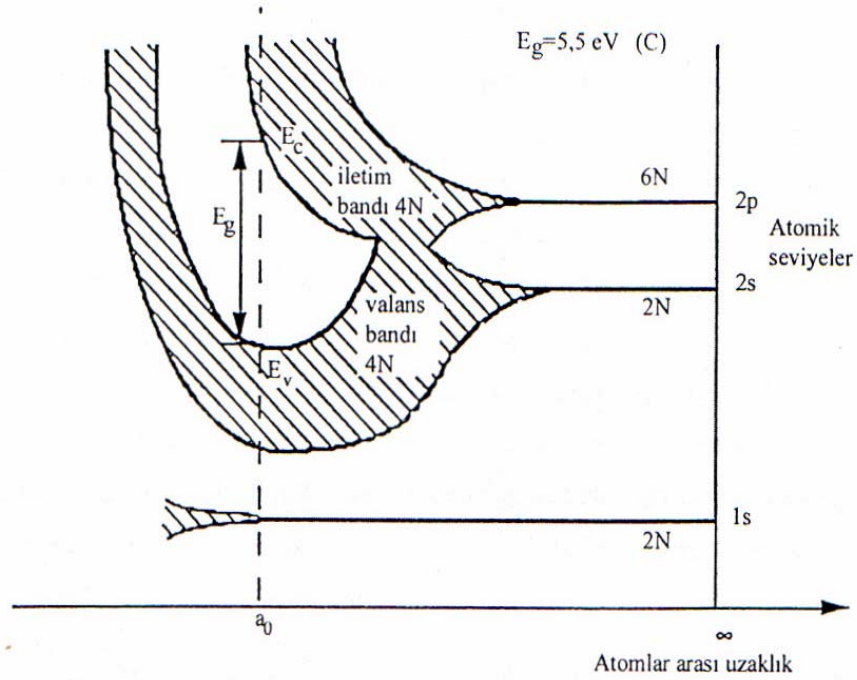
### 2.1 Giriş

Katı cisimler elektriksel özelliklerine (özdirencine) göre üç gruba ayrılırlar: İletkenler (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) şeklindedir (Caferov 1998; Kittel 1996).

Özdirenç kriteri açık değildir. Çünkü bir cisimden diğerine geçtiğimizde özdirenç değerleri üst üste gelmektedir. Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, onların sıcaklıkla değişiminden daha açık görülmektedir. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik artarken, iletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Mutlak sıfırda (0 K'de) yarıiletkenler iyi bir yalıtıktır (Kittel 1996).

### 2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı

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 seviyesinde 4 elektronu bulunmaktadır. Serbest haldeki atomlar kristal yapıyı oluştururlarken karşılıklı bağlanma kuvvetleri etkili hale gelir. Bu durumda enerji düzeyleri yarılmalara 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 2.1'de gösterilmiştir (McKelvey 1966).



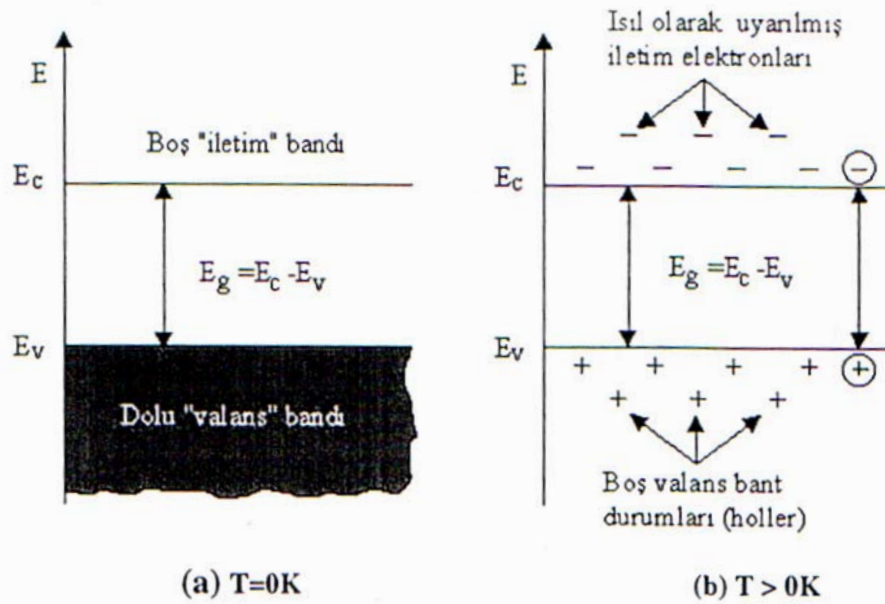
Şekil 2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı

Kristalde bulunan elektronlar bu enerji bantlarında 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 (Tyagi ve ark. 1991).

Elektronların dalga fonksiyonlarının kuvvetli etkileşmeleri sonucu olarak dış yörüngelere ait enerji bantları iç yörüngelerdeki enerji bantlarından daha geniştir. Çünkü iç yörüngelerdeki elektronlar komşu atomlardan daha az etkilenmektedirler. Yarılmadan sonra dış bantlar üst üste binebilir. Genellikle dış bantlarda kuantum durumları ya boş ya da kısmen doludur. Bantlar oluşuktan sonra bantlar arasında elektron geçişleri, Pauli dışarlama ilkesine göre başlar ve istatistiksel denge kuruluncaya kadar devam eder. Böylece alt bantlar üst banttaki elektronlarla doldurulur. Dolu banda “valans bandı” adı verilir. Üstteki boş banda ise “iletim bandı” adı verilir. İletim bandı ile valans bandı arasındaki enerji aralığı,

yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) adını alır. Elektronlar bu iki bant arasında bulunmazlar (McKelvey 1966).

Bir yarıiletkende, mutlak sıcaklıkta ( $T=0$  K), elektronik durumları tamamen dolu olan bir valans bandı ile bu banttan yasak enerji aralığı kadar yukarıda tamamen boş olan bir iletim bandı vardır.  $T=0$  K'de yarıiletkenin bütün elektronları valans bandında bulunduğu için elektriksel iletim gözlenmez ve bu sıcaklıkta yarıiletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranır (Şekil 2.2.a). Sıcaklık  $T=0$  K'den itibaren yükseltirise, en az yasak enerji aralığı kadar ısı enerjisi kazanan elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler (Şekil 2.2.b). Valans bandından iletim bandına geçen elektronlar, geride hol adı verilen boşluklar bırakırlar. Holler valans bandında boş kuantum durumları meydana getirirler. Valans bandındaki bu boş kuantum durumları, valans bandındaki başka elektronlar tarafından doldurulurlar ve bu elektronlar geldikleri yerlerde yeni holler oluştururlar. Yani holler ile elektronlar yer değiştirmiş olurlar. Böylece valans bandı içinde holler hareket etmiş olurlar. Bu durum devam ettikçe valans bandındaki holler ve iletim bandındaki elektronlar serbest taşıyıcı gibi hareket ederek iletme katkıda bulunurlar. Böylece elektriksel iletkenliğe hem elektronlar hem de holler katkıda bulunmuş olurlar (McKelvey 1966).



Şekil 2.2. Bir yarıiletkenin (a)  $T=0$  K'de (b)  $T>0$  K'de şematik enerji-bant diyagramı

### 2.3 Katkılı Yarıiletkenler

Yarıiletkenler için katkılama işlemi önemlidir. Katkılama işlemi uygun atomların yarıiletken içerisinde çeşitli tekniklerle katkılanmasıyla yapılır. Yarıiletken içerisinde yapılan katkılanmadan sonra, elektriksel özelliklerinde önemli ölçüde değişiklikler meydana gelir. Bu durumda istenilen özellikte yarıiletken elde etmek için, yarıiletken içerisinde belirli oranda safsızlık atomları kullanılır. Safsızlık atomları yarıiletkenin istenilen özelliğine göre donörler (elektron verici) ya da akseptörlerdir (elektron alıcı). Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n-tipi ya da p-tipi özellik gösterirler.

#### a) n-tipi yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde iletim çoğunlukla elektronlarla oluyorsa bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletkenler (Şekil 2.3.(a)) denir. n-tipi yarıiletkenlerin çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlardır. Bu durumda yarıiletken donör atomlarıyla katkılanmıştır. Örneğin IV. grup elementlerinden Si kristaline V. Grup elementlerinden biri (P, As, Sb,...) katkılanarak n-tipi Si yarıiletkeni elde edilir (Tyagi ve ark. 1991).

Katkılama atomu olarak kullanılan V. Grup elementlerinin son yörüngelerinde beş değerlik elektronu vardır. Si kristalinin V.Grup elementlerinden P ile katkılındığını 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 katkılanan 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.

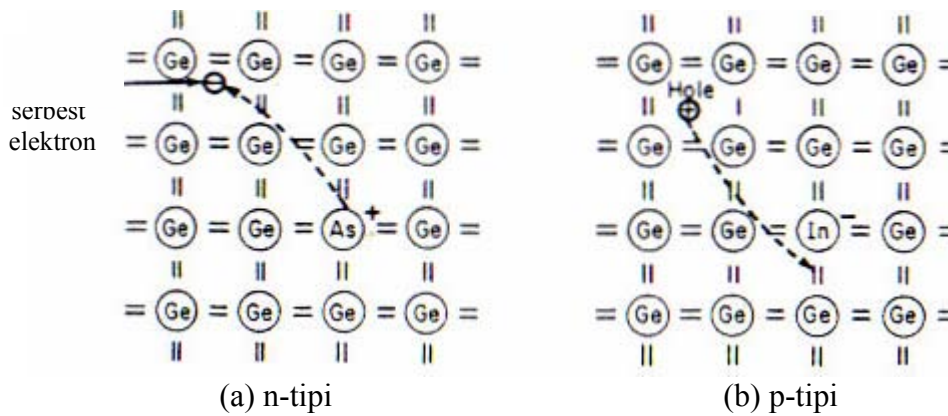
n-tipi yarıiletkenin çoğunluk taşıyıcıları ( $n_n$ ) elektronlar, azınlık taşıyıcıları ( $p_n$ ) hollerdir. Elektron yoğunluğu donör yoğunluğuna bağlı olarak, elektronların elektriksel iletkenliğe katkısı hollerden daha fazla olacaktır.

### b) p-tipi yarıiletkenler

Bir yarıiletkende elektriksel iletim çoğunlukla holler sayesinde oluyorsa bu tip yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken (Şekil 2.3.(b)) denir. Bu tip yarıiletkenlerde hol yoğunluğu elektron yoğunluğundan çok fazladır.

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 ortamdaki elektronu yakalamıştır. Elektron yakalanması bir holün oluştuğunu gösterir. Akseptör iyonlarının enerji seviyeleri değerlik band sınırlarına yakındır (Tyagi ve ark. 1991). Şekil 2.3'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 2.3.(a) As katkılanmış Ge kristali

(b) In katkılanmış Ge kristali



### 3. KATKISIZ VE Sn KATKILI ZnO FİLMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

#### 3.1. Giriş

ZnO yarıiletken filmleri diğer metal oksit filmlerine göre mükemmel elektro-optik özellik göstermesi nedeniyle son yıllarda önemi gittikçe artmaktadır ve farklı teknikler kullanılarak üretilmektedirler. Bu tekniklerden herhangi bir tanesinin seçiminde daha saf film oluşturma, daha geniş yüzey kaplama, polikristal veya heterokristal oluşturma, maliyetini daha da düşürmek gibi fiziksel, kimyasal, teknolojik ve ekonomik nedenler rol oynamaktadır. Elde edilen filmin malzemesi, taban uyumu, taban büyüklüğü ve şekli, sıcaklığa bağımlılık ve daha sonraki çalışma ortamı da film elde etme yöntemini belirler (Akkoyunlu 2000; Koç 1997).

Saydam iletken ince filmlerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan ve verimli sonuçlar alınan yöntemlerden biride püskürtme (Spray pyrolysis; SP) yöntemidir.

Püskürtme yöntemiyle film elde etme çalışmaları 1951 yılında Mochel tarafından yapılmıştır. Mochel, hava yardımıyla  $\text{SnCl}_2$  çözeltisini püskürterek  $\text{SnO}_2$  filmlerini elde etmiştir. 1960'lı yıllarda Chamberlin ve Skarman, püskürtme yöntemiyle geniş yüzeyli CdS ve CdSe filmlerini elde etmişlerdir (Zor 1982; Fahrenbruch 1977; Aybek 1996). Son yıllarda SP yöntemi; elektroseramik materyallerden, süperiletkenlere, iyonik iletkenlere kadar pek çok malzemenin elde edilmesinde kullanılmaktadır.

#### 3.2. Püskürtme (Spray Pyrolysis) 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 (Kazmerski 1980). Püskürtme yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak tabanlar üzerine hava veya azot gazı yardımıyla atomize edilerek

püskürtülmesidir. Bu yöntemle elde edilen filmlerin kalitesi diğer yöntemlerle (vakumda buharlaştırma, sputtering v.b.) elde edilenlere göre daha düşüktür. Fakat püskürtme yönteminin ekonomik olması, basit olması, film büyüme hızının yüksek olması ve kolaylıkla katkı yapılması gibi avantajları vardır (Goyal ve ark. 1992).

Taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı, taban ile püskürtücü arasındaki mesafe, püskürtücü tarafından püskürtülen çözelti damlacıkların aerodinamiği gibi parametreler elde edilen filmlerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

Çözelti damlacıklarının film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaştırılmış olması ideal taşıma olarak tanımlanır. Bununla beraber damlacıkların oluşumunda uniform bir damlacık boyutu elde edilmeyebilir. Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşmaması onların kütlelerine bağlıdır. Damlacıkların boyutlarının farklı olmasından dolayı farklı depozisyon yöntemleri vardır (Şekil 3.1).

Şekil 3.1’de A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları oldukça büyüktür. Damlacıkların çevresinden absorpladığı ısı tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yeterli değildir. Damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak buharlaşır. Damlacığın taban üzerinde belirli bir yerde buharlaşması ısının çoğunu alıp götürür. Böylece tabanın sıcaklığı düşer ve kötü bir film oluşur.

B sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu A sürecindekilere göre daha küçüktür ve damlacık tabana ulaşmadan içerisindeki su buharlaşır ve tabana ulaşan damlacıkların bazıları da yoğunlaşır. Damlacıkların buharlaşması için gerekli ısı azdır.

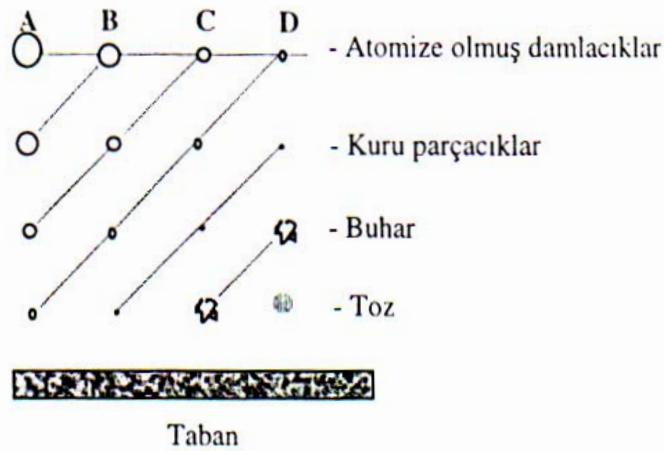
C sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları A ve B sürecindekilere göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Damlacıklar tabana ulaşmadan buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir. Reaksiyon olayları şu safhalardan oluşur.

- a) Reaksiyon moleküllerinin tabana difüzyonu
- b) Yüzeyde bir veya birden çok molekülün absorbe ve desorbe olması
- c) Örgü içerisinde birleşme
- d) Tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşması

gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

D sürecinde, damlacıkların boyutları öyle küçüktür ki tabana ulaşmadan buharlaşırlar. Moleküller tabana toz halinde tutunduğundan film oluşumunun bozarlar (Siefert 1984).

Bu süreçlerin hepsinde de polikristal film oluşur. Fakat en ideali C sürecidir. Püskürtme yönteminde taban olarak silisyumlu camlardan başka çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metallerde kullanılır. Pyrex camlar, seramik, plastik ve polimer gibi tabanlar da kullanılabilir.

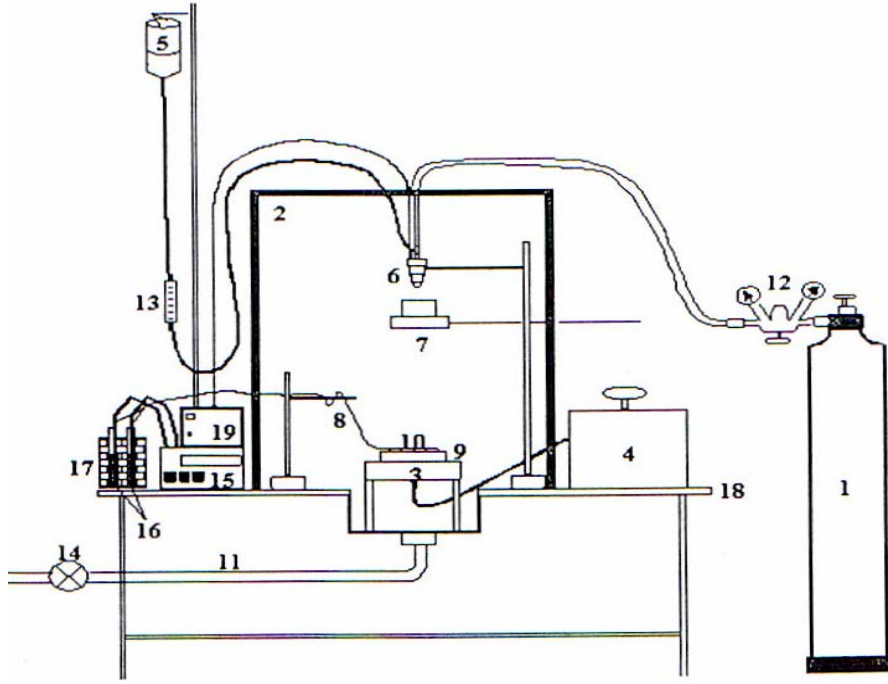


Şekil 3.1 Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri (Siefert 1984)

### 3.3. Katkısız ve Sn Katkılı ZnO Filmlerinin Elde Edilmesi

Katkısız ve Sn katkılı ZnO filmleri, Şekil 3.2’de gösterilen püskürtme deney setinde elde edilmiştir.

