

**PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ELDE
EDİLEN $Cd_xZn_{(1-x)}O$ FİMLERİNİN
DC İLETKENLİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİ**

Nihal BAYSAL
Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Şubat-2008

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Nihal BAYSAL'ın **Püskürtme Yönetimiyle Elde Edilen $Cd_xZn_{(1-x)}O$ Filmlerinin dc İletkenlik ve Optik Özellikleri** başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 18/01/2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. MUHSİN ZOR
Üye	: Prof. Dr. ÖNDER ORHUN
Üye	: Prof. Dr. AYDIN DOĞAN
Üye	: Yard. Doç. Dr. SALİH KÖSE
Üye	: Yard. Doç. Dr. A. ŞENOL AYBEK

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

Enstitü Müdürü

ÖZET**Doktora Tezi****PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN
Cd_xZn_(1-x)O FİMLERİNİN DC İLETKENLİK VE OPTİK
ÖZELLİKLERİ****Nihal BAYSAL****Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı****Danışman: Prof Dr. Muhsin ZOR****2008, 109 sayfa**

Cd_xZnO_(1-x)O ince filmler spray pyrolysis tekniği ile cam tabanlar üzerinde elde edilmişlerdir. Bu çalışmada CdO filmlerde, artan ZnO konsantrasyonunun filmlerin yapısal optiksel ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Filmlerin x-ışını kırınım desenleri kullanılarak, Cd_xZnO_(1-x)O filmlerinin polikristal oldukları, hegzagonal ve kübik yapıyı birlikte içerdikleri belirlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralığının direkt bant geçişli olduğu ve değerlerinin 2.20-3.25 eV arasında değiştiği belirlenmiştir. Bütün filmlerin I-V karakteristiklerinden ohmik iletim mekanizması gözlenmiştir. Tavlama işlemlerinin, filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. ZnO ve Cd_{0.59}ZnO_{0.41}O filmlerinin ısı yolla uyarılmış akım (TSC) ölçümlerinden yararlanılarak tuzak seviyeleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Spray-Pyrolysis, Ohmik İletim, TSC, Tuzak Seviyesi

ABSTRACT**PhD Dissertation****DC CONDUCTIVITY AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$
FILMS OBTAINED BY THE SPRAY PYROLYSIS METHOD****Nihal BAYSAL****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Muhsin ZOR****2008, 109 pages**

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ thin films were obtained onto glass substrates by spray pyrolysis technique. In this study, the influence of increased ZnO concentration in CdO films on the structural, electrical and optical properties was investigated. By using the x-ray diffraction spectra of the films, it is shown that $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ films are polycrystalline, and contains both hexagonal and cubic phases. The material have exhibited direct band gap characteristics with the band gap values lying in the range between 2.20-3.25 eV. Ohmic conduction was observed from the I-V characteristics of all the films. The effect of the annealing on the optical, electrical and structural properties of the films were studied. Trap levels of the ZnO and $\text{Cd}_{0.59}\text{ZnO}_{0.41}\text{O}$ films were determined by using the TSC measurements.

Keywords: Spray-Pyrolysis, Ohmic Conduction, TSC, Trap Level

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, bilimsel katkılarını gördüğüm, öğrencisi olmaktan büyük onur duyduğum ve deneyim ve bilgileri ile her zaman yol gösteren saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Muhsin ZOR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Yard. Doç. Dr. A. Şenol AYBEK ve Yard. Doç. Dr. Metin KUL, Araştırma Görevlileri Dr. Fatma GÖDE ve Dr. Evren TURAN'a, Osmangazi Üniversitesi öğretim üyesi Yard. Doç. Dr. Salih KÖSE'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına, x-ışınları kırınım desenlerinin çekilmesine ve SEM analizinin yapılmasına izin veren Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü'ne, ayrıca, SEM analizinin yapılması için yardımlarını esirgemeyen Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi Bölümünden Yard. Doç. Dr. Emel ÖZEL, Araştırma Görevlileri Hilmi YURDAKUL ve Erhan AYAS'a, XRD çekimleri için Tekniker Havva ÜNLÜCE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Destek ve yardımlarını esirgemeyen sevgili anneme ve babama, kardeşim Cumhur ŞAKTANLI'ya teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmam süresince gösterdikleri sabır ve yardımlarından dolayı eşim A. Cavit BAYSAL ve kızımız Nilsu BAYSAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Nihal Baysal

Şubat-2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. II-VI Bileşikleri	1
1.3. CdO ve ZnO Bileşiklerinin Özellikleri.....	4
1.4. Amaç	5
2. YARIİLETKENLER	6
2.1. Giriş.....	6
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı.....	7
2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler	9
2.4. Katkılı Yarıiletkenler.....	14
2.4.1. n-tipi Yarıiletkenler.....	14
2.4.2. p-tipi Yarıiletkenler.....	17
2.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite.....	20
3. FİMLERİN ELDE EDİLMESİ	23
3.1. Giriş.....	23
3.2. Püskürtme (Spray Pyrolysis) Yöntemi	23

3.3. Püskürtme Yöntemi ile	
$Cd_xZn_{(1-x)}O$ Filmlerinin Elde Edilmesi.....	25
3.3.1. Püskürtme Kabini.....	26
3.3.2. Isıtıcı ve Sıcaklık Kontrolü	27
3.3.3. Püskürtme Başlığı	27
3.3.4. Püskürtme Basıncı	29
3.3.5. Çözelti Akış Hızı.....	29
3.3.6. Çözeltilerin Hazırlanması	30
3.4. Deneyin Yapılışı.....	30
3.5. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları	32
4. $Cd_xZn_{(1-x)}O$ FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIMI DESENLERİ	34
4.1. Giriş	34
4.2. X-Işını Kırınımı	34
4.3. $Cd_xZn_{(1-x)}O$ Filmlerinin	
x-ışını Kırınım Desenleri	37
5. ABSORPSİYON	49
5.1. Giriş	49
5.2. Temel Absorpsiyon Olayı	50
5.2.1. Direkt Bant Geçişi.....	51
5.2.2. İndirekt Bant Geçişi	52
5.3. $Cd_xZn_{(1-x)}O$ Filmlerinin	
Temel Absorpsiyon Spektrumları	
ve Yasak Enerji Aralıkları.....	54
6. DC İLETKENLİK	65
6.1. Giriş	65
6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar	65
6.3. Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarda	
Akım Taşınım Olayları	69
6.3.1. Richardson-Schoottky emisyonu	70

6.3.2. Poole-Frenkel emisyonu	70
6.3.3. Tünel akımı	72
6.3.4. Space-charge-limited (SCL) ve ohmik akımlar	73
6.3.5. Sığ tuzaklı space-charge-limited (SCL) iletimi ve ohmik iletim	76
6.3.6. Derin tuzaklı space-charge-limited (SCL) iletimi ve ohmik iletim	78
6.4. Akımın Sıcaklık ile Değişimi ve Aktivasyon Enerjisi	79
6.5. Cd _x Zn _(1-x) O Filmlerde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması	81
6.6. Cd _x Zn _(1-x) O (x=0, 0.59, 0.78, 1) Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri	82
6.7. Isıl Yolla Uyarılmış Akım (Thermally Stimulated Current) Ölçümleri.....	89
7. Cd_xZn_(1-x)O FİLMLERİNİN YÜZEYSEL ÖZELLİKLERİ	94
7.1. Giriş	94
7.2. Cd _x Zn _(1-x) O Filmlerinin Sem Görüntüleri	94
8. TARTIŞMA VE SONUÇ	99
KAYNAKLAR.....	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Yüzey-merkezli kübik (fcc) yapı	
b) kübik (sphalerite) kristal yapı	2
1.2. a) Hekzagonal kristal yapı	
b) Wurtzite örgü [5]	3
1.3. NaCl örgü.....	4
2.1. Saf bir yarıiletkenin (a) T=0 K ve	
(b) oda sıcaklığında (300 K) iletim ve valans bantları ve	
ısı olarak uyarılmış elektron ve holler	7
2.2. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu	8
2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu [21]	10
2.4. Bir yarıiletkende $m_e^* = m_h^*$ durumunda	
a) iletim ve valans bantları ve	
b) dağılım fonksiyonu ile elektron ve hollerin	
durum yoğunluğu [22]	11
2.5. Has yarıiletkenlerde ($m_e^* = m_h^*$) Fermi enerji seviyesi	
(T=0 K)	14
2.6. Silisyum atomuna arsenik katkılanması [6].....	15
2.7. n-tipi bir yarıiletkenin a) T=0 K ve	
b) T>0 K sıcaklıkta enerji bant diyagramı [25].....	16
2.8. Si kristaline B atomu katkılanması [6].....	17
2.9. p-tipi bir yarıiletkenin (a) T=0 K ve	
(b) yüksek sıcaklıklarda bant diyagramı [25]	18
2.10. (a) n-tipi ve (b) p-tipi katkılı yarıiletkenlerde	
Fermi enerji seviyeleri.....	19
3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri [30]	24
3.2. Spray-pyrolysis deney seti	26

3.3. SP yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve aerodinamiğinin şematik gösterimi	28
4.1. d mesafesiyle ayrılmış, belirli bir örgü düzlemleri ailesinden bir Bragg yansıması [36].....	35
4.2. 325±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmin x-ışını kırınım deseni	38
4.3. 400±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filmin x-ışını kırınım deseni	38
4.4. 375±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.59} Zn _{0.41} O filmin x-ışını kırınım deseni	39
4.5. 375±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.78} Zn _{0.22} O filmin x-ışını kırınım deseni	39
4.6. (a) 350°C’de 60 dak. (b) 450°C’de 30 dak (c) 450°C’de 60 dak (d) 450°C’de 90 dak tavlanan ZnO filminin x-ışını kırınım desenleri	40
4.7. (a) 450°C’de 30 dak (b) 450°C’de 60 dak (c) 450°C’de 90 dak tavlanan CdO filminin x-ışını kırınım desenleri	41
4.8. (a) 350°C’de 60 dak. (b) 450°C’de 30 dak (c) 450°C’de 60 dak (d) 450°C’de 90 dak tavlanan Cd _{0.59} Zn _{0.41} O filminin x-ışını kırınım desenleri	42
4.9. (a) 350°C’de 60 dak. (b) 450°C’de 30 dak (c) 450°C’de 60 dak (d) 450°C’de 90 dak tavlanan Cd _{0.78} Zn _{0.22} O filminin x-ışını kırınım desenleri	43
4.10. Cd _x Zn _(1-x) O filmlerinin 450°C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde tavlama işlemi ile yapı katsayılarının değişimi	44
4.11. Cd _x Zn _(1-x) O filmlerinin 450°C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde tavlama işlemi ile ZnO tane boyutunun değişimi	45

4.12. $Cd_xZn_{(1-x)}O$ filmlerinin 450°C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde tavlama işlemi ile CdO tane boyutunun değişimi.....	46
4.13. $Cd_xZn_{(1-x)}O$ filmlerindeki ZnO hekzagonal yapısına ait örgü sabitleri a ve c değerlerinin x'e göre değişimi.....	47
4.14. $Cd_xZn_{(1-x)}O$ filmlerindeki CdO kübik yapısına ait örgü sabitinin x'e göre değişimi.....	48
5.1. Yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu.....	50
5.2. Direkt bant geçişi	51
5.3. (a) Bir yarıiletkende indirekt vadiler arası indirekt bant geçişi (b) Direkt bantlarda bir E_{ilk} ilk enerji seviyesinden iletim bandına mümkün indirekt bant geçişlerinden dördü [20]......	53
5.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi	54
5.5. 325±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv) \approx hv$ değişimi.	55
5.6. 400±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv) \approx hv$ değişimi	56
5.7. 375±5 °C taban sıcaklığında elde edilen $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv) \approx hv$ değişimi.....	57
5.8. 375±5 °C taban sıcaklığında elde edilen $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv) \approx hv$ değişimi.....	57

5.9. 325±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan ZnO filmlerinin $(\alpha_{hv}) \approx hv$ değişimi	58
5.10. 325±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan ZnO filmlerinin optiksel geçirgenlikleri	59
5.11. 400±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan CdO filmlerinin $(\alpha_{hv}) \approx hv$ değişimi	60
5.12. 400±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan CdO filmlerinin optiksel geçirgenlikleri	60
5.13. 375±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan Cd _{0.59} Zn _{0.41} O filmlerinin $(\alpha_{hv}) \approx hv$ değişimi	61
5.14. 375±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan Cd _{0.59} Zn _{0.41} O filmlerinin optiksel geçirgenlikleri	61
5.15. 375±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan Cd _{0.78} Zn _{0.22} O filmlerinin $(\alpha_{hv}) \approx hv$ değişimi	62
5.16. 375±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan Cd _{0.78} Zn _{0.22} O filmlerinin optiksel geçirgenlikleri	62
5.17. Elde edilen ve tavlanan filmlerin yasak enerji aralıklarının tavlama süresine göre değişimi	64
5.18. Elde edilen filmlerin tavlansız önceki yasak enerji aralıklarının x'e göre değişimi	64
6.1. Metal- n tipi yarıiletken kontağının enerji bant diyagramı (ϕ_s, ϕ_m)	66

6.2	Metal- n tipi yarıiletken ohmik kontağının enerji bant diyagramı ($\phi_s > \phi_m$)	67
6.3.	a) Donör tipi yüzey durumlarının b) akseptör tipi yüzey durumlarının metal-(n-tipi) yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi	69
6.4.	Poole-Frenkel emisyonu	71
6.5.	Tuzak ve donör enerji seviyeleri	72
6.6.	x ekseninde, t_f kalınlığındaki film içerisinde x mesafesinde dx diferansiyel uzunluğu	73
6.7.	Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim bölgesine geçiş [53].	75
6.8.	Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği	77
6.9.	Derin tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği	79
6.10.	Bir atomun veya parçacığın yüksek enerjili bir durumdan geçerek yarı kararlı bir durumdan daha kararlı bir duruma hareketi [61].	79
6.11.	İletkenliğin sıcaklıkla değişimi	80
6.12.	$\ln I$ nın $(1/T)$ ' ye karşı grafiği.	81
6.13.	Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapının şematik görünüşü	82
6.14.	Ohmik iletim için akım-voltaj karakteristiği	83
6.15.	325±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığındaki akım-voltaj değişimi	83
6.16.	400±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığındaki akım-voltaj değişimi	84
6.17.	375±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.59} Zn _{0.41} O ve Cd _{0.78} Zn _{0.22} O filmlerinin oda sıcaklığındaki akım-voltaj değişimi	85
6.18.	325±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin 450°C'de 90 dakika tavlandıktan sonra oda sıcaklığındaki akım-voltaj değişimi	86

6.19. 400±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin 450°C’de 90 dakika tavlandıktan sonra oda sıcaklığındaki akım-voltaj değişimi.....	86
6.20. 375±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.59} Zn _{0.41} ve Cd _{0.78} Zn _{0.22} filmlerinin 450°C’de 90 dakika tavlandıktan sonra oda sıcaklığındaki akım-voltaj değişimleri.....	87
6.21. 325±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin TSC eğrisi.....	90
6.22. 325±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin ln(I)-1000/T grafiği.....	91
6.23. 375±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.59} Zn _{0.41} O filminin TSC eğrisi	92
6.24. 375±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.59} Zn _{0.41} filminin ln(I)-1000/T grafiği.....	93
7.1. 325±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin 10.00 KX büyütülmede SEM görüntüsü	95
7.2. 400±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin 95.14 KX büyütülmede SEM görüntüsü	96
7.3. 375±5 °C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.59} Zn _{0.41} O filminin 13.42 KX büyütülmede SEM görüntüsü	97
7.4. 375±5 °C taban sıcaklığında elde edilen Cd _{0.78} Zn _{0.22} O filminin 13.42 KX büyütülmede SEM görüntüsü	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. II-VI Bileşikleri [4]	2
3.1. Filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıkları.....	32
5.1. Elde edilen ve tavlanan $Cd_xZn_{(1-x)}$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerinin hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri	63
6.1. $Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0,0.59,0.78,1$) filmlerine ait oda sıcaklığındaki iletkenlik ile d ve ℓ değerleri	85
6.2. 450 °C’de 90 dakika tavlanan $Cd_xZn_{(1-x)}O$ filmlerine ait oda sıcaklığındaki iletkenlik ile d ve ℓ değerleri	88

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- a : Kristalografik örgü parametresi
 c : Işık hızı
 d : İki metal kontak arasındaki mesafe
 d_o : Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
 e : Elektronun yükü
 E : Elektrik alan
 E_a : Akseptör enerji seviyesi
 E_c : İletim bandının alt sınırı
 E_v : Valans bandının üst sınırı
 E_d : Donör enerji seviyesi
 E_F : Yarıiletkenin fermi enerji seviyesi
 E_f : Son durum enerji seviyesi
 E_g : Yasak enerji aralığı
 E_i : İlk durum enerji seviyesi
 E_t : Tuzak enerji seviyesi
 eV : Elektron Volt
 $f(E)$: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
 h : Planck sabiti
 I : Materyali geçen elektromagnetik dalganın şiddeti
 I_0 : Materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti
 J : Akım yoğunluğu
 k : Dalga vektörü
 k_B : Boltzmann sabiti
 ℓ : Elektrot boyu
 m_e^* : Elektronun etkin kütlesi
 m_h^* : Holün etkin kütlesi
 m_o : Serbest elektronun kütlesi
 m : Eğim
 M : Molarite
 n : İletim bandındaki elektron yoğunluğu

- n_i : Has yarıiletkende serbest taşıyıcı yoğunluğu
 n_{eff} : Etkin taşıyıcı yoğunluğu
 N_e : İletim bandındaki elektronun durum yoğunluğu
 N_o : İletim bandındaki birim enerji başına düşen tuzak yoğunluğu
 N_t : Tuzak yoğunluğu
 p : Valans bandındaki hol yoğunluğu
 t_f : Film kalınlığı
 T : Sıcaklık
 v_e : Elektronun sürüklenme hızı
 v_h : Holün sürüklenme hızı
 V_A : Uygulanan voltaj
 V_{tr} : Ohmik akımdan SCL akımına geçiş voltajı
 V_{TFL} : Tuzakların dolmasına karşı gelen voltaj
 α : Lineer absorpsiyon katsayısı
 ϵ_0 : Boşluğun permitivitesi
 ϵ_r : Materyalin dielektrik sabiti
 ϕ_{Bn} : Engel yüksekliği
 ϕ_M : Metalin iş fonksiyonu
 ϕ_S : Yarıiletkenin iş fonksiyonu
 λ : Dalga boyu
 λ_g : Gelen fotonun dalga boyu
 μ : Mobilite
 ν : Frekans
 θ : Bragg açısı
 θ_o : Serbest yüklerin tuzaklanmış yüklere oranı
 ρ_f : Film yoğunluğu
 σ : Elektriksel iletkenlik
 σ_i : Has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik
 σ_k : Katkılı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik
 τ : Durulma zamanı
 ΔE : Aktivasyon enerjisi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Yarıiletken maddeler üzerinde yapılan çalışmalar 1920'li yıllardan itibaren yoğunlaşmış 1948 yılında Bardeen, Brattain, ve Shockley tarafından transistorün keşfi ile hız kazanmıştır. Transistorün keşfi ile mikroelektronik çağı başlamıştır. Mikroelektrik teknolojisi, bilgisayarlar, uydular, optik elyaf ve bunların fabrikalarda, bürolarda ve evlerde kullanılan çeşitli elektrikli aletlerin yapımı gibi insanoğluna ve yaşam kalitesinin gelişimi doğrultusunda birçok hizmetler sunmaktadır. Bu teknolojinin temelini ise yarıiletken maddeler oluşturur. Bir yarıiletkenin en önemli özelliği elektriksel iletkenliğidir.

Günümüzde teknolojik ve bilimsel çalışmalar için önemli yer tutan yarıiletken ince katı filmler 1950'li yıllardan beri çeşitli yöntemlerle elde edilmiştir. Yarıiletken filmlerin elde edilmesinde vakumda buharlaştırma, rf sputtering, kimyasal buhar çöktürme, elektro çöktürme ve kimyasal püskürtme gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır [1,2,3].

Yarıiletken maddeler elektriksel iletkenlikleri bakımından iletkenler ve yalıtkanlar arasında yer alır. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği, sıcaklık, optiksel uyarılma ve katkılama işlemleriyle değiştirilebilir. Elektriksel iletkenlikteki bu değişebilirlik yarıiletken maddelerin elektronik devrelerde kullanılmasını sağlar.

Yarıiletken maddeler periyodik tablonun IV. grup elementlerinden Si ve Ge, II-IV grup bileşiklerinden ve kısmen de II-VI grup bileşikleri ile bunların üçlü, dörtlü bileşiklerinden oluşmaktadır.

1.2. II-VI Bileşikleri

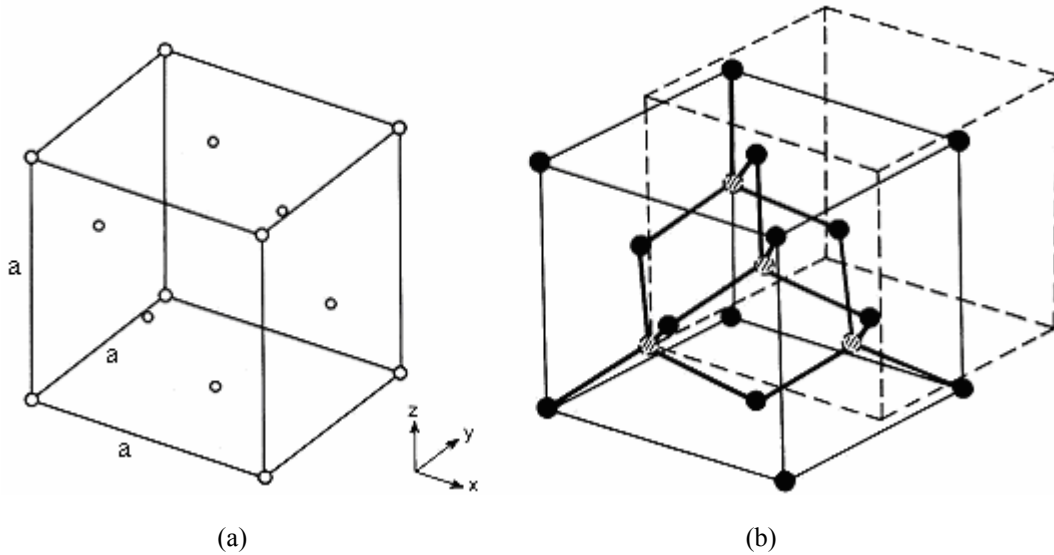
Periyodik tablonun IIB ve VIA gruplarındaki elementler II-VI bileşikler sınıfını oluştururlar [4]. II-VI grup ikili bileşiklerin listesi Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. II-VI bileşikleri [4]

Grup VIA→	O	S	Se	Te
Grup IIB↓				
Zn	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Cd	CdO	CdS	CdSe	CdTe
Hg	HgO	HgS	HgSe	HgTe

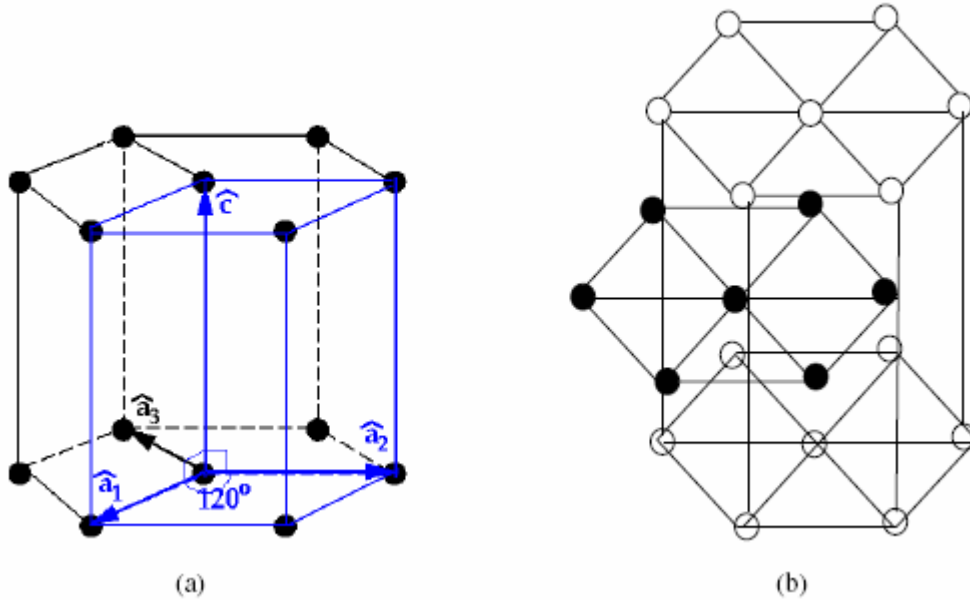
II-VI grup bileşikleri, genellikle kübik, hekzagonal, sıkı paketlenmiş hekzagonal ya da kaya tuzu yapılarında kristallenmektedir.

Kübik, II-VI bileşikli yarıiletkenler için en genel yapıdır. Kübik yapıda bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Bu atomların koordinatları (000) ve (1/4 1/4 1/4)'tür. Her kübik örgü aynı cins atomlar tarafından oluşturulmuştur. Bu yapının birim hücreesinde, merkezde bir, köşelerde ise 8 adet 1/8 hacimli atom olmak üzere toplam 2 tane atom vardır. Kübik yapı, iki tane yüzey merkezli kübik (fcc) örgünün iç içe girmiş şekli olarak düşünülebilir. Şekil 1.1a'da yüzey merkezli kübik yapı ve Şekil 1.1b'de ise kübik kristal yapı görülmektedir.



Şekil 1.1. a) Yüzey-merkezli kübik (fcc) yapı b) kübik (sphalerite) kristal yapı.

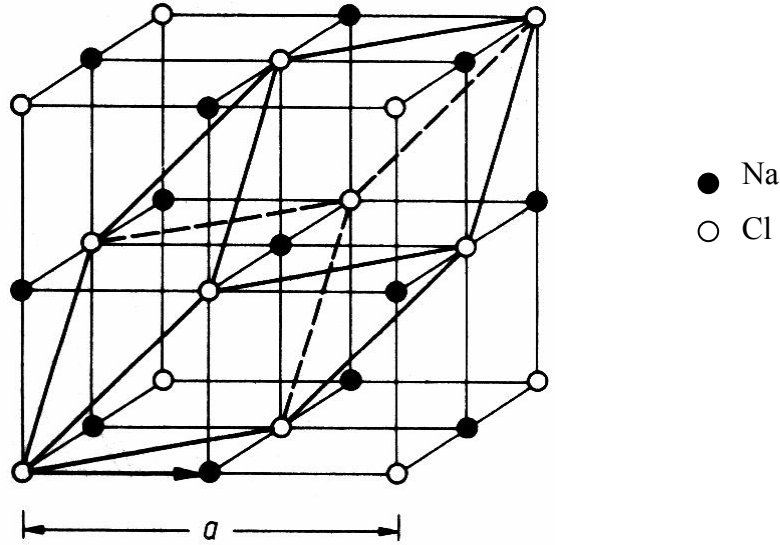
Tüm II-VI bileşikli yarıiletkenlerin bir diğer karakteristik özelliği, uygun şartlar sağlandığında hekzagonal yapıda kristallenmek yönünde eğilimli olmalarıdır. Hekzagonal yapıdaki atomların yerleşim düzeni kübik yapıya benzemektedir. Bu yapıda bir atom kedisine eşit uzaklıkta tetrahedral köşelerde bulunan dört komşu atoma sahiptir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı-paketlenmiş hekzagonal örgüye uygundur. Hekzagonal yapı iki atomlu sıkı paketlenmiş hekzagonal yapı olarak da düşünülebilir. Bu yapının birim hücrelerinde dört tane atom vardır. Hekzagonal kristal yapı Şekil 1.2a ve sıkı-paketlenmiş hekzagonal (wurtzite) kristal yapı Şekil 1.2b'de görülmektedir.



Şekil 1.2. a) Hekzagonal kristal yapı b) Wurtzite örgü [5].

Kaya tuzu yapısında atomların düzeni, iki tür atomun bir yüzey-merkezli kübik örgüde karşılıklı pozisyonları işgal etmesi gibidir. Bu yapı ayrıca iki iç içe geçmiş paralel yüzey merkezli örgü olarak da dikkate alınabilir. Bu örgülerden birinin köşesi, bir köşegen uzunluğunun yarısı kadar bir mesafede, diğerinin cisim köşegeni üzerinde yer almıştır. Kristal yapısı bundan dolayı, iki türün iki atomu bazlı yüzey-merkezli-kübik örgü olarak da tanımlanabilir. Bu yapıda baz ise, aralarındaki uzaklık kübün cisim köşegeninin yarısı kadar olan iki karşıt yüklü iyondan, örneğin NaCl (Şekil1.3) bileşiği için, bir Na^+ ve bir Cl^- iyonundan

oluşur. Baz vektörü $(a/2, a/2, a/2)$ dir. Uzay örgüsü böylece yüzey merkezli kübik örgü olup, örgü sabiti a 'dır. Kübün kenarı ve referans eksenleri, küp yüzeylerine paralel alınır ve bir köşe orijin seçilir. Kaya tuzu yapısında bir atom, altı atom tarafından çevrelenmiştir ve sonraki en yakın komşuları on iki tanedir. Sphalerite yapılar için bu sayılar dört ve on ikidir [6].



Şekil 1.3. NaCl örgü.

Kaya tuzu yapısına sahip olan önemli bileşik yarıiletkenler kurşunun sülfatları, selenürleri ve tellürleridir.

1.3. CdO ve ZnO Bileşiklerinin Özellikleri

Saydam iletken oksit (Transparent Conducting Oxides) ince filmler güneş pili uygulamalarında yaygın biçimde kullanılır. Özellikle saydam iletken oksitlerden CdO [7, 8], ZnO [9-12], SnO₂ [13], CuAlO₂ [14], görünür bölgede yüksek geçirgenlikleri ve yüksek iletkenliklerinden dolayı optik, ısıl, elektronik ve güneş enerjisi devrelerinde bir çok kullanım alanlarına sahiptirler.

II-VI bileşik yarıiletken oksit materyaller optoelektronikler, morötesi ışık yayan devreler ve laser diyotlarda kullanılmalarından dolayı araştırmalarda dikkat

çeken materyallerdir [15]. Kadmiyum oksit (CdO) ve çinko oksit (ZnO) her ikisi de n-tipi iletkenliğe sahiptir.