Burada (1) azot gazı tüpünü, (2) püskürtme odasını, (3) ısıtıcıyı, (4) ayarlanabilir akım kaynağını (varyağı), (5) çözelti kabını, (6) püskürtme başlığını (spray-head), (7) püskürtme başlarken ve sona erdiğinde damlaları önleyici sürgülü kabı, (8) demir-konstanten termokuplu, (9) bakır bloğu, (10) payreks cam tabanları, (11) püskürtme odasından dışarı atık gaz çıkışını, (12) azotgazı ve püskürtme basıncı göstergelerini, (13) ayarlanabilir flowmetreyi, (14) vantilatörü, (15) dijital multimetreyi, (16) civalı deney tüplerini, (17) buzlu su kabını, (18) masayı ve (19) Spray-head kontrol ünitesini göstermektedir.



Şekil 3.2. Püskürtme deney seti

### 3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması

#### I) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması

Sn kaynağı olarak, molekül ağırlığı 225,63 g/mol olan %98'lik  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzu kullanılmıştır. Çözelti 0,2 M konsantrasyonunda 50 ml'lik deiyonize su içerisinde 4,5126 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzu çözülerek hazırlanmıştır. Dereceli silindire boşaltılan çözelti üzerine toplam çözelti miktarı 100 ml olacak şekilde deiyonize su ilave edilmiştir.

#### II) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması

Zn kaynağı olarak, molekül ağırlığı 219,49 g/mol olan %98'lik  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzu kullanılmıştır.  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzu suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0,2 M konsantrasyonunda ve 1000 ml'lik deiyonize su içerisinde 43,8812 g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözülerek hazırlanmıştır. Çözücü olarak 1:3 oranında deiyonize su ve metil alkol kullanılmıştır.

### III) Katkısız ve Sn katkılı ZnO filmlerini elde etmek için püskürtülecek çözeltilerin hazırlanması

Katkısız ve Sn katkılı ZnO filmlerini elde etmek için ilk iki aşamada hazırlanan çözeltilerden uygun hacimlerde alınmıştır. %1 oranında Sn katkılamak için 79,2 ml 0,2 M  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  sulu çözeltisine, 0,8 ml, 0,2 M  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  sulu çözeltisi eklenmiş ve toplam püskürtülecek çözelti miktarı 80ml olacak şekilde hazırlanmıştır. %3 oranında Sn katkılamak için 77,6 ml 0,2 M  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  sulu çözeltisine, 2,4 ml, 0,2 M  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  sulu çözeltisi eklenmiş ve toplam püskürtülecek çözelti miktarı 80 ml olacak şekilde hazırlanmıştır. %5 oranında Sn katkılamak için 76 ml 0,2 M  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  sulu çözeltisine, 4 ml, 0,2 M  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  sulu çözeltisi eklenmiş ve toplam püskürtülecek çözelti miktarı 80 ml olacak şekilde hazırlanmıştır.

Hidroksit oluşumunu önlemek için püskürtme işlemine başlamadan hemen önce hazırlanmış püskürtülecek çözeltilere birkaç damla asetik asit damlatılmıştır. Damlatılan asetik asit çözeltinin daha berrak olmasını sağlamaktadır.

Hazırlanan çözeltiler temizleme çözeltisi ve deiyonize su kullanılarak temizlenen cam şişelere süzgeç kağıdından süzülerek konulmuştur.

#### 3.3.2. Püskürtme kabini

Şekil 3.2'de görülen püskürtme kabini  $80 \times 80 \times 80 \text{ cm}^3$  ebatlarında 2 cm kalınlığında suntadan yapılmış ve çelik masa üzerine sabitlenmiştir. Ön yüzünde açılıp kapanabilen bir pencere vardır. Kabinin altında bulunan bir lavabo ve buna bağlanan aspiratör ile püskürtme sırasındaki atık gazlar dışarıya atılmaktadır.

Kabinin üstünden çözelti ve azot gazını taşıyan hortumlar ve elektrik lambasının kablosu için giriş yeri, sol tarafında istenmeyen çözelti damlacıklarını almak için hazırlanan metal bir blok üzerine kesilen kurutma kağıtları için giriş yeri ve termokupl giriş yerleri ve sağ yüzeyinde ısıtıcıya giren elektrik kabloları ile sürgülü kap için giriş yeri bulunmaktadır. Püskürtme odasının içerisinden dışarıya ısı kaybını önlemek için alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

### 3.3.3. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü

Isıtıcı olarak direnç teli ve 5 kW'lık ayarlanabilen bir varyak kullanılmıştır. Direnç telini muhafaza etmek için ytong bloklar kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlamak için 15x15x1 cm<sup>3</sup> ebadında yüzeyi düz bir bakır blok direnç teli üzerine yerleştirilmiştir. Ytonglar arasına ısı kaybını önlemek için ısı kalkanı konulmuştur. Cam taban olarak Objekttrager marka mikroskop lamaları kullanılmıştır.

Cam tabanlar üzerindeki sıcaklığı ölçmek için Thurlby-1503 model multimetre bağlanmış ve demir-konstantan termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık ölçümleri için demir-konstantanın gerilim sıcaklık tablosundan yararlanılmış ve 0°C referans sıcaklığı buzlu su ve civa'dan oluşan bir sistemle sağlanmıştır. Elde edilen tüm filmler için taban sıcaklığı 450°C olarak seçilmiştir.

### 3.3.4. Püskürtme başlığı (Spray-Head)

Püskürtme başlığı, püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılır. Püskürtme işlemi sırasında püskürtme gazının yardımıyla, püskürtme başlığının ucunda oluşan vakumla, çözeltinin atomize edilmesini sağlar. Bu çalışmada paslanmaz çelikten yapılmış Lachler Atomizer US1 marka püskürtme başlığı kullanılmıştır. Şekil 3.3'te paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı ve aerodinamiği gösterilmiştir. Deneyde taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır.

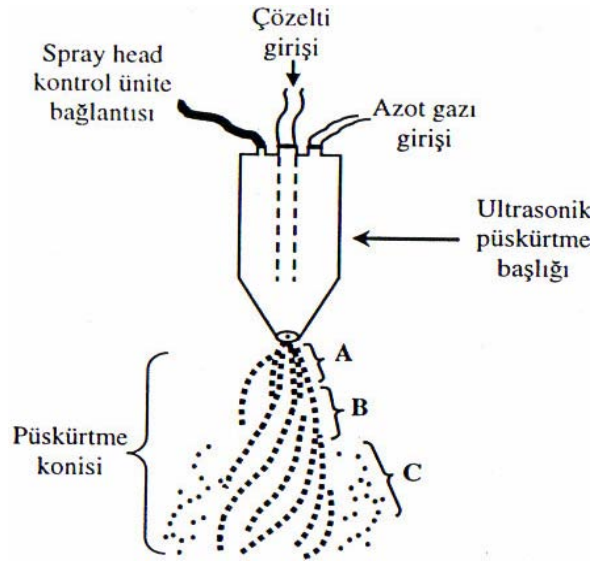
Püskürtücüden çıkan damlacıklar tabana ulaşmaya kadar değişik safhalardan geçer. Bu safhalar Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

A bölgesinde, çözelti azot gazı yardımıyla başlığın ucundan ivmelendirilir. Akış girdaplı ve koni şeklindedir. Damlacıklar sıkışık halde bulunurlar.

B bölgesinde, azot gazı girdaplı akış yapan çözeltiye kesme kuvvetleri uygulanır ve sonuçta atomize damlacıklar oluşur. Damlacıkların hızı, A bölgesindekilere göre daha düşüktür.

C bölgesi tabana daha çok yakındır. Bu yüzden istenmeyen bir durum ortaya çıkarmaktadır. Bu bölgenin oluşumu, püskürtücü ucundaki aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortulardan kaynaklanmaktadır. Böylece, bunların oluşumu

neticesinde, bu bölgede akış bozulmaktadır ve düşük hızlı damlacıklar görülmektedir (Zor 1982). Bu nedenle çözeltinin akıtıldığı hortumda ve püskürtme başlığında oluşan tortuları önlemek için, her püskürtme sonunda, çözeltinin akıtıldığı hortum ve püskürtme başlığı saf su geçirilerek temizlenmelidir. Bu bölgedeki damlacıkların hızı A ve B bölgelerindeki damlacıkların hızlarından daha düşüktür. Bu nedenle, çözelti geniş bir yüzeye dağılmaktadır ve daha küçük parçalara ayrılmaktadır.



**Şekil 3.3.** Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematik gösterimi

Damlacıklar sıcak tabana ulaştığı anda, kimyasal ayrışmanın olduğu pyrolysis meydana gelir.

Katkısız ve farklı oranlarda Sn katkılı ZnO filmleri elde edilirken püskürtücü ile sıcak taban arasındaki mesafe 30 cm olarak seçilmiştir.

### 3.3.5. Püskürtme basıncı

Çözeltinin atomize edilmesini sağlayan, basıncı 0,2 bar olan azot gazıdır. Azot gazı basıncı, azot tüpü üzerinde bağlantılı ve el ile kontrol edilebilen 0–1 bar aralıklı bir manometre yardımı ile istenilen değerde sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı da, azot tüpü ile bağlantılı olan (0–300) kg/cm<sup>2</sup> aralıklı diğer bir manometreden kontrol edilmiştir. Basınç değerlerinin arttırılması cam tabanların hızlı soğumasına, azaltılması da bozuk film oluşumuna sebep olmaktadır.

### 3.3.6. Çözelti akış hızı

Çözelti akış hızı elde edilecek filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Püskürtülecek çözeltilerin akış hızları deneme yanılma yolu ile belirlenmiştir. Çözelti akış hızlarının arttırılması gözenekli filmlerin oluşmasına, azaltılması ise enerji ve zaman kaybına neden olmuştur. Çözelti akış hızını istediğimiz değerde tutmak için bir flowmetre kullanılmıştır. En uygun akış hızı yapılan denemeler sonucunda ~4 ml/dak olarak seçilmiştir.

### 3.3.7. Deneyin yapılışı

Katkısız ve Sn katkılı ZnO filmlerini elde etmek için 1x1,2 cm<sup>2</sup> ebatlarında düzgün olarak kesilmiş 1 mm kalınlığında Objekttrager marka mikroskop camları taban olarak kullanılmıştır. Bu camlar önce sabunlu saf su ile kaynatılmış ve daha sonra yıkama çözeltisi, deiyonize su ve alkolden geçirilerek temizlenmiştir. Temizlenen cam tabanlar daha sonra kullanılmak üzere kapalı kutulara yerleştirilmiştir.

Her püskürtme işleminden önce cam tabanların konulduğu bakır blok önce zımparalanmış daha sonrada alkollü pamuk yardımı ile silinerek temizlenmiştir. Bakır blok yerine yerleştirildikten sonra 1x1,2 cm<sup>2</sup> ebadında temizlenmiş camlardan 36 adet bakır bloğun merkezinde olacak şekilde yerleştirilmiştir.

Sıcaklık kontrolü için cam tabanlardan birisinin üzerine demir-konstantan termokupl yerleştirilmiştir. Cam taban ile termokupl arasındaki sıcaklık temasını iyi bir şekilde sağlamak için ikisi arasına indiyum bar konulmuştur. Termokupl'ın ucuna püskürtme başlığından sıçrayacak çözelti parçacıklarından korumak için



yüzeyi ısıya dayanıklı olan yanmaz teflon bant ile kapatılmıştır. Bu bandın ucuna da mikroskop camı yerleştirilmiştir. Püskürtme öncesinde püskürtme başlığının ucundan çözelti damlacıklarının cam tabanlara düşmesini önlemek için sürgülü kap püskürtme başlığının tam altına gelecek şekilde sürülmüştür. Bu işlemler bittikten sonra püskürtme odasının penceresi kapatılarak sistem üretime hazır hale getirilmiştir. Önceden hazırlanmış olan çözelti püskürtme odasından daha yüksek bir konumdaki ayırma hunisine konulmuştur.

Sıcaklık kontrolü için 0°C referans sıcaklığı buzlu su ile sağlanmıştır. Buzlu suyun bulunduğu kabın içine, içi civa dolu iki deney tüpü, deney tüplerinin içine de termokupl'ın referans uçları civa ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu deney tüplerinden çıkan bir başka kabloda dijital multimetreye bağlanmıştır.

Bütün hazırlıklar tamamlandıktan sonra ısıtıcının anahtarı açılıp, sıcaklık multimetreden kontrol edilmeye başlanmıştır. Cam tabanların sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşmaya kadar ısıtma işlemine devam edilmiştir. Taban sıcaklığı yaklaşık olarak istenilen değerden 50°C daha yüksek olan bir değere getirilmiştir. Çünkü ilk püskürtme anında, püskürtülen çözeltinin sıcaklığı taban sıcaklığından küçük olduğundan tabanda ani sıcaklık değişimleri olmaktadır. Püskürtme işlemi süresince sıcaklık, varyak yardımı ile dengede tutulmaya çalışılmıştır. İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra azot gazının basınç ayarı yapılmış ve çözelti çıkış anahtarı açılıp flowmetreden çözelti akış hızı ayarı yapılmıştır. Püskürtme başlığının altındaki sürgülü kap çekilerek deneye başlanmıştır. Püskürtme boyunca atık gazların dışarı atılabilmesi için aspiratör sürekli çalışmıştır.

Püskürtme işlemi boyunca, çözelti akış hızı, taban sıcaklığı ve 0°C referans sıcaklığı sürekli kontrol edilmiştir. Bütün filmlerin püskürtme süresi 10 dakika olarak seçilmiştir.

Püskürtme işlemi bittikten sonra çözeltinin anahtarı kapatılıp, ısıtıcı tamamen devre dışı bırakılmamış yavaş yavaş akım azaltılmıştır. Sonra sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirilip azot gazı kapatılmıştır. Bu halde elde edilen filmler soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sırasında da atık gazların dışarı çıkması için aspiratör bir süre açık bırakılmıştır.

Son olarak püskürtme anında çözeltinin aktığı hortumda ve püskürtme başlığında arta kalın çözelti damlacıkları, sistemden deiyonize su geçirilerek temizlenmiştir. Bu geçirilen saf su, sürgülü kap içindeki bir beherde toplanmıştır.

Soğuma işlemi bittikten sonra elde edilen filmler camlar özel olarak hazırlanmış kutulara yerleri karışmayacak şekilde konulmuştur.

ZnO filmleri 450°C taban sıcaklığında elde edilmiştir. Daha sonra 450°C taban sıcaklığı sabit tutularak, bu taban sıcaklığı değerinde %1, %3, %5 oranlarında Sn katkılı ZnO filmleri elde edilmiştir.

#### 3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerinde elde edilen katkısız ve Sn katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları tartı metodu ile bulunmuştur. Tartım işlemi maksimum 220 g tartabilen 0,01 mg hassasiyetli Sartorius-CP225D model elektronik terazi ile yapılmıştır. İlk olarak temizlenmiş olan camlar tartılmıştır. Püskürtme sonrasında camlar tekrar tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam taban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları

$$t_f = \frac{\Delta m}{s\rho_f} \quad (3.1)$$

formülü ile bulunmuştur. Burada  $\Delta m$ , filmin kütlesini;  $\rho_f$ , filmin yoğunluğunu; s, cam tabanın yüzey alanını göstermektedir.

Film kalınlıkları hesaplanırken gerekli olan film yoğunluk değeri 5,61 g/cm<sup>3</sup> olarak alınmıştır. Bu değer ZnO kristalinin yoğunluk değeridir. Sn katkılı ZnO filmlerinde ise Sn katkısının film yoğunluğuna etkisi ihmal edilerek ZnO ile aynı film yoğunluk değeri alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen filmlerin kalınlıkları Çizelge 3.1’de verilmektedir.

**Çizelge 3.1.** Elde edilen katkısız ve Sn katkı ZnO filmlerinin kalınlıkları

<b>Filmler</b>	<b>Taban Sıcaklığı (°C)</b>	<b>Kalınlık (nm)</b>
<b>ZnO</b>	450	237
<b>%1 Sn Katkılı ZnO</b>	450	350
<b>%3 Sn Katkılı ZnO</b>	450	353
<b>%5 Sn Katkılı ZnO</b>	450	272

## 4. KATKISIZ VE Sn KATKILI ZnO FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

### 4.1. Giriş

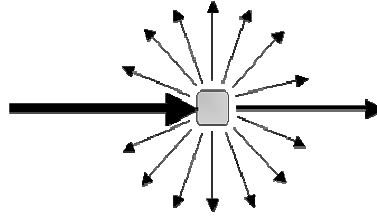
X-ışınları radyo, kırmızı altı, görünür, morötesi gibi elektromagnetik dalgalardır. 1895'te Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiş ve bu tarihte sahip olduğu özellikler bilinmediği için bu elektromagnetik dalgalar "X-ışınları" olarak isimlendirilmiştir. 1912'de Max Von Laue tarafından X-ışınlarının kristaller tarafından kırınımına uğradığının belirlenmesi hem materyalin hem de X-ışınları hakkında bilgiler sağlamıştır (Cullity 1996).

X-ışınları, dalga boyları 0,1-100 Å olan elektromagnetik dalgalardır. Dalga boylarının kristal içindeki boşluklarla aynı boyutta olması kristal hakkında bilgi edinmeyi kolaylaştırmaktadır. Ayrıca dalga boyu X-ışınının dalga boyu kadar küçük olan nötronlar veya elektronlar kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi edinilebilir (Durlu 1996; Blakemore 1985).

### 4.2. X-ışını Kırınımı

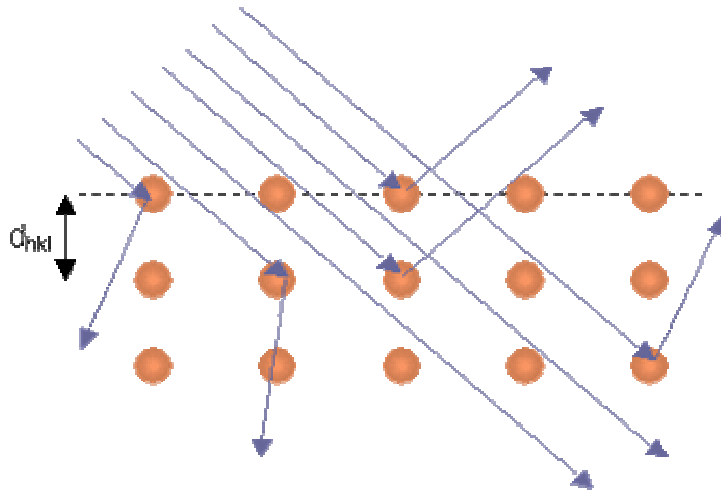
İlk defa X-ışınlarının katı içindeki kırınımı (aralarında faz farkı olan ışınların birbirini etkilemesi ve şiddetlerinin değişmesi) 1912 yılında Laue tarafından keşfedildikten sonra yine aynı yıl içinde Wiliam Lawrence Bragg tarafından doğru bir şekilde analiz edilmiştir (http). Kristal yapı tayininde Bragg yasasından yararlanır.

Bir X-ışını olayında Şekil 4.1'de gösterildiği gibi ışın ya asıl yönü boyunca ilerleyecek ya da materyaldeki atomların elektronları tarafından saçılmaya uğrayacaktır.



Şekil 4.1. Materyale gelen ışının izlediği yol

Şekil 4.2’de ki gibi paralel düzlemler arasındaki mesafe  $d_{hkl}$  olan basit bir kristal yapı düşünülürse, kristalden X-ışını saçılması gelişigüzel doğrultularda olacaktır.



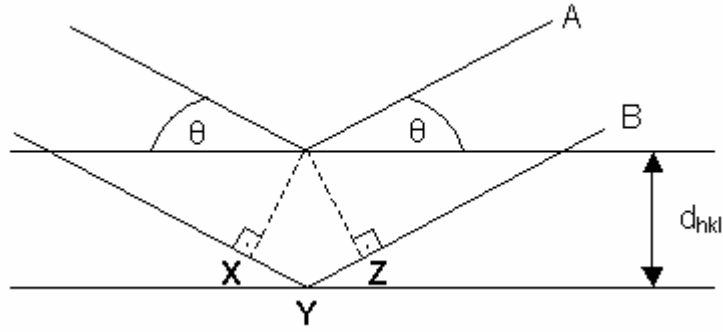
Şekil 4.2. Kristale gelen x-ışının izlediği yollar

Bragg yasasına göre, monokromatik x-ışınları kristalin paralel düzlemlerine  $\theta$  açısı yaparak gelsin ve paralel düzlemler arasındaki uzaklık  $d_{hkl}$  olsun (Şekil 4.3). İki ışın arasındaki yol farkı  $XY+YZ$  kadardır. İki ışın arasındaki yol farkının düzlemler arasındaki mesafe ile ilişkisi  $XY+YZ=2d\sin\theta$  bağıntısı ile verilir. Buradan,

$$2d_{hkl}\sin\theta=n_1\lambda \quad (4.1)$$

elde edilir ve bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada;  $d_{hkl}$ , kristalin düzlemleri arasındaki mesafeyi;  $n_1$ , tam sayıları;  $\lambda$ , gelen ışının dalgaboyunu ifade etmektedir (http).

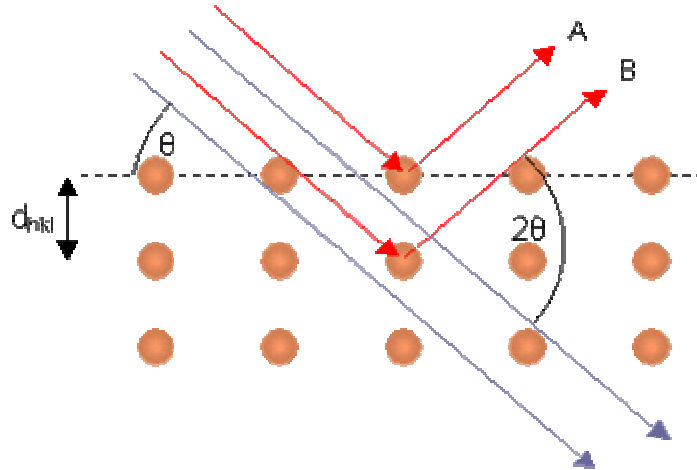
X-ışınları kristalografisinde  $n_1=1$  alınır. Çünkü kırınımına uğrayan ışının şiddeti hızla azalır. Yol farkı, ancak gelen ışının bazı açılarda dalgaboyunun tam katları olur. Bu açığa Bragg açısı denir.



Şekil 4.3. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğraması

Bragg yasasında iki nokta gözden kaçırılmamalıdır. Bunlar:

- Gelen demet, yansıtan düzlemin normali ve kırınım demeti her zaman aynı düzlemedir.
- Kırınım demeti ile gelen demet arasındaki açı daima  $2\theta$ 'dır (Şekil 4.4). Bu açı kırınım açısı olarak adlandırılır (Cullity 1996).



Şekil 4.4 Kırınım açısı

DeneySEL olarak Bragg yasasından iki şekilde yararlanılabilir.  $\lambda$  dalgaboyu bilinen x-ışını kullanılarak,  $\theta$  açısının ölçülüp, kristal düzlemlerinin  $d_{hkl}$  mesafesi

belirlenir. Diğer taraftan  $d_{hkl}$  düzlemler arası mesafesi bilinen kristal kullanılarak  $\lambda$  dalgaboyu belirlenir (Culity 1996).

Numuneler X-ışınları kırınımı yardımı ile üç değişik metot kullanılarak incelenir. Bunlardan birincisi olan Laue metodunda gelen X-ışınlarının dalgaboyu değiştirilir. Gelen ışınların açısı sabit tutulur ve kırınım desenleri incelenir. İkinci olan, döner kristal metodunda gelen X-ışınlarının dalgaboyu sabit tutulur, numuneye geliş açısı değiştirilir ve oluşan kırınım desenleri incelenir. Üçüncü metot toz metodunda ise numune çok ince toz haline getirilir. Gelen X-ışınlarının dalgaboyları sabit tutulur ve numuneye düştüğü açı incelenir.

Polikristal bir malzemede her yönde kristal oluşumu mümkün olabilir. Bu yönelimler X-ışınları kırınımı verilerinden yararlanılarak elde edilebilir.

Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için yapılanma katsayısı TC (Texture coefficient) kullanılır. Yapılanma katsayısı

$$TC = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \left( \sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)} \right)} \quad (4.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $I/I_0$ , kırınıma uğramış ışının ve numuneye gelen ışının şiddetlerinin oranı; N, kırınım sayısını ifade etmektedir (Moon ve ark. 2000; Nasser ve ark. 1988; Kaneko ve ark. 2001).

#### 4.3. Katkısız ve Sn Katkılı ZnO Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri

Katkısız ve Sn katkı ZnO filmlerinin X-ışını kırınım desenleri Rigaku Rint 2200 serisi X-Ray Diffractometer model X-ışını cihazında  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$  dalgaboylu  $\text{CuK}_\alpha$  ışını kullanılarak  $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  sınır değerlerinde incelenmiştir. Bu desenlerin incelenmesinden, filmlerin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir.

Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde pik şiddetleri ve genişlikleri filmler arasında farklılıkları ortaya çıkarmaktadır. Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan pikler kristalleşmenin iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan pikler ise kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Bu çalışmada elde edilen Katkısız ve Sn katkı ZnO filmlerinin kırınım desenlerinde, piklerin üzerinde ilgili düzlemlerin miller indisleri belirtilmiştir.

450°C taban sıcaklığında ilk önce katkısız ZnO filmi daha sonra da %1, %3, %5 oranlarında Sn katkılı ZnO filmleri elde edilmiştir. ZnO'e Sn katkılanması ile birlikte kristal (101) yönünden (002) tercihli yönelimine doğru bir kayma gözlenmiştir (Şekil 4.5). Bu tercihli yönelimdeki değişim yapıya sonradan katılan Sn atomundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bütün Sn katkılı ZnO filmleri (002) tercihli yönelmesine sahiptir (Aksoy ve Çağlar 2006b).

Elde edilen katkısız ve Sn katkılı ZnO ince filmlerinin, kırınım açısı, miller indisleri, örgü sabitleri ve %d (yaklaşık hata yüzdesi) değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Yaklaşık hata yüzdesi Eşitlik 4.3 yardımıyla bulunur (Padiyan ve ark. 2002).

$$\text{Yaklaşık hata yüzdesi}=\%d=\frac{|Z_H - Z|}{Z} \times 100 \quad (4.3)$$

Burada  $Z_H$ , elde edilmiş gerçek d (düzlemler arası uzaklık) değerini; Z, standart d (düzlemler arası uzaklık) değerini temsil eder.

Tüm filmler için %d hatalarının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu da, elde edilen filmlerin, bulk film değerleri ile uyum içinde olduğunu ispatlamaktadır.

Şekil 4.5'den ZnO ve farklı yüzdelerde Sn katkılanmış ZnO filmlerinin X-ışını kırınım desenlerinde pikler incelendiğinde (100), (002) ve (101) olmak üzere üç farklı yönelimde pike rastlanmaktadır. Filmlerin X-ışını kırınım desenleri filmlerin polikristal ve hekzagonal wurtzite yapıda olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.2'den yapı sabitlerine bakıldığında (002) yönelimine sahip %1 Sn katkılı ZnO filminin yapılanma katsayısı en büyük olup,  $TC_{(002)} \cong 3,6900$  bulunmaktadır. Sn katkısından önce (101) yönelimine sahip ZnO kristali, %1, %3 ve %5 oranlarında Sn katkılı olduğuna filmlerin tercihli yönelimlerinin (002)'ye kaydığı bulunmuştur. Yapılanma katsayısı katkısız için  $TC_{(002)} \cong 3,4263$  olup, %3 ve %5 oranlarında Sn katkılı olduğunda sırasıyla  $TC_{(002)} \cong 3,6630$ ,  $TC_{(002)} \cong 3,4965$  olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.3'de katkısız ve farklı oranlarda Sn katkılanmış ZnO ince filmlerinin tanecik boyutları verilmiştir. Tanecik boyutu hesaplamada Scherrer eşitliği olarak bilinen



$$D = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (4.4)$$

eşitliği kullanılmıştır. Burada D, kristalin tanecik boyutunu;  $\lambda$ , gönderilen ışının dalgaboyunu; B, yarıpik genişliğini;  $\theta_B$ , pikin maksimum değerine karşılık gelen açıyı gösterir (Cullity 1996). Çizelge 4.3'deki sonuçlardan tanecik boyutunun katkıya bağlı olduğu açıktır. %3 Sn katkısından sonra tanecik boyutunda bir artış gözlenmemiştir. Bu sonuç literatürle uyum içindedir (Paraguay ve ark. 2000).

**Çizelge 4.1.** 450°C taban sıcaklığında elde edilen farklı Sn oranlarında katkılanmış ZnO filmlerinin  $2\theta$ , (hkl), a, c d ve %d değerleri

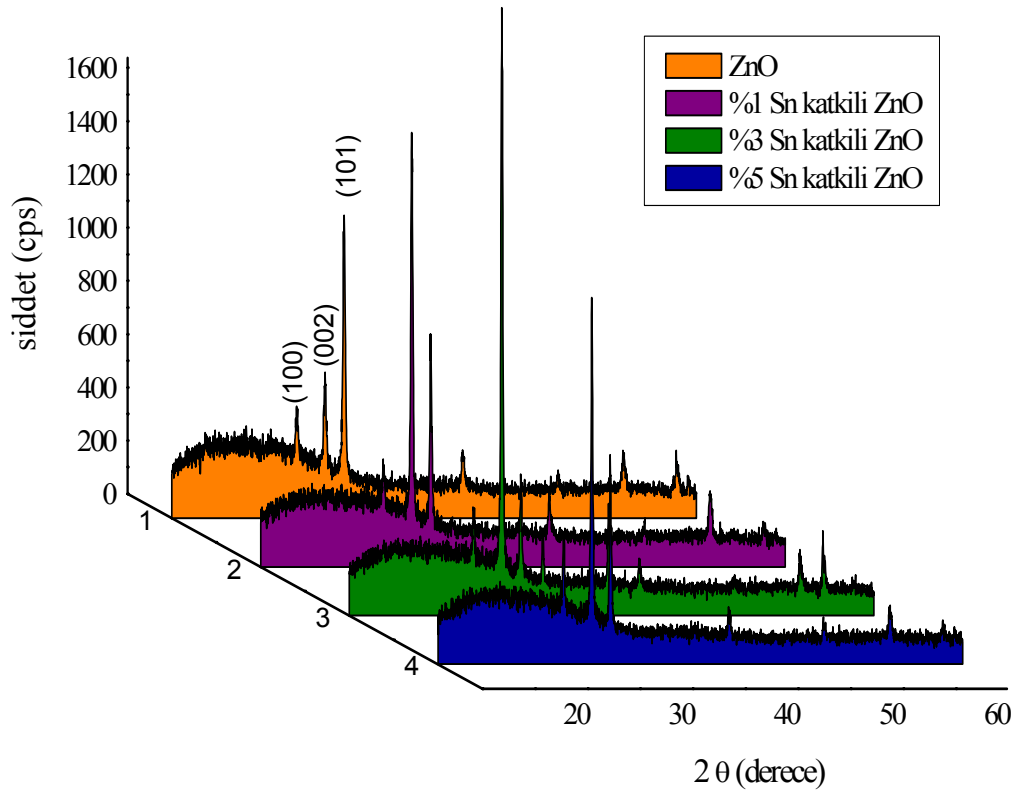
Materyal	$2\theta$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	d(Å)	%d
ZnO	36,360	101	3,2369	5,1836	2,4688	0,29
% 1 Sn katkı ZnO	34,361	002	3,2567	5,2136	2,6068	0,13
%3 Sn katkı ZnO	34,500	002	3,2446	5,1952	2,5976	0,22
%5 Sn katkı ZnO	34,620	002	3,2328	5,1778	2,5885	0,55

**Çizelge 4.2.** 450°C taban sıcaklığında elde edilen farklı Sn oranlarında katkılanmış ZnO filmlerinin yapılanma katsayısı

Materyal	$TC_{(100)}$	$TC_{(002)}$	$TC_{(101)}$
ZnO	0,6784	1,2369	<b>3,4263</b>
%1 Sn katkı ZnO	0,3690	<b>3,6900</b>	1,8044
%3 Sn katkı ZnO	0,3333	<b>3,6630</b>	0,6300
%5 Sn katkı ZnO	0,8321	<b>3,4965</b>	1,7377

**Çizelge 4.3.** 450°C taban sıcaklığında elde edilmiş katkısız ve Sn katkılı ZnO kristali için tanecik boyutları

Materyal	(hkl)	D (tanecik boyutu) (nm)
ZnO	(101)	30,77
%1 Sn katkılı ZnO	(002)	36,51
%3 Sn katkılı ZnO	(002)	39,65
%5 Sn katkılı ZnO	(002)	39,52



**Şekil 4.5.** 450°C taban sıcaklığında, farklı Sn oranlarında katkılanmış ZnO filminin x-ışını kırınım desenleri.

## 5. KATKISIZ ve Sn KATKILI ZnO FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYONU

### 5.1. Giriş

Işık bir madde ile karşılaştığında maddeyi geçebilir, madde üzerine dik gelmiyorsa kırılabilir, yansırabilir, saçılabilir veya absorplanabilir (Skoog ve ark. 1998).

Yarıiletkenlerde absorpsiyon olayı dört şekilde olur. Birincisi, valans bandında bulunan bir elektronun bir fotonu absorplayarak iletim bandına geçmesi ile oluşan absorpsiyon olayıdır. Buna temel absorpsiyon (fundamental absorpsiyon) denir. İkincisi, yasak enerji aralığında bulunan eksitonların fotonlar tarafından uyarılarak iletkenlik bandına geçmesi olayı, üçüncüsü valans bandındaki holler ile iletkenlik bandındaki serbest elektronların fotonlar tarafından uyarılarak daha yüksek enerjili durumlara yükselmesi ve dördüncüsü de katkı atomlarının fotonlar tarafından uyarılması olayıdır (Rudden ve Wilson 1980). Yarıiletkenlerin bant aralıklarını belirlemek için en yaygın şekilde kullanılan metot optik absorpsiyon yöntemidir (Pankove ve ark. 1971).

Bir maddenin absorpsiyon spektrumuna bakılırsa o maddenin geçirgenliği, absorpsiyon katsayısı, yansıtma katsayısı, kırılma indisi ve dielektrik sabiti gibi bazı optik özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

Işının madde tarafından absorpsiyonu

$$\alpha t = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $I_0$ , materyale gelen ışının şiddeti;  $I$ , materyalden geçen ışının şiddeti;  $t$ , materyalin kalınlığı;  $\alpha$ , lineer absorpsiyon katsayısını ifade etmektedir (Krunks ve ark 1999). Denklem 5.1'de bazı matematiksel değişiklikler yapılırsa,

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (5.2)$$

elde edilir. Denklem 5.2'den de anlaşıldığı üzere lineer absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ , gelen elektromagnetik dalganın dalgaboyuna ve materyalin yapısına bağlıdır. Lineer absorpsiyon katsayısı büyüdükçe materyali geçen ışın şiddeti de o derece

azalacaktır. Absorpsiyon, materyalin kalınlığı ve absorpsiyon katsayısı ile doğru orantılıdır.

## 5.2. Temel Absorpsiyon Olayı

Yarıiletkenlerdeki en önemli absorpsiyon olayı olan temel absorpsiyon olayı, bir elektronun bir foton soğurarak valans bandından iletim bandına geçmesi olayıdır (Pankove ve ark. 1971). Bu olayda, yasak enerji aralığındaki enerjiye denk enerjili ışınlarda yarıiletken çok hızlı absorpsiyon yapar (Altiookka 2003).

Yarıiletkenler düşük frekans ve büyük dalgaboylu ışınları absorplamazlar ve bunlar için saydamdırlar. Çünkü yüksek dalgaboylu ışınlar valans bandındaki elektronlara iletim bandına geçmeleri için gerekli olan enerjiyi sağlayamazlar. Şekil 5.1’de yarıiletkenin absorpsiyonu şematik olarak gösterilmiştir.  $\lambda_g$  değeri gelen ışının absorplanabilmesi için gerekli dalgaboyu sınırır.  $\lambda_g$  değerinden büyük ışınlarda yani düşük enerjili ışınlarda yarıiletken absorplama yapamamıştır. Gelen ışının dalgaboyu  $\lambda_g$  değerine ulaştığında yarıiletkenin absorpsiyonu keskin bir şekilde artmış ve absorpsiyon belli bir değere ulaştıktan sonra o değerde sabit kalmıştır.  $\lambda_g$  değerinden düşük dalgaboylarında yani gittikçe artan enerjili ışınlarda absorpsiyon artmaz ve sabit kalır. Çünkü bu değerden sonra absorpsiyonun artması için gelen fotonun sayısının artması gerekmektedir. Enerji artışı foton sayısını arttıramayacağı için absorpsiyon sabit kalır.

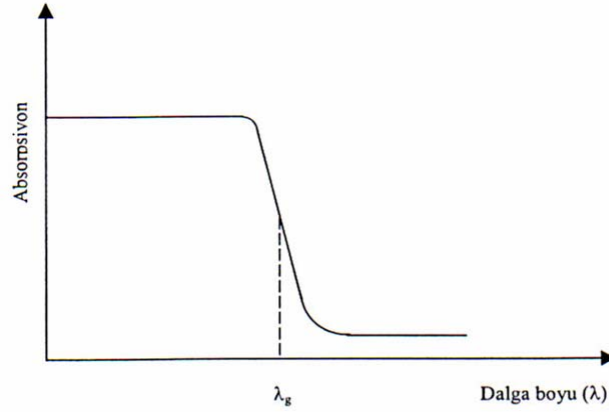
Yasak enerji aralığı  $E_g$  olan bir yarıiletkene, enerjisi  $E_g$ ’ye eşit veya daha yüksek enerjili bir ışın geldiğinde ( $h\nu \geq E_g$ ) yarıiletkenin absorplama yapması

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_g} \quad (5.3)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Burada  $\lambda$ , fotonun dalgaboyunu;  $E_g$ , yarıiletkenin yasak enerji aralığını; h, Planck sabitini; c, ışık hızını ifade etmektedir.