CdO ince filmler düşük özdirenç ve 2,28 eV ile 2,73 eV arasında oluşum şartlarına göre değişen yasak enerji değerine sahiptirler. Çeşitli saydam iletken oksit ince filmler arasında CdO belki en az dikkat çekmektedir. Buna neden olarak Cd atomlarının insan sağlığına zararlı olması ve CdO'nun düşük yasak enerji aralığı gösterilebilir. Diğer taraftan katkısız CdO ince filmler düşük özdirence sahiptir ve n-tipi iletkenliğin kaynağı olarak oksijen boşlukları ve interstitial Cd atomları gösterilir. CdO bileşiği kaya tuzu (fcc) yapısında kristallenmektedir [16].

ZnO filmler yüksek özdirenç ve 3,3 eV değerinde yasak enerji aralığına sahiptirler. Non-stoichiometric ZnO filmlerde n-tipi iletkenlik interstitial Zn atomları ve oksijen boşluklarından kaynaklanır [17]. ZnO bileşiği hekzagonal wurtzite yapıda kristallenmektedir [18].

1.4. Amaç

Bu çalışmadaki amacımız, ekonomik ve pratik bir yöntem olan püskürtme yöntemi ile $Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($0 \leq x \leq 1$) bileşiklerini elde ederek bu filmlerin bazı optik özelliklerini ve dc iletkenliklerini incelemektir. Çalışmamızın amacı doğrultusunda öncelikle $Cd_xZn_{(1-x)}O$ yarıiletken ince filmler püskürtme yöntemi ile farklı ($x=0$; 0.59; 0.78; 1) konsantrasyonlarda elde edilmiştir. Filmlerin uygun taban sıcaklığı $x=0$; $x=0.59$, $x=0.78$, $x=1$ için sırasıyla 325 ± 5 °C, 375 ± 5 °C, 375 ± 5 °C ve 400 ± 5 °C olarak tespit edilmiştir.

İkinci olarak, x -işini kırınım desenlerine bakılarak kristal yapıları incelenmiştir. Daha sonra elde edilen $Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0$, 0.59, 0.78, 1) filmlerinin oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak yasak enerji aralıkları hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Son olarak, elde edilen filmlerin oda sıcaklığında ve karanlık ortamda elektriksel özellikleri incelenmiş, ardından, TSC (thermally stimulated current) ısı yolla uyarılmış akım ölçümleri yapılmıştır.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

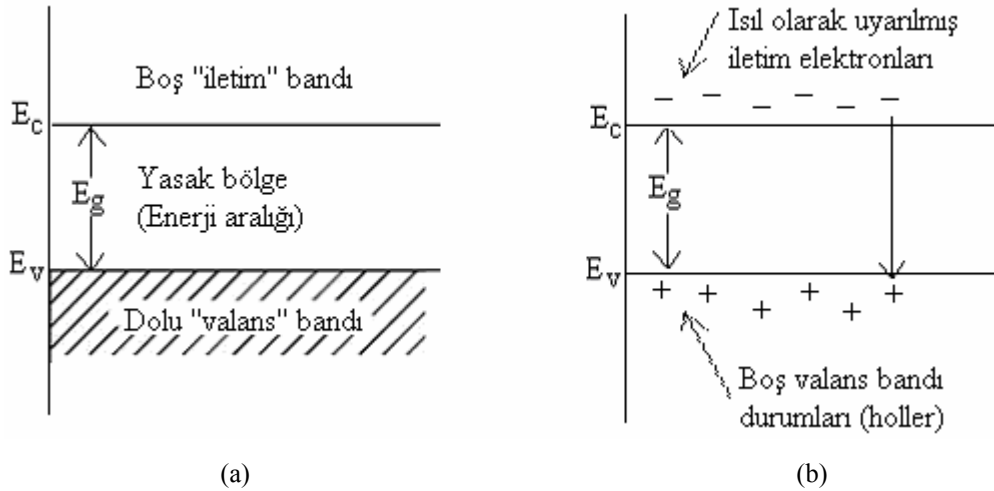
Katılar elektriksel iletkenliklerine göre iletken, yalıtkan, yarıiletken ve yarımetal olarak sınıflandırılırlar. Bu farklı özelliklerin ortaya çıkmasına neden, katıyı oluşturan atomların dış yörüngelerindeki elektron sayısı, kristal yapıdan gelen periyodiklik ve Pauli ilkesidir. Elektronlar için bu üç kuantum fiziksel olgu sonucu, enerji bantları, yasak enerji aralığı ve Fermi düzeyi oluşur. Fermi düzeyinin bant içindeki yerine veya yasak enerji bölgesine düşmesi hallerinde de farklı elektriksel özellikler gözlenir.

Yarıiletkenler, özellikleri bakımından iletkenlerden ve yalıtkanlardan farklılıklar gösteren katıların ayrı bir sınıfıdır. Günümüz teknolojisinde merkezi bir rol oynayan yarıiletkenler, diyot, transistör ve tümeleşik devreler gibi devre bileşenlerinin yanı sıra anahtar, fotovoltatik pil, dedektör, termistör gibi aygıtların yapımında kullanılır.

Oda sıcaklığında, metallerin özdirençleri 10^{-8} - 10^{-4} Ωcm arasında, yarıiletkenlerin özdirençleri 10^{-2} - 10^9 Ωcm arasında yalıtkanların özdirençleri ise 10^9 - 10^{20} Ωcm arasında değişmektedir. Bu sınırlar keskin olmamakla beraber özdirençleri 10^9 Ωcm ' den büyük olan maddelere yalıtkan denilirse, $T=0$ K sıcaklıkta saf yarıiletkenlerin çoğu yalıtkan olurlar [6]. Ancak yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki, ısıl uyarılma ile elektriksel iletkenlik gösterirler. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça elektronlar valans bandından iletim bandına ısıl uyarılma yoluyla geçerler. Hem iletkenlik bandındaki elektronlar hem de elektronların valans bandında bıraktıkları boşluklar (holler) elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Sıcaklığın yükselmesiyle özdirençlerinin azalması yarıiletkenleri metallerden ayıran bir özelliktir.

2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

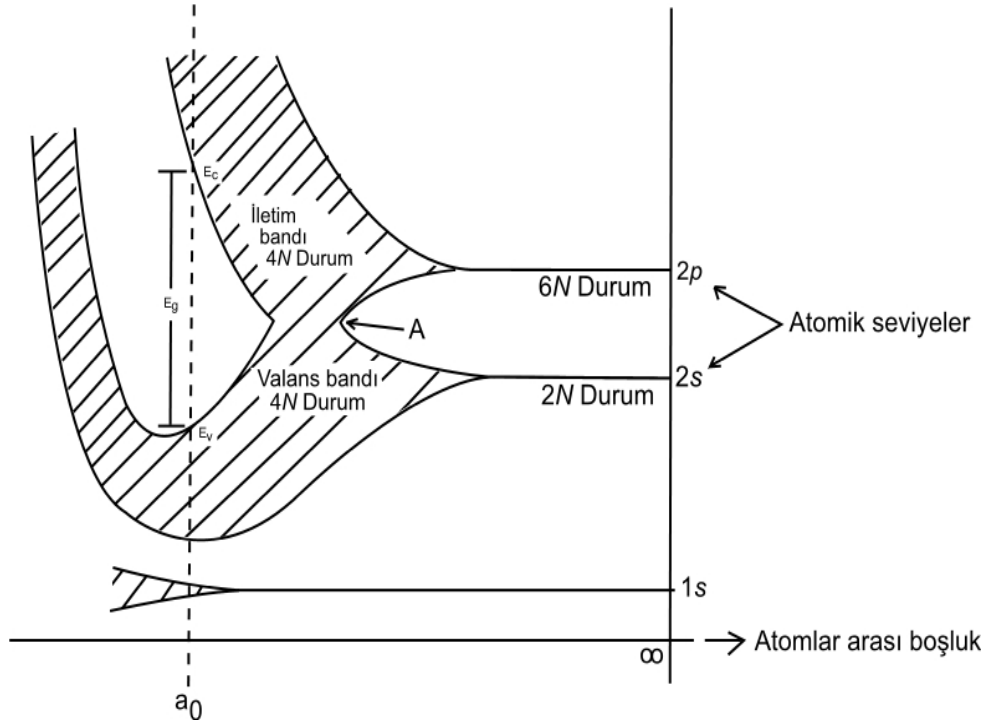
Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı, mutlak sıcaklıkta, tamamen dolu elektronik durumlardan oluşan bir valans bandı, tamamen boş bir iletim bandı ve bu iki bant arasında dar bir yasak enerji aralığı şeklindedir (Şekil 2.1a). Yarıiletken, mutlak sıcaklıkta kısmen dolu bandı bulunmadığı için mükemmel bir yalıtkandır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda, valans bandından birkaç elektron yeterli rasgele ısı enerjisi elde ederek yasak bant üzerinden uyarılıp daha önce boş olan iletim bandında iletim elektronu olabilir. Geride kalan valans bandındaki hol adı verilen pozitif yüklü boş durumlar da iletkenliğe katkıda bulunurlar (Şekil 2.1b). Artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektronların ve hollerin sayısının artacağı açıktır. Bundan dolayı elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olur [19].



Şekil. 2.1. Saf bir yarıiletkenin (a) T=0 K ve (b) oda sıcaklığında (300 K) iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler.

Yarıiletkenlerin bant yapısını daha iyi anlamak için, benzer atomlar katı bir kristali oluşturacak şekilde bir araya getirildiklerinde, bu atomların elektronik seviyelerinin nasıl davranacağını bilmek gerekir. Periyodik şekilde dizilmiş N tane atomdan oluşan bir kristali ele alırsak, atomlar birbirinden ayrıken aralarında bir etkileşme olmayacağı ve bu sistemin izinli durumlarının uzayda N kez tekrar edilen tek bir atomun durumları gibi olacağı söylenebilir.

İki benzer atom birbirlerine yaklaşırken bunların elektronlarının dalga fonksiyonları üst üste gelmeye başlar. Pauli'nin dışarlama ilkesini sağlamak için, tüm spin-çiftlenimli elektronların durumları izole atomdaki değerlerinden biraz farklı enerjiler elde ederler. Böylece eğer N atom bir etkileşim menziline bir araya gelirse, aynı orbitalin $2N$ elektronu $2N$ farklı durumu işgal edebilir. Bunlar izole atomdaki gibi ayrı bir seviye yerine, durumların bir bandını oluşturur [20].



Şekil. 2.2. Karbon (elmas) kristalinde enerji bantlarının oluşumu.

Durumların enerji dağılımı atomlar arası mesafeye kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Karbon, germanyum ve silisyum gibi elmas yapıda kristallenen kovalent yarıiletkenlerde elektron ve hole iletiminin fiziksel mekanizması Şekil 2.2'den anlaşılabilir. Bu şekil elmasın hesaplanmış enerji bant yapısının atomlar arası mesafeye karşı çizilmiş grafiğini gösterir. Silisyum ve germanyum için de karşılık gelen diyagramlar oldukça benzerdir. N tane izole edilmiş atom, bir kristalde bir araya getirildiğinde, $2s$ ve $2p$ atomik seviyeleri önce enerji bantlarına genişler; atomlar arası mesafe azaldığında bu bantlar daha da genişler ve sonunda üst üste gelirler. Atomlar arası mesafe küçülmeye devam ederken, aslında $2s$ ve $2p$ olan durumların sürekliliği bir kez daha 2 banda yarılr. Bu iki bandın her biri, şimdi

tam olarak 4N durum içerirler. Atomlar arası denge mesafesinde (a_0), bu bantlar E_g genişliğinde bir “enerji aralığı” ya da yasak bölge ile ikiye ayrılır. Karbonun elektronik yapısı $1s^2 2s^2 2p^2$ olduğundan 4N değerlik elektronu vardır. Bu iki banttan daha alçak olan bant elektronlar kadar durum içerir. Bu değerlik elektronları iki bandın daha alçak olanını doldurmaya tam yeterli gelir ve kristalin valans bandını oluşturur. Valans bandı tamamen elektronlarla dolu olması gerçeğiyle karakterize edilir. Durumların elektron içermeyen üstteki bandına ise iletim bandı denir [19,20].

Yasak enerji bölgesi normal koşullar altında elmasta 7 eV, silisyumda 1.2 eV, germanyumda 0.7 eV’luk genişliğe sahiptir. Örgünün ısıl genişlemesinden dolayı, bu “enerji aralığı” sıcaklığa zayıf olarak bağlıdır. Kristal genişirken enerji aralığının azalacağı şekilden açıkça görülmektedir. Bu diyagramdan ayrıca, E_g yasak enerji aralığının basıncın bir fonksiyonu olacağı ve hidrostatik ya da başka yollarla basınç uygulanarak atomlar arası mesafe azaltılırken, E_g yasak enerji aralığının daha büyük olacağı bellidir. A noktasının ötesinde, Şekil 2.2’de, 2s ve 2p bantlarının üst üste geldiği elektronik durumların s ve p karakterleri kaybolmuştur; dolayısıyla, valans bandında, elektron dalga fonksiyonları s ve p dalga fonksiyonlarının bir karışımıdır [19].

Valans bandındaki elektronlar Şekil 1.1b’deki atomlar arasında tetrahedral olarak düzenlenmiş elektron-çifti kovalent bağlarını oluşturan elektronlardır. Valans bandından iletim bandına bir elektronun ısıl olarak uyarılması fiziksel olarak örgünün bir elektronunun bir kovalent çift bağdan ısıl olarak uyarılması sonucu kaldırılmasına karşılık gelir. Böylece elektron serbest hale gelir ve ilettime katkıda bulunur [19].

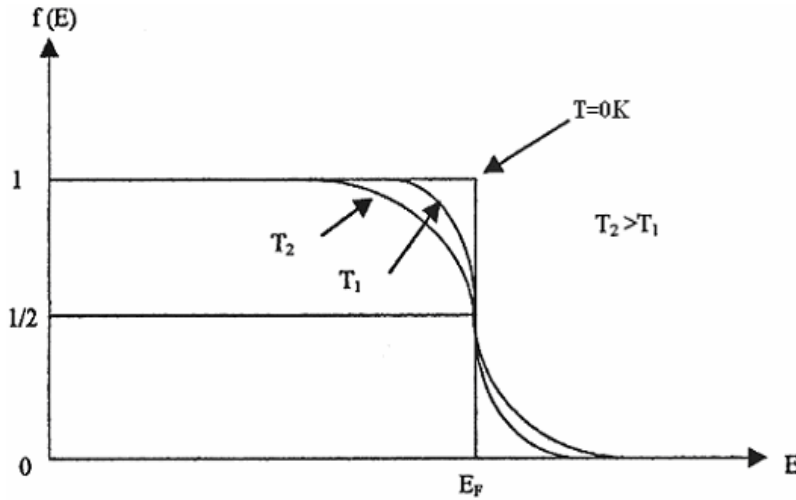
2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde elektron ve holler iletkenliği sağladığından onlara genellikle serbest taşıyıcı ya da taşıyıcı denir. Birim hacimdeki taşıyıcıların sayısı, yarıiletkenin önemli bir özelliğidir ve yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirler. Taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemek için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonundan yararlanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada; E_F , Fermi enerji seviyesi k_B ise Boltzmann sabitidir.

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, elektronun T sıcaklığında ve E enerji seviyesinde bulunma olasılığını verir. Bu fonksiyonun E enerjisine göre değişimi Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu [21].

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu incelenirse; $T \rightarrow 0$ K iken, $E < E_F$ için $(E - E_F)/k_B T \rightarrow -\infty$ ve $E > E_F$ için de $(E - E_F)/k_B T \rightarrow \infty$ olur. Böylece $f(E < E_F) = 1$ ve $f(E > E_F) = 0$ elde edilir. Buna göre $T = 0$ K iken E_F 'nin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu ve E_F 'nin üstündeki tüm enerji seviyeleri boştur. $T > 0$ K ve $E = E_F$ için $f(E) = 1/2$ olur. Yani Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı $1/2$ 'dir.

$(E - E_F) \gg k_B T$ olması durumunda ise $e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)}$ değeri 1'den çok büyük olacağından 1 sayısı ihmal edilebilir ve denklem (2.1) Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür. Bu fonksiyon,

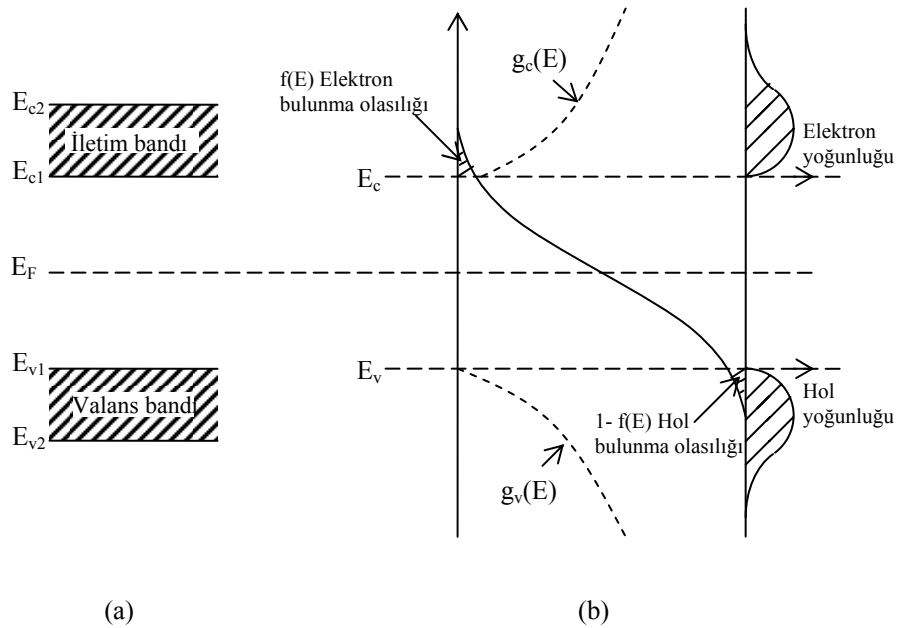
$$f(E) = e^{-\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.2)$$

şeklinindedir. Buna göre iletim bandındaki elektronların yoğunluğu hesaplanabilir. $(E, E+dE)$ enerji aralığı bölgesindeki durumların sayısı $g_c(E)dE$ 'ye eşit olur.

Burada $g_c(E)$ elektron durum yoğunluğudur. Bu durumların her birinin işgal edilme olasılığı $f(E)$ ise, bu enerji aralığı bölgesinde bulunan elektronların yoğunluğu $f(E)g_c(E)dE$ olur. İletim bandındaki elektronların yoğunluğu n ,

$$n = \int_{E_{c1}}^{E_{c2}} f(E)g_c(E)dE \quad (2.3)$$

bağıntısı ile verilir. Burada; E_{c1} ve E_{c2} , iletim bandının sırasıyla alt ve üst enerji değerleridir. Şekil 2.4'de dağılım fonksiyonu ve durum yoğunluğunun enerjiye göre değişimi verilmiştir.



Şekil 2.4. Bir yarıiletkende $m_e^* = m_h^*$ durumunda a) iletim ve valans bantları ve b) dağılım fonksiyonu ile elektron ve hollerin durum yoğunluğu [22].

İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu $g_c(E)$,

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilir. Burada; m_e^* iletim bandındaki elektronların etkin kütesidir.

Eğer $E < E_g$ ise $g_c(E)$ sifira gider. $E_g < E$ ise $g_c(E)$ sonludur. Valans bandının üst sınırını sıfır enerji kabul edip eşitlik (2.3)'deki E_{c1} ve E_{c2} sınırları yerine, sırasıyla E_g ve ∞ değerlerini kullanarak ve (2.4)'ü (2.3)'te yerine yazarsak,

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_F/k_B T} \int_{E_g}^{\infty} (E - E_g)^{1/2} e^{-E/k_B T} dE \quad (2.5)$$

elde edilir. İntegral sınır değerlerine göre alınırsa elektron yoğunluğu n ,

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.6)$$

olur ve N_c

$$N_c = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.7)$$

olarak alınırsa

$$n = N_c e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.8)$$

olarak bulunur. Burada; N_c , iletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğudur. Bu ifadede üstel olmayan terim üstel olan terime göre sıcaklıkla daha yavaş bir şekilde değişir [22,23]. Aynı şekilde valans bandındaki hol yoğunluğu p ise

$$p = \int_{E_{v1}}^{E_{v2}} (1 - f(E)) g_v(E) dE \quad (2.9)$$

bağıntısı ile verilir. Burada $g_v(E)$ valans bandındaki hol durum yoğunluğu, $g_v(E)dE$, holler için ($E, E+dE$) enerji bölgesindeki durumlar, E_{v1} ve E_{v2} ise valans bandının alt ve üst sınır değerleridir. Bu durumların her birinin işgal edilme olasılığı $(1 - f(E))$ 'ye sahip olduğu için, bu enerji bölgesinde bulunan hollerin yoğunluğu $(1 - f(E))g_v(E)d(E)$ 'ye eşittir. Böylece valans bandında hol yoğunluğu p ,

$$p = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right)} \quad (2.10)$$

olur ve N_v

$$N_v = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.11)$$

olarak alınırsa

$$p = N_v e^{-\left(\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right)} \quad (2.12)$$

olarak bulunur. Burada N_v valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğunu ve m_h^* ise holün etkin kütlesini göstermektedir [19,22].

Eğer yarıiletken, has bir yarıiletken ise elektron yoğunluğu ile hol yoğunluğu birbirine eşit olmalıdır. Çünkü valans bandındaki bir elektron, ısı uyarılmayla iletim bandına çıkarsa valans bandında bu elektrona karşılık sadece bir tane hol oluşur. Bu nedenle iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n), valans bandındaki hol yoğunluğu (p)'ye eşit

$$n = p \quad (2.13)$$

ve çarpımları verilen sıcaklıkta sabit olup

$$np = n_i^2(T) \quad (2.14)$$

ile verilir. Bu eşitliğe mass-action yasası denir. Verilen bir yarıiletken için sadece sıcaklığın bir fonksiyonudur. Burada, $n_i(T)$ verilen bir yarıiletken için özgül (intrinsic) taşıyıcı yoğunluğudur ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Elektron ve hollerin taşıyıcı yoğunlukları için bulunan bağıntıları denklemin (2.13)'te yerine yazarsak, taşıyıcı yoğunluğu $n_i(T)$,

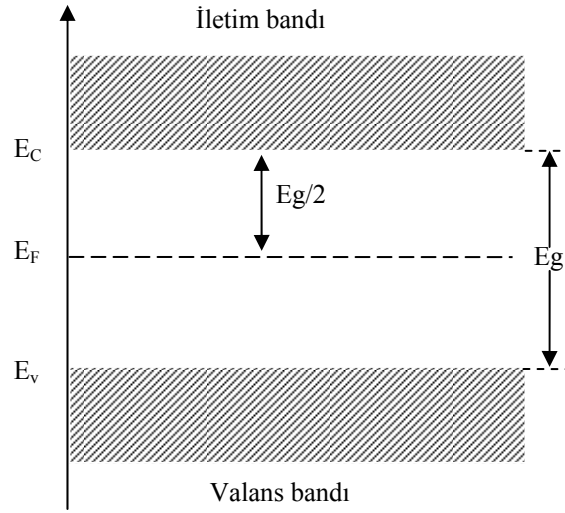
$$n_i(T) = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (2.15)$$

bağıntısı ile verilir. Verilen bir yarıiletkende yasak enerji aralığı ve etkin kütleler belli ise taşıyıcı yoğunluğu yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonu olacaktır.

Mutlak sıfır sıcaklıkta bir katının elektronlarının Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki seviyeye E_F Fermi enerji seviyesi denir. Has yarıiletkenlerde elektron ve hol konsantrasyonları eşit olacağından, (2.8) ve (2.12) denklemleri (2.13) denkleminde yerine yazılırsa Fermi enerji seviyesi E_{Fi} ,

$$E_{Fi} = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.16)$$

ile verilir. Has yarıiletkenlerde, elektron ve hol etkin kütleleri birbirine eşit alındığında ($m_e^* = m_h^*$) Fermi enerji seviyesi Şekil 2.5'de görüldüğü gibi yasak enerji aralığının tam ortasında olur.



Şekil 2.5. Has yarıiletkenlerde ($m_e^* = m_h^*$) Fermi enerji seviyesi ($T=0$ K).

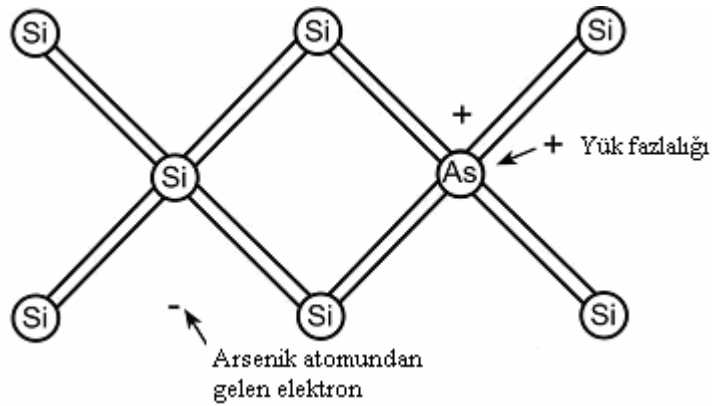
2.4. Katkılı Yarıiletkenler

Has bir yarıiletkende elektron ve hol konsantrasyonları birbirine eşittir. Çünkü bir elektron valans bandından iletim bandına ısıl uyarılma ile çıkarılırken geride daima bir hol bırakır. Pratikte önemli olan birçok uygulamada p-n eklemine dayalı sistemler kullanıldığından , bir tek taşıyıcı tipinin etkin olacağı örneklere ihtiyaç vardır. Bir yarıiletken uygun katkı elementleri ile katkılındığında çoğunluk taşıyıcıları holler ya da elektronlar olan numuneler elde edilebilir. Bu katkılama ve örgü bozuklukları yarıiletkenin elektriksel özelliğini önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir. Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n-tipi veya p-tipi özellik gösterirler [6,22].

2.4.1. n-tipi yarıiletkenler

Saf yarıiletken olan silisyum ve germanyum kristallerine katkı atomları katkılındığında bu yapıların özelliklerini değiştirir. Silisyum ve germanyum elmas yapısında kristalleşir ve IV. grup elementlerindedir. Her atom komşu dört atomla kovalent bağlı olup değerliği dördür. Değerliği beş olan fosfor, arsenik veya antimon gibi bir katkı elementi, örgüdeki normal bir atomla yer değiştirirse, dört kovalent bağı tamamladıktan sonra geriye bir valans elektronu kalır. Böylece,

bir katkı maddesi örgüyü en az bozacak şekilde yerleşmiş olur [6]. Şekil 2.6'da silisyum kristaline arsenik atomunun katkılanması görülmektedir. Kristal içerisinde arsenik atomunun beş değerlik elektronundan dördü, silisyum atomunun dört değerlik elektronu ile kovalent bağ yapar. Arsenik atomunun beşinci elektronu arsenik atomuna zayıf bir kuvvetle bağlıdır. Bu beşinci elektron ortamdaki ısı ile kolayca iyonlaşabilir ve bir fazla iletim elektronu ortaya çıkar. Arsenik atomu ise dört komşu silisyum atomu tarafından sıkı bir bağla bağlı olduğu için hareketsizdir.



Şekil 2.6. Silisyum atomuna arsenik katkılanması [6].

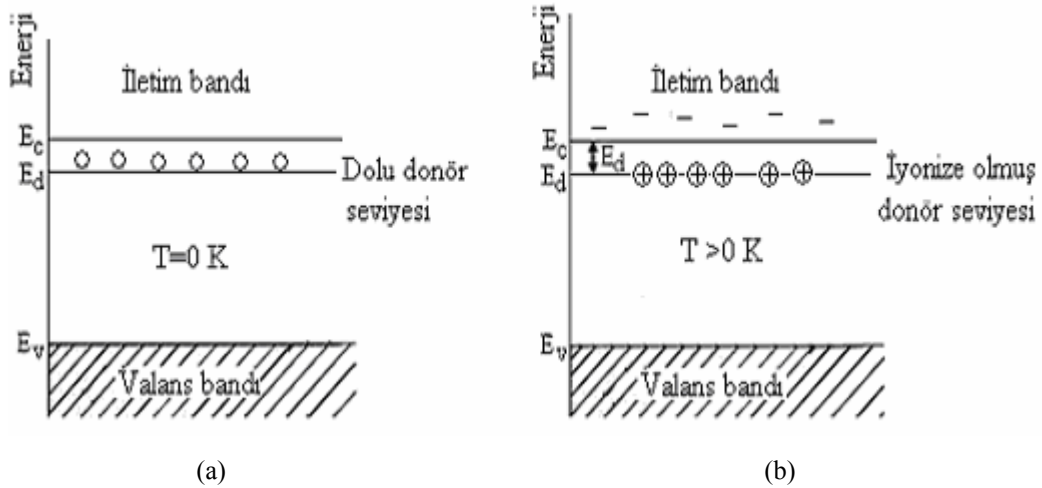
Elektron yoğunluğunun, hol yoğunluğundan fazla olduğu yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken adı verilir. Kristale katkılanan atomlara elektron verici anlamında donör ve katkılanan atomların bulunduğu enerji seviyesine de donör enerji seviyesi denir. İyonlaşmış donör bir elektron yakaladığı zaman, bu elektron, donörün etrafında hidrojen atomundaki duruma benzer şekilde dolanır. Dolayısıyla donörün iyonlaşma enerjisi Bohr atom modeli kullanılarak hesaplanır. Hidrojen atomunun iyonizasyon enerjisi -13.6 eV'dur. Buna göre katkılı yarıiletkenin donör enerji seviyesi E_d ,

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e} \right) E_H \quad (2.17)$$

bağıntısı ile verilir. Burada; ϵ_r , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti ve E_H ise hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir.

n-tipi yarıiletkenlerde donör atomunun iyonlaşması ile donör enerji seviyesinden iletim bandına çıkan elektronlara karşılık valans bandında holler oluşmaz. Donör yoğunluğuna bağlı olarak, n-tipi yarıiletken materyallerde elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan büyük olacağından, elektriksel iletkenliğe elektronlardan gelen katkı daha fazla olacaktır. Bu nedenle, n-tipi yarıiletkenlerde elektronlara çoğunluk taşıyıcıları, hollere ise azınlık taşıyıcıları denir [24].

Donörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve iletim bandının biraz aşağısında bulunur (Şekil 2.7). Bununla birlikte n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak iletim bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar. Bundan dolayı, küçük bir enerjiyle donör atomlarının iyonlaşmasıyla birlikte donör elektronları iletim bandına geçerler. Bu enerjiye katılan atomun iyonlaşma enerjisi denir [21].

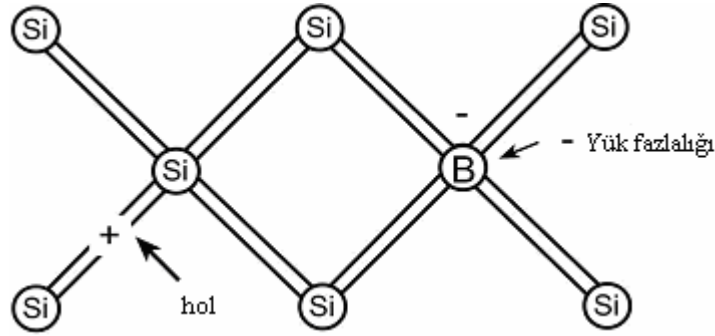


Şekil 2.7. n-tipi bir yarıiletkenin a) $T=0$ K ve b) $T>0$ K sıcaklıkta enerji bant diyagramı [25].

Silisyuma katılan, beş değerlikli başlıca donörlerin iyonlaşma enerjileri, P için 0.045 eV, As için 0.049 eV ve Sb için ise 0.039 eV'tur. Germanyuma katılan donörlerin iyonizasyon enerjileri, P için 0.012 eV, As için 0.0127 eV ve Sb için ise 0.0096 eV'tur [6].

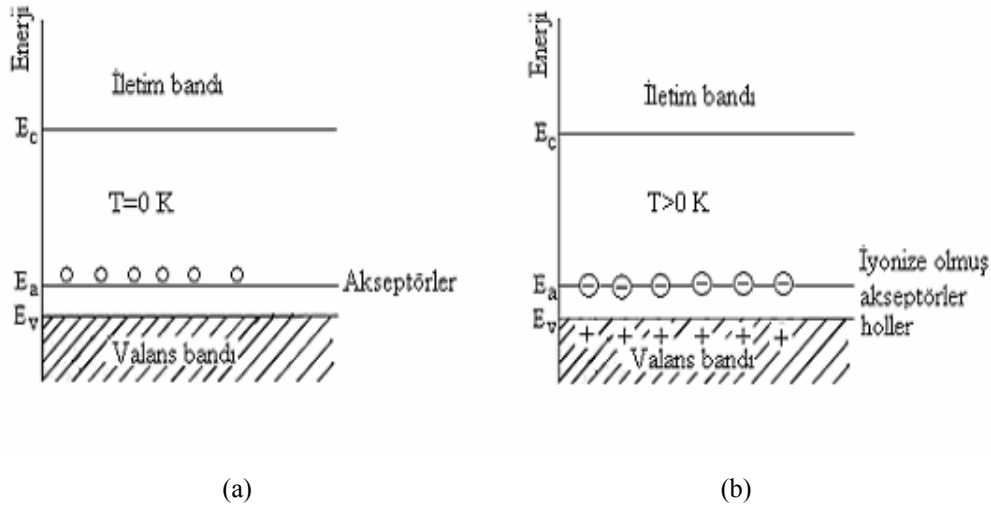
2.4.2. p-tipi yarıiletkenler

Periyodik tablonun dördüncü grubunda yer alan silisyum ve germanyum elementlerine periyodik tablonun üçüncü grubunda yer alan bor, alüminyum, galyum ve indiyum gibi bir madde katkılanabilir. Silisyum kristaline bor atomu katkılanması durumunu göz önüne alalım (Şekil 2.8). Bor atomu üç tane değerlik elektronuna sahiptir ve silisyuma katkılandığında elektron bağlarından biri boş kalır. Bu boşluk yani hol bir diğer bağlanmadan kapılan bir elektronla doldurulabilir ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol valans bandına geçmiş olur. B, Al, Ga ve In gibi üç değerlikli katkı atomları, komşu atomlarla kovalent bağı tamamlayabilmek için valans bandından elektron alıp geride bir boşluk bıraktıkları için alıcı anlamında akseptör olarak adlandırılırlar ve buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir.



Şekil 2.8. Si kristaline B atomu katkılanması [6].

Bir akseptör iyonlaştığında bir boşluğun serbest kalması için enerji verilmesi gerekir. Enerji bant diyagramında görüldüğü gibi bir elektron enerji aldığı anda bandın üst tarafına çıkar, boşluk ise enerji aldığı anda aşağı iner. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi akseptör enerji seviyeleri yasak enerji aralığında yer alır ve valans bandına yakındır. Ayrıca p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak valans bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar.



Şekil 2.9. p-tipi bir yarıiletkenin (a) T= 0 K ve (b) yüksek sıcaklıklarda bant diyagramı [25].

Akseptör enerji seviyesi, akseptör tarafından bir holün yakalanabilmesi için gerekli enerjiye eşittir. Akseptör iyonlaştığında, yani, bir elektron valans bandından holün bulunduğu yeri dolduracak şekilde uyarıldığında, hol valans bandının en üst enerji seviyesine düşer ve serbest bir taşıyıcı haline gelir. Bu yüzden iyonlaşma olayı, enerji diyagramında elektronun yukarıya doğru çıkışı, holün ise aşağıya inışı olarak temsil edilebilir [26]. Donör enerji seviyelerine benzer olarak akseptör enerji seviyeleri,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h} \right) E_H \quad (2.18)$$

bağıntısı ile verilir.

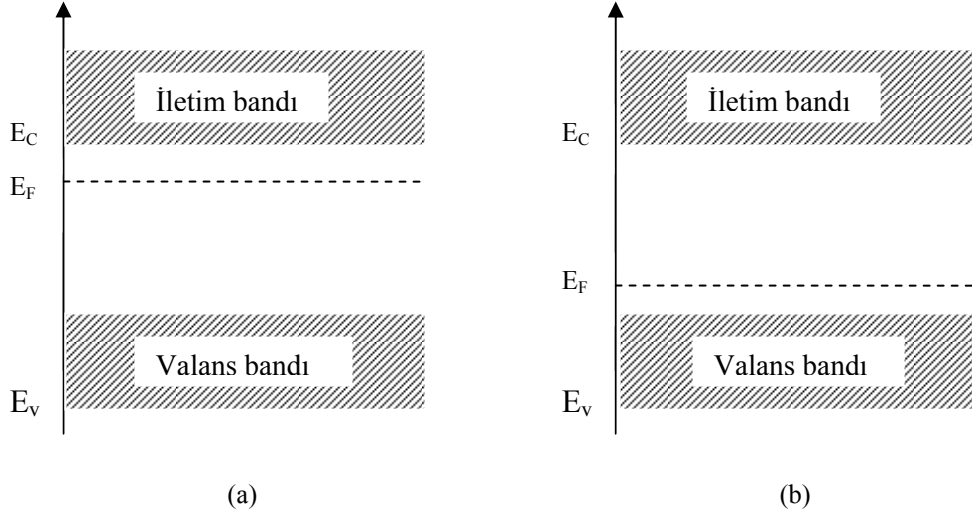
Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi has durumdakinden farklıdır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişir. n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına yakındır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi,

$$E_F = E_{Fi} + k_B T \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2.19)$$

bağıntısı ile verilir. Burada; N_D donör yoğunluğu, N_A akseptör yoğunluğu ve E_{Fi} , ise has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesidir.

Bu bağıntıdaki, $(N_D - N_A)$ net katkı yoğunluğuna bağlı olarak, katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, n-tipi yarıiletkenlerde iletim bandına, p-tipi

yariletkenlerde ise valans bandına daha yakındır. Katkılı yariletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri Şekil 2.10'da görülmektedir.



Şekil 2.10.a) n-tipi ve (b) p-tipi katkı yariletkenlerde Fermi enerji seviyeleri.

Katkılı yariletkenlerde de aynı yariletken materyal için, n-tipi veya p-tipi durumuna göre, taşıyıcı yoğunlukları arasında,

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2(T) \quad (2.20)$$

bağıntısı vardır. Bu bağıntı, verilen bir yariletken için, belirli bir sıcaklıkta, elektron ve hol yoğunluklarının çarpımının sabit, toplamlarının farklı olacağını ifade eder. Taşıyıcıların yoğunluğu uygun katkılama yapılarak birbirlerine göre arttırılabilir veya azaltılabilir [21].

Bu çalışmada, elde edilen $Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0; 0.59; 0.78; 1$) ince filmlerin iletkenlik tipinin belirlenmesinde, basit ve pratik bir yöntem olan sıcak-uç (hot-probe) [27,28] yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, tipi belirlenecek yariletkenin yüzeyine, aralarında belirli bir mesafe olmak üzere, iki metal uç (probe) dokundurulur. Daha sonra bu uçlardan bir ısıtılır, diğeri ise oda sıcaklığında bırakılır. Yariletkenin ısınan bölgesindeki serbest yükler, sahip oldukları termal hızla soğuk bölgelere hareket ederler. Uçlara bir voltmetre bağlanır ve pozitif uç ısıtılırsa, voltmetrenin pozitif yönde sapması yariletkenin n-tipi olduğunu, negatif yönde sapması yariletkenin p-tipi olduğunu gösterir [29]. Elde edilen bütün filmlerin iletkenliğinin n-tipi olduğu bu metot uygulanarak

belirlenmiştir. Bu sonuç, literatürdeki benzer yapıdaki filmlerle yapılan diğer çalışmalarla uyum içindedir [5,15,30].

2.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Yarıiletkenlerde elektrik akımına hem iletim bandındaki elektronlar, hem de valans bandındaki holler katkıda bulunur. Elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu, taşıyıcıların yükleriyle hızlarının çarpımlarıdır. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} ;

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_h \quad (2.21)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

$-e, n, \vec{v}_e$ sırasıyla, iletim elektronlarının yüklerini, yoğunluklarını ve sürüklenme hızlarını
 e, p, \vec{v}_h sırasıyla hollerin yüklerini, yoğunluklarını ve sürüklenme hızlarını

göstermektedir.

Bir yarıiletkenine elektrik alan uygulandığı zaman, elektronlar elektrik alanla zıt yönde, holler ise elektrik alanla aynı yönde hareket ederler. Elektronların ve hollerin sahip olduğu sürüklenme hızları, uygulanan elektrik alanın büyüklüğü ile orantılı olacaktır. Bu orantı sabitine mobilite denir. Mobilite birim elektrik alan başına yüklü parçacıkların hızıdır. \vec{E} elektrik alanı uygulandığında elektron ve hol mobilitelerinin büyüklükleri sırasıyla

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} = \frac{v_e}{E} \quad (2.22)$$

$$\mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*} = \frac{v_h}{E} \quad (2.23)$$

ile verilir. Burada;

μ_e , elektronun mobilitesi,

μ_h , hol mobilitesi,

τ_e , elektronlar için çarpışmalar arasında geçen süre,

τ_h , holler için çarpışmalar arasında geçen süreyi

göstermektedir.

Mobilite, yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır. İyonize katkı atomlarının ve fononların bulunması, serbest yüklerin ortalama serbest yollarını küçültür ve çarpışma sayısını artırır. Bu durum mobilitenin azalmasına neden olur [21].

\vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} , mobilite cinsinden ifade edilirse

$$\vec{J} = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (2.24)$$

olur. Elektriksel iletkenlik σ , birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanır ve

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2.25)$$

denklemi ile verilir. Bu denklemde, (2.17) akım yoğunluğu ifadesi yerine yazılırsa, elektronların ve hollerin oluşturduğu elektriksel iletkenlik σ ,

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2.26)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadeye göre iletkenlik yük taşıyıcılarının yoğunluğuna ve mobilitesine bağlıdır.

Has yarıiletken materyallerde taşıyıcı yoğunlukları birbirine eşit ($n=p=n_i$) olduğundan has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad (2.27)$$

şeklindedir. Bu denklemde, (2.11)'de verilen n_i ifadesi yerine yazılırsa,

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.28)$$

elde edilir. Bu denklemde, üstel terimin dışındaki terimler σ_{oi} ile gösterilirse iletkenlik ifadesi

$$\sigma_i = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.29)$$

şeklinde yazılabilir.

Katkılı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik σ_k ,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (2.30)$$

olarak verilir. Burada;

E_k , katkı atomların enerji seviyesi,

σ_{ok} , katkılı yarıiletkene bağlı bir sabittir.

Herhangi bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ_t ,

$$\sigma_t = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2kT}} + \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (2.31)$$

bağıntısı ile verilir. Burada E_g ve E_k , farklı sıcaklık bölgelerinde farklı büyüklüklere sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda (2.31)'in sağ tarafındaki birinci terim etkin olur ve yarıiletken has yarıiletken özelliğindedir. Düşük sıcaklıklarda ise (2.31)'in sağ tarafındaki ikinci terim etkin olur ve yarıiletken katkılı yarıiletken özelliği gösterir [21, 31].

3. FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

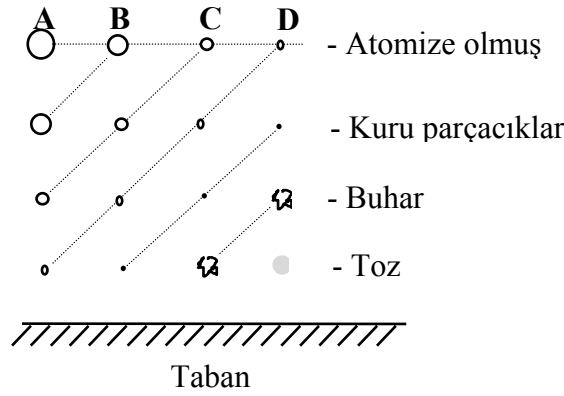
Püskürtme (spray pyrolysis) yöntemi farklı yarıiletken ince film üretme teknikleri arasında en ekonomik ve pratik olanlarındandır. Püskürtme yöntemi ile film elde etme çalışmaları 1940'lı yıllara dayanmaktadır. Mochel 1951 yılında hava yardımıyla SnCl_2 çözeltisini püskürterek SnO_2 filmlerini elde etmiştir. 1960'lı yıllarda Chamberlin ve Skarman püskürtme yöntemiyle geniş yüzeyli CdS ve CdSe filmlerini elde etmişlerdir. Bazı yarıiletken filmlerin ışığa duyarlı olması, bunların güneş pili olarak üretilmesini gündeme getirmiş, Ma Fahrenburch ve Bube tarafından püskürtme yöntemi ile ilk güneş pilleri CdS/CdTe yapılmıştır. 1970 yılından itibaren ise bu yöntemle üçlü, dördü ve beşli yarıiletken filmler elde edilmeye başlanmıştır [1].

3.2. Püskürtme (Spray Pyrolysis) Yöntemi

Kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme ya da sıcak püskürtme yöntemi olarak da adlandırılan spray pyrolysis yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak, sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir.

Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı, taban ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe, püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği, taşıyıcı gaz ve püskürtme işleminden sonraki soğutma hızıdır.

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



Şekil 3.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri [30].

Şekil 3.1’de A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları oldukça büyüktür. Bu durumda damlacıkların çevresinden absorpladığı ısı tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yeterli olmayacaktır. Damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak tamamen buharlaşır ve filmi oluşturacak kimyasal reaksiyon oluşmaz. Damlacığın taban üzerinde belirli bir yere buharlaşması sonucu tabanın sıcaklığı düşer. Böylece yüzeyi pürüzlü ve kötü bir film oluşur ve iletim önemli derecede azalır.

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. Bu süreçte oluşan filmlerin yüzeylerinde delik ve çatlaklar oluşur.

C sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları A ve B sürecindekilere göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Damlacıklar tabana ulaşmadan önce tamamen buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir. Bu heterojen reaksiyonlar:

- yüzeyde oluşan reaksiyon moleküllerinin tabana difüzyonu,
- yüzeyde bir veya birden çok molekülün absorbe ve desorbe olması,
- molekülün örgü içerisinde birleşmesi,
- tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşması gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir,
- buhar durumunda, yüzeyde meydana gelen moleküllerin difüzyonudur.

D sürecinde, damlacıkların boyutları öyle küçüktür ki damlacık tabandan uzakta tabana ulaşmadan erir ve buharlaşırlar. Kimyasal reaksiyon buhar fazında meydana gelir. Bu homojen bir reaksiyondur. Çünkü bütün reaksiyon ve ürün molekülleri buhar fazındadır. Moleküller tabana toz halinde tutunurlar. Moleküller tabana toz halinde tutunduğundan film oluşumunu bozarlar ve bu süreçte de iyi bir film oluşamaz.

Bu süreçlerin hepsinde de polikristal film elde edilir, ancak en ideal film C sürecinde oluşmaktadır. Doğal olarak bir deneyde C durumu için kesin olarak koşullardan emin olmak mümkün değildir. Burada homojen reaksiyondan heterojen reaksiyona bir geçiş vardır. Çünkü uniform damlacık boyutu atomizasyonla kazanılamaz. Damlacıkların çoğu yüksek bir depozisyon verimine erişmek için C durumuna maruz kalmalıdır [32].

Püskürtme yönteminde, üzerinde film oluşturmak üzere başta silisyumlu camlar olmak üzere çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metal tabanlar kullanılmaktadır. Ayrıca payreks cam, seramik, plastik ve polimer tabanlar da kullanılmaktadır. Bu çalışmada taban olarak mikroskop camları kullanılmıştır.

Püskürtme yöntemi ile film elde etmenin diğer yöntemlere göre bazı dezavantajları olmasına karşın ekonomik ve kolay bir yöntem olduğu için tercih edilmektedir. Ayrıca film elde etmek için püskürtülmek üzere hazırlanan çözeltiye istenen miktarda katkı yaparak filmin fiziksel özelliklerini kolaylıkla değiştirebilmek gibi avantajları vardır.

3.3. Püskürtme Yöntemi ile $Cd_xZn_{(1-x)}O$ Filmlerinin Elde Edilmesi

$Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmleri Şekil 3.2’de gösterilen spray pyrolysis deney setinde elde edilmiştir. Burada (1) Azot tüpünü, (2) püskürtme odasını, (3) ısıtıcıyı, (4) ayarlanabilir akım kaynağını (varyağı), (5) çözelti kabını, (6) ultrasonik püskürtme başlığını, (7) püskürtme başlarken ve sona erdiğinde damlaları önleyici sürgülü tablayı, (8) demir-konstantan termokuplu, (9) bakır bloğu, (10) cam tabanları, (11) azot gazı basıncını gösteren manometreyi, (12)

odasının içerisinden dışarıya ısı kaybını azaltmak için kabinin içi alüminyum folyo ile tamamen kaplanmıştır.

3.3.2. Isıtıcı ve Sıcaklık Kontrolü

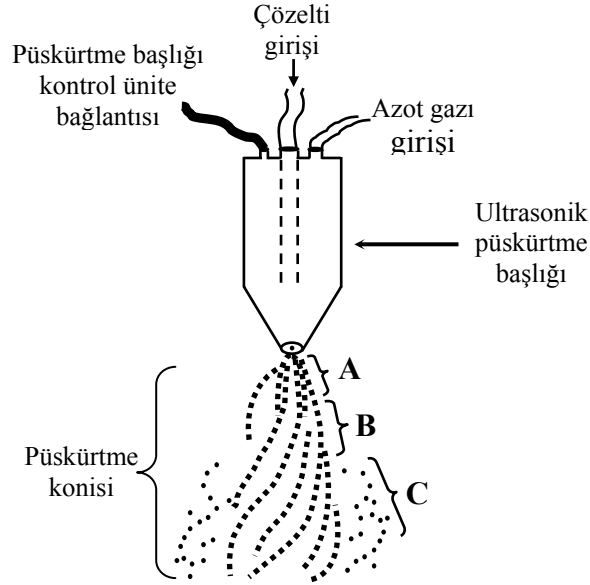
Isıtıcı olarak muhafazalı direnç teli ve 5 kW'lık ayarlanabilen bir varyak kullanılmıştır. Direnç telini muhafaza etmek için ytong bloklar kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlamak için 15x15x1,5 cm³ boyutlarında yüzeyi düz bakır blok kullanılmıştır.

Cam tabanların yüzey sıcaklığını ölçmek için demir-konstantan termokupl kullanılmıştır. Cam taban ile termokupl arasındaki temas indiyum ile sağlanmıştır. Termokuplun üstü yanmaz teflon bant ile tamamen kapatılmış ve üzerine küçük bir mikroskop camı konulmuştur. Püskürtme işlemi esnasında taban sıcaklığına karşılık gelen gerilim değerleri, bu termokuplun çıkış uçlarına bağlanmış olan Thurlby 1905a model dijital multimetre ile okunmuştur. Demir-konstantan termokupla ait gerilim-sıcaklık tablosundan yararlanılarak gerilim değerlerine karşılık gelen taban sıcaklıkları belirlenmiştir. Termokuplun uçlarının referans sıcaklığı buzlu su ve civadan oluşan bir sistemle 0 °C'de tutulmuştur. Bu sistemde termokupl uçları, buzlu su içerisindeki deney tüplerinde bulunan civaya batırılmış ve bu iki deney tüpünden çıkan başka uçlarla da dijital multimetreye bağlantı yapılmıştır.

3.3.3. Püskürtme Başlığı

Püskürtme başlığı püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılmaktadır. Püskürtme başlığı, püskürtme işlemi sırasında püskürtme gazının yardımıyla, ucunda oluşan vakumla, çözeltinin atomize edilmesini sağlar. Püskürtme yönteminde cam veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlıkları kullanılabilir. Bu çalışmada paslanmaz çelikten yapılmış ultrasonik püskürtme başlığı kullanılmıştır. Şekil 3.3'te paslanmaz çelikten yapılmış Lechler Ultrasonik Atomizer US1 marka püskürtme başlığı ve

püskürtücüden çıkan damlacıkların sıcak cam tabanlara ulaşmaya kadar geçtiği değişik aşamalar gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve aerodinamiğinin sematik gösterimi.

A bölgesinde; çözelti, taşıyıcı gaz (N_2) tarafından püskürtücünün ucundan ivmelendirilir. Bu bölgede akış girdaplı ve koni şeklindedir. Çözelti damlacıkları sıkışık haldedir.

B bölgesinde; taşıyıcı gaz girdaplı akış yapan çözeltiye kesme kuvvetleri uygulanır ve sonuçta atomize damlacıklar oluşur. Damlalar birbirlerinden uzaklaşarak sıcak tabana doğru hareket ederler. Damlacıkların hızı, A bölgesindekilere göre düşüktür. Akış püskürtücünün ucundan B bölgesinin sonuna kadar bir helis görünümündedir.

C bölgesi tabana çok yakın olduğu için gerçekte istenmeyen bir durumdur. Bu bölgenin oluşumu püskürtücü ucundaki mekanik aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortuların akışı bozarak düşük hızlı damlacıklara neden olmasından kaynaklanmaktadır. Tortuları önlemek için her püskürtme işlemi sonunda püskürtücüden saf su geçirilerek püskürtücü temizlenmelidir. Bölgedeki damlacıkların hızı A ve B bölgelerindeki damlacıkların hızlarından daha düşüktür.

Bu nedenle, çözelti geniş bir yüzeye dağılmaktadır ve daha küçük parçalara ayrılmaktadır.

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

$Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) yarıiletken filmleri elde edilirken, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe için çeşitli yükseklik değerleri denenmiştir. Bu denemelerin sonucunda filmlerin en iyi 40 cm yükseklik değerinde olduğu saptanmıştır ve film üretimi bu yükseklik değerinde gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Püskürtme Basıncı

Çözelti, basıncı 0.2 kg/cm^2 olan azot (N_2) gazı yardımıyla atomize edilmiştir. Azot gazı basıncı, azot tüpü üzerinde bağlantılı ve el ile kontrol edilebilen $(0-1) \text{ kg/cm}^2$ aralıklı bir manometre yardımı ile istenilen değerde sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı da, azot tüpü ile bağlantılı olan $(0-300) \text{ kg/cm}^2$ aralıklı diğer bir manometreden kontrol edilmiştir. Basınç değerlerinin artırılması cam tabanların hızlı soğumasına ve sıcaklığın sabit değerde tutulamamasına neden olmaktadır. Basınç değerlerinin azaltılması da püskürtülen çözeltinin atomize edilemeyerek bozuk film oluşumuna sebep olmaktadır.

3.3.5. Çözelti Akış Hızı

Çözelti akış hızı elde edilecek filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Çözelti akış hızının uygun değerden yüksek olması gözenekli filmlerin oluşmasına, düşük olması da enerji ve zaman kaybına neden olmaktadır.

Püskürtülecek çözeltilerin akış hızını belirlemek için akış ölçer (flowmeter) kullanılmıştır. $Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerinin üretiminde yapılan denemeler sonucunda en uygun akış hızı $x=0$ için 2.0 ml/dak $x=0.59$, $x=0.78$, $x=1$ için 3 ml/dak olarak belirlenmiştir.

3.3.6. Çözeltilerin Hazırlanması

ZnO filmini elde etmek için kullanılacak çözelti % 98 saflıktaki $ZnCl_2$ tuzu ile hazırlanmıştır. $ZnCl_2$ tuzunun formül tartısı $M=136.29$ g'dır. 0,1 Molarlık çözelti hazırlamak için 1000 ml deiyonize su ve 13.907 g $ZnCl_2$ tuzu kullanılmıştır. 13.907 g $ZnCl_2$ tuzu önce 50 ml deiyonize suda çözdürülmüş daha sonra 950 ml deiyonize su daha eklemek suretiyle çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti bir şişeye süzgeç kâğıdından süzülerek konmuştur. İki gün süreyle bekletilen çözeltide bir çökelti oluşmadığı gözlenmiştir. CdO filmini elde etmek için kullanılacak çözelti % 98 saflıkta $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzu ile hazırlanmıştır. $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzunun formül tartısı $M=266.52$ g'dır. 0,1 Molarlık çözelti hazırlamak için 1000 ml deiyonize su ve 26.652 g $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzu kullanılmıştır. 26.652 g $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzu önce 50 ml deiyonize suda çözdürülmüş daha sonra 950 ml deiyonize su daha eklemek suretiyle çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti bir şişeye süzgeç kâğıdından süzülerek konmuştur. İki gün süreyle bekletilen çözeltide bir çökelti oluşmadığı gözlenmiştir.

3.4. Deneyin Yapılışı

$Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmleri elde etmek için 11×13 mm² ebatlarında düzgün olarak kesilmiş Objektträger marka 1 mm kalınlığında mikroskop camları kullanılmıştır. Bu camlar istenilen boyutlarda kesildikten sonra deterjanlı saf su ile kaynatılmış ve daha sonra deiyonize su ile durulanmıştır. Durulanan camlar sıcak hava ile kurutulduktan sonra teker teker kromik asitten geçirilmiş ve deiyonize su ile durulandıktan sonra yine kurutulmuştur. Camlar son olarak asetonla geçirilmiş ve tekrar kurularak temiz hale getirilmiştir.

Püskürtme işleminden önce cam tabanların konulduğu bakır blok zımparalanıp alkol ile temizlenmiştir. Bakır blok yerine yerleştirildikten sonra püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe istenilen değere ayarlanmış ve bir şakül yardımı ile merkezlenmiştir. Püskürtme öncesinde püskürtme başlığının ucunda çözelti damlacıklarının cam tabanlara düşmesini önlemek için sürgülü kap

püskürtme başlığının tam altına gelecek şekilde sürülmüştür. Daha sonra deney setindeki çözelti kabına deiyonize su konmuş ve sistemden geçirilerek sürgülü kaptaki behere boşalması sağlanmıştır. Daha sonra hava yardımıyla çözeltinin geldiği boruda kalan damlacıklar temizlenmiştir. Böylece istenmeyen bir etkinin çözelti derişimini etkilemesi engellenmiştir.

Daha sonra püskürtme başlığından çıkan damlacıkların tam olarak cam tabanların üzerine düşmesi için taban ısıtılmadan ve gerçek püskürtme işlemine geçilmeden denemek amacıyla bir püskürtme işlemi yapılmıştır. Bu deneme yapılırken bakır blok ile aynı boyutlarda merkezi belli olan bir kâğıt, blok üzerine yerleştirilmiştir. Kâğıt üzerine biriken çözeltinin konumundan damlacıkların merkeze düşüp düşmedikleri kontrol edilmiştir. Eğer damlacıkların konumunda merkezden bir sapma varsa bakır bloğun konumu değiştirilerek tekrar ayarlanmıştır.

Püskürtme başlığının ucunda kalan su damlacıklarının cam tabanlara düşmesini önlemek için sürgülü kap püskürtme başlığının tam altına gelecek şekilde sürülmüştür. Daha sonra püskürtme için hazırlanan cam tabanlar merkezde olacak şekilde bakır blok üzerine yaklaşık 90 cm²'lik bir alana düzgün ve aralıksız olarak dizilmişlerdir. Bu işlemler bittikten sonra püskürtme odasının penceresi kapatılarak sistem deney için hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan çözeltiler ve karışımlar püskürtme kabininden daha yüksek bir konumda olan ayırma hunisi biçimindeki çözelti kabına dökülmüştür.

Sıcaklık kontrolü için 0 °C referans sıcaklığı buzlu su ile sağlanmıştır. Buzlu suyun bulunduğu kabın içine, içi cıva dolu iki deney tüpü, deney tüpünün içine de termokuplun referans uçları cıva ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu deney tüpünden bir başka kablo da dijital multimetreye bağlanmıştır.

Bütün hazırlıklar tamamlandıktan sonra ısıtıcının anahtarı açılıp, sıcaklık multimetreden kontrol edilmeye başlanmıştır. Taban sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşınca kadar, ısıtma işlemine devam edilmiştir. Taban sıcaklığı istenilen değerden 10-15 °C daha yüksek bir değere getirilmiştir. Çünkü ilk püskürtme anında, püskürtülen çözeltinin sıcaklığı taban sıcaklığından küçük olduğundan gaz akışıyla birlikte tabanda ani sıcaklık düşmelerine neden olmaktadır. Püskürtme

işlemi süresince sıcaklık, varyak yardımı ile dengede tutulmaya çalışılmıştır. Ancak ± 5 °C derecelik sapmalara engel olunamamıştır.

İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra azot gazının basıncı 0.2 kg/cm^2 değerine ayarlanmış ve çözelti çıkış anahtarı açılıp çözelti akış hızı flowmetreden $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ filmlerinden $x=0$ için 2 ml/dak $x=0.59$, $x=0.78$, $x=1$ için 3 ml/dak değerine ayarlanmıştır.