Yarıiletken materyal  $\lambda_g$  dalgaboyundan küçük dalgaboylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.

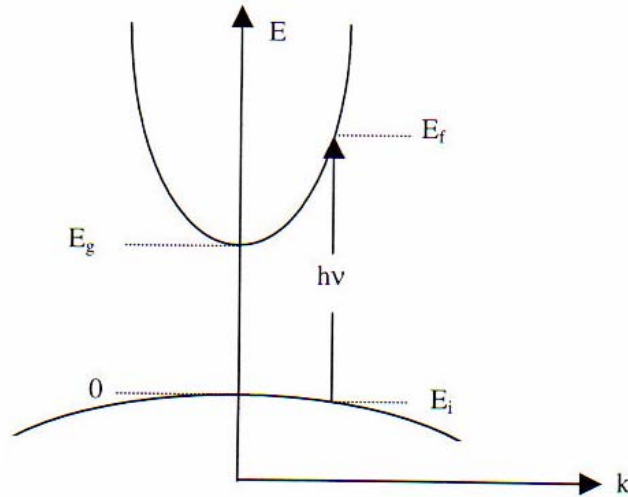
Yarıiletkenlere temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.



Şekil 5.1. Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu

### 5.2.1. Direkt bant geçişi

Direkt bant geçişi Şekil 5.2’de gösterildiği gibi yarıiletkenin valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı  $\vec{k}$  (dalga vektörü) değerinde ( $\Delta\vec{k} = 0$ ) ise meydana gelir. Bu durumda valans bandındaki elektron,  $\vec{k}$  değerinde değişiklik olmadan bir foton soğurur ve aldığı enerjiyle iletim bandına atlar.



Şekil 5.2. Bir yarıiletkende direkt bant geçişinin şematik gösterimi

Şekil 5.2’de valans bandından iletim bandına olan direkt bant geçişi görülmektedir. Şekle göre  $E_i$ , yarıiletkende ilk durum enerji seviyesini;  $E_f$ ,

yarıiletkende son durum enerji seviyesini göstermektedir.  $E_i$  ile  $E_f$  arasındaki bağıntı ise,

$$E_f = hv - E_i \quad (5.4)$$

ile verilmektedir.

Parabolik bantlarda,

$$E_f - E_g = \frac{\eta^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5.5)$$

$$E_i = \frac{\eta^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5.6)$$

ile verilir. Burada  $m_e^*$  elektronun etkin kütleini;  $m_h^*$  holün etkin kütleini göstermektedir.

Denklem 5.5 ve Denklem 5.6'yı Denklem 5.4'te yerine yazarsak,

$$hv - E_g = \frac{\eta^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5.7)$$

bağıntısı elde edilir. Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ , gelen fotonun enerjisine,

$$\alpha(hv) = A^* (hv - E_g)^n \quad (5.8)$$

ifadesiyle bağlıdır. Burada  $A^*$  sabiti,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left( 2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (5.9)$$

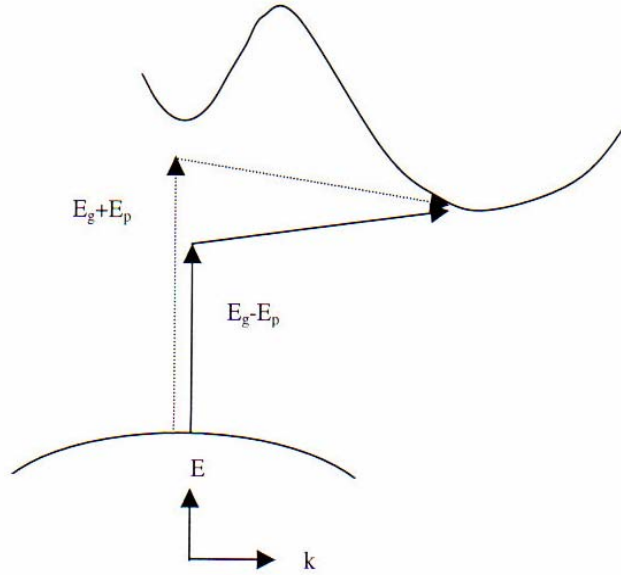
bağıntısı ile verilir. Direkt bant geçişinde  $\alpha$  ile  $hv$  arasındaki bağıntı,

$$\alpha hv \approx (hv - E_g)^n \quad (5.10)$$

ile verilir. Burada  $n$ , 1/2 (izinli geçiş) veya 3/2 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabittir. Ayrıca Denklem 5.10'da  $\alpha hv$ 'yü sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir (Pankove 1971; Mott ve Davis 1971).

### 5.2.2. İndirekt bant geçişi

İndirekt bant geçişi Şekil 5.3’de gösterildiği gibi yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı  $k$  değerine karşılık gelmiyorlarsa ( $\Delta k \neq 0$ ), geçişler indirekt olarak adlandırılır.



Şekil 5.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişinin şematik gösterimi

İndirekt geçişlerde enerji korunur fakat momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir. Bu iki geçiş,

$$h\nu = E_f - E_i + E_p \quad (\text{Fononun emisyonu durumunda}) \quad (5.11)$$

$$h\nu = E_f - E_i - E_p \quad (\text{Fononun absorpsiyonu durumunda}) \quad (5.12)$$

ile verilir. Burada  $E_p$ , fonon enerjisidir.

Fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı  $h\nu > (E_g - E_p)$  için,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{\exp\left[\frac{E_p}{kT}\right] - 1} \quad (5.13)$$

ile verilir. Fonon emisyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı  $h\nu > (E_g + E_p)$  için,

$$\alpha_c(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{1 - \exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right]} \quad (5.14)$$

ile verilir. Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonu olduğu zaman  $\alpha$  ile  $\nu$  arasındaki bağıntı,

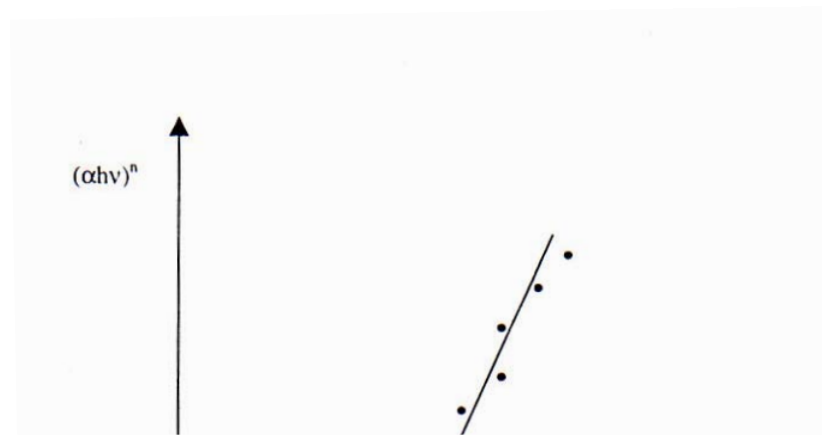
$$\alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g + E_p)^n}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (5.15)$$

ile verilir. Burada n, indirekt bant geçişli bir yarıiletken için 2 (izinli geçiş) veya 3 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabiti göstermektedir (Pankove 1971; Mott ve Davis 1971).

### 5.3. Katkısız ve Sn Katkılı ZnO Filmlerin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

ZnO ve Sn katkılı ZnO filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde  $(\alpha h\nu)^n$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre değişimi çizilir (Şekil 5.4). Grafiğin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^n = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığı değerini verir. n değeri 2 ise materyal direkt bant aralığına sahiptir, n değeri  $\frac{1}{2}$  ise materyal indirekt bant aralığına sahiptir.

Püskürtme yöntemi ile elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumları 200-900 nm arasında tarama bölgesi olan Shimadzu UV-2450 PC UV-VIS Spectrophotometer cihazından elde edilmiştir.





**Şekil 5.4.** Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi

Katkısız ve Sn katkılı ZnO filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak ve Denklem 5.10 kullanılarak  $(\alpha hv)^n$ 'nin  $(hv)$  'ye karşı grafikleri çizilmiştir. Direkt bant geçişlerinin gözlemlendiği bölgelerde bir doğru elde edileceğinden bu doğrunun  $hv$  eksenini  $(\alpha hv)^n=0$ 'da kestiği noktanın  $((hv - E_g) = 0$  ve  $hv = E_g$ ) enerji değerinden o yarıiletkenin yasak enerji aralığı tayin edilmiştir. Elde edilen filmlerin direkt bant geçişli oldukları ve yasak enerji aralıklarının 3,2–3,3 eV arasında değiştiği belirlenmiştir.

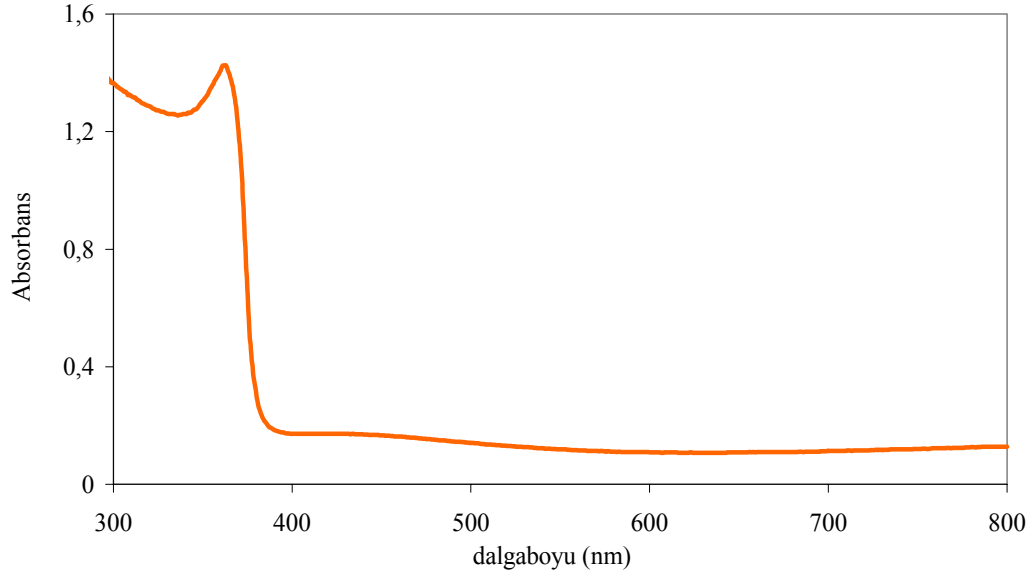
Şekil 5.5'te 450°C taban sıcaklığında elde edilen katkısız ZnO yarıiletken filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 5.6'da da  $(\alpha hv)^n$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 407 nm dalgaboyundan başlayarak 362 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Şekil 5.6'daki grafiğin lineer kısmının  $(hv)$  eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı  $E_g = 3,27$  eV olarak bulunmuştur.

Şekil 5.7'de 450°C taban sıcaklığında elde edilen %1 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 5.8'de  $(\alpha hv)^n$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 406 nm dalgaboyundan başlayarak 363 nm dalgaboyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir (Şekil 5.7). Şekil 5.8'deki grafikten yasak enerji aralığı  $E_g = 3,26$  eV olarak bulunmuştur.

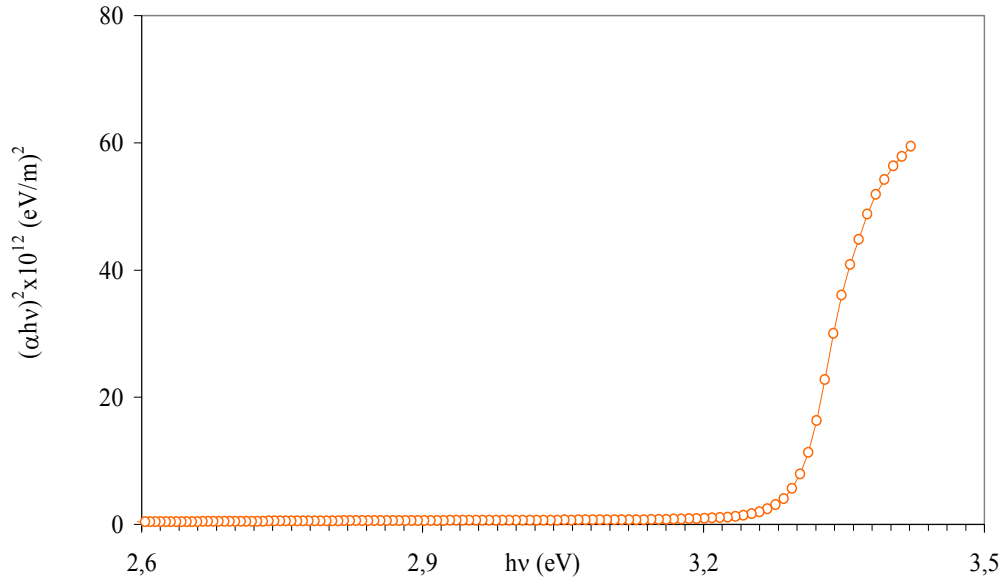
Şekil 5.9'da 450°C taban sıcaklığında elde edilen %3 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 5.10'da  $(\alpha hv)^n$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 405 nm dalgaboyundan başlayarak 362 nm dalgaboyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir (Şekil5.9). Şekil 5.10'daki grafikten yasak enerji aralığı  $E_g = 3,25$  eV olarak bulunmuştur.

Şekil 5.11'de 450°C taban sıcaklığında elde edilen %5 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 5.12'da  $(\alpha hv)^n$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 405 nm dalgaboyundan başlayarak 362 nm dalgaboyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir (Şekil 5.11). Şekil 5.12'deki grafikten yasak enerji aralığı  $E_g = 3,27$  eV olarak bulunmuştur.

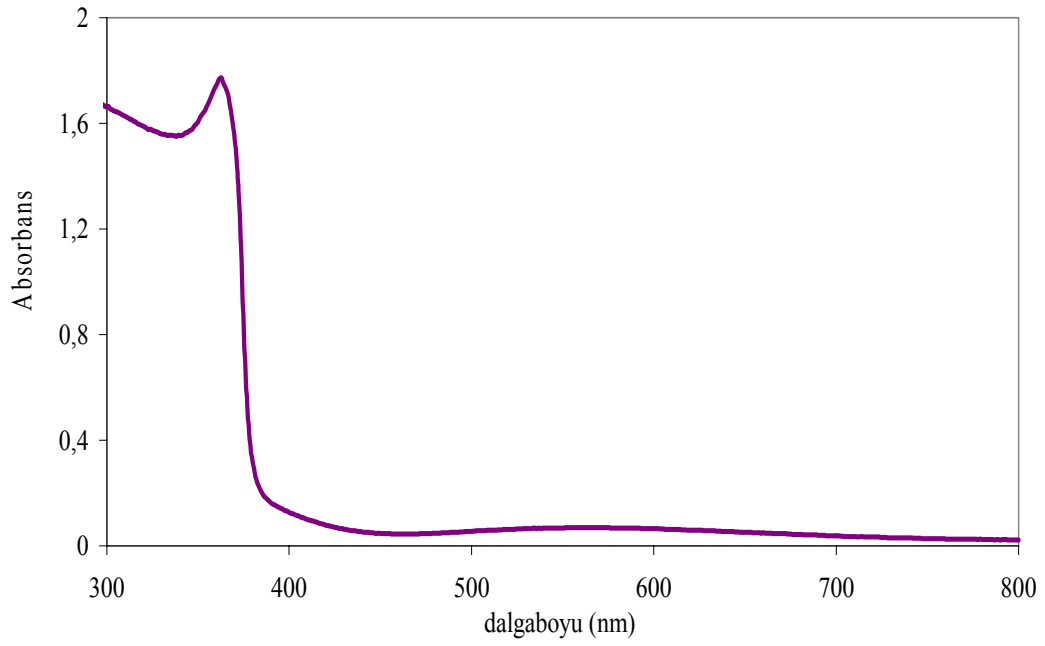
450°C taban sıcaklığında elde edilen Sn katkılı ZnO filmlerinin katkısız ZnO filmlerine göre yasak enerji aralıklarında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



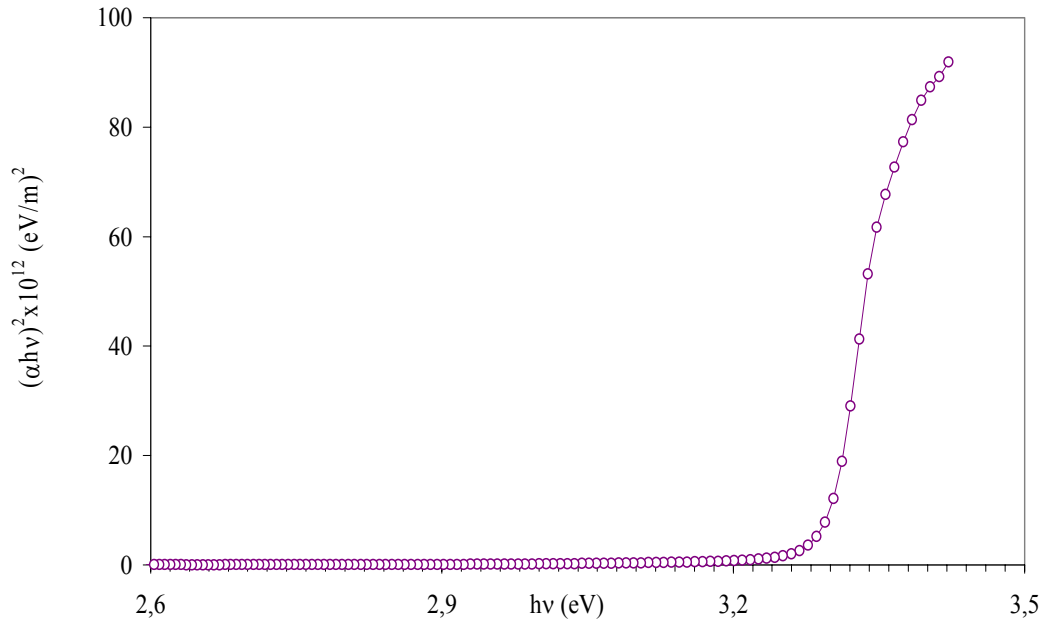
Şekil 5.5. 450°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



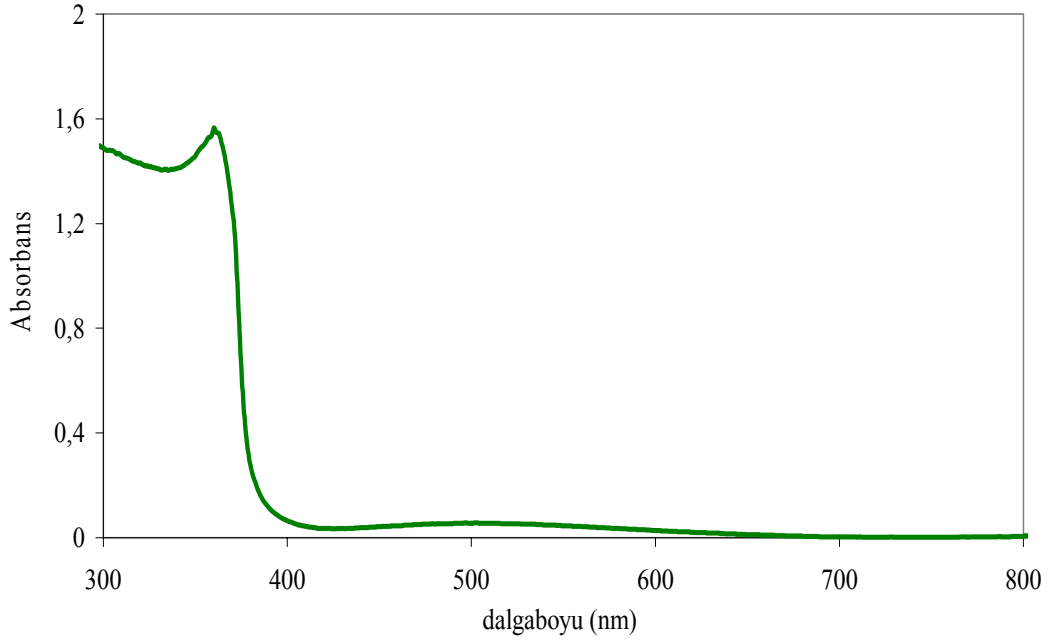
Şekil 5.6. 450°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında  $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$  değişimi



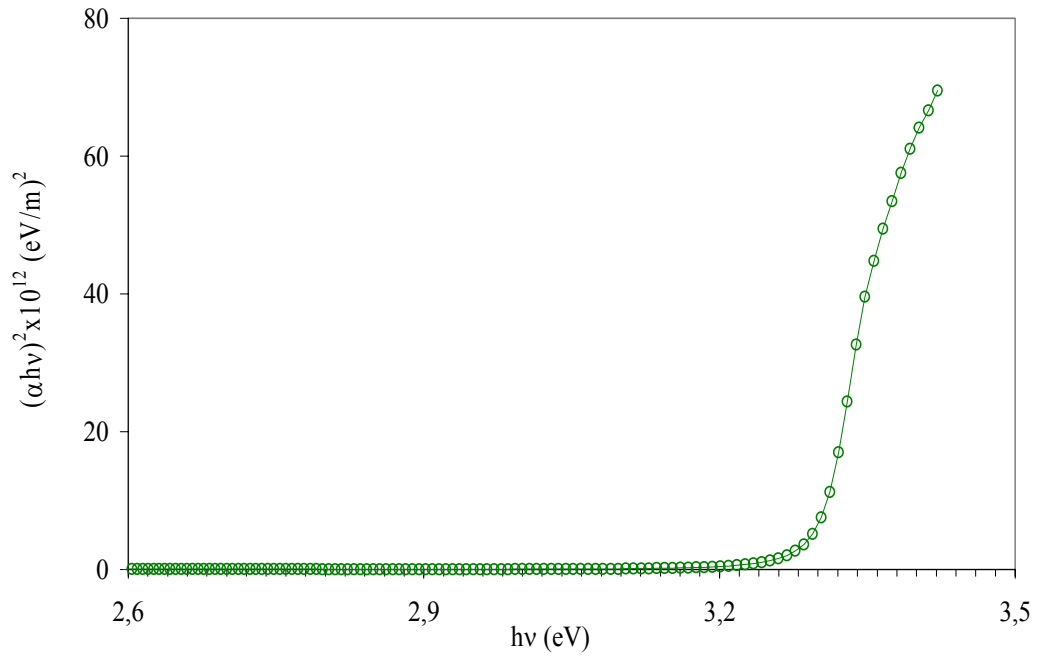
**Şekil 5.7.** 450°C taban sıcaklığında elde edilen %1 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



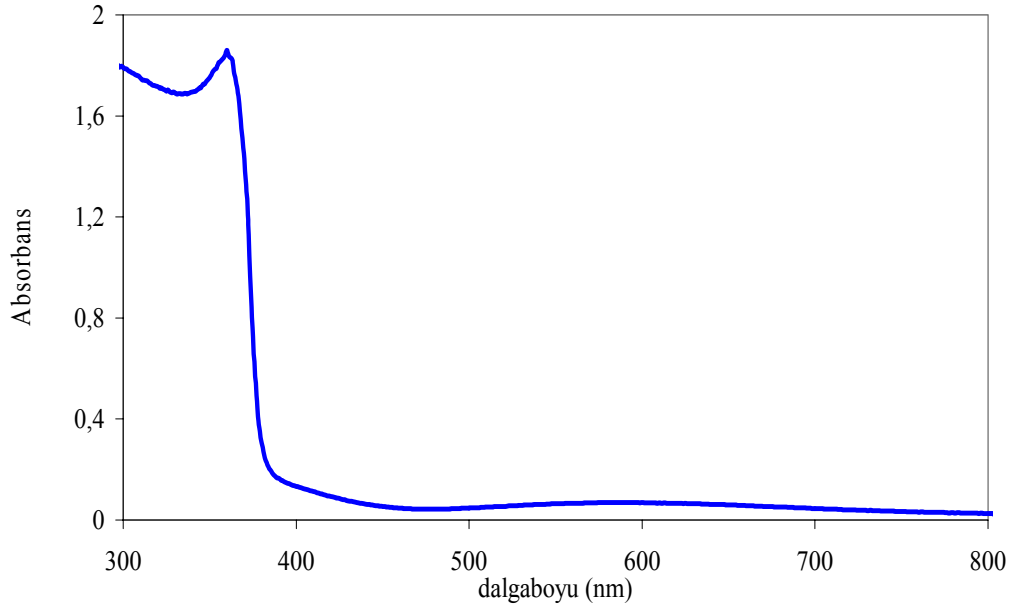
**Şekil 5.8.** 450°C taban sıcaklığında elde edilen %1 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi



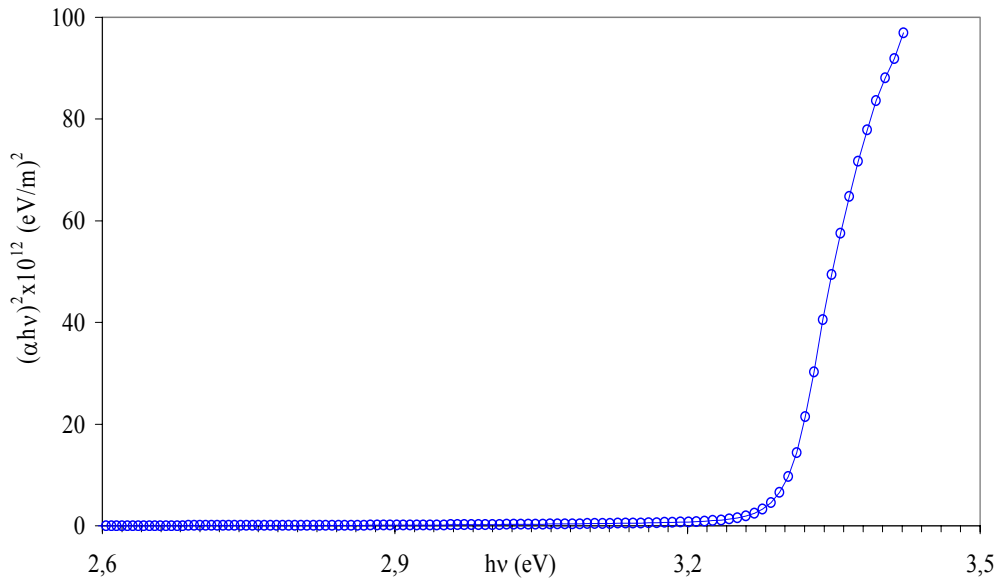
**Şekil 5.9.** 450°C taban sıcaklığında elde edilen %3 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



**Şekil 5.10.** 450°C taban sıcaklığında elde edilen %3 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi



**Şekil 5.11.** 450°C taban sıcaklığında elde edilen %5 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



**Şekil 5.12.** 450°C taban sıcaklığında elde edilen %5 Sn katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında  $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$  değişimi

#### 5.4. Sn Katkılı ZnO Filmlerinin Bazı Optik Özellikleri

Üzerine ışın gönderilen madde bir yalıtkan ise fotonlar malzeme ile etkileşerek absorpsiyon, kırılma, yansıma ve geçirme gibi birçok optik olay meydana gelir.

Yarıiletken üzerine gönderilen fotonun enerjisi yasak enerji aralığına denk veya daha büyük ise elektron fotonun enerjisini alarak ya direkt ya da indirekt olarak valans bandından iletim bandına geçer. Bu olay yarıiletkenlerde absorpsiyon olarak adlandırılır (Kittel 1996). Malzemenin absorpsiyon katsayısı

$$\alpha = 2,303 \frac{\log(1/T)}{t} \quad (5.16)$$

eşitliği ile verilir. Burada T, geçirgenliği; t, yarıiletken malzemenin kalınlığını ifade etmektedir (Natsume ve Sakata 2002; Al-Ani ve ark. 1999).

Malzeme üzerine gönderilen fotonun enerjisi elektronu iletim bandına çıkaramayacak kadar az ise malzeme fotonu soğuramaz ve malzeme foton için saydam davranır. Bu olaya ışını geçirme denir. Geçirgenlik T ile gösterilir. Bir fotonun soğrulması veya geçirilmesi fotonun enerjisine, yarıiletkenin yasak enerji aralığına ve atomların veya molekül gruplarının dizilişine bağlıdır.

Geçirgenlik, numuneyi geçen ışının şiddetinin numuneye gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve

$$T = I/I_0 \quad (5.17)$$

eşitliği ile verilir. Geçirgenlik ve absorbans (A) arasındaki ilişki ise

$$A = -\log T \quad (5.18)$$

eşitliği ile verilir (Skoog ve ark. 40). Numunenin absorpsiyon spektrumundan

$$T = 10^{-A} \quad (5.19)$$

eşitliği ile geçirgenlik bulunabilir ve dalgaboyuna karşı grafiği çizilebilir.

Malzeme ile fotonun bir etkileşmesi de yansımadır. Yansıma malzeme yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin malzeme yüzeyine gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R ile gösterilir. Malzeme yüzeyi düz ve gelen fotonların enerjisi yasak enerji aralığından düşükse gelen fotonların bir kısmı yüzeyden

yansıtılır. Malzeme üzerine gönderilen ışının, soğurulma, geçirilme ve yansıtılma süreci Şekil 5.13'te gösterilmiştir.

Şekil 5.13'ten de görüldüğü gibi malzemeyi geçen ışının şiddeti

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha t} \text{ ile gösterilmiştir.}$$

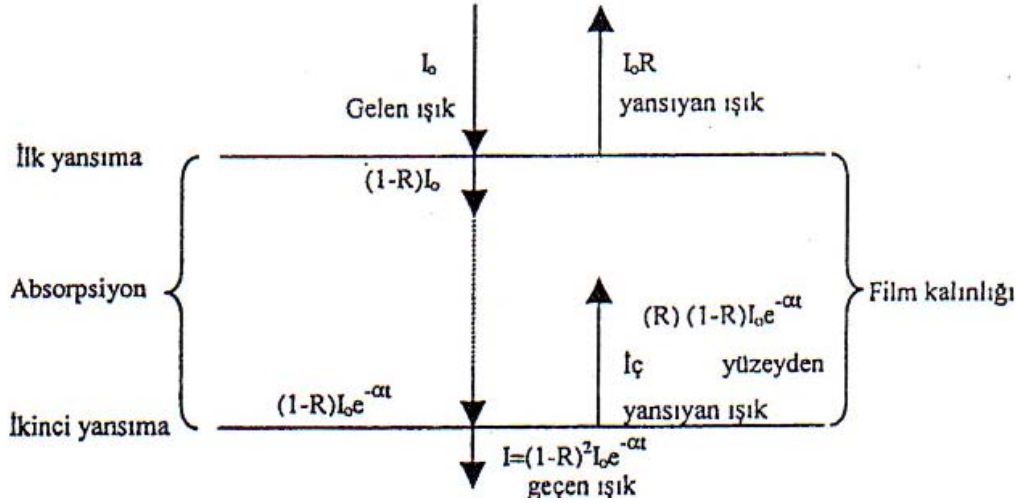
Geçirgenlik, absorptans ve yansıma katsayısı arasındaki bağıntı ise

$$T = (1 - R)^2 e^{-A} \quad (5.20)$$

eşitliği ile verilir (El-Zahed 2001b; Gürbulak 2001). Eşitlik 5.20'den faydalanılarak

$$R = 1 - \sqrt{10^{-A} e^A} \quad (5.21)$$

eşitliği elde edilir.



Şekil 5.13. Işının materyale dik gelmesi durumunda soğurulma, geçirilme ve yansıma süreci

Bu eşitlik bize absorptans ölçümünden faydalanılarak yansıma katsayısının bulunma olasılığını verir.

Absorptans katsayısının yansıma katsayısı  $R$  ve geçirgenlik katsayısı  $T$ 'ye bağımlılığı

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[ \frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (5.22)$$

eşitliği ile verilir (Al-Ani ve ark. 1999; Hernandez ve ark. 2002).



Işının malzeme ile etkileşmesinden birisi de kırılmadır. Kırılma ışının malzemeye dik gelmediği durumlarda malzeme içine geçerken veya daha genel anlamda ışının ortam değiştirirken yön değiştirmesidir. Yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi (n)

$$n = n_0 - ik \quad (5.23)$$

eşitliği ile verilir.

$$n_0 = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (5.24)$$

eşitliği kırılma indisinin gerçel kısmı olup, kırılma indisini verir.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (5.25)$$

eşitliği ise kırılma indisinin sanal kısmı olup sönüm katsayısı olarak ifade edilir (El-Zahed ve ark. 2003 ;Al-Ani ve ark. 1999; Benramdane ve ark. 2003).

Malzemenin kırılma indisi dalgaboyunun bir fonksiyonudur. Yüksek kırılma indisine sahip malzemeler daha fazla yansıtma özelliğine sahiptirler. Atom numarası arttığında elektron sayısı da artacağından ve kutuplaşma çoğalacağından fotonlar daha fazla etkilenir ve fazla kırılmaya uğrarlar. Bu nedenle malzemenin kırılma indisi ve dielektrik sabiti arasında bir ilişki vardır.

Bir malzeme için kompleks dielektrik sabiti  $\varepsilon$ ,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (5.26)$$

eşitliği ile verilebilir. Ancak malzemenin dielektrik sabiti doğrudan ölçülemez. Doğrudan ancak optik ölçümlerle yansıma katsayısı R, kırılma indisi n ve sönüm katsayısı k ölçülebilir. Dielektrik sabiti ve kırılma indisi arasında

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad (5.27)$$

ilişkisi bulunmaktadır (Kittel 1996; Durlu 1996).Dielektrik sabitinin gerçel kısmı,

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (5.28)$$

ve sanal kısmı,

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (5.29)$$

eşitlikleri ile verilmektedir (Kittel 1996; Benramdane ve ark. 2003).

Yapılan birçok çalışma göstermiştir ki bir yarıiletkenin optik absorpsiyonu yasak enerji aralığında düzgün ve çok hızlı şekilde artmamaktadır. Fakat birçok

materyalde optik absorpsiyon spektrumu normal olması gereken kıyının yakınlarda başlar. Bunun sebebi kıyı sarkmalarıdır. Bant kıyısındaki sarkmalar kristal veya amorf yapıların hepsinde bulunur. Bu sarkmaların oluşmasında etkili ve başrol oynayan sebep statik gerilme ve bozukluklardır. Bunu yanı sıra dinamik bir etkisi olan sıcaklık değişiminin de etkisi vardır. Dinamik veya statik etkiler ister kristal ister amorf yapılar olsun hepsinde oluşur ve bu etkilerin absorpsiyon katsayısına bağımlılığı Urbach kuralı olarak bilinir. Urbach kuralı dinamik ve statik etkiler altında

$$\alpha(h\nu, T_s) = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu + T_s}{E_0 + T_0}\right)} \quad (5.30)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $\alpha_0$ , absorpsiyonun başladığı andaki absorpsiyon katsayısını;  $T_s$ , sıcaklığı;  $E_0$ , sarkan bant genişliğini (Urbach parametresini) ifade etmektedir (Weinstein ve ark. 2001). Etkisi az olan dinamik etkiler ihmal edilirse statik etki altında Urbach kuralı

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{h\nu/E_0} \quad (5.31)$$

eşitliği ile verilir (Bahgat ve ark 1999; Kodolbaş 2003). Urbach parametresi  $E_0$

$$E_0 = \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial \ln h\nu}\right)^{-1} \quad (5.32)$$

eşitliği ile verilir (Weinstein 2001).

Herhangi bir yarıiletken, kristalde veya amorf yapıda bant sarkmaları enerji bant aralığında daralmalara neden olur (Kodolbaş 2003).