Püskürtme başlığı altındaki sürgülü kap geri çekilerek deneye başlanmıştır. Püskürtme boyunca atık gazları dışarı atılabilmesi için aspiratör açık tutulmuştur. Püskürtme işlemi boyunca azot gazı basıncı, çözelti akış hızı, taban sıcaklığı ve 0 °C referans sıcaklığı sürekli kontrol edilmiştir. Filmlerin elde edilme özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Püskürtme işlemi bittikten sonra, önce çözeltinin anahtarı kapatılmıştır. Sonra ısıtıcı devre dışı bırakılıp, sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirilmiştir. Daha sonra azot gazı kapatılmış ve son olarak da püskürtücü kontrol ünitesi devre dışı bırakılmıştır. Elde edilen filmler bu halde birkaç saat soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sırasında da atık gazların dışarıya çıkması için aspiratör bir müddet açık bırakılmıştır. Soğutma işlemi bittikten sonra elde edilen filmlerden homojen görünümlü olanlar seçilip, petri kaplarına konulmuştur.

Çizelge.3.1. Filmlerin elde edilme özellikleri ve kalınlıkları.

Filmler	Taban Sıcaklığı (°C)	Azot Basıncı (kg/cm^2)	Çözelti Akış Hızı (ml/dak)	Püskürtme Yüksekliği (cm)	Püskürtme Süresi (dak)	Filmlerin kalınlıkları (μm)
ZnO	325	0.2	2	40	45	0.631
$\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$	375	0.2	3	40	30	0.234
$\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$	375	0.2	3	40	40	0.333
CdO	400	0.2	3	40	60	0.550

3.5. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerine elde edilen filmlerinin kalınlıkları tartı metodu ile bulunmuştur. Tartım işlemi maksimum 220 g tartabilen 0.1 mg hassasiyetli SHIMADZU AY 220 model elektronik terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri iki

aşamada yapılmıştır. Cam tabanlar püskürtme işleminden önce tek tek tartılıp tabanları numaralandırılmıştır. Aynı cam tabanlar, üzerine film oluşturulduktan sonra tekrar tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam taban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları

$$t_f = \Delta m / S \cdot \rho_f \quad (3.1)$$

formülü kullanılmıştır. Burada;

Δm , filmin kütlesi

ρ_f , filmin yoğunluğu

S, cam tabanın yüzey alanını

göstermektedir. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu kabul edilmiştir. CdO için yoğunluk değeri 8.15 g/cm^3 alınmış, ZnO filmler için yoğunluğu 5.675 g/cm^3 olarak alınmış karışım yoğunlukları ise bu değerler kullanılarak ayrıca hesaplanmıştır.

4. Cd_xZn_(1-x)O FİLMLERİNİN X-IŞINI KIRINIMI DESENLERİ

4.1. Giriş

Bir katının atomlarının düzenli bir şekilde dizilmeleri sonucunda oluşan yapıya kristal yapı denir. Düzenli diziliş tekrarlı karakterdedir. Katı bir maddenin karakteristik örgü yapısının özelliğinde olan en küçük atom topluluğuna birim hücre denir. Kristal yapı, birim hücrenin tekrarlanması ile meydana gelir [33, 34].

Görünür ışık kullanarak kristalin içyapısı hakkında bilgiler elde edemeyiz. Çünkü görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki boşluklarla kıyaslandığında oldukça büyüktür. Kristal yapısını inceleyebilmek için dalgaboyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan foton, nötron ve elektronlar kullanılır [6, 35].

X-ışınlarının kristaller aracılığıyla kırınımının mümkün olduğunu ilk olarak 1912'de Alman fizikçi von Laue göstermiştir. Laue'nin yaptığı deneyler hem x-ışınlarının dalga yapısını, hem de atomların bir kristal içerisinde periyodik düzende olduğunu ispatlamıştır. Bu deneyleri inceleyen İngiliz fizikçi W.L. Bragg yine 1912 yılında Laue deneyini başarılı bir şekilde analiz etmiş ve kırınım için gerekli koşulları von Laue tarafından kullanılan daha basit bir matematiksel formda ifade edebilmiştir. Sonraki yılda da ilk olarak bazı kristal yapılarını eksiksiz olarak belirlemiştir [33].

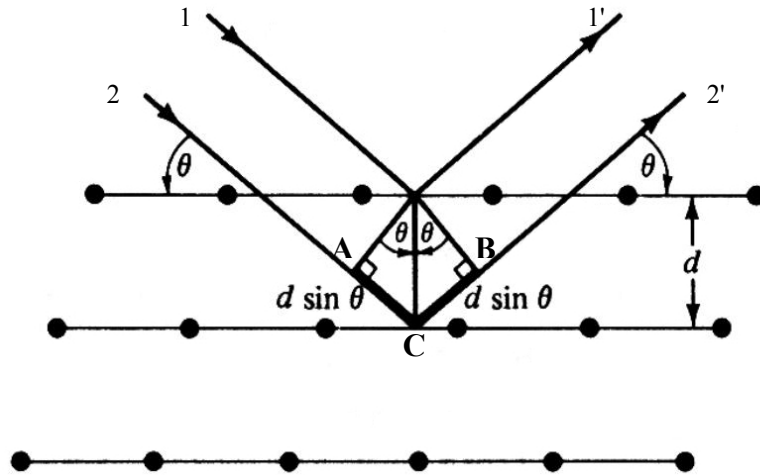
4.2. X-Işını Kırınımı

Materyallerin kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. Bir x-ışınının enerjisi, dalga boyu ile ters orantılıdır ve enerjisi $E=hc / \lambda$ 'dır, dalga boyu ise 0.1 Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında 0.2 Å ile 2.5 Å arasındaki dalga boylu x-ışınları kullanılır. Bu çalışmada dalga boyu 1.541 Å olan CuK_α olan tek dalga boylu x-ışınları kullanılmıştır.

X-ışınlarının kristalde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. Bir kristale x-ışını gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Böylece, kristaldeki

elektronlar, her yönde aynı dalga boyunda ışın yayınlılar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışımaya yaparlar. Aynı frekansta ışımaya yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışımalar bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışımalar yapıcı ve yıkıcı girişim yaparlar.

Bir kristalden kırınım olayının açıklanması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Kırınım olayı Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlem tabakalarından yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Yansıma düzlemleri kristalin yüzeyini oluşturan düzlemlerden tamamen farklı olabilir [6]. Kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelen tek dalga boylu x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, kristale giren x-ışınları düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır. Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler. Girişim yapıcı ise 1 nolu ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır.



Şekil 4.1.d mesafesiyle ayrılmış, belirli bir örgü düzlemleri ailesinden bir Bragg yansıması [36].

$$\text{Yol Farkı} = \overline{AC} + \overline{CB} = d \sin \theta + d \sin \theta$$

ile verilir. Buradan,

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (4.1)$$

yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerektiği görülür. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada,

- d, kristal düzlemleri arası uzaklığı,
- n', bir tam sayı olmak üzere yansıma mertebesi
- λ , ışının dalga boyunu göstermektedir.

Bir kristalde X-ışınları kırınımı Bragg yasası sınırları içinde meydana gelir. Bragg yasasının koşullarını sağlanarak üç farklı yöntemle X-ışınları kırınımından veri elde edilebilir. Bunlar Laue, döner kristal ve toz yöntemidir.

Laue yönteminde kristal sabit tutularak değişen dalga boylarında x-ışınları gönderilerek difraksiyon koşulları sağlanır. X-ışınları demeti heterojen olarak kullanılır yani beyaz ışınım söz konusudur. Bu yöntem iki farklı şekilde uygulanır. İlk yöntemde x-ışınları kristal üzerine gönderilir ve kristal tarafından difraksiyona uğrayan ışınlar kristali kat ederek film plağı üzerine düşer, ikinci yöntemde ortasından bir delik açılarak hazırlanmış film plağı x-ışınları kaynağı ile kristal arasına konur ve difraksiyona uğrayan ışınlar film plağı üzerine düşer. Sonuçta, kristaldeki her bir düzlem takımı için Bragg şartını sağlayacak, bir beyaz ışınım dalga boyu olacaktır. Film plakalarından kristalin yönelmesi, içersindeki kusurları gibi özellikler Laue desenleri yardımı ile bulunabilir. Numune olarak yaklaşık 1 mm boyutlarında tek (single) kristal kullanılır.

Döner kristal yönteminde monokromatik x-ışınları kullanılırken kristal belirlenmiş bir eksen etrafında döndürülerek Bragg yasasını gerçekleyen açılarda difraksiyon meydana gelmesi sağlanır. Bir tek kristal monokromatik x-ışını demetine dik olarak yerleştirilir ve silindirik bir film kristalin etrafına sarılır. Kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülürken filmin eksen kristal eksenine ile çakışmalıdır. Difraksiyonun gerçekleşmesiyle film üzerinde düzenli lekeler meydana gelecektir. Bu metodun sağladığı en büyük avantaj, ortaya çıkan yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımalarının birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir. Dezavantaj ise, kristal yapıya ait eksenlerden birinin bilinmesi gerekliliğidir. Eğer kristal yapısı bilinmeyen bir numune üzerinde çalışılıyorsa, eksenlerden birini belirlemek uzun zaman alabilir.

Toz yönteminde incelenecek kristal çok ince toz haline getirilir ve monokromatik x-ışınları içine yerleştirilir. Her bir toz parçası gelen demete göre keyfi bir şekilde yönlendirilmiş küçük bir kristaldir. Bu durumda Bragg koşulunu

sağlayan örgü düzlemlerinde difraksiyon meydana gelir. Toz örnek, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüp içine konulur. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme eksenini ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir. Çok büyük sayılardaki küçük kristal taneleri tüpte rasgele yöneldiğinden, hemen her zaman, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Tüpün içindeki örnek tüple beraber tüpün eksenini etrafında döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Tozun tamamı ele alındığında, bir eksen etrafında değil fakat bütün mümkün eksenler etrafında döndürülen bir tek kristale denktir. Kristal yapı önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilir [26, 33].

Toz yönteminin en büyük avantajı tek kristal kullanmadan kırınım desenlerini bulmayı mümkün kılmasıdır. Püskürtme yöntemiyle elde edilen $Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerinin kristal yapıları, toz yöntemi kullanılarak elde edilen x-ışını kırınım desenlerinden analiz edilmiştir.

4.3. $Cd_xZn_{(1-x)}O$ Filmlerinin x-ışını Kırınım Desenleri

$Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerinin x-ışını kırınım desenleri Rigaku Rint 2000 serisi X-Ray Diffractometer model x-ışını cihazında $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ dalga boyu CuK_{α} ışını kullanılarak $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ sınır değerinde incelenmiştir. Bu desenlerin incelenmesinden, filmlerin yapısı hakkında bilgi elde edilmiştir.

Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan piklerde kristallenme iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan piklerde kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Bu çalışmada elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üzerinde parantez içinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri belirtilmiştir.

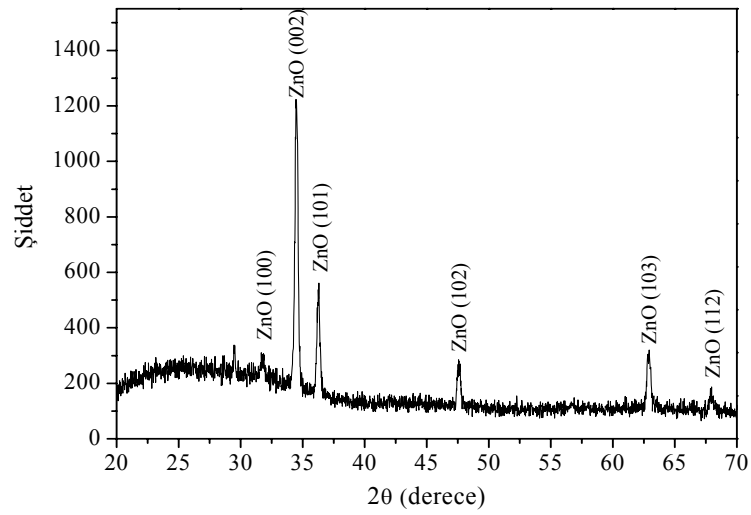
ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen filmlerin polikristal ve hegzagonal (wurtzite) yapıda oldukları (PDF00-036-1451), CdO filmlerinin ise polikristal kübik yapıda oldukları (PDF005-0640), $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ ve $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filmlerinin ise her iki yapıyı içerdiği belirlenmiştir.

Kimyasal püskürtme (spray pyrolysis) yönteminde, taban sıcaklığı, katkı konsantrasyonu ve başlangıç çözeltilisinin konsantrasyonu elde edilen filmlerin yapısında önemli bir etkiye sahiptir [37-41]. Dolayısıyla, film yapısı analiz edilirken bu faktörler dikkate alınmıştır.

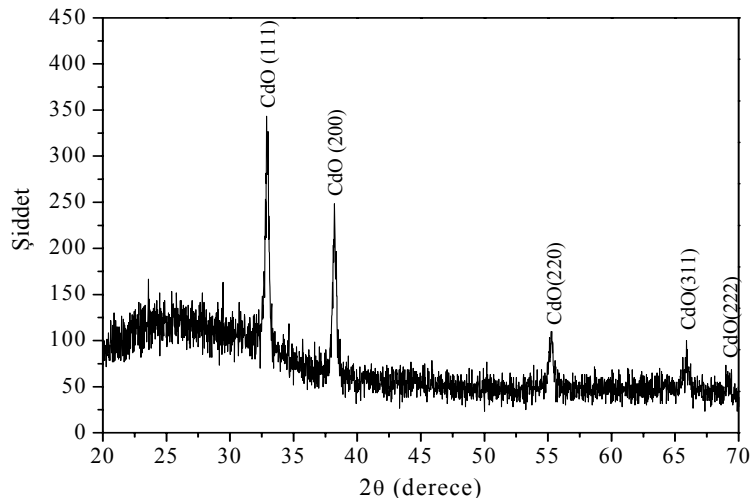
Herhangi bir film üzerinde XRD analizi yapıldığında o filme ait mevcut yansımalarından en büyük şiddete sahip olanı, ait olduğu (hkl) düzleminin tercihli olduğunu gösterir.

Şekil 4.2’de, elde ettiğimiz ZnO filmlerin x-ışını kırınım deseni yer almaktadır. Şekilden de görülebildiği gibi, ZnO filmler (002) doğrultusunda tercihli yönelime sahip olmuştur. İkinci mevcut pikler (100), (101), (102), (103), (112) düzlemlerinden yansımalara aittir.

Elde ettiğimiz CdO filmler (111) doğrultusunda tercihli yönelime sahip olmuştur. İkinci mevcut pikler (200), (311), (222) düzlemlerinden yansımalara aittir (Şekil 4.3).

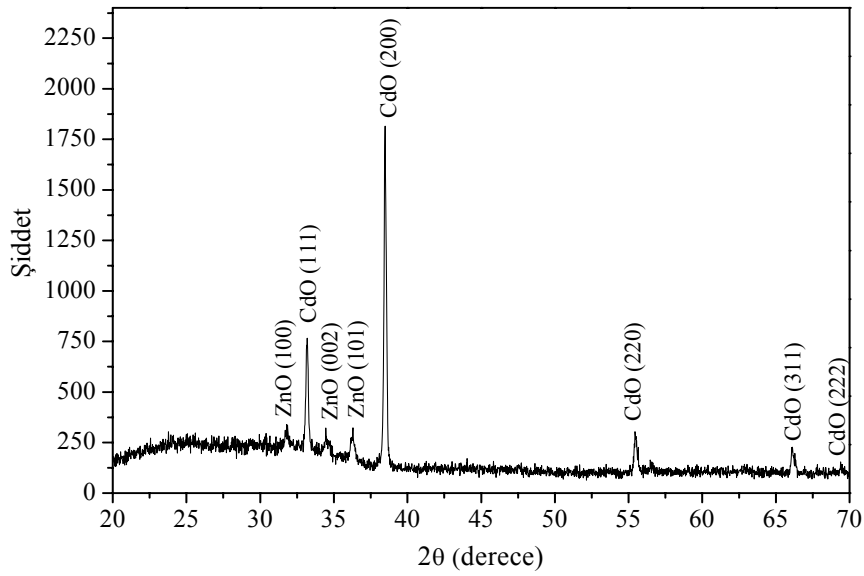


Şekil 4.2. 325±5°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmin x-ışını kırınım deseni.

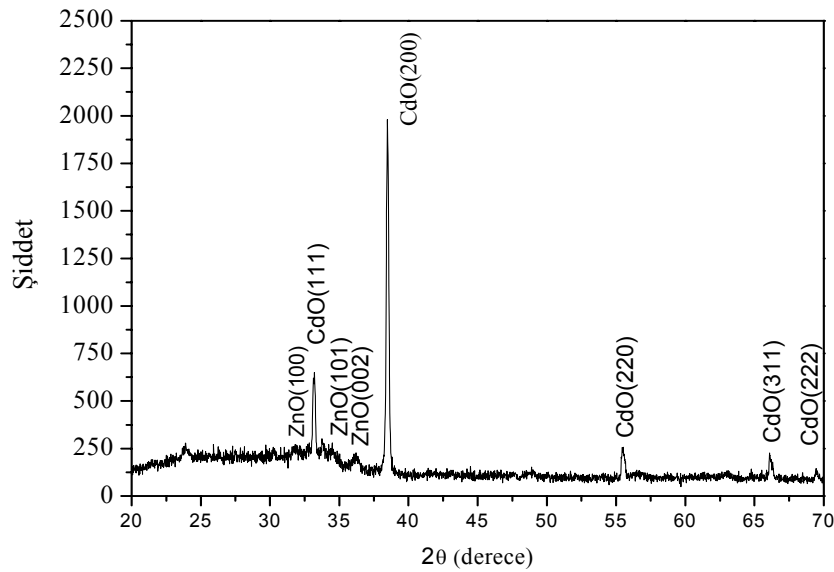


Şekil 4.3. 400±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filmin x-ışını kırınım deseni.

$\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ ve $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ karışım filmlerinin her ikisinde de CdO kristallenmesinin oldukça iyi olduğu görülmüştür (Şekil 4.4, Şekil 4.5). Her iki şekil incelendiğinde ZnO kristallenmesinin CdO'ya göre daha zayıf olduğu görülmektedir. Ayrıca, ZnO konsantrasyonu arttıkça ZnO yapısına ait pik şiddetlerinde gözlenen artış dikkat çekmektedir. CdO'nun tercihli yönelimi ise karışım filmlerde (200) pikine doğru kaymıştır.



Şekil 4.4. $375\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ filmin x-ışını kırınım deseni.

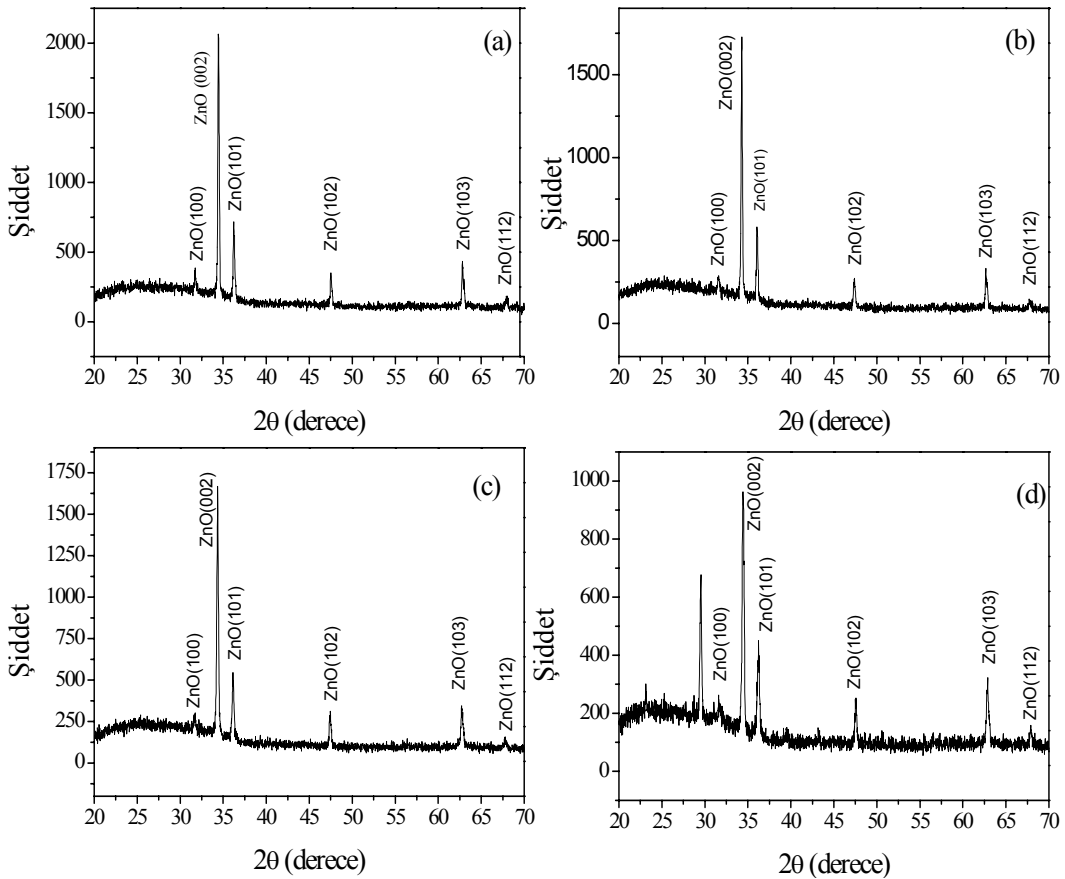


Şekil 4.5. $375\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ filmin x-ışını kırınım deseni.

Elde edilen $Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinin, $Cd_xZn_{(1-x)}O$ filmlerinin incelendiği birtakım çalışmalarla [42,43] karşılaştırıldığında, oldukça yüksek kristal yapısına sahip oldukları gözlenmiştir.

Elde edilen filmlerin kristal yapısı olumlu, ancak, görünür bölgede optiksel geçirgenlikleri literatüre göre düşük olduğundan, optiksel geçirgenlik üzerinde iyileştirme yapabileceği düşüncesiyle, tüm filmler, farklı sıcaklık ve sürelerde tavlannmıştır.

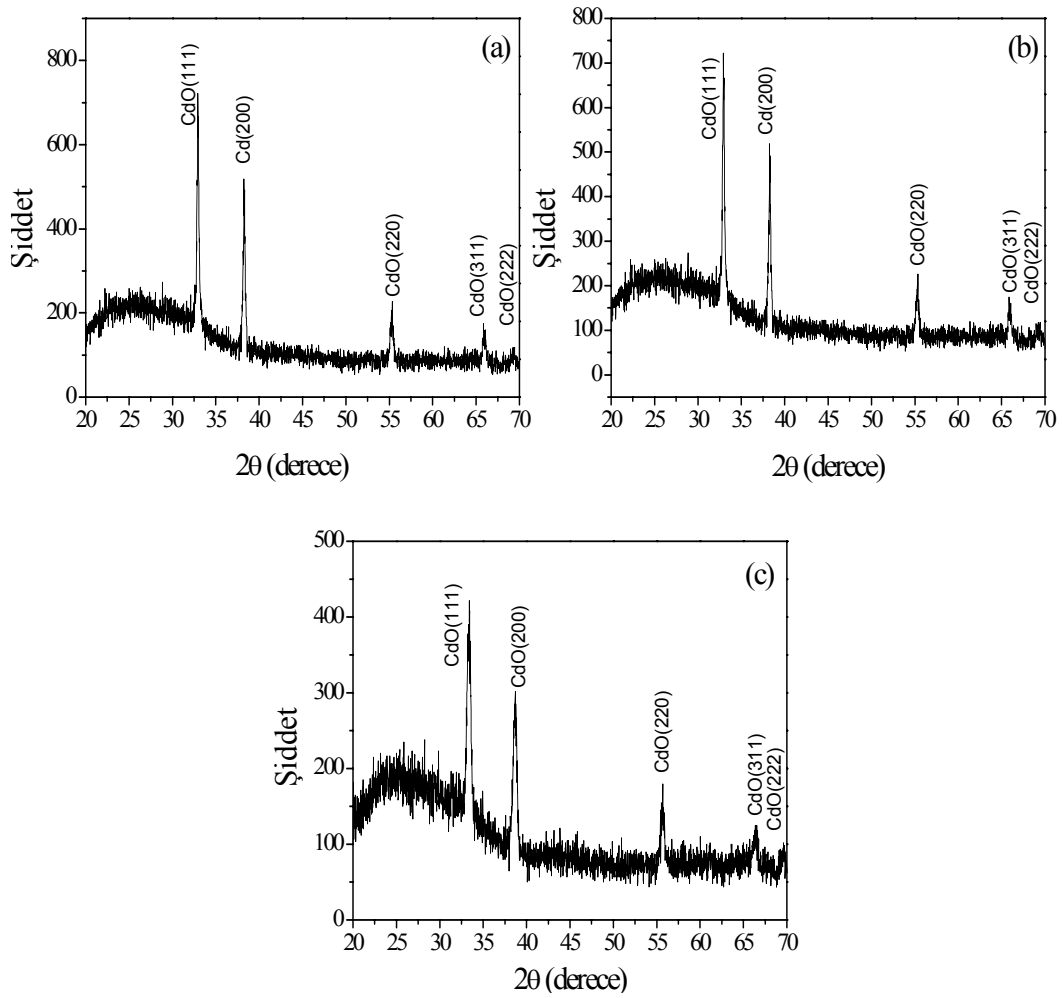
Şekil 4.6a'da 350 °C de 60 dakika tavlanan, Şekil 4.6b'de 450 °C de 30 dakika tavlanan, Şekil 4.6c'de 450 °C de 60 dakika tavlanan, ve Şekil 4.6d'de ise 450 °C de 90 dakika tavlanan ZnO filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri verilmektedir.



Şekil 4.6. (a) 350 °C'de 60 dak. (b) 450 °C'de 30 dak (c) 450 °C'de 60 dak (d) 450 °C'de 90 dak tavlanan ZnO filminin x-ışını kırınım desenleri.

Şekil 4.7a'da 450 °C de 30 dakika tavlanan, Şekil 4.7b'de 450 °C de 60 dakika tavlanan, ve Şekil 4.7c'de ise 450 °C de 90 dakika tavlanan CdO filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri verilmektedir.

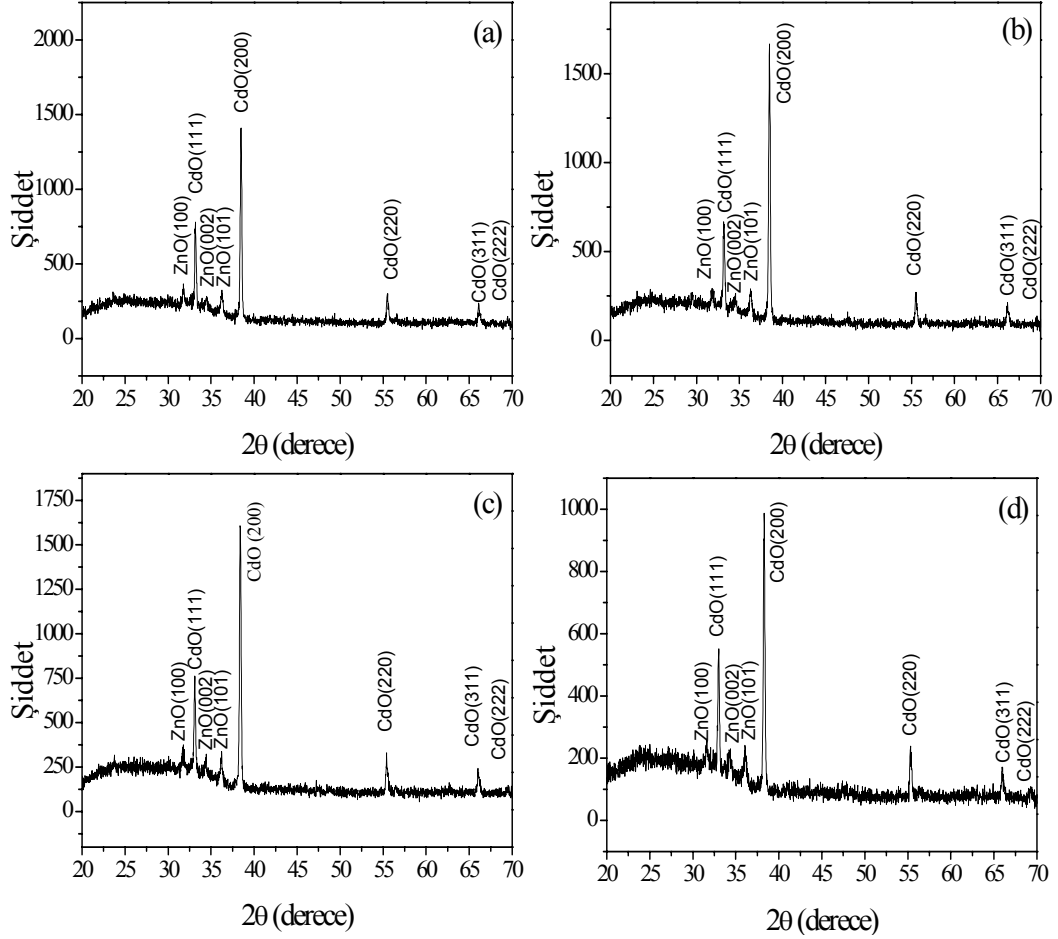
CdO filmini elde edebilmek için, 350±5 °C ve 375±5 °C taban sıcaklıklarında da deneyler yapılmış ve en uygun taban sıcaklığının 400±5 °C olduğuna karar verilmiş olmasından dolayı, bu filmler 350 °C de tavlammıştır.



Şekil 4.7 (a). 450 °C'de 30 dak (b) 450 °C'de 60 dak (c) 450 °C'de 90 dak tavlanan CdO filminin x-ışını kırınım desenleri.

Şekil 4.8a'da 350 °C de 60 dakika tavlanan, Şekil 4.8b'de 450 °C de 30 dakika tavlanan, Şekil 4.8c'de 450 °C de 60 dakika tavlanan, ve Şekil 4.8d'de ise

450 °C de 90 dakika tavlanan $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri verilmektedir.



Şekil 4.8. (a) 350 °C’de 60 dak. (b) 450 °C’de 30 dak (c) 450 °C’de 60 dak (d) 450 °C’de 90 dak tavlanan $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ filminin x-ışını kırınım desenleri.