## 5.5. Elde Edilen Sn Katkılı ZnO Filmlerinin Optik Özellikleri

Şekil 5.14'da elde edilen katkısız ve %1 oranında Sn katkılı ZnO yarıiletken ince filmlerinin oda sıcaklığındaki geçirgenlik spektrumu verilmiştir. Katkısız ve Sn katkılı ZnO filmleri için dalgaboyu 800 nm'den başlayıp 300 nm'ye kadar azalmıştır. Bu da fotonların enerjilerinin yarıiletken materyalin enerji bant aralığına denk veya daha fazla olduğu durumlarda materyalin daha fazla absorplama yaptığını göstermektedir. Geçirgenliğin kısa dalgaboylarında ani bir düşüş göstermesinin sebebinin bundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil

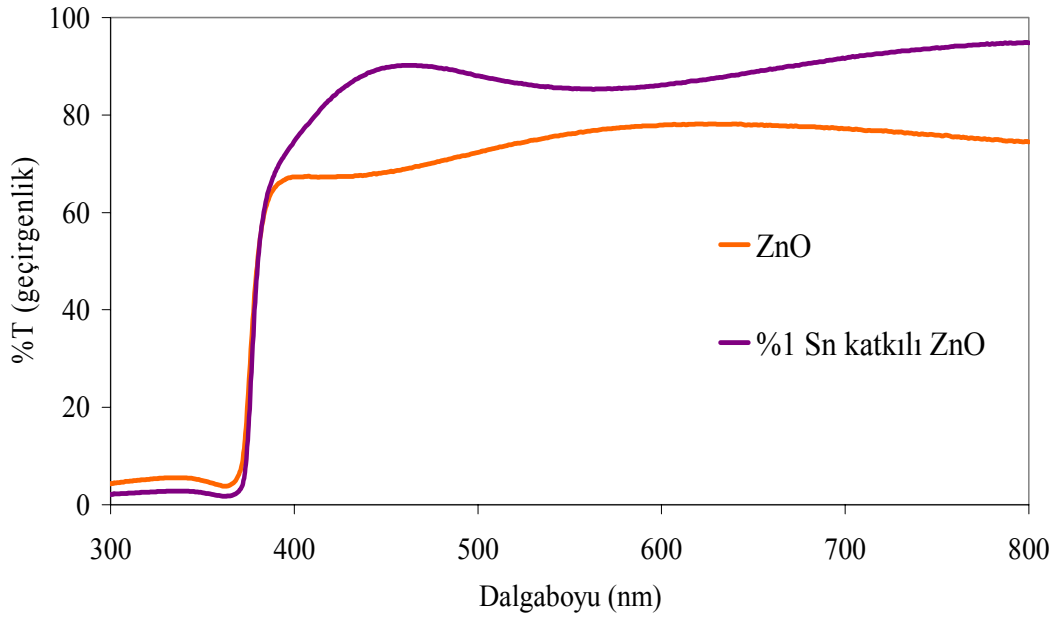
5.14'den görüldüğü gibi Sn katkısı ile ZnO yarıiletken ince filmin optik geçirgenliği büyük değerlerde başlayıp çok hızlı bir düşüş göstermiştir. Kısa dalgaboylarına gidildikçe ZnO filmininkine göre katkılı filmin geçirgenliği daha düşük çıkmıştır. Bu düşüşe Sn ilave ettikçe film kalınlığındaki artışın sebep olduğu düşünülmektedir. Geçirgenlik spektrumlarından filmlerin ortalama %geçirgenlikleri katkısız film için 75, %1 Sn katkılı film için 89 olarak bulunmuştur (Weinstein 2001; Bahgat ve ark. 1999).

Şekil 5.15 elde edilen katkısız ve %1 oranında Sn katkılı ZnO yarıiletken ince filmlerinin % yansımalarının (R) fotonun dalgaboyuna karşı grafiğini göstermektedir. Yansıma kısa dalgaboylarına kaydıka artmıştır. Bunun sebebinin fotonların enerjisinin artışından dolayı, fotonların elektronlar, atomlar veya kristal molekülleriyle daha fazla etkileştikleri ve geri yansydıkları düşünülmektedir. %1 oranında Sn katkılı ZnO filminde, katkısız ZnO filmine göre daha fazla yansımanın olduğu gözlenmiştir.

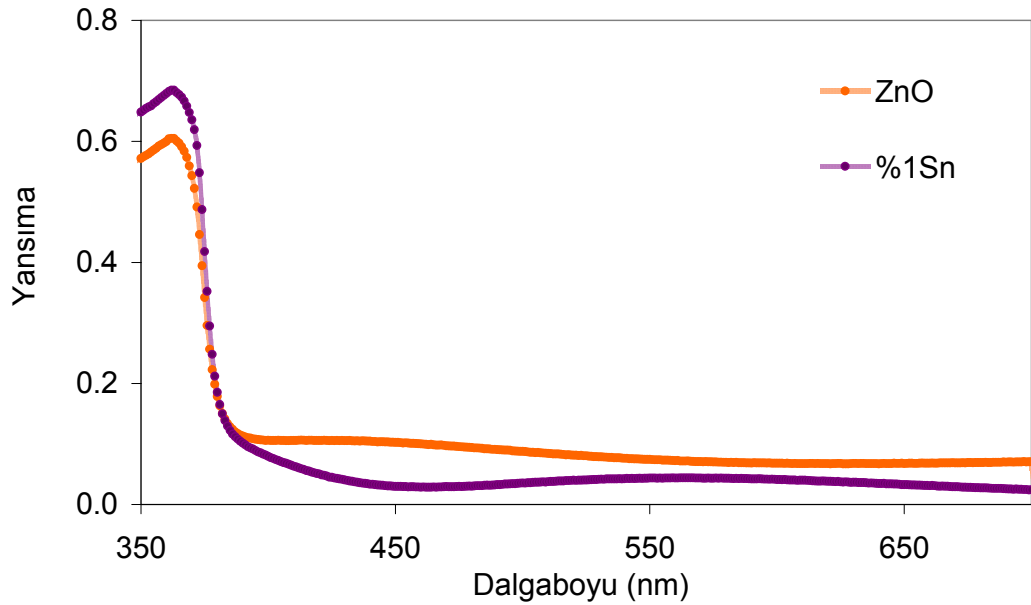
Şekil 5.16 elde edilen filmlerin kırılma indislerini (n) ve Şekil 5.17'de sönüm katsayılarını (k) vermektedir. Fotonun dalgaboyunun azalan değerlerinde kırılma ve sönüm artmıştır. Buna fotonun enerjisinin artmasından dolayı elektronlarla daha çok etkileşmesinin neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca ZnO içine %1 Sn ilave edildiğinde kırılma ve sönüm artış göstermiştir. Sn ilave ettikçe hem ortamdaki Zn ve Sn temelli bileşikler hem de film kalınlıkları artacaktır. Bu artışlar fotonun materyal içindeki saçılmalarının arttıracağı için sönüm daha fazla olacak ve sönüm katsayısı artacaktır. Ortamdaki bileşik artışı fotonun net hızını düşüreceğinden ve fotonun artan elektronlarla daha fazla etkileşmesine neden olacağından dolayı kırılma indisi de artacaktır. Kırılma indisinin katılanan Sn oranıyla hızlı artışa geçmesinin nedeninin bu olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'da sırasıyla edilen filmlerin dielektrik sabitleri ( $\epsilon_1$  ve  $\epsilon_2$ ) verilmektedir. Burada  $\epsilon_1$  dielektrik sabitinin reel kısmını,  $\epsilon_2$  dielektrik sabitinin sanal kısmını vermektedir. Dielektrik sabiti materyalin kırılma indisine bağlı bir niceliktir ve yalıtkanlığın bir ölçütüdür. Kırılmanın azalan dalgaboyuna göre hızlı artışı aynı şekilde dielektrik sabitlerinin de artışına neden olmaktadır. %1 oranında Sn ilave edildiğinde dielektriğin arttığı görülmektedir. Bu malzemenin Sn ilave etme oranına bağlı olarak kovalent bağdan iyonik bağa

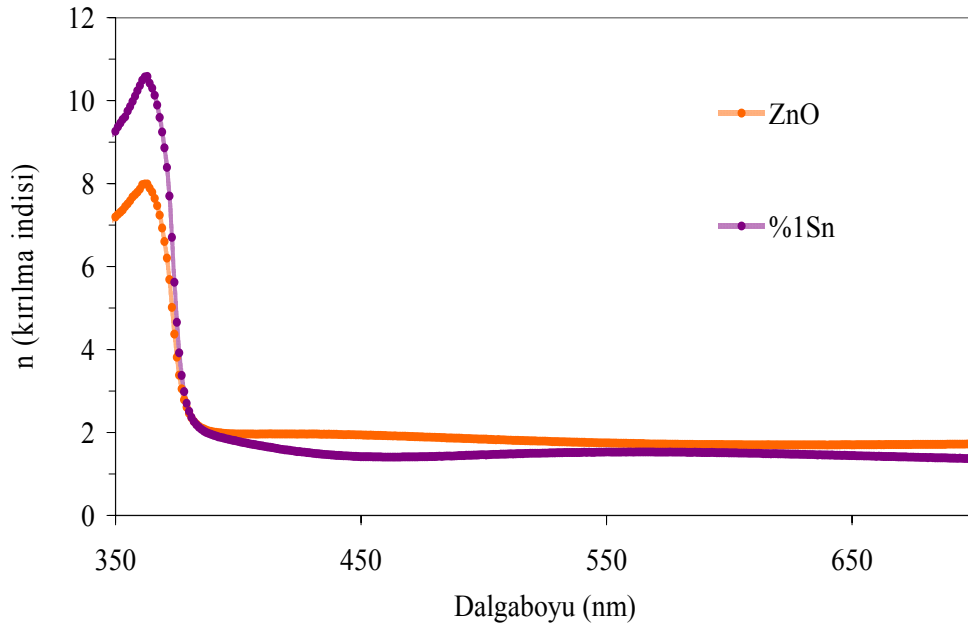
kaydığının ve yalıtkanlığının arttığının göstergesidir. Çünkü Sn katkılı ZnO zaman Zn ve Sn aralarında bağ yapmaktadır.



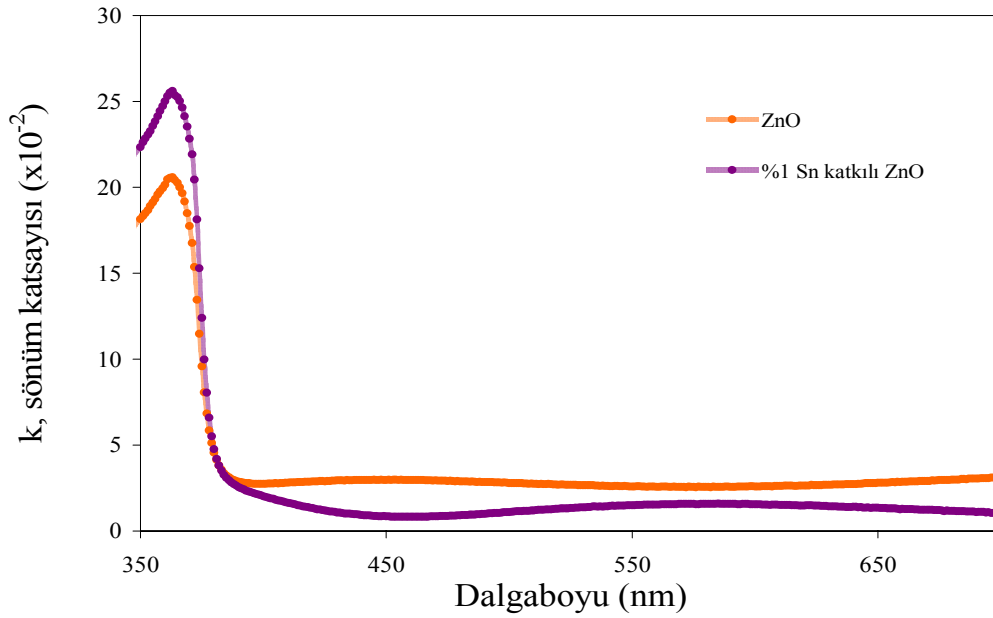
Şekil 5.14. Elde edilen katkısız ve %1 Sn katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı geçirgenlik grafiği



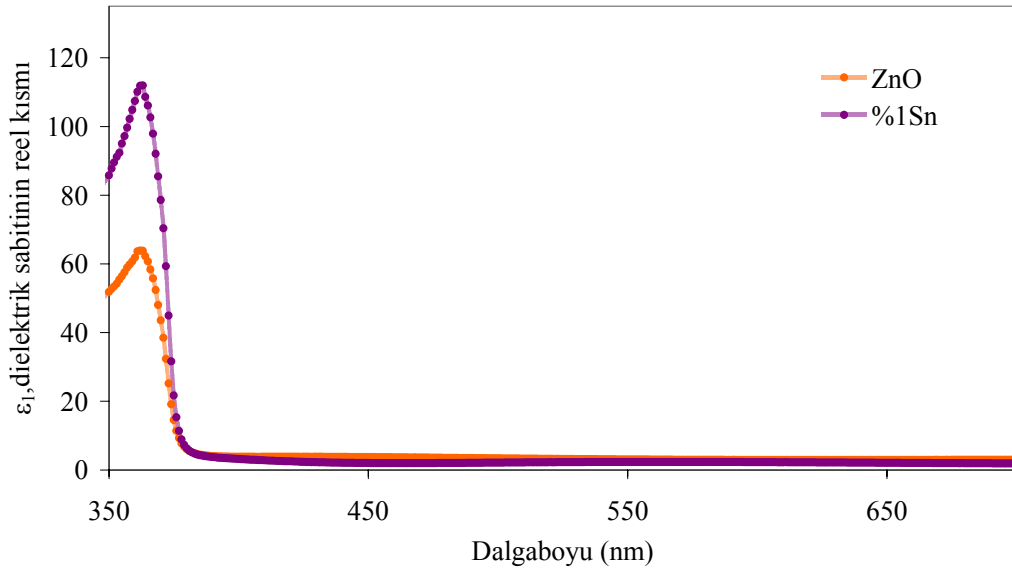
Şekil 5.15. Elde edilen katkısız ve %1 Sn katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı yansım grafiği



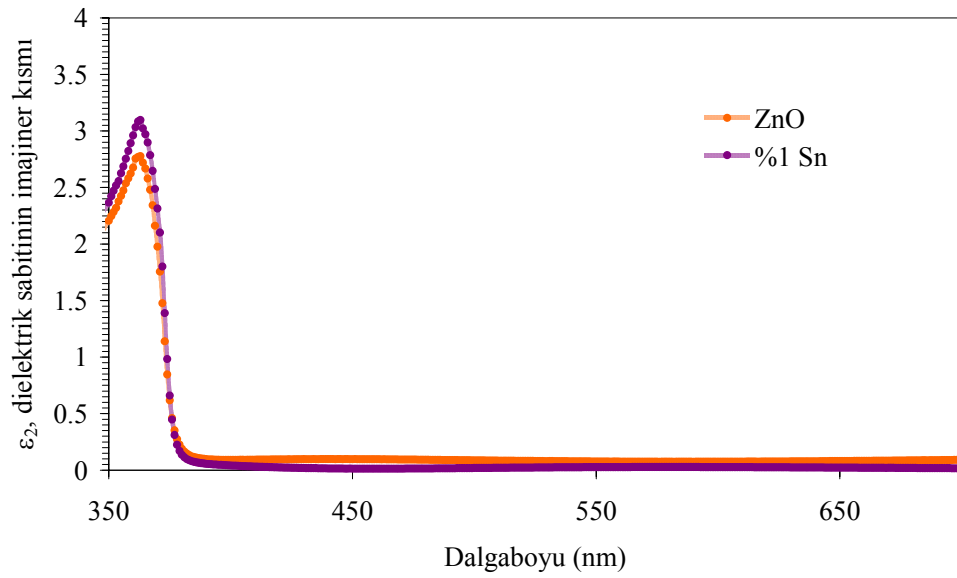
**Şekil 5.16.** Elde edilen katkısız ve %1 Sn katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı kırılma indislerinin grafiği



**Şekil 5.17.** Elde edilen katkısız ve %1 Sn katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı sönüm katsayılarının grafiği



**Şekil 5.18.** Elde edilen katkısız ve %1 Sn katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı dielektrik sabitinin reel kısmının değişimi



**Şekil 5.19.** Elde edilen katkısız ve %1 Sn katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı dielektrik sabitlerinin imajiner kısmının değişimi

## 6. KATKISIZ VE Sn KATKILI ZnO FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

### 6.1. Giriş

Yarıiletkenleri karakterize eden fiziksel parametreler iki gruba ayrılabilir. Kristal kusurlarına ve katkı atomlarına zayıf bağlı olan parametreler birinci grubun parametreleri olarak tanımlanır ve yarıiletkenlerin temel parametreleri denir. Yarıiletkenin örgü parametresi, yasak bant genişliği, özden yük taşıyıcılarının konsantrasyonu ve etkin kütleleri, Debye sıcaklığı vb. yarıiletkenin temel parametreleridir. Kristal örgü kusurları, kristaldeki katkılar ve onların tipine bağlı olan parametreler ikinci grubun parametreleri olarak tanımlanabilir ve onlara yarıiletkenin karakteristik parametreleri denir. Kristal kusurları, donör ve akseptör atomlarının konsantrasyonları, katkılarının çözünürlüğü ve difüzyon katsayısı, yarıiletkenin özdirenci, yük taşıyıcılarının mobilitesi vb, ikinci grubun parametreleridir (Caferov 1998).

Katkısız yarıiletkenin özdirenci, sıcaklık arttıkça exponansiyel olarak küçülür. Yarıiletkenlerin özdirenci Denklem 6.1 ile hesaplanır.

$$\rho = A \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \quad (6.1)$$

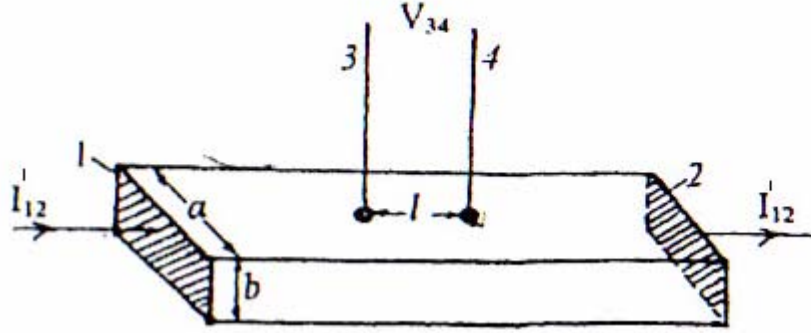
Burada  $E_g$ , yarıiletkenin yasak enerji aralığı;  $k$ , Boltzman sabiti;  $T$  mutlak sıcaklık;  $A$  bir sabittir.

### 6.2. Prob Yöntemleri ile Özdirenç Ölçülmesi

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki problu, dört problu ve Van der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken, belirli bir bölgesinde elektrik potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemlerin temelidir.

İki problu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört problu ve Van der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir. İki problu yöntemde kullanılan düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit

kesit alana sahip olmalıdır. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde kullanılan 1 ve 2 omik kontaklar bulunmaktadır (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. İki problu yöntemle öz direnç ölçme devresi

Gerilim ölçümleri ( $V_{3,4}$ ) için, akım çizgileri üzerine, 3 ve 4 küçük alanlı, birbirinden  $\lambda$  uzaklıkta omik kontaklar yapılmaktadır.

Homojen olan örnekte öz direncin değeri şu şekilde verilir.

$$\rho = \frac{S V_{34}}{\lambda I_{12}} \quad (6.2)$$

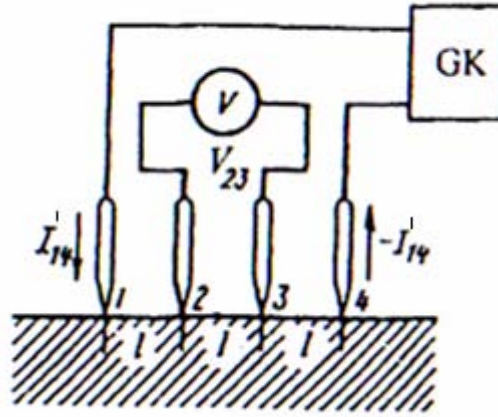
Burada  $I_{12}$ , 1 ve 2 kontaklarından geçen sabit akım,  $V_{34}$ , 3 ve 4 kontakları (probları) arası oluşan gerilim,  $S=ab$  akımın yönüne dik olan örneğin kesit alanı,  $\lambda$  ise, 3ve 4 gerilim probları arası uzaklıktır.

Akımın birimi [A], gerilim birimi [V], örnek boyutlarının birimi [cm] olduğunda, (6.2) formülü ile hesaplanan öz direnç birimi [Ohm.cm] dir.

Dört problu yöntem, yarıiletkenlerin öz direnç ölçümlerinde en çok kullanılan yöntemdir. Örnek şeklinin düzgünlüğüne ve kontakların tam omikliğine bu yöntemde gerek bulunmamaktadır. Dört problu yöntemi kullanmak için, örneğin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontaklar sisteminin boyutlarından daha büyük olmalıdır.

Bu ölçümlerde küçük alanlı dört kontak, örneğin düzlemsel yüzeyinde yerleşmektedir (Şekil 6.2).





Şekil 6.2. Dört-prob yöntemiyle öz direnç ölçme devresi (GK güç kaynağıdır)

İki dış (1 ve 4) kontakta akım ( $I'_{14}$ ) geçirilir ve iki iç (2 ve 3) kontak arasında gerilim ( $V_{23}$ ) ölçülür. Birbirinden eşit uzaklıkta ( $\lambda$ ) yerleşen dört kontak sistemi kullanıldığında, örneğin öz direnci,

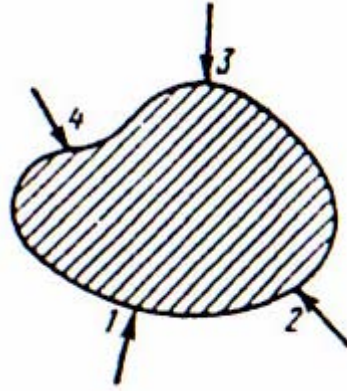
$$\rho = 2\pi\lambda \frac{V_{23}}{I'_{14}} \quad (6.3)$$

formülü ile hesaplanabilir. Dört problu yöntemle öz direnç ölçümleri için kullanılan elektrik devre çok basittir. (Şekil 6.2). Elektrik güç kaynağından akım 1 ve 4 kontaklarından geçirilmektedir. 2 ve 3 kontaklarının arasındaki gerilim yüksek iç dirençli ( $R' > 10^8$  Ohm) voltmetre ile ölçülmektedir. Ölçümler, örneğin ısınmaması için, düşük akımlarda ( $\mu\text{A}$ - $\text{mA}$ ) gerçekleştirilmektedir.

Van der Pauw yöntemi, serbest formlu düzlemsel plaka şeklindeki örneklerin öz direnç ölçümlerinde geniş olarak kullanılmaktadır. Bu ölçümler için, örnek kenarının dört noktasında omik kontaklar yapılır (Şekil 6.3).

Önce 1 ve 4 kontaklarından akım ( $I_{14}$ ) geçirilir, 2 ve 3 kontakları arasındaki gerilim farkı ( $V_{23}$ ) ölçülür ve aşağıdaki formülle direnç ( $R'_1$ ) hesaplanır.

$$R'_1 = \frac{V_{23}}{I'_{14}} \quad (6.4)$$



Şekil 6.3. Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kontaktların yerleştirilmesi

Daha sonra, 1 ve 2 kontaklarında akım ( $I'_{12}$ ) geçirilir, 3 ve 4 kontakları arası gerilim farkı ( $V_{34}$ ) ölçülür ve  $R'_2$  direnci

$$R'_2 = \frac{V_{34}}{I'_{12}} \quad (6.5)$$

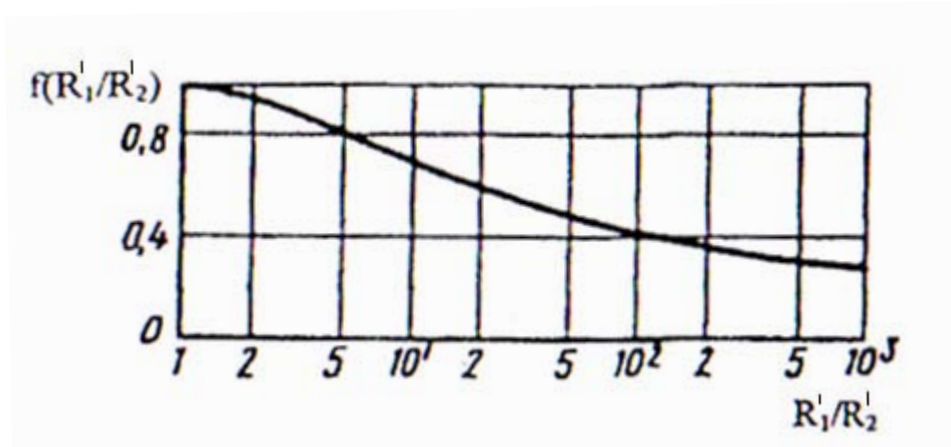
eşitliğinden bulunur.

Van der Pauw yönteminin teorisine göre, direncin bu iki değeri ve örneğin öz direnci arasındaki ilişki

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{R'_1 + R'_2}{2} f\left(\frac{R'_1}{R'_2}\right) \quad (6.6)$$

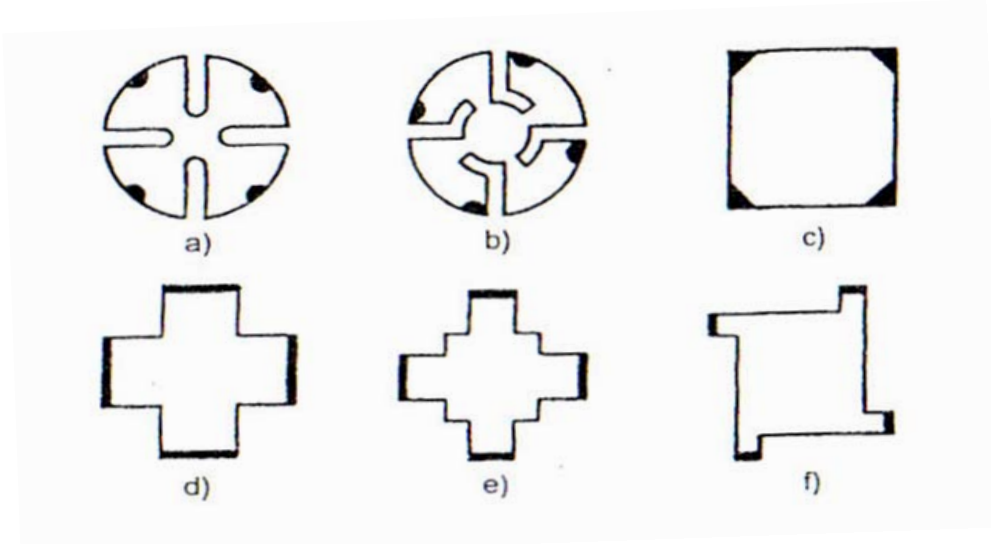
ile verilir. Burada  $t$ , örneğin kalınlığı;  $f(R'_1/R'_2)$  düzeltme fonksiyonudur.

$R_1$  ve  $R_2$  dirençlerinin oranı ile bağlı olan düzeltme fonksiyonunun grafiği Şekil 6.4'de gösterilmektedir.



Şekil 6.4.  $f(R'_1/R'_2)$  düzeltme fonksiyonunun grafiği

$R_1'/R_2'$  oranının birden çok az ( $\pm \%10$ ) farklı olduğu durumda, bu yöntemle örneklerin öz direnci yüksek doğrulukla ölçülmektedir. Kontakların alanı büyüktür ve örneğin kenar yüzeyinden düzlem yüzeyine yayıldığı durumda, öz direnç ölçüm hataları artmaktadır. Bu hataların sebeplerini ortadan kaldırmak veya azaltmak için, özel geometrik formüllü örnekler (Şekil 6.5) kullanılmaktadır (Caferov 1998).



Şekil 6.5. Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümlerinde kullanılan örneklerin geometrik formları

### 6.3. Katkısız ve Sn Katkılı ZnO Filmlerinin Elektriksel İletkenlikleri

Elektriksel iletkenlik değerleri Van der Pauw tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen filmlerin karanlık ve Blak-ray 100AP model lamba ile aydınlatılmış ortamdaki grafikleri Şekil 6.6–6.9’da verilmiştir. Van der Pauw yöntemi yardımıyla iletkenlik ölçümü için numunenin dört kenarına kontak yapıp, Şekil 6.3’deki gibi 1 ve 4 kontaklarından akım ( $I_{14}'$ ) geçirilip, 2 ve 3 kontakları arası gerilim farkı ( $V_{23}$ ) ölçümü “1” ile; 1 ve 2 kontaklarında akım ( $I_{12}$ ) geçirilip, 3 ve 4 kontakları arası gerilim farkı ( $V_{34}$ ) ölçümü “2” ile gösterilmiştir.

Şekil 6.6 grafiğinden yararlanarak Denklem 6.6 kullanılarak, ZnO filmi için karanlık ortamda elektriksel iletkenlik değeri  $0,08 (\Omega\text{cm})^{-1}$  ve aydınlık ortamda ise  $1,14 (\Omega\text{cm})^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.7 grafiğinden yararlanarak Denklem 6.6 kullanılarak, %1 Sn katkılı ZnO filmi için karanlık ortamda elektriksel iletkenlik değeri  $0,04 (\Omega\text{cm})^{-1}$  ve aydınlık ortamda ise  $0,37 (\Omega\text{cm})^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

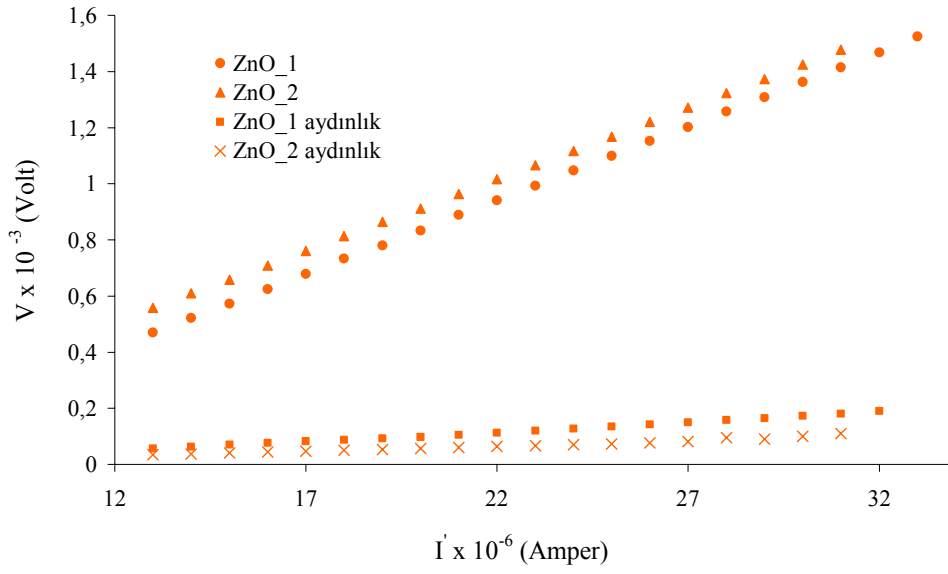
Şekil 6.8 grafiğinden yararlanarak Denklem 6.6 kullanılarak, %3 Sn katkılı ZnO filmi için karanlık ortamda elektriksel iletkenlik değeri  $0,40 (\Omega\text{cm})^{-1}$  ve aydınlık ortamda ise  $2,06 (\Omega\text{cm})^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.8 grafiğinden yararlanarak Denklem 6.6 kullanılarak, %5 Sn katkılı ZnO filmi için karanlık ortamda elektriksel iletkenlik değeri  $0,39 (\Omega\text{cm})^{-1}$  ve aydınlık ortamda ise  $2,42 (\Omega\text{cm})^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Çizelge 6.1'de katkısız ve Sn katkılı ZnO filmlerinin ortalama direnç değerleri ve iletkenlikleri verilmiştir.

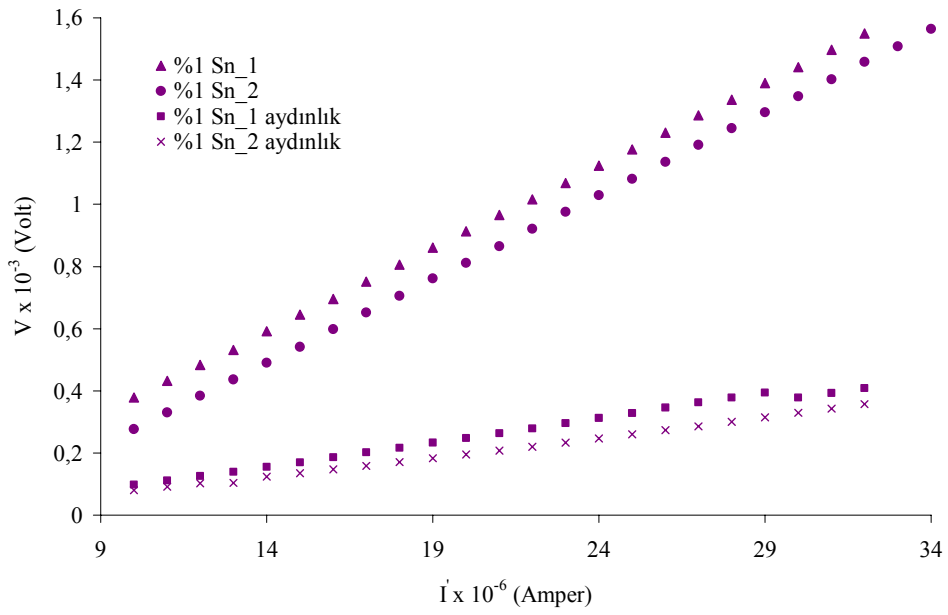
**Çizelge 6.1.** Katkısız ve Sn katkılı ZnO filmlerinin direnç ve iletkenlik değerleri

Film	Ortalama	Ortalama	Ortalama	Ortalama	$\sigma (\text{ohm.cm})^{-1}$	
	$R_1' (\text{ohm})$	$R_2' (\text{ohm})$	$R_1' (\text{ohm})$	$R_2' (\text{ohm})$	Karanlık	Aydınlık
ZnO	147842	139629	12373	7632	0,08	1,14
%1 Sn katkılı ZnO	292729	267755	32870	27030	0,04	0,37
%3 Sn katkılı ZnO	44136	15812	7656	3614	0,40	2,06
%5 Sn katkılı ZnO	40885	18654	5643	3639	0,38	2,42

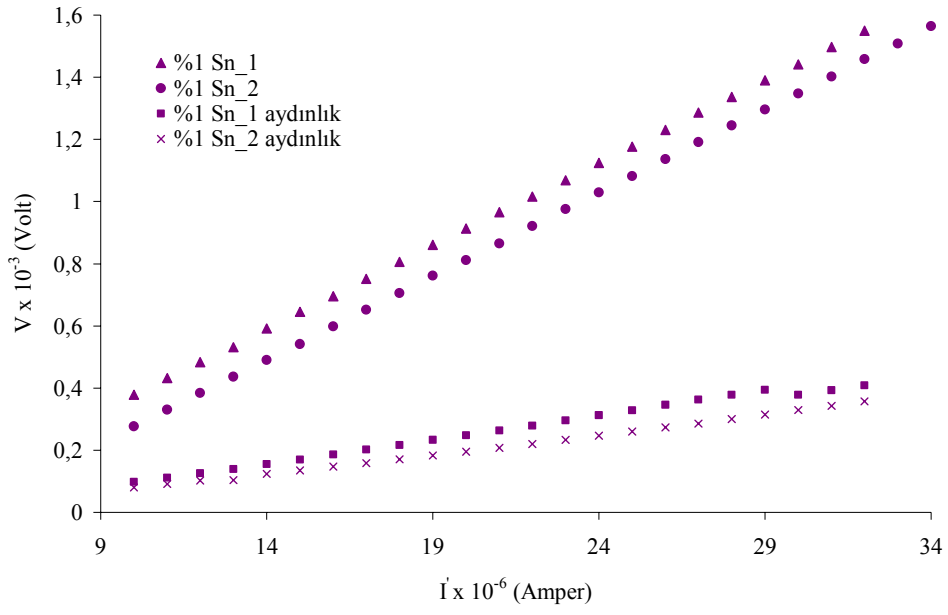
Şekil 6.10 ve Şekil 6.11'de sırasıyla karanlık ve aydınlık ortamlarda kalay katkı miktarına göre ZnO filminin elektriksel iletkenliğindeki değişim verilmiştir. %1 Sn katkısıyla elektriksel iletkenlik değerinde artış meydana gelmiştir. Katkı miktarını %3 ve %5 oranlarında arttırdığımızda ise elektriksel iletkenlik değerinde bir azalma gözlenmektedir ve elde edilen sonuçlar literatürle uyum içindedir (Bourgine ve ark. 2005). Bu azalma oldukça iri olan Sn donör atomlarının iletim elektronları üzerine impurity saçılma etkisinin daha baskın olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Aksoy ve Çağlar 2006c).