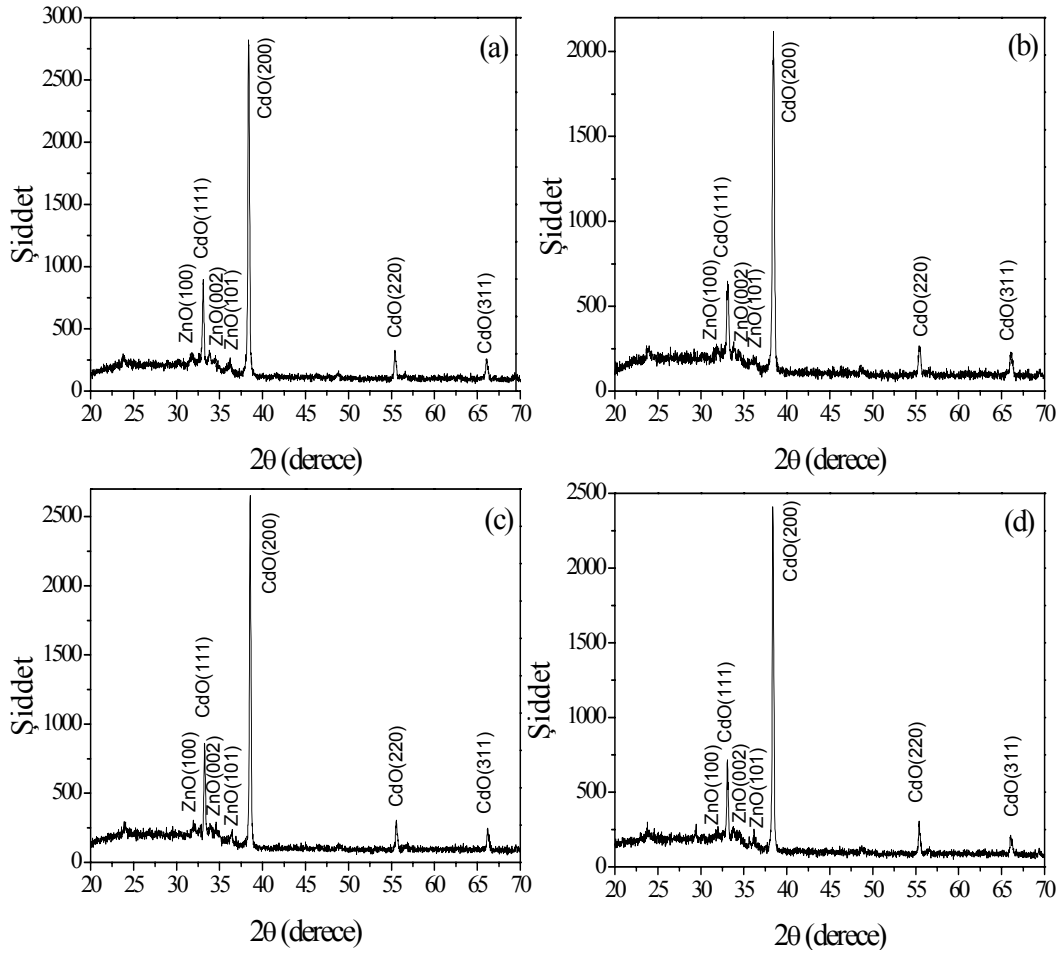
Şekil 4.9a’da 350 °C de 60 dakika tavlanan, Şekil 4.9b’de 450 °C de 30 dakika tavlanan, Şekil 4.9c’de 450 °C de 60 dakika tavlanan, ve Şekil 4.9d’de ise 450 °C de 90 dakika tavlanan $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri verilmektedir.

Elde edilen ve tavlanan filmlerin kristal yapıları hakkında yorum yapabilmek için, x-ışını kırınım desenlerinden yararlanılarak, filmlerin yapı katsayıları hesaplanmıştır. Herhangi bir filmin yapı katsayısı, o filme ait tercihli düzlemden yansıma şiddetinin, aynı yapıya ait diğer düzlemlerden yansıma

şiddetlerine göre bağıl değeri olarak tanımlanır. Herhangi bir (hkl) tercihi düzlemi için yapı katsayısı (yüzde olarak), texture coefficient,(TC),

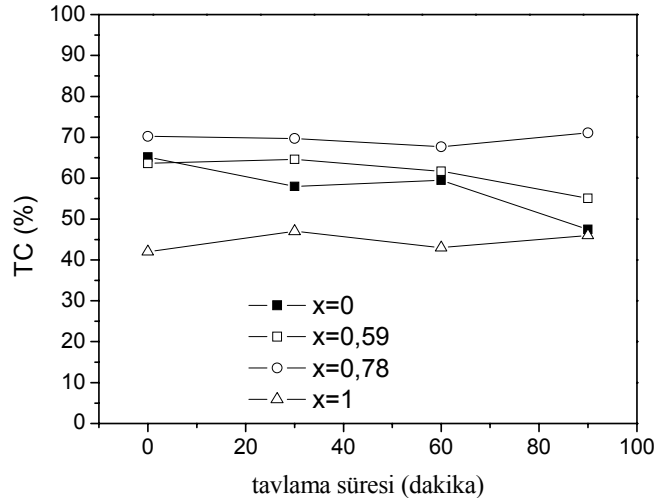
$$TC(\%) = \frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)} \times 100 \quad (4.2)$$

eşitliği ile tanımlıdır [44].



Şekil 4.9. (a) 350 °C’de 60 dak. (b) 450 °C’de 30 dak (c) 450 °C’de 60 dak (d) 450 °C’de 90 dak tavlanan $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filminin x-ışını kırınım desenleri.

Şekil 4.10’da, yapı katsayıları, tavlama süresine göre karşılaştırılarak verilmiştir.



Şekil 4.10. $Cd_xZn_{(1-x)}O$ filmlerinin $450\text{ }^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında farklı sürelerde tavlama işlemi ile yapı katsayılarının değişimi.

Şekil 4.10 incelendiğinde, öncelikle diyebiliriz ki, en iyi yapılanma $Cd_{0,78}Zn_{0,22}O$ filminde gerçekleşmiş olup, ardından, sırasıyla ZnO ve $Cd_{0,59}Zn_{0,41}O$ gelmektedir. En düşük yapılanma CdO filmine aittir. O halde diyebiliriz ki, CdO konsantrasyonunun $x=0,78$ olduğu filmler kristallenme anlamında en elverişli filmlerdir.

Yapı katsayısının, tavlama süresine göre, her bir filmde nasıl değiştiğini inceleyecek olursak, $x=0$ ve $x=0,59$ için yapılanmanın tavlama süresi arttıkça azaldığını görebiliriz. Öte yandan $x=0,78$ ve $x=1$ için tavlama işlemleri sonunda yapılanma artmıştır. Dolayısıyla $Cd_{0,59}Zn_{0,41}O$ karışım filminin ZnO gibi davrandığı $Cd_{0,78}Zn_{0,22}O$ filminin ise CdO gibi davrandığı görülmektedir.

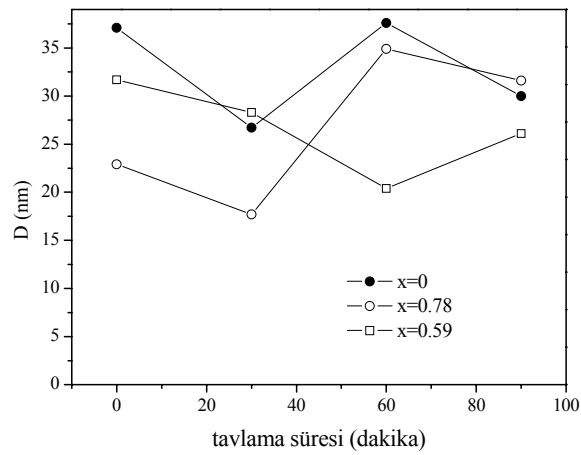
Elde edilen ve tavlanan filmlere ait tane boyutu (grain size) Debye-Scherrer [45] formülü;

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.3)$$

kullanılarak hesaplanmıştır. Burada, D ; tane boyutu, λ ; x-ışınlarının dalgaboyu ($1,541\text{ \AA}$), B ; (hkl) düzlemine ait pikin radyan cinsinden yarı pik genişliği (FWHM), θ ; Bragg kırınım açısını tanımlamaktadır. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 filmlerin tavlama süresine göre tane boyutlarının değişimini göstermektedir.

Şekil 4.11’de ZnO tane boyutu, Şekil 4.12’de CdO tane boyutu incelenmiştir. Her iki şekli birlikte yorumladığımızda, filmlerin tavlandıktan

önceki tane boyutlarına bakacak olursak, $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ karışım filmi içinde bulunan CdO kristalinin tane boyutunun en yüksek değere sahip olduğunu görebiliriz (Şekil 4.12). $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ ise bizim elimizde bulunan karışım filmlerden ZnO konsantrasyonunun nisbeten daha çok olduğu karışım filmidir. Bu durum literatürle de desteklenmektedir. Nitekim, literatürde yapılan bir çalışmada $\text{Zn}_x\text{Cd}_{(1-x)}\text{O}$ filmlerinde ZnO oranı arttıkça CdO kristalinin tane boyutunun arttığı gözlenmiştir [43,46]. Bu duruma neden olarak ise karışım çözeltide bulunan Zn atomlarının CdO oluşumu için bir katalizör gibi davrandığı öne sürülmektedir.

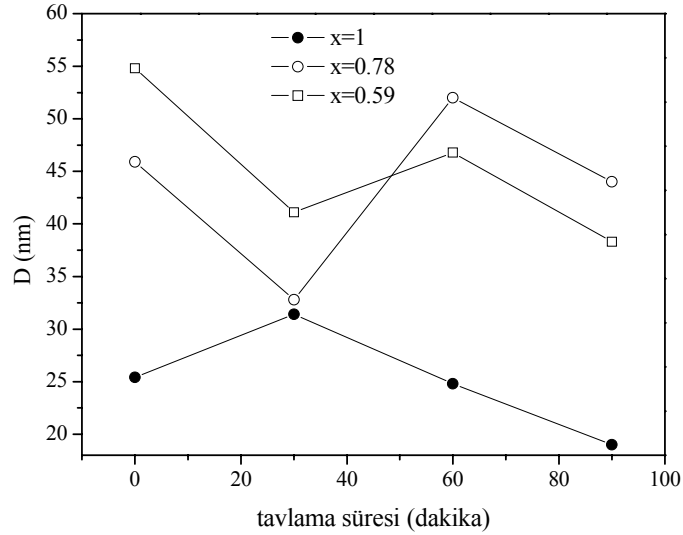


Şekil 4.11. $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ filmlerinin 450 °C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde tavlama işlemi ile ZnO tane boyutunun değişimi.

Şekil 4.11 incelendiğinde, elde edilen ZnO filminin tane boyutunun, 30 dakikalık sürede azalan, 60 dakikalık sürede artan, 90 dakikalık sürede ise tekrar azalan davranışı görülmektedir. Sonuç olarak 90 dakikalık tavlama işlemi sonucu tane boyutu tavlama işlemi öncesi değerinden küçüktür.

$\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ karışım filminde de ZnO tane boyutunun değeri, 30 ve 60 dakikalık sürelerde azalan, 90 dakikalık tavlama süresinde bir önceki değerine göre artan davranış sergilemiştir. Aynı filmdeki CdO tane boyutu, 30 dakika tavlama süresince azalmış, 60 dakika süre tavlama süresince artmış, 90 dakika tavlama süresince ise bir önceki değerine göre azalmıştır. Özet olarak, 90 dakikalık tavlama işlemi sonucu, $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ karışım filminde bulunan CdO ve ZnO tane boyutları, tavlama işlemi öncesi değerlerinden küçük olmuştur.

$\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ karışım filmindeki ZnO tane boyutu, 30 dakikalık sürede azalmış, 60 dakikalık tavlama sonucu ilk değerini de geçerek artmış, 90 dakika tavlama ise azalmıştır. $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ karışım filminde ise, CdO tane boyutu, 30 dakika tavlendiğinde azalmış, 60 dakika tavlendiğinde artmış, 90 dakika tavlendiğinde azalmıştır.



Şekil 4.12. $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ filmlerinin $450\text{ }^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında farklı sürelerde tavlama işlemi ile CdO tane boyutunun değişimi.

Sonuç itibarıyla, 90 dakikalık tavlama işlemi sonunda, $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ karışım filminde ZnO tane boyutu tavlama işlemi sonundan önceki değerinden daha büyük olup, CdO tane boyutu tavlama işlemi sonundan önceki değerine göre yaklaşık aynı kalmıştır.

Şekil 4.12 incelendiğinde, elde edilen CdO filminin tane boyutu 30 dakika süre tavlendiğinde artmış, 60 ve 90 dakikalık sürelerde tavlama işlemi sonucu azalmıştır.

Tavlama işlemleriyle tane boyutunun değişiminin incelenmesi, tavlama işlemlerinin filmlerin optiksel ve elektriksel özelliklerine etkisi konusunda açıklık getirmesi bakımından önemlidir.

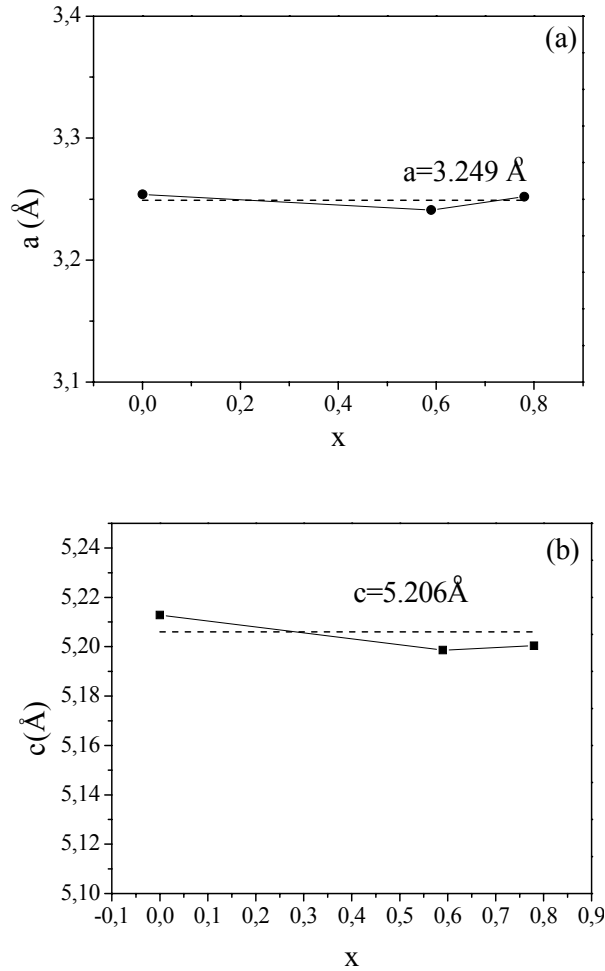
Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de ZnO ve CdO kristal yapılarına ait örgü parametrelerinin CdO konsantrasyonu x’e göre değişimi verilmiştir. Kübik yapı için örgü parametresi a ve hegzagonal birim hücre için örgü parametreleri a ve c

değerleri, sırasıyla, denklem (4.4) ve denklem (4.5)'de tanımlı formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d^2 = \frac{a^2}{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (4.4)$$

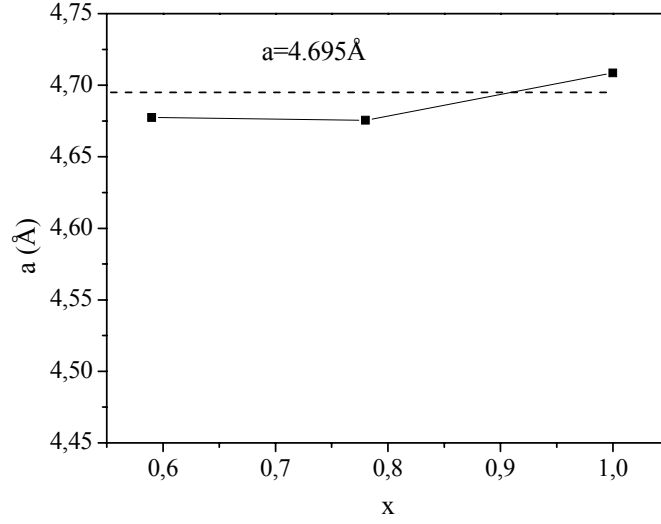
$$d^2 = \frac{a^2}{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2 a^2}{c^2}} \quad (4.5)$$

Burada, d ; x -ışını kırınımı sonucu, deneysel olarak belirlenmiş, düzlemler arası mesafedir. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14, filmlerin örgü parametrelerinin, hem literatürde geçen hacim değerlerine göre hem de CdO konsantrasyonu x 'e göre karşılaştırma imkanı vermektedir.



Şekil 4.13. $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ filmlerindeki ZnO hekzagonal yapısına ait örgü sabitleri a ve c değerlerinin x 'e göre değişimi, (kesikli çizgiler, ZnO için a ve c örgü parametrelerinin ASTM değerlerini göstermektedir).

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 incelendiğinde görülmektedir ki, ZnO ve CdO yapılarının bulunduğu karışım filmlerinde CdO ve ZnO örgü sabitleri, katkısız ZnO ve CdO filmlerindeki değerlerine göre azalmıştır.



Şekil 4.14. $Cd_xZn_{(1-x)}O$ filmlerindeki CdO kübik yapısına ait örgü sabitinin x 'e göre değişimi, (kesikli çizgi CdO için a örgü parametresinin ASTM değerini göstermektedir).

5. ABSORPSİYON

5.1. Giriş

Bir yarıiletkenin bant yapısını belirlemek için yarıiletkenin absorpsiyon spektrumu ölçülür. Absorpsiyon, yarıiletkene gelen elektromagnetik dalga ile maddedeki elektrik yüklerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır. Absorpsiyon sürecinde, bilinen enerjiye sahip bir foton, bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Böylece, absorpsiyon spektrumunda mümkün olan tüm geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir. Kristal kusurlarını dikkate almazsak, ışığın absorplanmasının en belirgin nedenleri şunlardır [31],

- 1) Kristalde titreşimlerin olması,
- 2) İzinli bantlardaki elektron ve hollerin uyarılması (uyarılmalar yasak enerji aralığından daha küçük enerjiye sahip olabilir),
- 3) Eksiton oluşturulması,
- 4) Yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması,
- 5) Valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılması.

Bir yarıiletken materyalde ise yarıiletkenlerin bant yapılarından dolayı absorpsiyon olayı farklı şekillerde gerçekleşebilmektedir. Yarıiletkenlerde ışığın absorplanması şu şekillerde meydana gelmektedir:

- a) temel absorpsiyon olayı,
- b) eksitonların absorpsiyonu,
- c) serbest taşıyıcıların absorpsiyonu,
- d) katkı atomlarının (impurity) absorpsiyonu,
- e) sıcak elektron (hot electron) yardımıyla absorpsiyon,
- f) eş elektronik tuzaklara (isoelectronic trap) bağlı absorpsiyon,
- g) akseptör-donör arası geçişler,
- h) bant içi (intraband) geçişler,
- i) örgü absorpsiyonudur.

Bu absorpsiyon olaylarından bazıları bir yarıiletken materyalde aynı anda birlikte gerçekleşebilir.

5.2 Temel Absorpsiyon Olayı

Temel absorpsiyon bir yarıiletkende, valans bandındaki bir elektronun materyale gelen ışıktan bir foton absorplayarak iletim bandına geçmesi olarak adlandırılabilir (Şekil 5.1.). Bunun için yarıiletken üzerine düşen fotonun enerjisinin en az yasak enerji aralığına eşit veya yasak enerji aralığından büyük olması gerekir. Bu durumda gelen fotonun frekansı ν ,

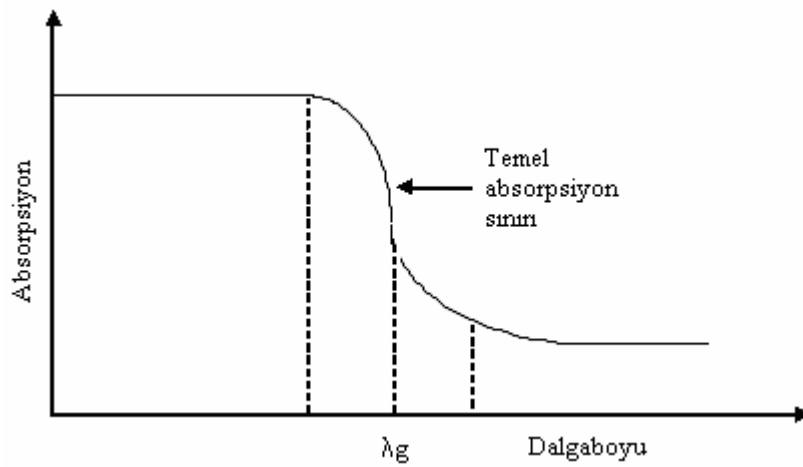
$$\nu \geq E_g / h \quad (5.1)$$

şeklinde yazılabilir. Gelen fotonun dalga boyu λ_g

$$\lambda_g \leq hc / E_g \quad (5.2)$$

dir. Burada, h Planck sabitini c ise ışık hızını göstermektedir.

Şekil 5.2'de görülen bir yarıiletkenin temel absorpsiyon spektrumunda λ_g dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış gözlenir ve λ_g 'den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir absorplayıcı, λ_g dalga boyundan büyük dalga boylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.

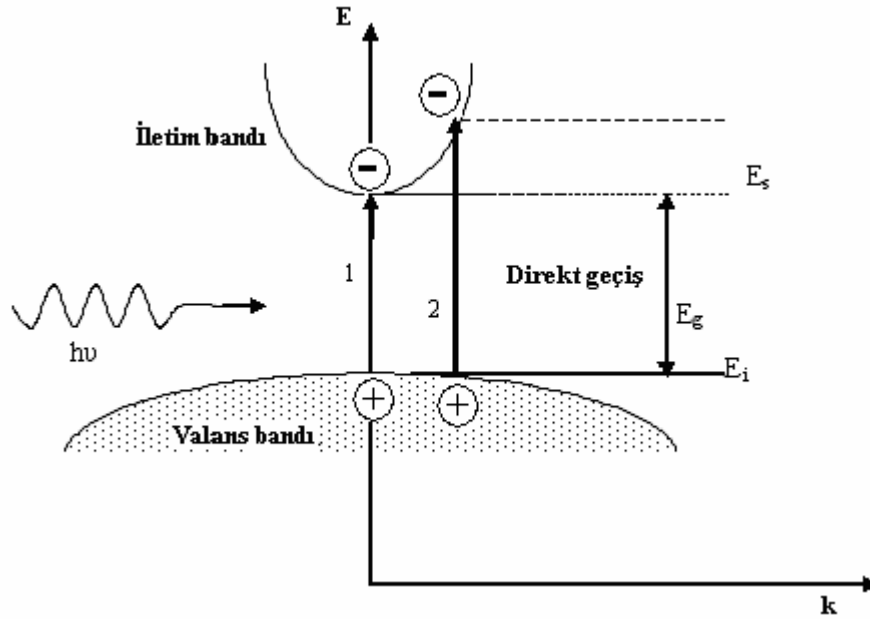


Şekil 5.1. Yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu.

Bir yarıiletkenin temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır. Ayrıca bant uzantıları arasında da geçişler olabilir.

5.2.1. Direkt bant geçişi

Bir yarıiletken materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerine sahip olabilir ($\Delta\vec{k} = 0$). Bu tür bantlara direkt bant denir. Böyle bir materyalde valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi direkt geçiş olarak adlandırılır. Direkt bant geçişi gelen fotonun enerjisi, yarıiletkenin enerji aralığına eşit ise Şekil 5.2’de 1 geçişi olarak; gelen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin enerji aralığından büyük ise Şekil 5.2’de 2 geçişi olarak görülür.



Şekil 5.2. Direkt bant geçişi.

E_{ilk} ilk durum, E_{son} son durum enerji seviyesi ise,

$$E_{son} = h\nu - E_{ilk} \quad (5.3)$$

olarak ifade edilir. Parabolik bantlarda, son durum enerji seviyesi ile yasak enerji aralığı arasındaki fark alınarak ilk enerji seviyesi elektronlar için,

$$E_{\text{son}} - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5.4)$$

holler için

$$E_{\text{ilk}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5.5)$$

ile verilir. Burada m_e^* elektronun etkin kütleini m_h^* ise holün etkin kütleini göstermektedir. E_{son} ve E_{ilk} değerleri denklem (5.2)'de yerine yazıldığında,

$$\hbar\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5.6)$$

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

$$\alpha(\hbar\nu) = A^* (\hbar\nu - E_g)^n \quad (5.7)$$

eşitliğiyle bağlıdır. Burada A^* ,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{(m_h^* + m_e^*)} \right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (5.8)$$

ifadesiyle verilen bir sabittir. Direkt bant geçişinde absorpsiyon katsayısı ile fotonun enerjisi arasındaki bağıntı

$$n_0 \alpha \hbar\nu \approx (\hbar\nu - E_g)^n \quad (5.9)$$

ile verilir. Burada n bir sabit ve n_0 ise kırılma indisidir. Bu denklemde n izinli direkt geçişler için 1/2, izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alır [20,31].

5.2.2. İndirekt bant geçişi

Yarıiletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerine karşılık gelmiyorlarsa ($\Delta\vec{k} \neq 0$) bu tür bantlara indirekt bant denilmektedir (Şekil 5.3). İndirekt bantlar arasında geçişlere indirekt bant geçişi denir. İndirekt bant geçişlerinde enerji korunur, fakat momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir.

Bu iki geçiş

$$\hbar\nu_{\text{em}} = E_{\text{son}} - E_{\text{ilk}} + E_f \quad (\text{fonon emisyonu için}) \quad (5.10)$$

$$h\nu_{\text{abs}} = E_s - E_i - E_f \quad (\text{fonon absorpsiyonu için}) \quad (5.11)$$

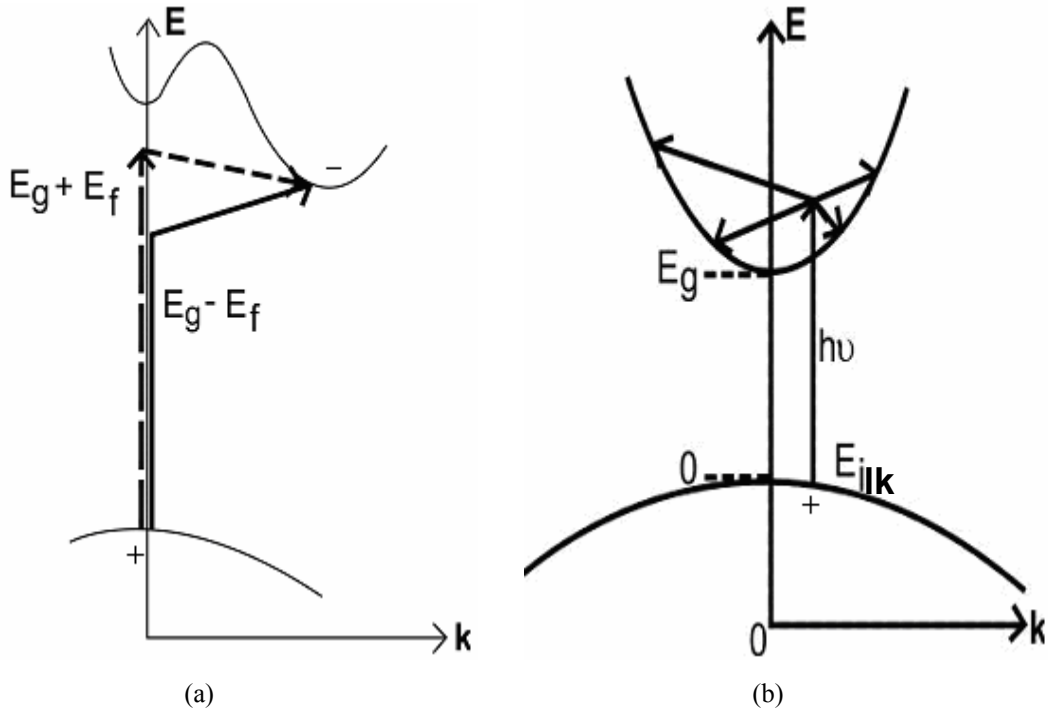
ile verilir. Burada E_f , fononun enerjisidir. Fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı ($h\nu > (E_g - E_f)$ için)

$$\alpha_{\text{abs}}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right) - 1} \quad (5.12)$$

ile verilir. Fonon emisyonlu geçişler için absorpsiyon katsayısı ($h\nu > (E_g + E_f)$ için)

$$\alpha_{\text{em}}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)} \quad (5.13)$$

ile verilir.



Şekil 5.3. (a) Bir yarıiletkende indirekt vadiler arası indirekt bant geçişi (b) Direkt bantlarda bir E_{ilk} ilk enerji seviyesinden iletim bandına mümkün indirekt bant geçişlerinden dördü [20].

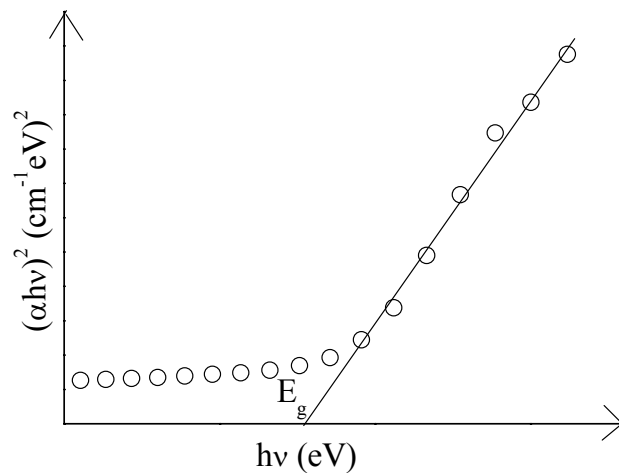
Burada, indirekt bantlar arası indirekt geçişler (Şekil 5.3a) için $n=2$, direkt bantlar arası indirekt geçişler (Şekil 5.3b) için $n=3$ alınır. Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonun olması durumunda absorpsiyon katsayısı (α) ile frekans (ν) arasındaki bağıntı,

$$n_0 \alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)} \quad (5.14)$$

ile verilir. Burada n , izinli indirekt geçişler için 2, yasaklı indirekt geçişler için 3 değerlerini alabilen bir sabittir [20,31].

5.3. $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Optik absorpsiyon yöntemi, yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra bant yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılır. Absorpsiyon yöntemiyle materyalin yasak enerji aralığını bulmak için $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişimi grafiği çizilir (Şekil 5.4).



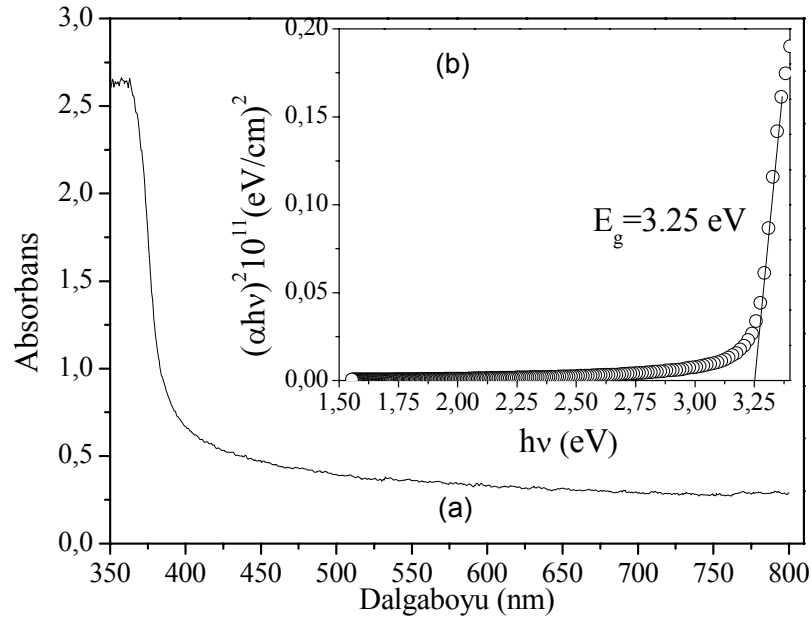
Şekil 5.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi.

Değişimin lineer olduğu kısmına karşı gelen doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığını verir.

Elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumları, Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümünde, 200-900 nm arasında tarama bölgesi olan Shimadzu UV-2101 PC UV-VIS Scanning Spectrophotometer cihazından elde edilmiştir.

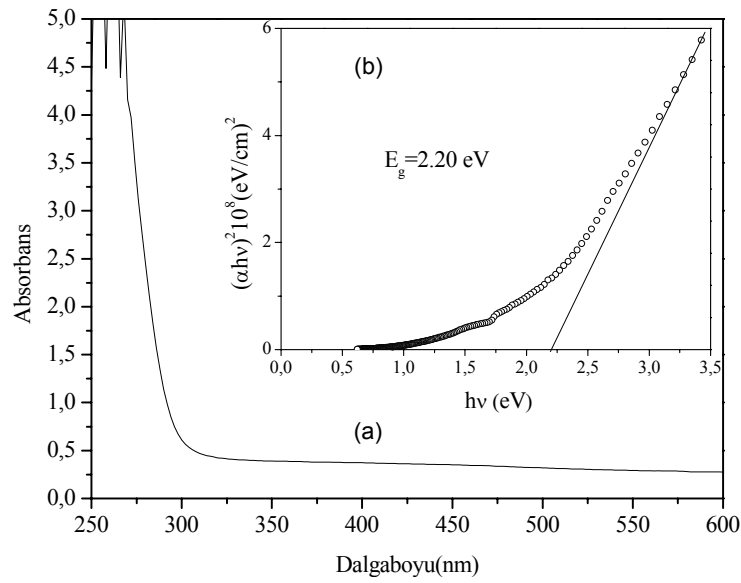
Elde edilen filmlerin direkt bant geçişli oldukları ve yasak enerji aralıklarının $x=0$, $x=0.59$, $x=0.78$, $x=1$ için sırasıyla 3.25 eV, 2.80 eV, 2.57 eV, 2.20 eV olduğu belirlenmiştir.

Şekil 5.5'de 325 ± 5 °C'de taban sıcaklığında elde edilen ZnO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi (b) görülmektedir. Elde edilen ZnO filmi 375 nm dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu olarak davranış göstermektedir (Şekil 5.5.a). Şekil 5.5.b'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı $E_g=3.25$ eV olarak bulunmuş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [43].



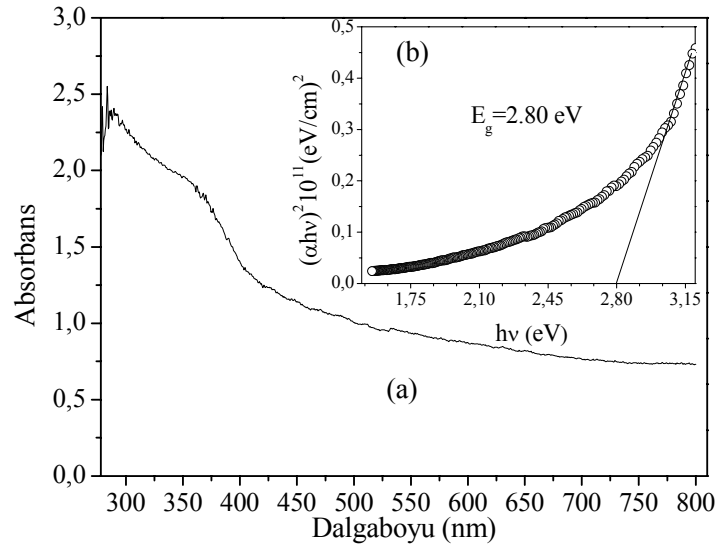
Şekil 5.5. 325 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi.

Şekil 5.6'da 400 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi (b) görülmektedir. Elde edilen CdO filmi 300 nm dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu olarak davranış göstermektedir (Şekil 5.6.a). Şekil 5.6.b'deki grafiğin lineer kısmının hv eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını vereceğinden CdO filminin yasak enerji aralığı 2.20 eV olarak bulunmuştur ve literatürle uyumludur [11].



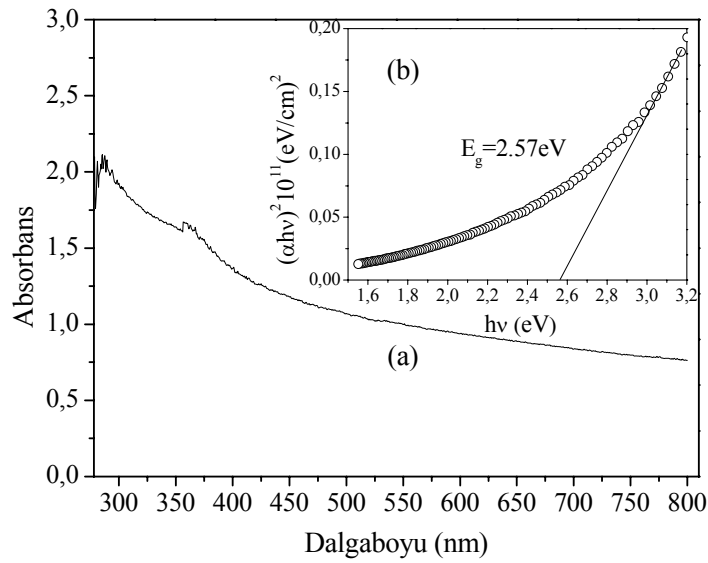
Şekil 5.6. 400 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.

Şekil 5.7'de 375 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi (b) görülmektedir. Elde edilen $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ filmi için, soğurma 700 nm ile 400 nm aralığında yavaş, 400 nm dalga boyundan küçük dalga boylarında daha hızlı bir biçimde artmıştır (Şekil 5.7.a). Şekil 5.7.b'deki grafiğin lineer kısmının hv eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı $E_g=2.80$ eV olarak bulunmuştur.



Şekil 5.7. 375±5 °C taban sıcaklığında elde edilen Cd_{0.59}Zn_{0.41}O filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu) \approx h\nu$ değişimi.

Elde edilen Cd_{0.78}Zn_{0.22}O filmi için, soğurma 700 nm'den 425 nm'ye yavaş, yaklaşık 425 nm dalga boyundan küçük dalga boylarında biraz daha hızlı bir biçimde artmıştır (Şekil 5.8.a). Şekil 5.8.b'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verdiğinden, bu yasak enerji aralığı $E_g = 2.57 \text{ eV}$ olarak bulunmuştur.

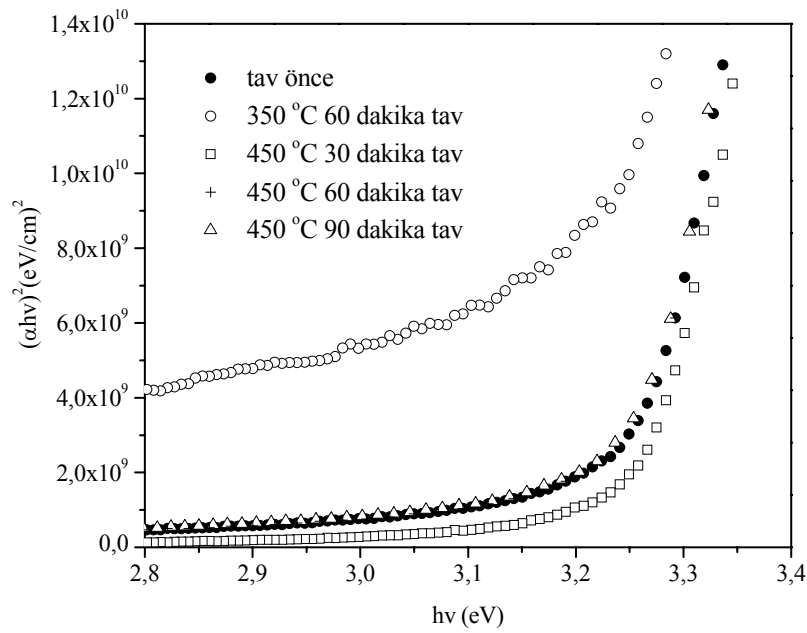


Şekil 5.8. 375 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ filminin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu) \approx hv$ değişimi.

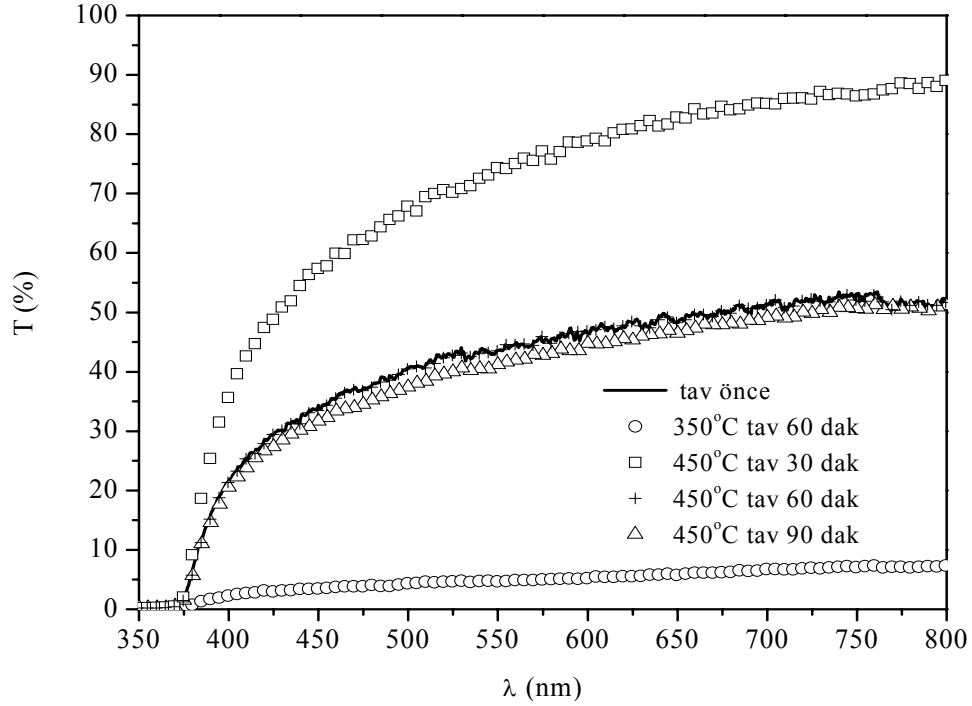
$\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ ve $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ karışım filmlerinin deneysel olarak bulunan yasak enerji aralıkları, ZnO ile CdO 'nun yasak enerji aralığında olup teoriyle uyumludur [47].

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerinin çeşitli tavlama işlemleri ile yasak enerji aralıklarındaki değişim incelenmiştir.

Tavlama işlemleri elde edilen ZnO filmlerinin yasak enerji aralığında önemli bir değişiklik yapmamıştır (Şekil 5.9). Bu durum literatürde yapılmış çalışmalarla uyumludur [48]. Elde edilen ZnO filmlerin geçirgenlikleri % 52 olup literatürdeki % 90 olan değerinden düşük olmuştur. Diğer taraftan, 30 dakika 450 °C'de tavlama işlemi ZnO filminin geçirgenliğini literatürdeki yaklaşık %90 değerine [43] ulaştırmıştır (Şekil 5.10).



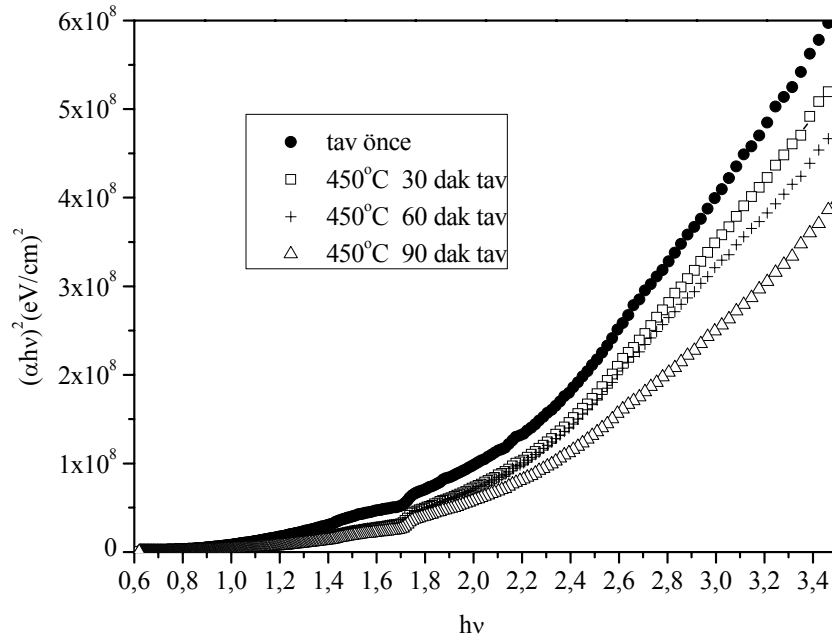
Şekil 5.9. 325 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan ZnO filmlerinin $(\alpha h\nu) \approx hv$ değişimi.



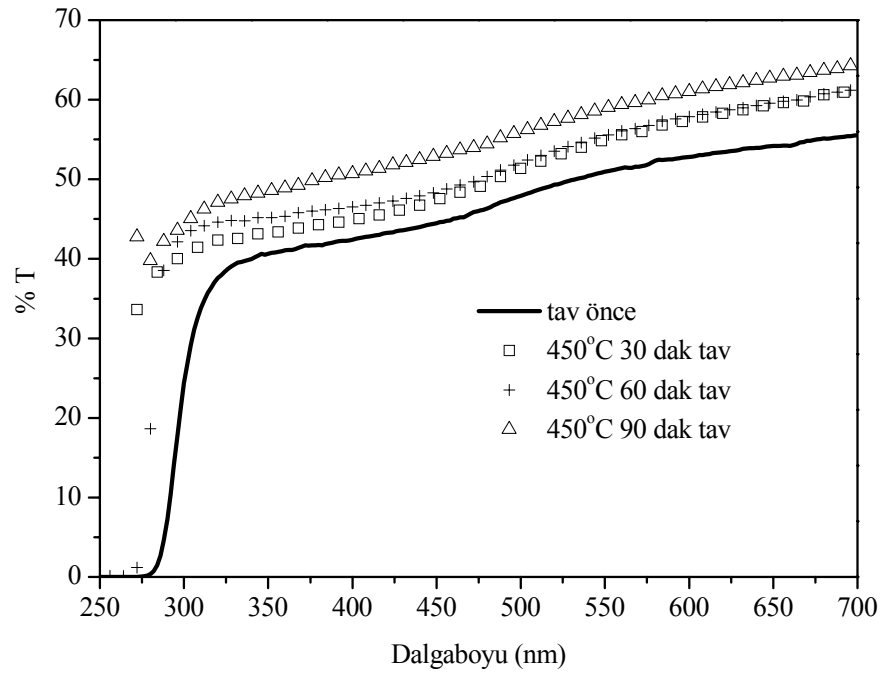
Şekil 5.10. 325 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan ZnO filmlerinin optiksel geçirgenlikleri.

Elde edilen CdO filmlerin yasak enerji aralıkları 450 °C’de 30 dakika tavlama işlemi sonucunda azalmıştır (Şekil 5.11). CdO filmlerinin tavlama işlemi ile yasak enerjisinin azalması ve yasak enerji aralığı azaldığında tane boyutunun artması birtakım çalışmalarda da literatürde geçmektedir [47]. Diğer taraftan 450 °C’de 60 dakika ve 90 dakikalık tavlama işlemleri ile yasak enerji aralığı artarken tane boyutu azalmıştır. Yasak enerji aralığı artarken, tane boyutunun azalmasının, “quantum confinement”, elektronlar ve holler için “lokalizasyon”, etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, 450 °C’de 90 dakika tavlama işlemi iletkenliği düşürmüştür. Bu durumda yasak enerji aralığındaki artışın Burstein-Moss shift olmadığına karar verilmiştir. Tane boyutundaki azalmaya neden olarak ise cam tabana iyi tutunamamış CdO moleküllerinin ısının etkisiyle havaya karışması ve filmin incelmeye öne sürülmektedir. Ayrıca, tane boyutundaki azalmaya bir diğer neden olarak, amorf yapıdaki cam tabandan kaynaklanan ve filmin yüzeyinde oluşan gerilmeler olabileceği düşünülmektedir.

CdO filmlerin optiksel geçirgenlikleri yaklaşık % 55 olup literatürdeki % 60’lık değerine [43] yakındır. Tavlama süresi arttıkça geçirgenlik artmıştır (Şekil 5.12).

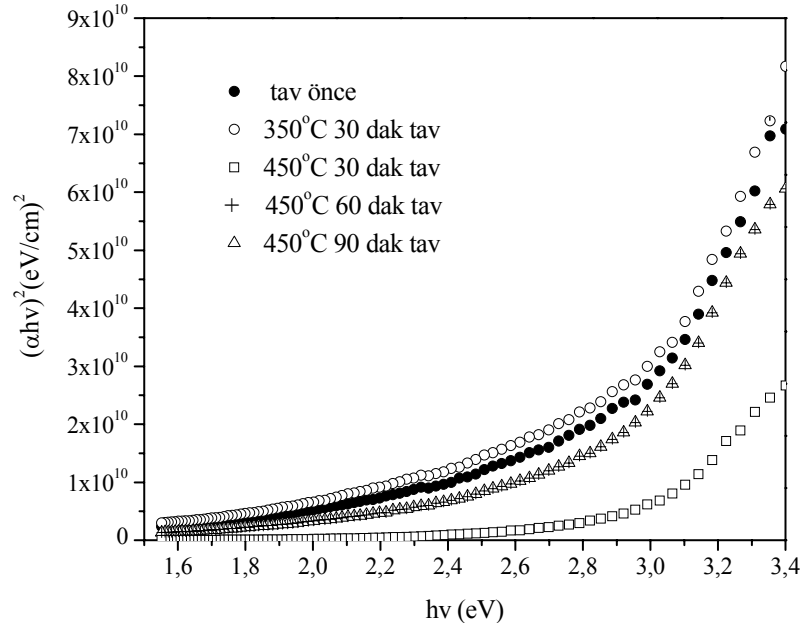


Şekil 5.11. 400 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan CdO filmlerinin $(\alpha hv) \approx hv$ değişimi.



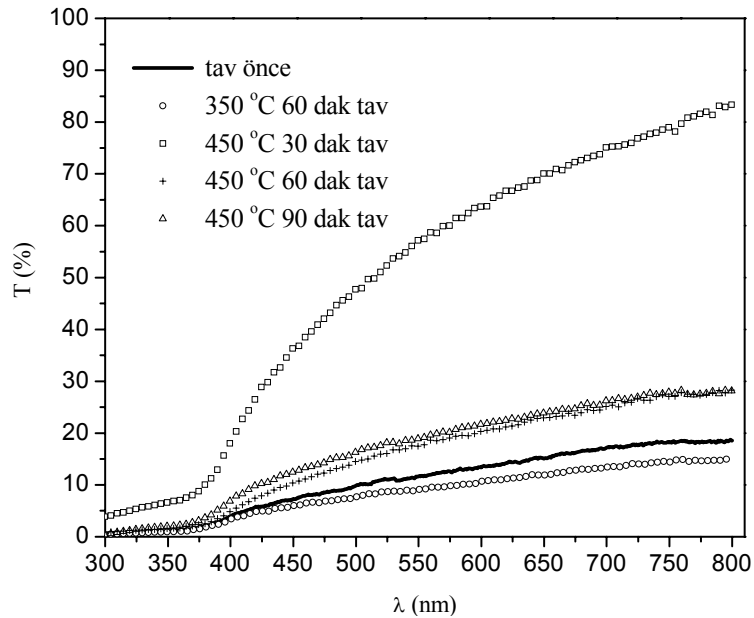
Şekil 5.12. 400 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan CdO filmlerinin optiksel geçirgenlikleri.

Cd_{0.59}Zn_{0.41}O filminin yasak enerji aralığı 450 °C’de 30 dakika tavlama işlemi ile artmış, diğer tavlama işlemleriyle önemli bir değişiklik olmamıştır (Şekil 5.13).



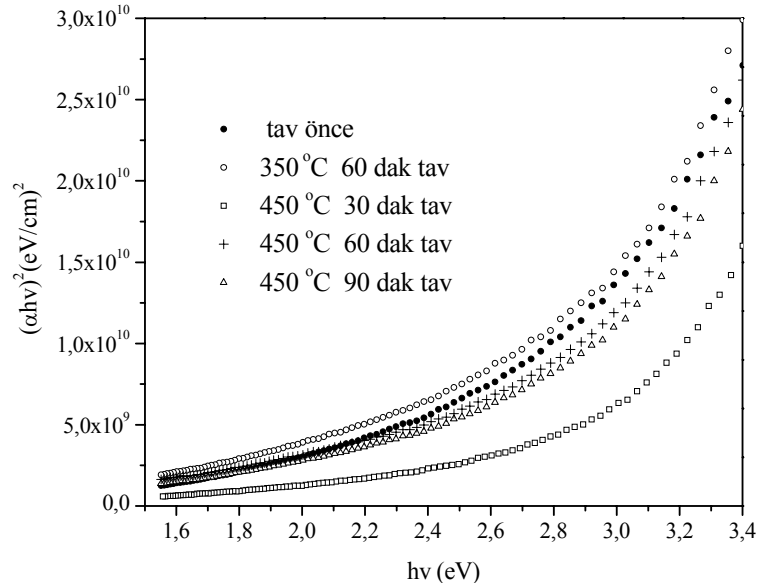
Şekil 5.13. 375 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ filmlerinin $(\alpha hv) \approx hv$ değişimi.

Elde edilen $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ filminin yaklaşık % 17 değerinde olan optiksel geçirgenliği, 450 °C’de 30 dakika tavlama işlemi ile literatürdeki değeri [43] olan % 82’ye ulaşmıştır (Şekil 5.14).

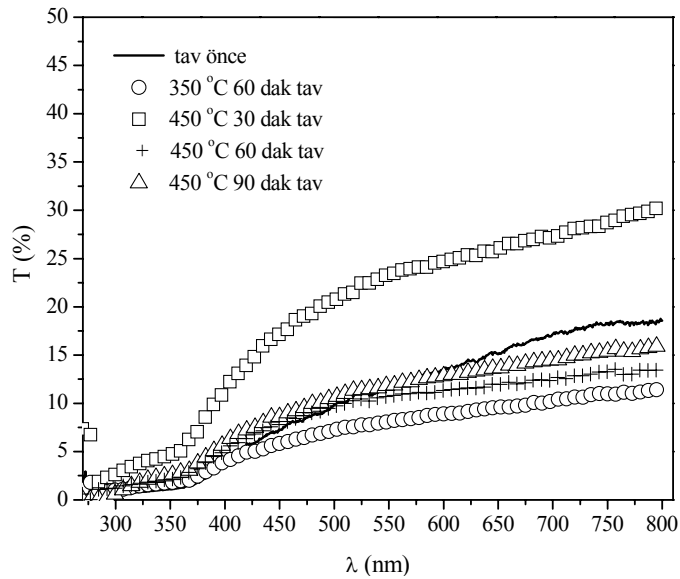


Şekil 5.14. 375 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ filmlerinin optiksel geçirgenlikleri.

$\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ filminin yasak enerji aralığı $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 30 dakika tavlama işlemi ile artmış, diğer tavlama işlemleri ile önemli bir değişiklik olmamıştır (Şekil 5.15). Elde edilen filmin %17 değerindeki optiksel geçirgenliği, tavlama işlemleriyle çok fazla değişmemekle birlikte, %28 olan maksimum değeri diğer filmlerde olduğu gibi $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 30 dakika tavlama işlemi ile ulaşmıştır (Şekil 5.16).



Şekil 5.15. $375\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ filmlerinin $(\alpha hv) \approx hv$ değişimi.



Şekil 5.16. $375\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ve çeşitli tavlama işlemleri yapılan $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ filmlerinin optiksel geçirgenlikleri.

Bu karışım filminde, optiksel geçirgenliğin çok düşük olması, tavlama ile bile çok fazla değişmemesini, filmin kalın olmasına ve taneciklerin yüzeye çok iyi tutunmasına bağlamak doğru olacaktır. Çünkü, (Bölüm.4)'de de incelemiş olduğumuz gibi yapılanması en yüksek film $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filmi olmuştur.

Çizelge 5.1'de $Cd_xZn_{(1-x)}$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerine ait hesaplanan yasak enerji aralıkları verilmiştir.

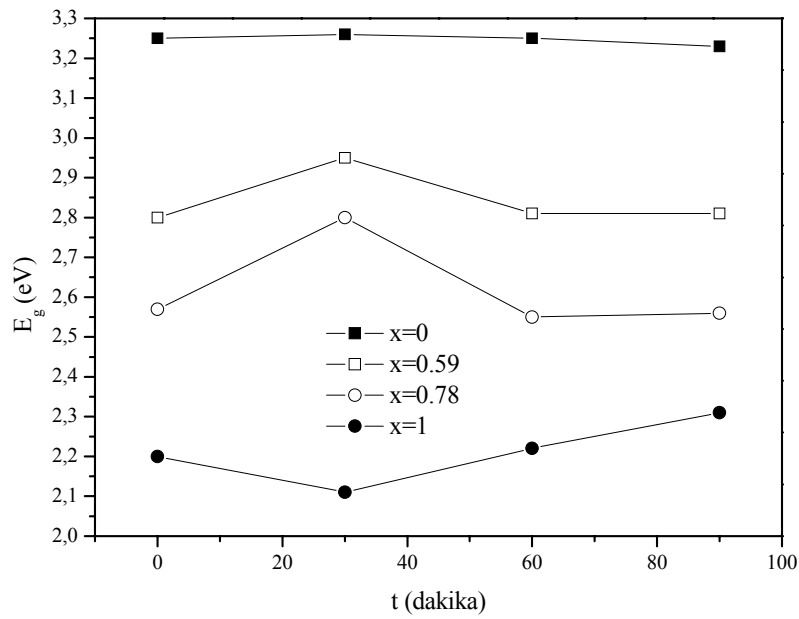
Çizelge 5.1. Elde edilen ve tavlanan $Cd_xZn_{(1-x)}$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerinin hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri.

Filmler	Taban Sıcaklığı (°C)	Yasak Enerji Aralıkları (eV)				
		Tavlama-dan önce	350°C'de 60 dakika tavlandıktan sonra	450°C'de 30 dakika tavlandıktan sonra	450°C'de 60 dakika tavlandıktan sonra	450°C'de 90 dakika tavlandıktan sonra
ZnO	325	3.25	3.22	3.26	3.25	3.23
$Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$	375	2.80	2.73	2.95	2.80	2.79
$Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$	375	2.57	2.54	2.80	2.55	2.56
CdO	400	2.20	-	2.11	2.22	2.31

Çizelgeyi incelediğimizde 350°C de 60 dakika tavlama işleminin tüm filmlerde yasak enerji aralığını azaltan etki yaptığını görürüz. Yasak enerji aralığındaki bu azalma geçirgenlikte de önemli miktarda küçülmeyi beraberinde getirmiştir. Dolayısıyla, 350°C de 60 dakika tavlama işlemi, filmlerin optiksel davranışını olumlu etkilememesinden dolayı, uygun tavlama sıcaklığı olarak değerlendirilmemiştir.

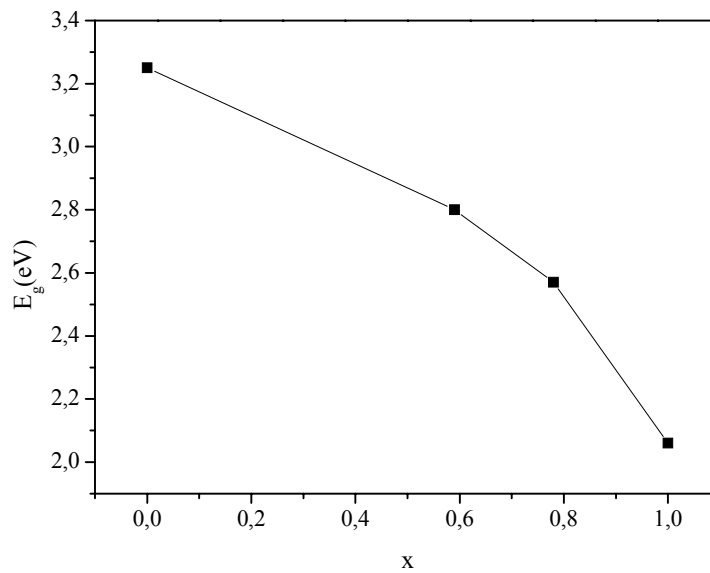
Şekil 5.17'de, her bir x değeri için, 450 °C sıcaklıkta sırasıyla 30 dakika 60 dakika ve 90 dakika tavlama işlemlerinin filmlerin yasak enerji aralığı üzerindeki etkisi yorumlanmıştır.

Elde edilen $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ ve $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filmlerinin yasak enerji aralıkları ZnO ve CdO filmlerinin yasak enerji aralığında olup CdO filmi içinde ZnO oranı arttıkça yasak enerji aralığı da artmıştır.



Şekil 5.17. Elde edilen ve tavlanan filmlerin yasak enerji aralıklarının tavlama süresine göre değişimi.

Şekil 5.18'de, elde edilen filmlerin yasak enerji aralıklarının CdO konsantrasyonuna göre değişimi verilmiştir ve aynı zamanda literatürle uyumludur [42].



Şekil 5.18. Elde edilen filmlerin tavlandıktan önceki yasak enerji aralıklarının x 'e göre değişimi

6. DC İLETKENLİK

6.1. Giriş

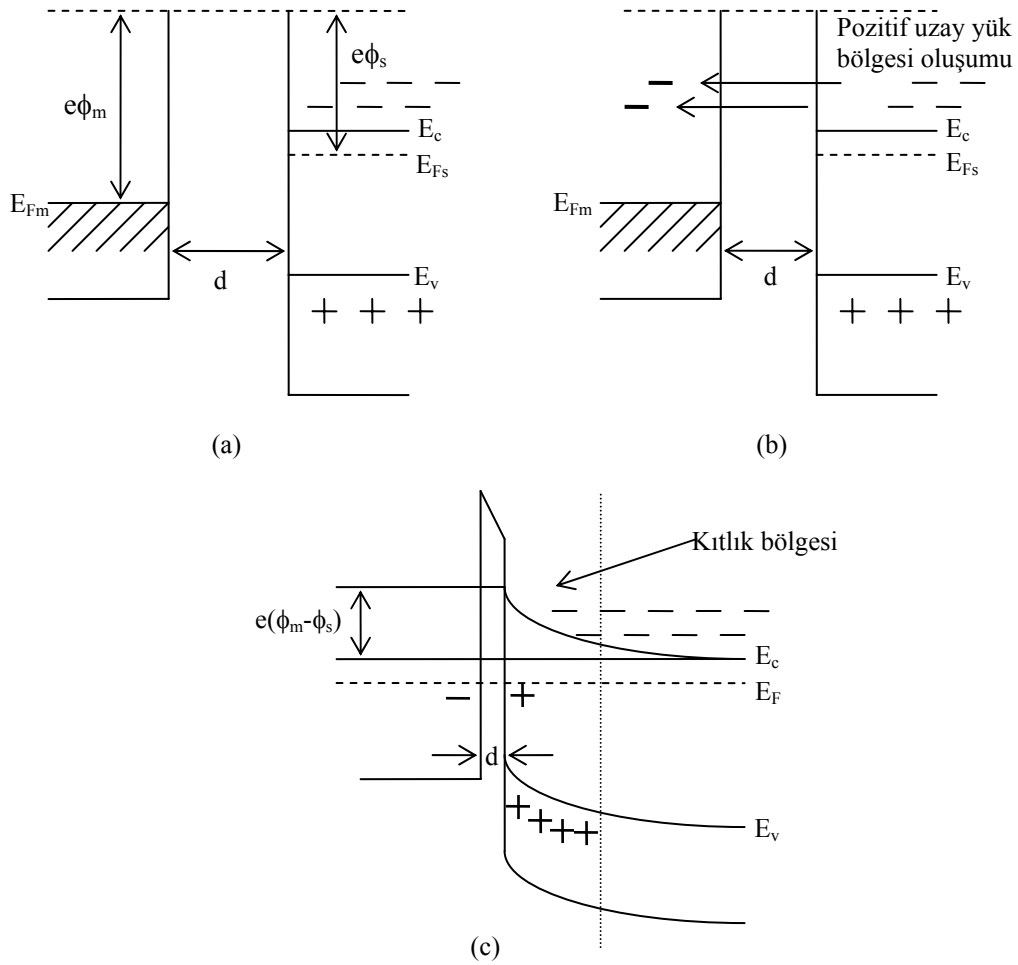
Bir elektriksel kontak, genellikle bir metal ve metal olmayan(yalıtkan veya yarıiletken) madde arasındaki kontak olarak tanımlanır ve fonksiyonu taşıyıcı enjeksiyonunu sağlayabilmek ya da önlemektir. Yarıiletken materyallerin elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için yarıiletken materyale dışarıdan metal elektrotlar yoluyla metal kontaklar oluşturulmalıdır. Metal kontak olarak farklı iş fonksiyonlarına sahip altın, gümüş, bakır, indiyum gibi materyaller kullanılır. İş fonksiyonu, materyalden bir elektron koparabilmek için gerekli minimum enerji miktarıdır ve $e\phi$ ile sembolize edilir.

6.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar

Metal-yarıiletken kontaklar, doğru akım ve mikrodalga uygulamalarında ve diğer temel fiziksel parametrelerin analizinde, önemli araçlar olarak, yaygın olarak çalışılmıştır. Metal-yarıiletken kontaklar, özellikle, bir alan-etkin transistörün kapı elektrotu olarak MESFET'lerde, drain ve kaynak kontakları olarak MOSFET'lerde, yüksek-güç IMPATT osilatörler için elektrotlar olarak, bir transferred-elektron aygıtında üçüncü terminal olarak, ve fotodetektörler ile güneş pilleri olarak kullanılmıştır .

Metal-yarıiletken kontaklar, yarıiletkenin iş fonksiyonunun, metalin iş fonksiyonundan büyük, küçük ve eşit olmasına göre üç şekilde oluşur.

Şekil 6.1.'de metal ile n-tipi yarıiletken arasındaki kontak görülmektedir. Burada metalin iş fonksiyonu ϕ_m , yarıiletkenin iş fonksiyonu ϕ_s 'den büyüktür. Şekil 6.1a'da metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyük olduğu için, metalin Fermi enerji seviyesi yarıiletkenin Fermi enerji seviyesinden $e(\phi_m - \phi_s)$ kadar aşağıdadır. İki materyal arasındaki uzaklık elektronların tünelleyerek geçmesine izin vermeyecek kadar büyük olduğundan başlangıçta elektron geçişi olmayacaktır.



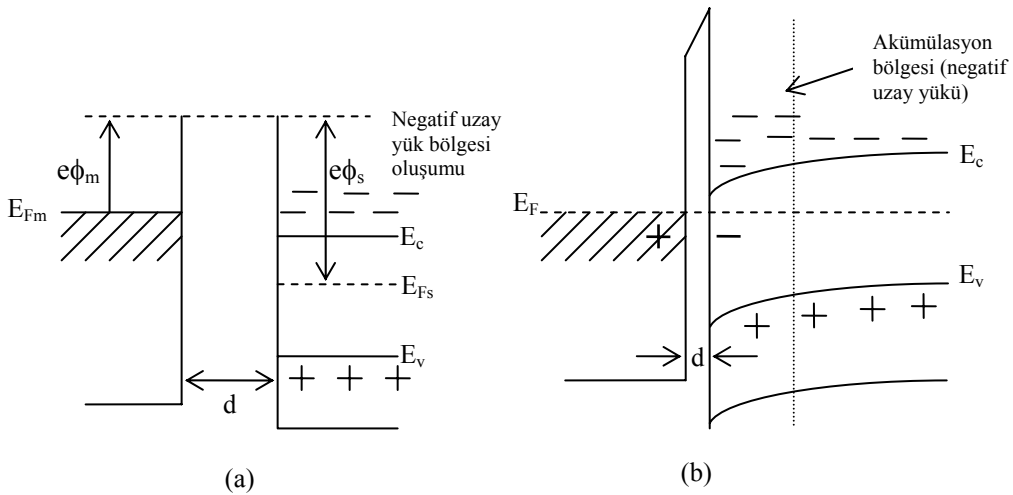
Şekil 6.1. Metal- n tipi yarıiletken kontakının enerji bant diyagramı (ϕ_s, ϕ_m).

Şekil 6.1b'den görüldüğü gibi, metal ile yarıiletken arasındaki uzaklık elektronların yarıiletkenden metale geçmesine yetecek kadar azaltılacak olursa elektronlar metale engelden tünelleyerek geçeceklerdir. Böylece yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi metalinkine bağlı olarak düşecek ve iki materyalin Fermi enerji seviyeleri eşitlenecektir. Yarıiletkende kontak potansiyel farkından dolayı elektrik alan değeri artacaktır. Dolayısıyla yarıiletkenin iç kısımlarında, iletim bandının alt sınırında durgun olan bir elektronun potansiyel enerjisi yüzeydeki bir elektronun potansiyel enerjisinden $e(\phi_m - \phi_s)$ değeri kadar farklı olacak ve bu nedenle yarıiletkenin yüzeyindeki iletim ve valans bant sınırları Şekil 6.1c'deki gibi Fermi enerji seviyesine göre kavis çizeceklerdir. Böylece materyallerin Fermi enerji seviyeleri çakıştığında yarıiletkenin ara yüzeyi yakınında net taşıyıcı

yoğunluğu iç kısımlardaki değerine göre azalır ve bu bölgeye kıtlık bölgesi adı verilir. Metal ve n-tipi yarıiletken ara yüzeyleri ise sırasıyla negatif ve pozitif olarak yüklenir [54].

Şekil 6.2’de metal ile n-tipi yarıiletken arasındaki ohmik kontak görülmektedir. Ohmik kontak, metal-yarıiletken arasında ihmal edilebilir düzeyde dirence sahip kontak türüdür [53]. Bu tür kontaklar, yarıiletkenin taşıyıcı tipine göre oluşturulmaktadır. Eğer ohmik kontak; metal-(n-tipi) yarıiletkende belirlenmiş ise, yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan büyüktür ($\phi_s > \phi_m$) Metal-(p-tipi) yarıiletkende belirlenmiş ise, metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyüktür ($\phi_m > \phi_s$).

Şekil 6.2a’da metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan küçüktür. Metal ve yarıiletken arasındaki d mesafesi oldukça büyük olduğundan elektron geçişi olmaz ve bir akım gözlenmez. Şekil 6.2b’de iki materyal arasındaki d mesafesi elektronların metalden yarıiletkene geçmesine izin verecek kadar azaltılmıştır. Metal ve yarıiletken kontak durumuna getirildiği zaman bir engel oluşmaz. Metalden yarıiletkene elektron akışı meydana gelir ve yarıiletken ara yüzeyinde elektron yoğunluğunun büyük olduğu yığılma (accumulation) bölgesi oluşur.



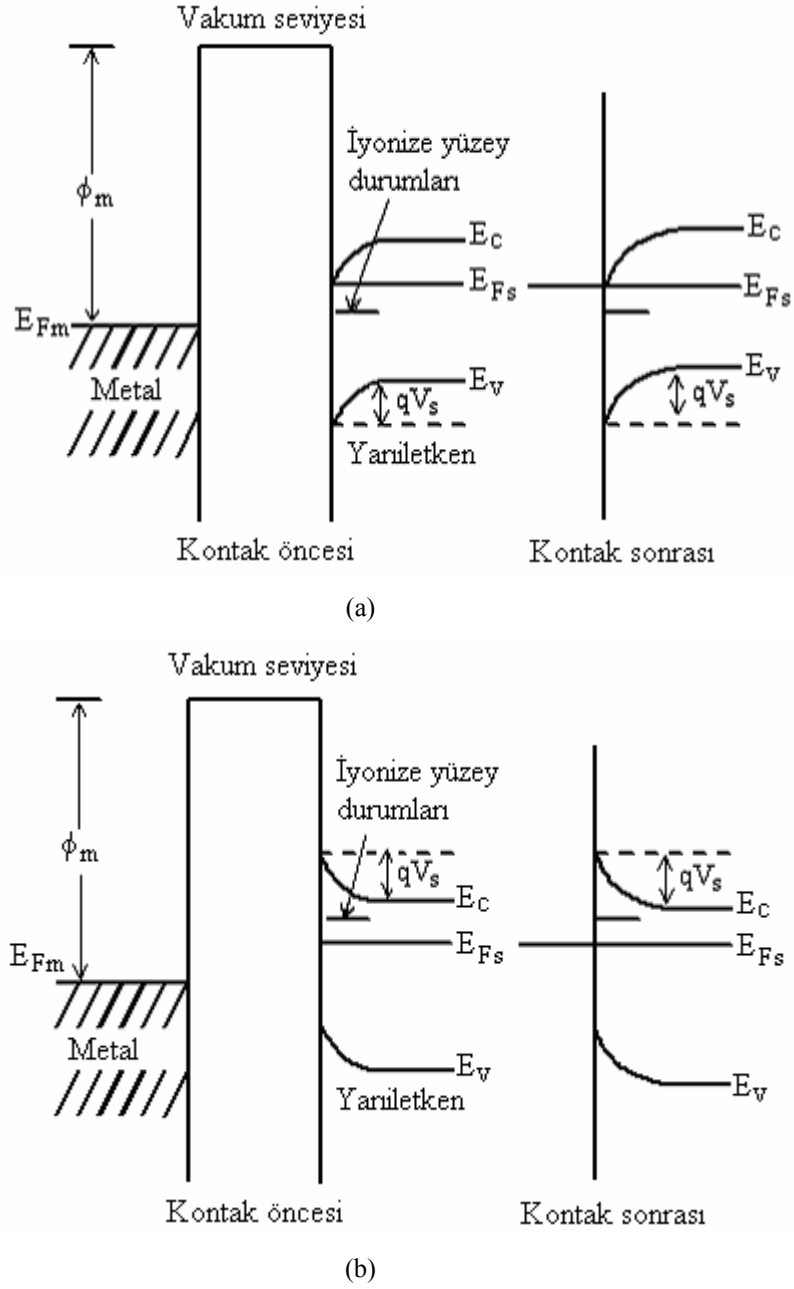
Şekil 6.2. Metal- n tipi yarıiletken ohmik kontakının enerji bant diyagramı ($\phi_s > \phi_m$).

Metal tarafında ise elektronların bıraktığı boşluklardan kaynaklanan pozitif yükler artar. Yarıiletken ara yüzeyinde mevcut olan elektron deposu yarıiletkene ihtiyacı kadar yükü kolayca verebilir. Böyle özelliğe sahip kontak, ohmik kontak olarak adlandırılır [54,55].

Düzlemsel olarak oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılarda lokalize durumlar, yüzeye yakın bölgede, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini etkilemektedir. Yarıiletken yüzeyinde yabancı atomlar veya oksit tabakası lokalize durumlarda artışa yol açar. Bunlar yüzey durumları olarak adlandırılmaktadır. Bu yüzey durumları elektron verebilir veya elektron yakalayabilirler. Elektron verici yüzey durumları donör tipi, elektron alıcı yüzey durumları akseptör tipi olarak adlandırılmaktadır [56,57].

Yüzey durumları metal-yarıiletken kontakların enerji-bant yapısını etkiler. Yüzey durumları, Fermi enerji seviyesine göre uygun bir yerde ise enerji bantları metal-yarıiletken kontağı oluşturulmadan önce de kıvrılacaktır. Şekil 6.3'te yüzey durumlarının metal-yarıiletken kontağındaki enerji-bant yapısına etkisi gösterilmiştir.

Şekil 6.3a'da donör tipi yüzey durumlarının ve Şekil 6.3b'de akseptör tipi yüzey durumlarının olduğu durum gösterilmiştir. Metal yarıiletken kontağı oluşurken ısı denge sağlandığı ve metal ile yarıiletkenin Fermi enerji seviyeleri çakıştığı zaman yarıiletkenin enerji bantları biraz daha fazla kıvrılacaktır. Bu kıvrım, metalden yüzey durumlarına gelen elektronlardan kaynaklanmaktadır. Böylece kontak potansiyelinin neden olduğu elektrik alanı, uzay yüklerinden daha çok, yüzey durumlarında son bulur. Bu durum, yüzey durum yoğunluğunun yeterince büyük olması şartıyla, metal yarıiletken arasındaki mesafenin belirli bir değerine kadar etkin olmaktadır ve böylece, yarıiletken yüzey, dış alanlardan yarıiletkenin iç kısımlarını perdeleyen ince metal bir film gibi davranmaktadır [56].



Şekil 6.3. a) Donör tipi yüzey durumlarının b) akseptör tipi yüzey durumlarının metal-(n-tipi) yarıiletken kantağındaki enerji-bant yapısına etkisi.

6.3. Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarda Akım Taşınım Olayları

p-n eklemlerinde çoğunluk ve azınlık taşıyıcıları akıma katılırken metal-yarıiletken kontaklarda iletim çoğunluk taşıyıcılarına bağlıdır. Metal-yarıiletken kontaklarda gözlenen iletim mekanizmaları şunlardır.

6.3.1. Richardson-Schottky emisyonu

Elektron emisyonunun meydana gelmesinde sıcaklık ve elektrik alan şiddeti önemli rol oynamaktadır. Schottky etkisi, metal-yarıiletken ara yüzeyindeki potansiyel engel üzerinden metalden yarıiletkenin iletim bandına ısıl aktivasyonla elektronların emisyonunu kapsar [54].

Metal-yalıtkan ara yüzeyinin J - V karakteristiği Richardson-Schottky denklemi [55,56],

$$J = AT^2 \exp\left[-\frac{\varphi - \beta_s E^{1/2}}{k_B T}\right] \quad (6.1)$$

ile verilmektedir. Burada, A Richardson sabitini, φ potansiyel engelini ve $\beta_s E^{1/2}$ ise elektrik alandan dolayı φ potansiyel engelinin Schottky düşmesini göstermektedir ve β_s ,

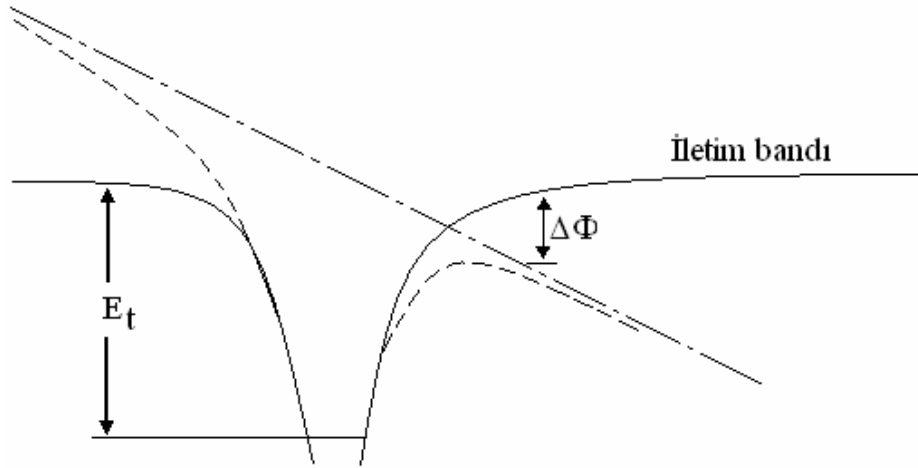
$$\beta_s = \left[\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}\right]^{1/2} \quad (6.2)$$

ile verilmektedir. Burada ϵ_r yalıtkanın bağıl dielektrik sabitini ve ϵ_0 ise serbest uzayın permitivitesini göstermektedir.

6.3.2. Poole-Frenkel emisyonu

Poole-Frenkel emisyonu Schottky emisyonunun benzeridir ve 1938'de Frenkel tarafından önerilmiştir. Poole-Frenkel [57,58] emisyon akımı, tuzaklardaki elektronların termal uyarılma ile yarıiletkenin iletim bandına geçmeleri ile oluşur. Tuzaklama merkezinde bulunan bir elektronun Coulombic alandaki potansiyel enerjisi, image-force etkilerinden dolayı oluşan değerden dört kat daha fazladır. Bu yüzden, bir düzgün elektrik alanda Coulombic engelin Frenkel-Poole azalması, bir nötr engelde Schottky etkisinden dolayı olan değerden iki kat fazladır.

Şekil 6.4'de elektrik alan uygulanmadan önce Coulomb potansiyel engeli düz bir çizgiyle gösterilmiştir. Elektrik alan uygulanınca Coulomb potansiyel engeli $\Delta\Phi$ kadar azalmıştır ve kesikli çizgi ile gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Poole-Frenkel emisyonu.

Poole-Frenkel emisyonunda, sıg tuzakları kapsayan ince yarıiletken filmlerde J-V karakteristiği,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{k_B T}\right) \quad (6.3)$$

ile verilir. Burada E yerine V/d ifadesi yazılırsa,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{k_B T d^{1/2}}\right) \quad (6.4)$$

bağıntısı elde edilir. Tuzaklama ve donör merkezlerini içeren yarıiletken filmlerde ise, J-V karakteristiği,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{2k_B T d^{1/2}}\right) \quad (6.5)$$

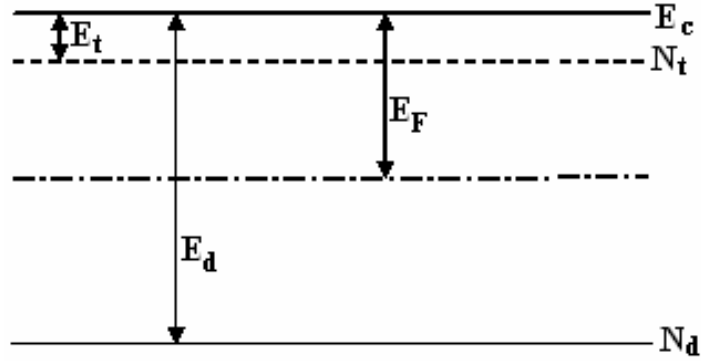
bağıntısı ile verilir. Burada β_{PF} ve J_0

$$\beta_{PF} = \left[\frac{e^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0} \right]^{1/2} \quad (6.6)$$

$$J_0 = e \mu N_c \left[\frac{N_d}{N_t} \right]^{1/2} E \exp\left[-\frac{E_d + E_t}{2k_B T} \right] \quad (6.7)$$

bağıntıları ile verilir. Burada, N_d/N_t donör merkezleri yoğunluğunun tuzak merkezleri yoğunluğuna oranı E_d ve E_t ise iletim bandının altından itibaren donör ve tuzak merkezlerinin enerji seviyelerini göstermektedir [54,56]. Şekil 6.5'de

görüldüğü gibi E_d ve E_t iletim bandının altından itibaren donör ve tuzak merkezlerinin enerji seviyeleridir [54].



Şekil 6.5. Tuzak ve donör enerji seviyeleri.

Poole-Frenkel ve Schottky emisyonlarında, iletkenliğin, uygulanan alanın kuvvetine olan fonksiyonel bağımlılığı aynıdır. Yani $\ln \sigma$ 'ya karşı çizilen $V^{1/2}$ grafiğinin eğimi β_s veya β_{PF} değerini verir. Bu değerler teorik olarak bilinen değerlerle karşılaştırılır.

6.3.3. Tünel akımı

Tünel akımı, çok katkılı yarıiletkenlerde gözlenir. Metalin Fermi enerjisi seviyesinde bulunan elektronlar kontak potansiyel engelini tünelleyerek yarıiletkenin iletim bandına geçerler. Bu akım taşınım yöntemi tünel akımı olarak adlandırılır. Tünel akımı düşük sıcaklıklarda, çok katkılı yarıiletkenlerde görülmekte ve uygulanan elektrik alanına bağlı olmaktadır. Tünel akım yoğunluğu J ,

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (6.8)$$

ile verilir. Burada, J_s doyum akım yoğunluğu ve n ise idealite faktörüdür ve

$$n = \frac{q}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial (\ln J)} \quad (6.9)$$

bağıntısı ile verilir [49].

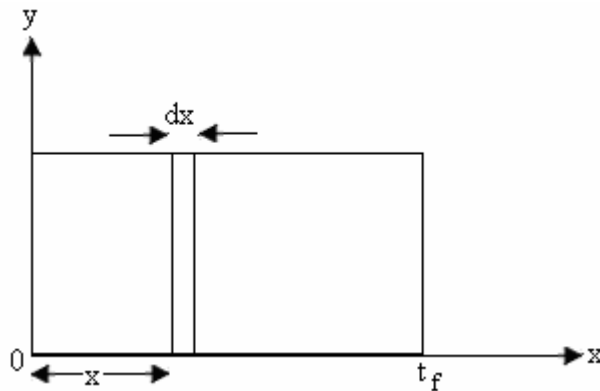
6.3.4. Space-charge-limited (SCL) ve ohmik akımlar

Space-charge-limited (SCL) akım ohmik kontak özelliğindeki metal-yarıiletken-metal yapılarda gözlenmektedir. SCL akımının meydana gelmesi için yarıiletkene yeteri kadar taşıyıcının gönderilmesi gerekir. Kontak bölgesine uygulanan bir elektrik alan akümülyasyon bölgesinden yarıiletkene gerektiği kadar elektron enjekte eder. Bu durum elektrik alanın büyüklüğüne bağlı olup, elektrik alanı yeterince büyükse elektronlar materyal içerisine, uzay yüküyle sınırlandırılmış bir akım formunda enjekte edilir. Bu akım SCL akımı olarak tanımlanır. SCL akımları genel olarak materyalin bulk özellikleriyle baskınlık gösterir.

Metal-yarıiletken-metal yapıya bir dış elektrik uygulandığında, elektrik alanın etkisiyle sadece serbest yükler tuzaklara yakalanırsa, Poisson denklemi

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{e[n(x) + n_t(x)]}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6.10)$$

ile verilir [45]. Burada, x ve dx Şekil 6.6'da görüldüğü gibi t_f kalınlığındaki film içerisinde x mesafesindeki dx diferansiyel uzunluğunu, $n(x)$ enjekte edilen serbest elektronların yoğunluğunu, $n_t(x)$ tuzaklı elektronların yoğunluğunu, ρ uzay yük yoğunluğunu, ϵ_0 boşluğun bağıl dielektrik sabitini ve ϵ_r ise materyalin bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.



Şekil 6.6. x ekseninde, t_f kalınlığındaki film içerisinde x mesafesinde dx diferansiyel uzunluğu.

Akım yoğunluğu \vec{J} ise,

$$J = e\mu_e n(x)E(x) = \sigma E(x) \quad (6.11)$$

Burada, μ_e elektronun mobilitesini, σ ise materyalin elektriksel iletkenliğini göstermektedir.

Tuzaklı elektronların yoğunluğu $n_t(x)$

$$n_t(x) = \int_{E_l}^{E_u} h(E, x) f(E) dE \quad (6.12)$$

ile verilir. Burada E_u tuzak enerji seviyesinin üst sınırını, $f(E)$ Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunu göstermektedir ve

$$h(E, x) = N_t(E)S(x) \quad (6.13)$$

ile tanımlanmakta olup $N_t(E)$ ile $S(x)$ ise tuzakların enerji ve uzaysal dağılım fonksiyonlarıdır. Enjekte edilen serbest elektronların yoğunluğu $n(x)$ ise

$$n(x) = N_c e^{-\frac{E_{F_e}}{k_B T}} \quad (6.14)$$

ile verilir. Burada N_c değeri $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [59] olan iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu ve E_{F_e} ise elektronlar için quasi-Fermi seviyesini göstermektedir.

Tuzaksız durumda $n_t(x) = 0$ olacaktır. Bu durumda, denklem (6.10) ve denklem (6.11) birleştirilip, \vec{E} elektrik alanın x değişkenine göre integrali alınır,

$$E(x) = \left(\frac{2J}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_e} \right)^{1/2} x^{1/2} \quad (6.15)$$

elde edilir. Akım ve voltaj arasındaki bağıntıda (6.15) denklemini yerine yazılıp integrali alınır,

$$V(x) = \int_0^d E(x) dx \quad (6.16)$$

ve

$$V = \frac{2}{3} \left(\frac{2J}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_e} \right)^{1/2} d^{3/2} \quad (6.17)$$

ve buradan akım yoğunluğu

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \epsilon_0 \epsilon_r}{d^3} V^2 \quad (6.18)$$

elde edilir. Burada, d iki metal kontak arasındaki mesafeyi göstermektedir. (6.18) denklemi 'Mott-Gurney Square Law' olarak bilinir [53,58,59].

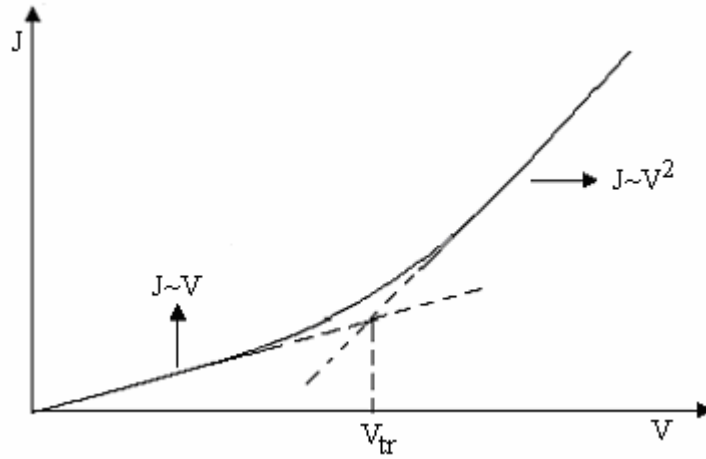
Bu durumda uygulanan düşük voltajlarda ohm kanunu denklem (6.11) ile verilmektedir. Voltajı arttırmaya başlarsak enjekte edilen serbest elektron yoğunluğu artar ve n_0 serbest elektron yoğunluğuna yaklaşır. Bu ana kadar ohm kanunundan önemli bir sapma yoktur. Ohmik iletimden SCL iletimine geçişin olduğu noktada akım yoğunlukları eşit olacağından denklem (6.11) ile denklem (6.18) birleştirilirse,

$$en_0\mu_e \frac{V}{d} = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \epsilon_0 \epsilon_r V^2}{d^3} \quad (6.19)$$

ifadesi yazılabilir. Tuzaksız yapı için ohmik iletimden SCL iletimine geçiş voltajı V_{tr} ,

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{en_0 d^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6.20)$$

elde edilir [53,58]. Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim bölgesine geçiş Şekil 6.7'de gösterilmiştir.



Şekil 6.7. Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim bölgesine geçiş [53].

Kristaller saf halde bulunmadıklarından yapılarında kusurlar ve safsızlıklar bulunabilir. Bu safsızlıklara ait enerji seviyeleri de, enerji aralığında yer alarak

elektron tuzakları gibi davranırlar. İletim bandındaki elektronlar da bu seviyelere düşerler. Tuzaklar, fermi enerji seviyesinin üstünde ise sığ tuzaklar Fermi enerji seviyesinde veya altında ise derin tuzaklar adını alır. Bu durumda SCL iletimini sığ tuzaklar ve derin tuzaklar için ayrı ayrı incelemek yerinde olacaktır.

6.3.5. Sığ tuzaklı space-charge-limited (SCL) iletimi ve ohmik iletim

Denklem (6.19) yarıiletken materyalde tuzakların olmadığı veya tamamen dolu olduğu durumu tanımlar. Bu tuzakların kaynağı küçük bağlanma enerjisine sahip sığ seviyede bir donör yada akseptör grubu olabilir. Tuzakların varolduğu durumda serbest taşıyıcı yoğunluğunun, toplam taşıyıcı (serbest ve tuzaklı) yoğunluğuna oranı

$$\theta_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_t} = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \quad (6.21)$$

ile verilir [60]. Burada N_t tuzak yoğunluğunu E_t ise iletim bandı altındaki tuzak enerji seviyesini göstermektedir. Tuzaksız durum için $n_t = 0$ ve $\theta_0 = 1$ olacaktır. Tuzakların varlığında ise θ_0 birden küçük hatta çok küçük olur. Sığ tuzaklar SCL akımını etkileyecektir. Bu durumda akım yoğunluğu denklem (6.18)'den θ_0 çarpanı kadar farklı olacaktır ve

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_e \varepsilon_0 \varepsilon_r \theta_0}{d^3} V^2 \quad (6.22)$$

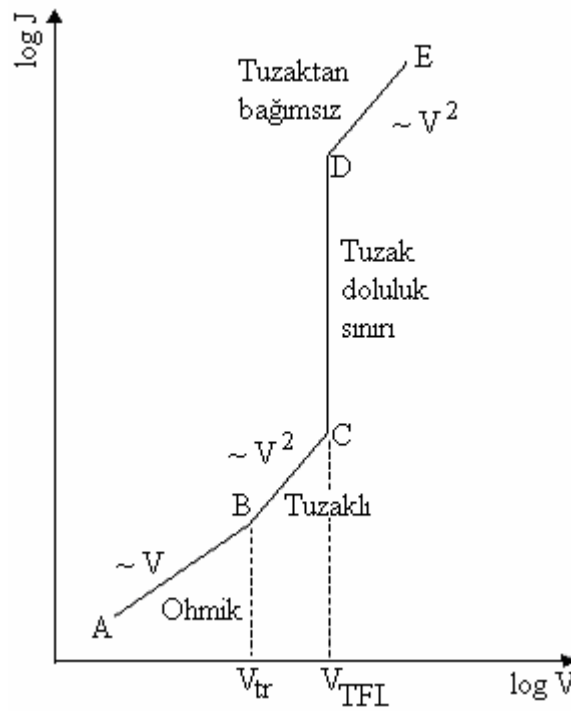
ile verilir. Eğer enjekte edilen serbest taşıyıcı yoğunluğu (n), hacimde oluşturulan serbest taşıyıcı yoğunluğunu aşarsa (n_0), SCL iletimi baskın olacaktır Sığ tuzakların varlığında trap-free durumu için ohmik iletimden SCL iletimine geçiş V_{tr} voltajında olacaktır. V_{tr} geçiş voltajı,

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{en_0 d^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \theta_0} \quad (6.23)$$

bağıntısı ile verilir. V_{tr} ayrıca sıcaklığa da bağlıdır [53,58]. Bu denklem (6.20) denkleminden $1/\theta_0$ kadar farklıdır ve tuzakların konsantrasyonu yüksek ise, θ_0 değeri küçük ve V_{tr} yüksek olacaktır.

Bir yarıiletkenin akım-voltaj karakteristiği $I \propto V^m$ 'ye göre $m = 1$ olduğu zaman ohmik iletim, $m = 2$ olduğunda ise SCL iletim özelliği gösterir. Sığ tuzaklı SCL iletimi için, enerji bant diyagramı ve akım-voltaj karakteristiği Şekil 6.8'de verilmiştir.

Şekil 6.8'de verilen A-B bölgesinde, düşük voltajlarda serbest taşıyıcılar kristal içine enjekte edilen serbest taşıyıcılardan daha fazladır. Akım ohm kanununa uyar ve akım yoğunluğu (6.11) denklemi ile verilmektedir. Bu bölge ohmik bölge olarak adlandırılır.



Şekil 6.8. Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği.

Şekil 6.8'de verilen B-C bölgesinde voltaj arttırdığımızda, enjekte edilen serbest taşıyıcıların sayısı daha fazla olur. A-B bölgesinden B-C bölgesine geçiş voltajı V_{tr} denklem (6.23) ile verilmektedir. Bu bölgede tuzaklar etkili olup serbest taşıyıcılar boş tuzaklar tarafından yakalanmaktadır.

Şekil 6.8'de verilen C-D bölgesinde sabit voltaj değerinde SCL akımındaki artışla beraber tuzaklar dolmaya başlar. Bu bölgede ölçülen maksimum akım tuzakların tamamının dolmasına karşılık gelen V_{TFL} (trap-filled-limited) voltajıdır.

V_{TFL} voltajından itibaren akım yoğunluğunda keskin bir artış gözlenir. Akım değerindeki bu artış θ_0^{-1} çarpanı kadar olacaktır.

Şekil 6.8’de verilen D-E bölgesinde ise TFL bölgesindeki bu artıştan sonra akım tuzaklardan bağımsızdır. Fermi enerji seviyesi ise tuzak enerji seviyesine yaklaşır. Tuzakların tamamen dolduğu durumda serbest taşıyıcı yük yoğunluğu eN_t ’ye eşittir. Buna göre, kontaklar arasına uygulanan \vec{E} elektrik alanı x ’e bağlı olarak ve $N_t \gg n$ durumunda taşıyıcıların dx mesafesindeki yoğunluğu,

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{eN_t}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.24)$$

ile verilir. Denklem (6.24)’ün integrali alınır

$$E(x) = \frac{eN_t x}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.25)$$

elde edilir. Buradan SCL bölgesinden TFL’ye geçiş voltajı olan V_{TFL} ,

$$V_{TFL} = \int_0^d E(x) dx \quad (6.26)$$

ile verilir. $E(x)$ yerine denklem (6.25) değeri konulduktan sonra ise V_{TFL} ,

$$V_{TFL} = \frac{eN_t d^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.27)$$

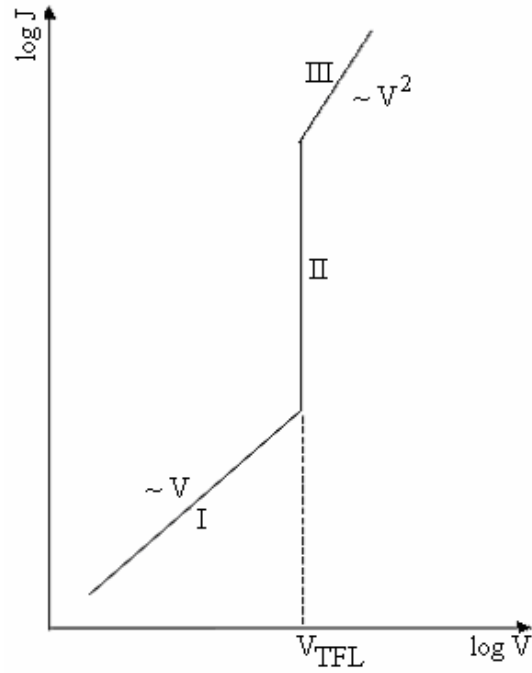
olarak elde edilir [52,57]. Burada, d kontaklar arası mesafeyi göstermektedir.

6.3.6. Derin tuzaklı space-charge-limited (SCL) iletimi ve ohmik iletim

Tuzak enerji seviyeleri derin yani, Fermi enerji seviyesinde ya da Fermi enerji seviyesinden daha aşağıda ise akım-voltaj grafiğinde ohmik bölgeden sonra TFL bölgesi gelir (Şekil 6.9). derin tuzaklı SCL iletimin söz konusu olduğu durumdaki V_{TFL} voltajı, $(N_t - n_0) \gg n$ durumunda, sıg tuzaklı SCL iletimine benzer şekilde

$$V_{TFL} = \frac{e(N_t - n_0)d^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.28)$$

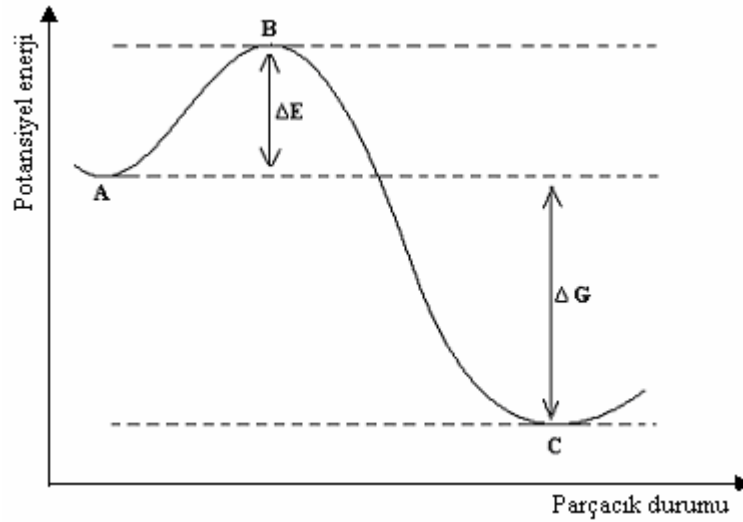
elde edilir [52,57].



Şekil 6.9. Derin tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği.

6.4. Akımın Sıcaklık ile Değişimi ve Aktivasyon Enerjisi

Bir atom veya parçacık, fiziksel veya kimyasal değişimler sırasında içinde bulunduğu yarı kararlı durumdan, yüksek enerjili bir durumdan daha kararlı bir duruma geçebilir. Bu durum Şekil 6.10' da gösterilmektedir.

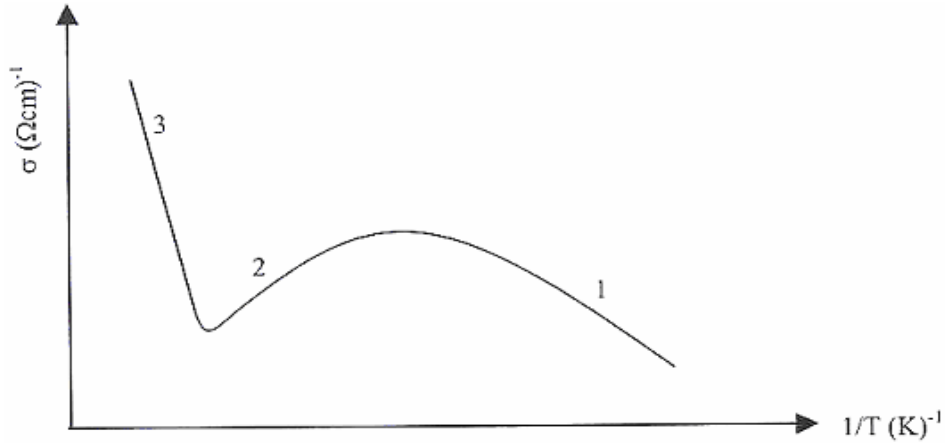


Şekil 6.10. Bir atomun veya parçacığın yüksek enerjili bir durumdan geçerek yarı kararlı bir durumdan daha kararlı bir duruma hareketi [61].

A durumundaki bir parçacık karasız B durumundan geçerek, daha kararlı C durumuna gelebilir. Bunun için önce karasız duruma geçişi sağlayacak kadar ΔE enerjisini alması gerekir. Bu enerji aktivasyon enerjisi olarak adlandırılır. C durumu en düşük enerjili durumdur. İlk durumdan son duruma geçerken parçacık ΔG kadar net bir enerjiyi herhangi bir şekilde dışarıya verir. Aktivasyon enerjisinden daha büyük veya eşit enerjilere sahip parçacıklar, buldukları yarı kararlı durumdan kararlı duruma potansiyel enerji bariyerini aşarak geçeceklerdir. Elektriksel iletkenlik sıcaklığa eksponansiyel olarak,

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / k_B T) \quad (6.29)$$

ifadesiyle bağlıdır. Burada ΔE aktivasyon enerjisini, σ herhangi bir T sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği gösterirken, σ_0 ise oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği göstermektedir. İletkenliğin sıcaklığa karşı değişimi Şekil 6.11' de gösterilmiştir.



Şekil 6.11. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi [51].

Şekil 6.11'e göre 1 bölgesinde sıcaklık çok düşük olduğundan elektronlar donör enerji seviyelerinden iletim bandına veya valans bandından akseptör enerji seviyelerine geçerler. Valans bandından iletim bandına elektronların geçişi azdır. İletkenlikteki bu artış katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve bu bölge katkı (extrinsic) bölge olarak adlandırılmaktadır.

2 bölgesinde sıcaklık arttıkça donör enerji seviyelerindeki elektronlar tükenebilir veya akseptör enerji seviyeleri doyabilir. Sıcaklık arttığı için

fononların sayıları artacak ve dolayısıyla mobilite düşecektir. Mobilitenin düşmesiyle birlikte iletkenlik bir miktar azalacaktır.

3 bölgesinde daha yüksek sıcaklıklarda yeterli ısı enerjisi nedeniyle çok sayıda elektron valans bandından iletim bandına geçer. Katkı atomlarının taşıyıcı yoğunluğunda bir artış olamayacağından iletim bu bölgede yarıiletkenin yapısal özelliği olan has (intrinsic) iletkenlik şeklinde olur [51,62].

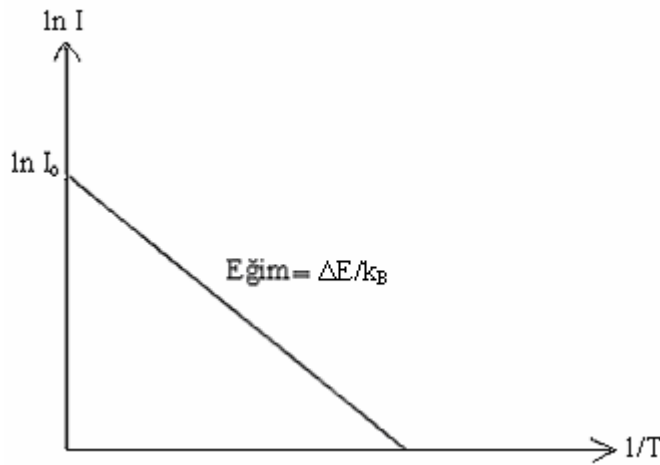
Elektriksel iletkenlik σ ile akım yoğunluğu J , dolayısıyla akım I doğru orantılıdır. Buradan akımın sıcaklığa göre değişimi,

$$I = I_0 \exp(-\Delta E / k_B T) \quad (6.30)$$

bağıntısıyla verilir. Denklem (6.30)'un her iki tarafının logaritması alınır,

$$\ln I = -\Delta E / k_B T + \ln I_0 \quad (6.31)$$

eşitliği elde edilir ve $\ln(I)$ 'nin $(1/T)$ 'ye karşı grafiği lineerdir. Bu doğrunun eğimi $-\Delta E/k_B$ 'ye eşittir. Aktivasyon enerjisi bu yöntemle hesaplanabilir [49]. Ayrıca doğrunun y-eksenini kestiği nokta $\ln(I_0)$ 'dir (Şekil 6.12).

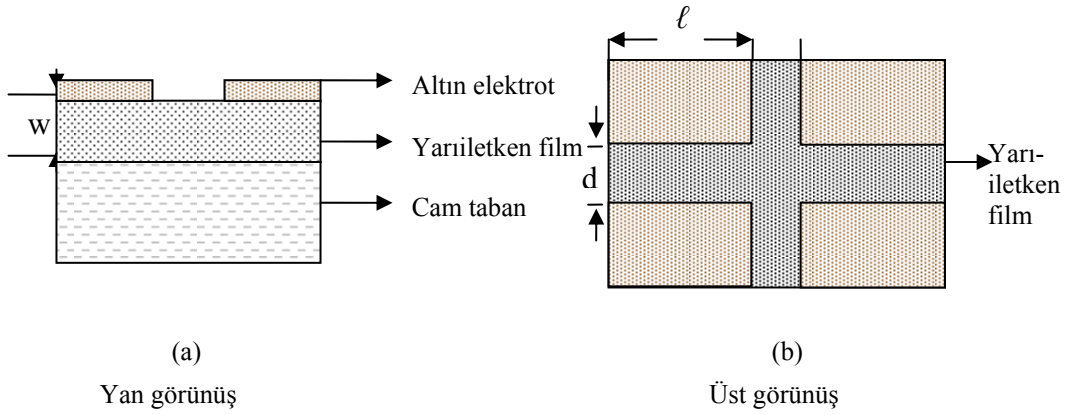


Şekil 6.12. $\ln(I)$ 'nin $(1/T)$ 'ye karşı grafiği.

6.5. $Cd_xZn_{(1-x)}O$ Filmlerde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması

Filmler üzerine metal elektrotlar Şekil 6.13'deki gibi düzlemsel formda, Leybold Heraus 300 Univex model vakumda kimyasal buhar depolama deney setinde yapılmıştır.

Burada w cam taban üzerine kaplanan yarıiletken filmin kalınlığını, d elektrotlar arasındaki mesafeyi ve ℓ elektrot boyunu göstermektedir.



Şekil 6.13. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapının şematik görünüşü.

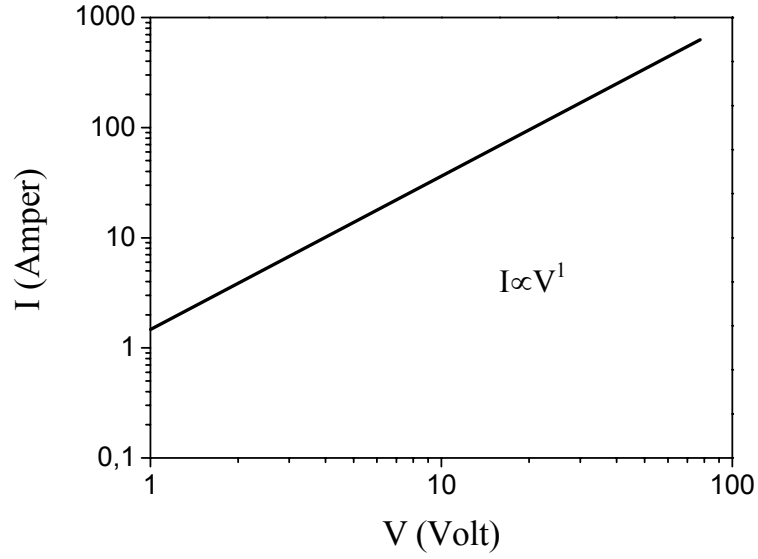
Metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulurken, iki metal kontak arasında kalacak olan yarıiletken bölge, alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Açıkta kalan kısımlara vakumda kimyasal buhar depolama yöntemi ile, 10^{-5} torr basınçta, yaklaşık 3500 \AA kalınlığında altın elektrot buharlaştırılarak Au-ZnO-Au, Au-CdO-Au, Au-Cd_{0.59}Zn_{0.41}O-Au, Au-Cd_{0.78}Zn_{0.22}O-Au yapılar oluşturulmuştur.

Elde edilen metal-yarıiletken-metal yapılarda elektrotlar arası uzaklık (d) ve altın elektrot boyları (ℓ) Olympus IX71 Inverted Mikroskop ve Olympus DP70 dijital kamera ile Olympus Micro DP70/DP30 BW Ver 02.02 yazılımı yardımıyla ölçülmüştür.

Altın kontaklardan ölçü aletlerine bağlantı sağlamak için bakır elektrotlar silver paste ile metal elektrotlara tutturulmuştur. Ölçüm için hazır hale gelen materyaller kapalı kutulara konulmuştur.

6.6. Cd_xZn_(1-x)O ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri

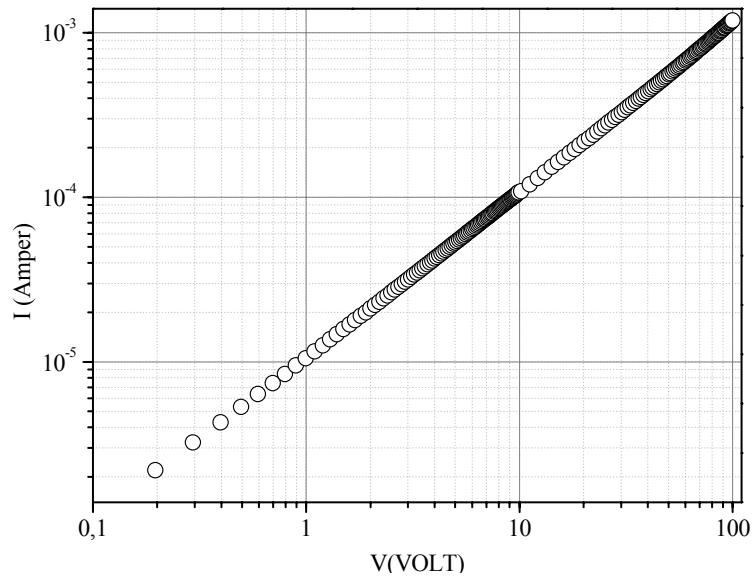
Bir yarıiletkenin akım-voltaj karakteristiği $I \propto V^m$ 'e göre $m=1$ olduğu zaman (Şekil.14) ohmik iletim özelliği gösterir[53]. Ohm kanununa uyan akımlar ohmik akımlar olarak adlandırılır.



Şekil 6.14. Ohmik iletim için akım-voltaj karakteristiği.

Elde edilen $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerinin oda sıcaklığında akım-voltaj değişim ölçümleri 0.01-100 V aralığında incelenmiştir. Ölçümler Hewlett Packard 414B pA meter/DC Voltage Source ölçüm cihazı kullanılarak karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir.

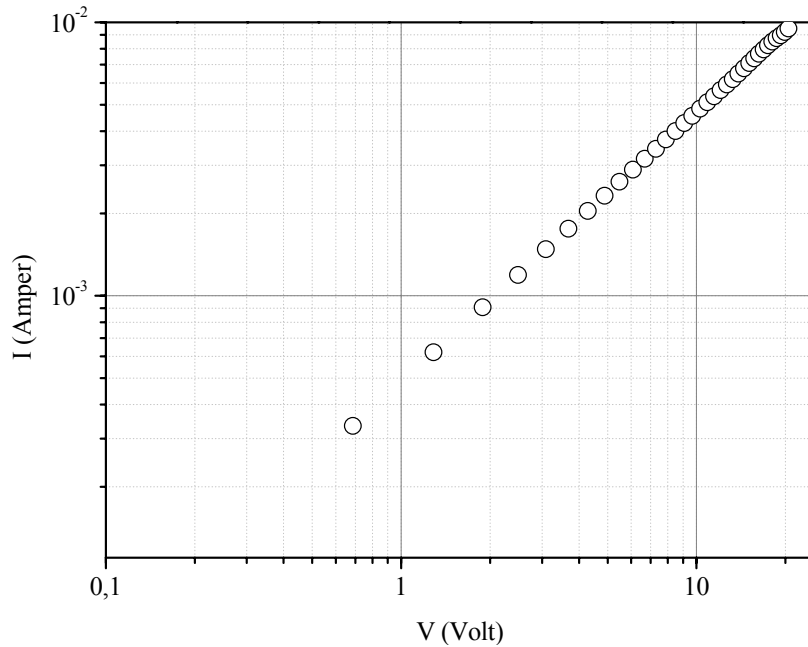
ZnO filminin I-V grafiği Şekil 6.15'de gösterilmiştir. Grafiğin eğimi $m \approx 1$ 'dir. Böylece elde edilen ZnO filmi 0.01-100 V arasındaki bölgede ohmik iletim özelliği göstermektedir.



Şekil 6.15. 325 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığındaki akım-voltaj değişimi.

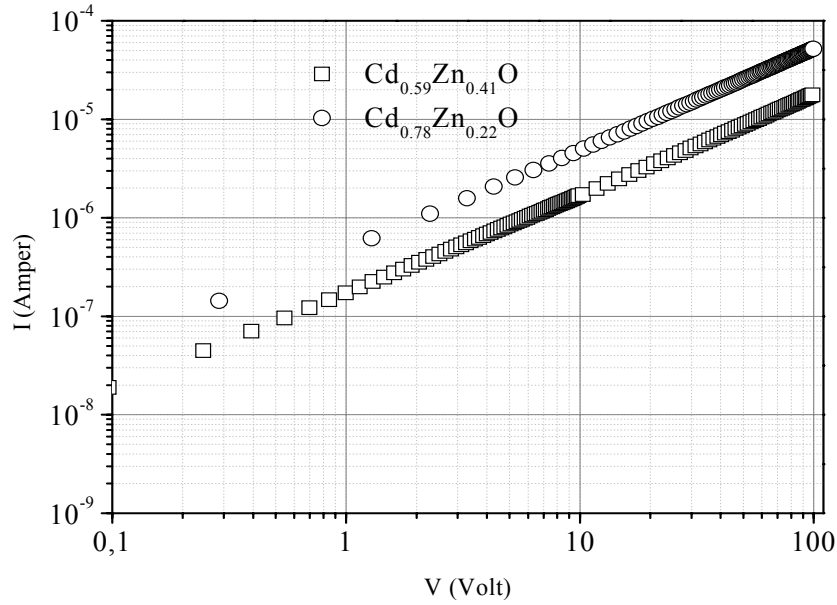
Oda sıcaklığında iletkenlik değeri, akım-voltaj grafiğindeki ohmik bölgeden yararlanılarak, denklem (2-21)'den hesaplanmıştır. ZnO filminin hesaplanan iletkenlik değeri $0.230 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ olup, yapılan birtakım çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça yüksek bir değerdir [63,64].

CdO filminin I-V grafiği Şekil 6.16'da gösterilmiştir. Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda yapılan ölçümler sonucu CdO filminde 0.1-100 V arasındaki bölgede ohmik iletim gözlenmiştir. Elde edilen CdO yarıiletken filmlerin dc iletkenliği $4.26 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ olup CdO filmlerinin incelendiği birtakım çalışmalarla [65,66] uyumludur.



Şekil 6.16. $400 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığındaki akım-voltaj değişimi.

$\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ ve $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ filmlerinin I-V ölçümleri 0.01-100 V aralığında yapılmıştır. Filmlerin ohmik iletkenlik gösterdiği tesbit edildikten sonra, ohmik bölgelerden yararlanılarak oda sıcaklığında ve karanlık ortamda iletkenlikleri hesaplanmıştır. İletkenlik değerleri, sırasıyla, $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ ve $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ için $0.89 \cdot 10^{-2} \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ ve $0.444 \cdot 10^{-1} \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Şekil 6.17 $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ ve $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ filmlerinin I-V grafiklerini vermektedir.



Şekil 6.17. 375 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ ve $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ filmlerinin oda sıcaklığındaki akım-voltaj değişimleri.

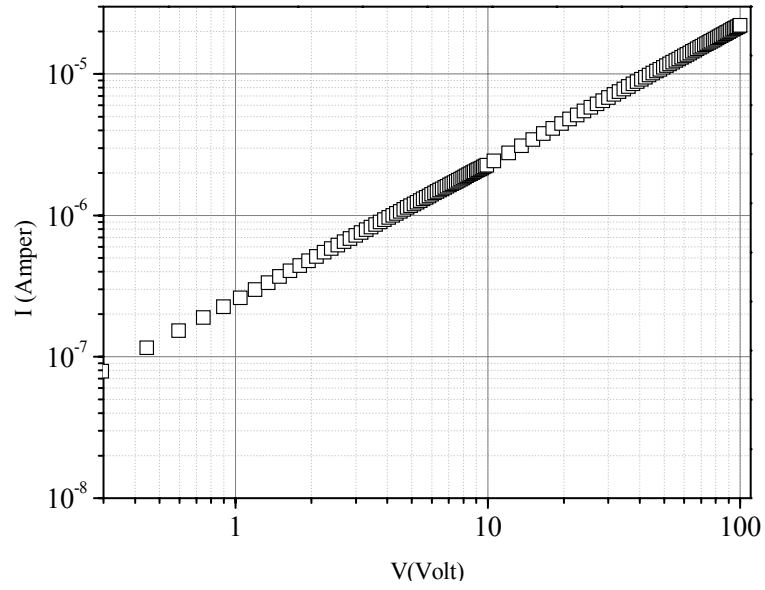
Elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri ile d ve ℓ değerleri Çizelge 6.1.'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerine ait oda sıcaklığındaki iletkenlik ile d ve ℓ değerleri.

Materyal	σ (ohm-cm) ⁻¹	d (mm)	ℓ (mm)
Au-ZnO-Au	0.230	4.64	3.40
Au- $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ -Au	$0.896 \cdot 10^{-2}$	4.26	3.46
Au- $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ -Au	$0.444 \cdot 10^{-1}$	4.42	3.92
Au-CdO-Au	4.26	2.10	4.30

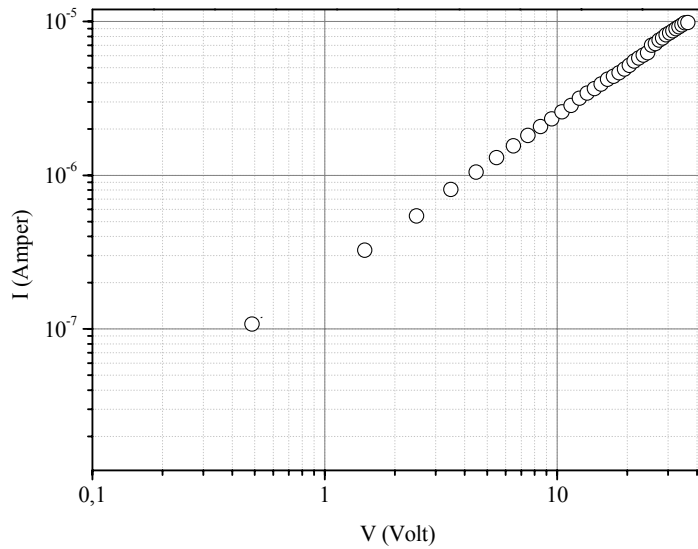
$\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0,0.59,0.78,1$) filmlerinin 450 °C' de 90 dakika tavlandıktan sonra, oda sıcaklığında, 0.01-100 V aralığında ve karanlık ortamda I-V ölçümleri yapılmıştır.

ZnO filminin 450 °C'de 90 dakika tavlandıktan sonra alınan I-V grafiği Şekil 6.18'de verilmiştir. Grafikten yararlanılarak hesaplanan iletkenlik $0.168 \cdot 10^{-2}$ (ohm.cm)⁻¹ olup 450 °C'de 90 dakika tavlama işleminin iletkenliği düşürdüğü görülmektedir.