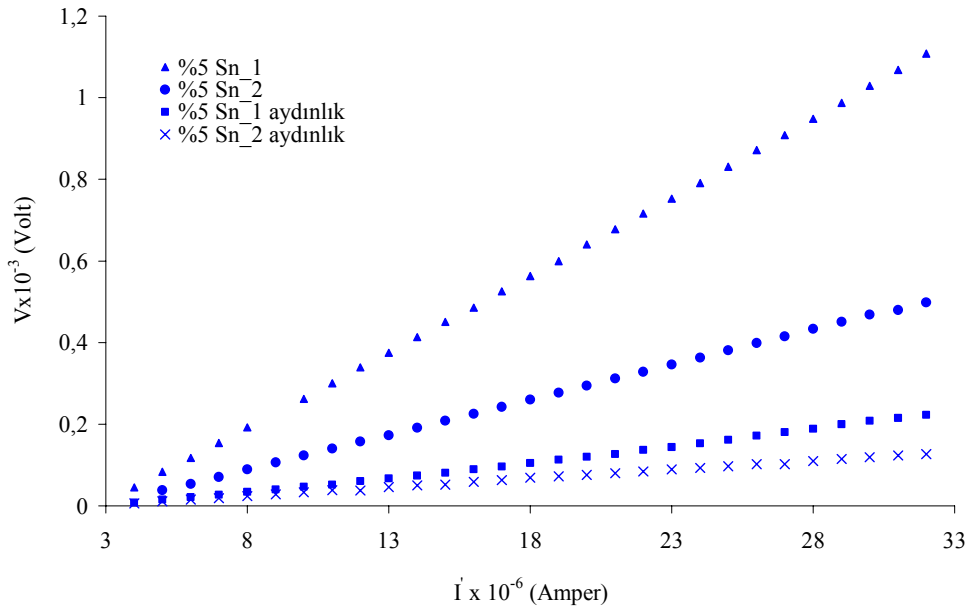
Şekil 6.6. ZnO yarıiletken ince filminin karanlık ve aydınlık ortamda akım-voltaj grafiği



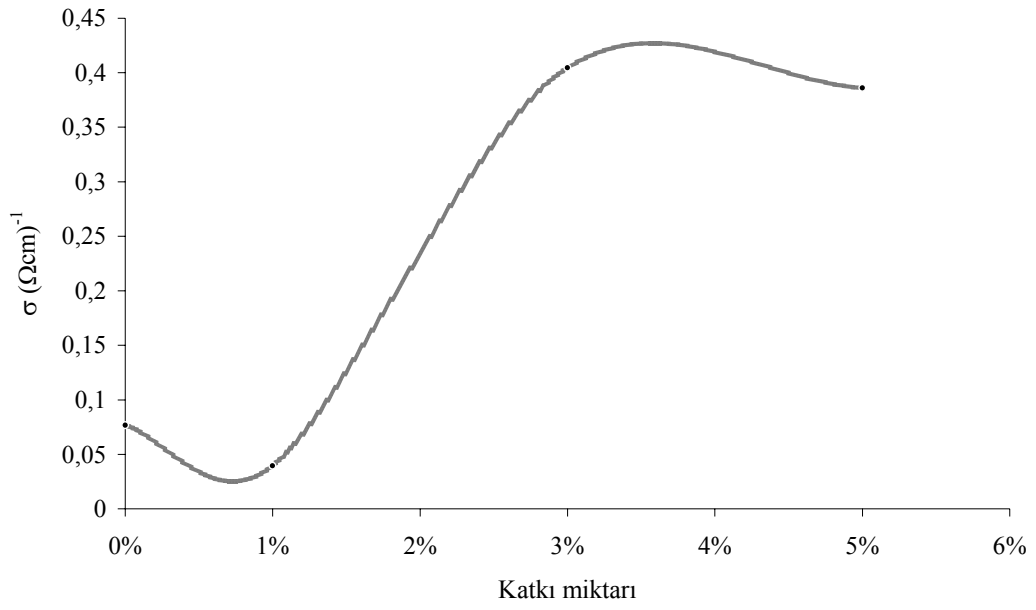
Şekil 6.7. %1 Sn katkı ZnO yarıiletken ince filminin karanlık ve aydınlık ortamda akım-voltaj grafiği



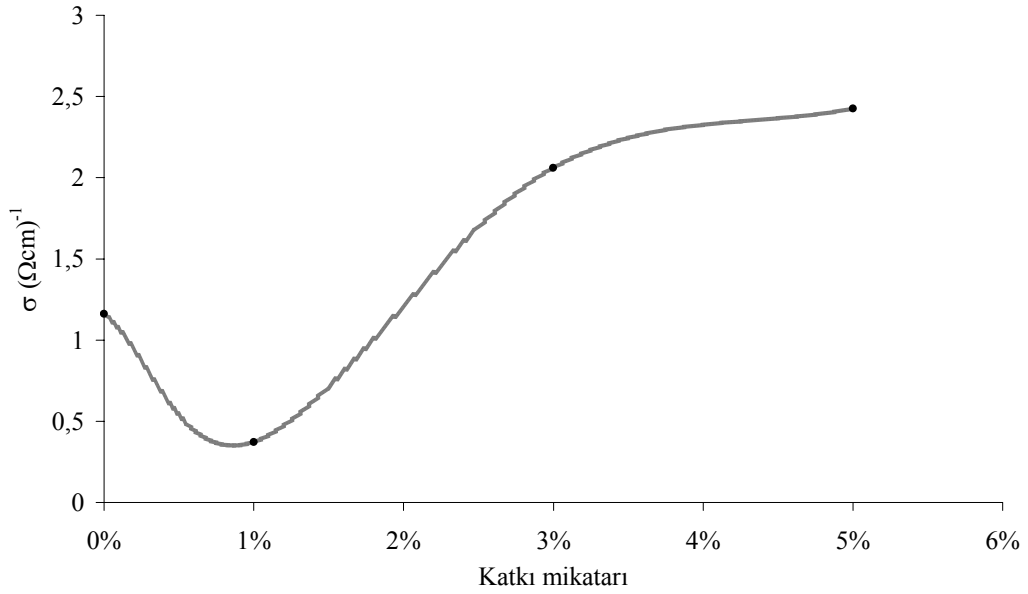
**Şekil 6.8.** %3 Sn katkı ZnO yarıiletken ince filmin karanlık ve aydınlık ortamda akım-voltaj grafiği



**Şekil 6.9.** %5 Sn katkı ZnO yarıiletken ince filmin karanlık ve aydınlık ortamda akım-voltaj grafiği



**Şekil 6.10.** Karanlık ortamda Sn katkı miktarına göre ZnO yarıiletken ince filminin elektriksel iletkenliğindeki değişim grafiği



**Şekil 6.11.** Aydınlik ortamda Sn katkı miktarına göre ZnO yarıiletken ince filminin elektriksel iletkenliğindeki değişim grafiği

## 7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, püskürtme yöntemi kullanılarak 450°C taban sıcaklığında %1, %3 ve %5 oranlarında Sn katkılı ZnO ince filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Katkı konsantrasyonu elde edilen filmlerin yapısında önemli bir etkiye sahiptir. ZnO ince filmine Sn katkılanması ile birlikte kristal (101) tercihli yöneliminden (002) tercihli yönelimine doğru bir kayma göstermiştir. Bu tercihli yönelimdeki değişim yapıya sonradan katılan Sn atomundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden yararlanılarak yapılanma katsayıları, örgü sabitleri, %d değerleri ve tanecik boyutları hesaplanmıştır. En büyük yapılanma katsayısı değeri %1 katkılı filmde bulunmuştur. Hesaplanan örgü sabiti değerleri bulk ZnO filminin örgü sabiti değerlerine yakın çıkmıştır. Tanecik boyutu değerleri katkı oranına bağlı olarak artış göstermiştir. Filmlerin kalınlıkları tartı yöntemiyle bulunmuş ve kalınlıklarının 237-350 nm arasında olduğu bulunmuştur.

ZnO ve Sn katkılı ZnO filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak, geçirgenlikleri, kırılma indisleri, yansıma katsayıları, sönüm katsayıları, dielektrik sabitleri ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Katkisız ZnO için geçirgenlik %75 iken %1 oranında Sn katkılı olduğunda geçirgenlik %89'a yükselmiştir.

Çinko oksit'e %1 oranında kalay ilave edildikten sonra uzun dalgaboylarında yansıma düşmüş, kısa dalgaboylarında hızlı bir artış göstermiştir. Kırılma indisi ZnO ve Sn katkılı ZnO filmleri için kısa dalgaboylarında artmıştır. Sn katkılı ZnO filmleri için kırılma indisi katkisız duruma göre daha yüksek bulunmuştur.

Katkısız ve Sn katkılı ZnO filmlerinin sönüm katsayılarına bakıldığında Sn katkısı ile sönüm katsayılarının arttığı gözlenmiştir. Elde edilen filmlerin sanal dielektrik sabitleri katkı miktarına bağlı olarak artış gözlenmiştir.

ZnO ve Sn katkılı ZnO filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak yasak enerji aralığı değerleri hesaplanmıştır. Katkisız ve Sn katkılı ZnO ince filmlerinin yasak enerji aralıkları ZnO için



$E_g=3,27$  eV, %1 Sn katkılı ZnO için  $E_g=3,26$  eV, %3 Sn katkılı ZnO için  $E_g=3,25$  eV ve %5 Sn için  $E_g=3,27$  eV olarak bulunmuştur. ZnO filmlerine Sn katkılanması bu filmlerin yasak enerji aralıklarında önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır.

Van der Pauw metodu ile hem karanlık hem de aydınlıkta hesapladığımız iletkenlik değerlerinde, %1 katkı oranında azalma gözlenirken diğer katkı oranlarında artma gözlenmiştir. Elde edilen ZnO ve Sn katkılı ZnO filmlerinin karanlık ortamdaki iletkenlikleri  $0,04-0,4$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> ve aydınlık ortamda  $0,37-2,4$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> değerleri arasında değiştiği bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

- Akkoyunlu, O. (2000), "Çinko Oksit Yarıiletken Bileşiminin Elektriksel ve Optik Özellikleri," Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Aksoy, S. ve Çağlar, Y. (2006a), "Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Katkısız ve Sn Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Güneş Pili Karakteristiklerini Etkileyen Faktörler," I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Kılıçkaya, M., S., Köse, S., Atay, F., Bilgin, V., Akyüz, I., Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü.
- Aksoy, S. ve Çağlar, Y. (2006b), Structural, Optical and Electrical Characteristics of Spray Pyrolyzed ZnO:Sn Thin Films, 206 Cap Congress, M. Manley-Casimir, St. Catharines, Kanada, **108**.
- Aksoy, S. ve Çağlar, Y. (2006c), Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Katkısız ve Sn Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Güneş Pili Karakteristiklerini Etkileyen Faktörler, M. Akkurt, Yıldırım, S. O., Kayseri, **87**.
- Al-Ani, S.K.J., Al-Ramadin, Y., Ahmad, M.S., Zihlhf, A.M., Volpe, M., Malneonico, M., Martuscelli, E. ve Ragosta, G., (1999), "The optical properties polymethylmethacrylate polymer dispersed liquid crystals, Polimer Teasting," **18**, 611-619.
- Altıokka, B. (2003), *Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilen Zn İvelili CuInS<sub>2</sub> Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed ve A.A. Ibrahim, (2005), "Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique," Applied Surface Science, In press.
- Aybek, A.Ş. (1996), *Zn(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)S Yarıiletken Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Bahgat, A.A. (1999), El-Samanoudy, M.M. ve Sabry, A.I., "Optical and electrical properties of binary WO<sub>3</sub>-Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> glasses, Journal of Physics and Chemistry of Solids," **60**, 1921-1931.

- Benramdane, N., Murad, W.A., Misho, R.H., Ziane, M. ve Kebbab, Z., (2003), “A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO, *Materials Chemistry and Physics*,” **48**, 119-123.
- Blakemore, J.S. (1985), *Solid State Physics*, Cambridge University Press., Cambridge.
- Bourgine, A., El Hichou, M. Addou, J. Ebothe, A. Kahouane ve M. Troyon, (2002), “Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis,” *Material Chemistry and Physics*, **80**, 438-445.
- Bourgine, A., Addou, M., Kachouane, A., Bernede, J.C. ve Morsli, M., (2005), “Effect of tin incorporation on physicochemical properties of ZnO films prepared by Spray pyrolysis,” *Materials Chemistry and Physics*, **91**, 247-252.
- Caferov, T. (1998), *Yarıiletken Fiziği*, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul, 1998.
- Cullity, B.D. (1996), *X-Işınları difraksiyonu*, (Çev. A.SÜMER), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Çağlar, Y. (2001), *CdZnSSe Yarıiletken İnce Filmlerinin Bazı Elektriksel ve Optik Özellikleri*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Durlu, T.N. (1996), *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye.
- El-Wahabb, E.A., El-Samanoudy, M.M. ve Fadel, M., (2001), “Effect of thickness and heat treatment on the electrical and optical properties of  $(\text{Ge}_2\text{S}_3)_1(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_1$  thin films, *Applied Surface Science*, **174**, 106-117.
- El-Zahed, A., El-Korashy, A. ve Rahem, M.A., (2003), “Effect of heat treatment on some of the optical parameters of  $\text{Cu}_9\text{Ge}_{11}\text{T}_{80}$  films, *Vacuum*,” **68**, 19-27.
- El-Zahed, H. (2001a), “Optical absorption study of amorphous  $\text{Cu}_x\text{Ge}_{20-x}\text{T}_{80}$  films as a function of composition, *Physica B*,” **307**, 95-104.
- El-Zahed, H. (2001b), “The effect of  $\gamma$ -doses on the optical band gap of  $\text{AgInSe}_2$  films, *Journal of Physics and Chemistry of Solid.*,” **62**, 641-646.
- “Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Marcel Dekker, Inc.,” 1988.
- “Encyclopedia of Chemical technology” 1998 vol:20.

- Fahrenbruch, A.L. (1977), "II-VI Compounds in Solar Energy Conversion, J. Cryst. Growth," **39**, 73-91.
- Gould, R.D. ve Rahman, M.S. (1981) "Power-Law Currents in Some ZnO-Sn Composite Materials," J. Phys. D:Appl. Phys., **14**, 79-89.
- Goyal, D.J., Agashe, C., Takwale, M.G., Marathe, B.R. ve Bhide, V.G., (1992), "Development of Transparent and Conductive ZnO Films by Spray Pyrolysis, Journal of Materials Science," **27**, 4705-4708.
- Gürbulak, B. (2001), "The optical investigation of  $\text{TlGa}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{Se}_2$  and  $\text{TlGaSe}_2$  single crystals, Physica B," **293**, 289-296.
- Hernandez, J.G., Gorley, P.M., Horles, P.P., Vartsabyuk, O.M. ve Vorobiev, Y.V., (2002), "X-Ray kinetic and optical properties of thin  $\text{CuInS}_2$  films, Thin Solid Films," **403**, 471-475.
- Holmelund, E., Schou, J., Tougaard, S. ve Larsen, N.B., (2002), "Pure and Sn-doped ZnO films produced by pulsed laser deposition," **42**, 38-52.
- <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/x-ray-diffraction/bragg.php>  
University of Cambridge, "The Bragg Law," 2006.
- Kaneko, S., Yagi, I., Murakami, K. ve Okuya, M., (2001), "Thermal decomposition of di-n-butyltin (IV) diacetate as a precursor for the Spray pyrolysis deposition of oriented  $\text{SnO}_2$  thin films, Solid State Ionics," **141-142**, 463-470.
- Kazmerski, L.L. (1980), *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, Academic Pres.
- Kittel, C. (1996), *Katıhal Fiziğine Giriş*, (Çev. B. KARAOĞLU), Güven, İstanbul, Türkiye.
- Koç, D. (1997), "SnO<sub>2</sub> Filmlerinin Elde Edilme Yöntemleri ve Özellikleri," Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Eskişehir.
- Kodolbaş, A.O. (2003), "Empirical calibration of the optical gap in  $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  ( $x < 0.20$ ) alloys, Materials Science Engineering B," **98**, 161-166.
- Köse, S. (1993), "Spray Pyrolysis Metodu ile Elde Edilen  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi," Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Krunks, M., Bijakina, O., Verema, T., Mikli, V. ve Mellikov, E., (1999), "Structural nad optical properties of sprayed CuInS<sub>2</sub> films, Thin Solid Films," **338**, 125-130.
- Major, S., Banerjee, A. ve Chopra, K.L., (1983), "Highly Transparent and Conducting Indium-Doped Zinc Oxide Films by Spray Pyrolysis, Thin Solid Films," **108**, 333-340.
- McKelvey, J.P. (1966), *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper ve Row Pres., New York.
- Messaoudi, C., Sayah, D. ve Lefdil, M.A., (1995), "Transparent Conducting Undoped and Indium-Doped Zinc Oxide Films Prepared by Spray Pyrolysis," Phys. Stat. Sol. (a), **151**, 93-97.
- Moon, W.S., Whoo, S.I. ve Park, S.B., (2000), "Preparation and characterization of lead zirconate titanate thin films by liquid source misted chemical deposition, Thin Solid Films," **359**, 77-81.
- Mott, N.F. ve Davis, E.A. (1971), *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London.
- Nasser, S.A., Afify, H.H., El-Hakim, S.A., ve Zayed, M.K., (1998), "Structural and physical properties of sprayed copper-zinc oxide films, Thin Solid Films," **315**, 327-335.
- Natsume, Y. ve Sakata, H. (2002), "Electrical and optical properties of zinc oxide films post-annealing in H<sub>2</sub> after fabrication by sol-gel process, Materials Chemistry and Physics," **78**, 170-1765.
- Oktik, S., Russell, G.J. ve Brinkman, A.W. (1996), "Properties of ZnO Layers Deposited by photo-assisted Spray Pyrolysis, Journal of Crystal Growth," **159**, 195-199.
- Padiyan, D.P. ve Mariani, A. (2002), "X-ray Determination of Lattice Constants of Cd<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Se Mixed Crystal System," Cryst. Res. Technol., **37**, 1241-1248.
- Pankove, J.I. (1971), *Optical Processes in Semiconductors*, Princeton Press., New Jersey.

- Paraguay, F., Morales, J., Estrada, W., Andrade, E., Miki-Yoshida, M., (2000), "Influence of Al, In, Cu, Fe, and Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films by Spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, **366**, 16-27.
- Rosnagel, S.M. Cuomo, J.J. ve Westwood, W.D., (1990), *Handbook of Plasma Processing Technology*, Noyes Publications.
- Rudden M. N.ve Wilson J., (1980), *Elements of Solid State Physics*, School of Physics, Newcastle Upon Tyne Polytechnic.
- Sanchez-Juarez, A., Tiburcio-Silver, A., Ortíz, A., Zironi, E.P. ve Rickards, J., (1998), "Electrical and Optical Properties of Fluorine-doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis, *Thin Solid Films*," **333**, 196-202.
- Siefert, W. (1984), "Properties of Thin  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{SnO}_2$  Films Prepared by Corona Spray-Pyrolysis and a Discussion of the Spray-Process, *Thin Solid Films*," **121**, 275-282.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (1998), *Enstrümental Analiz İlkeleri*, (Çev.E.Kılıç, F.Köseoğlu, H.Yılmaz), Bilim yayınları, Ankara.
- Tyagi, M.S. (1991), *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*, John Wiley and Sons.
- Wasa, K. ve Hayakawa, S. (1992), *Handbook of Sputtering Deposition Technology*, Noyes Publication.
- Weinstem, I.A., Zatsepin, A.F. ve Kortov, V.S., (2001), "Effect of structural disorder and Urbach's rule in binary lead silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*," **279**, 77-87.
- Zor, M. (1982), *Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen  $\text{AgInS}_2$  Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye.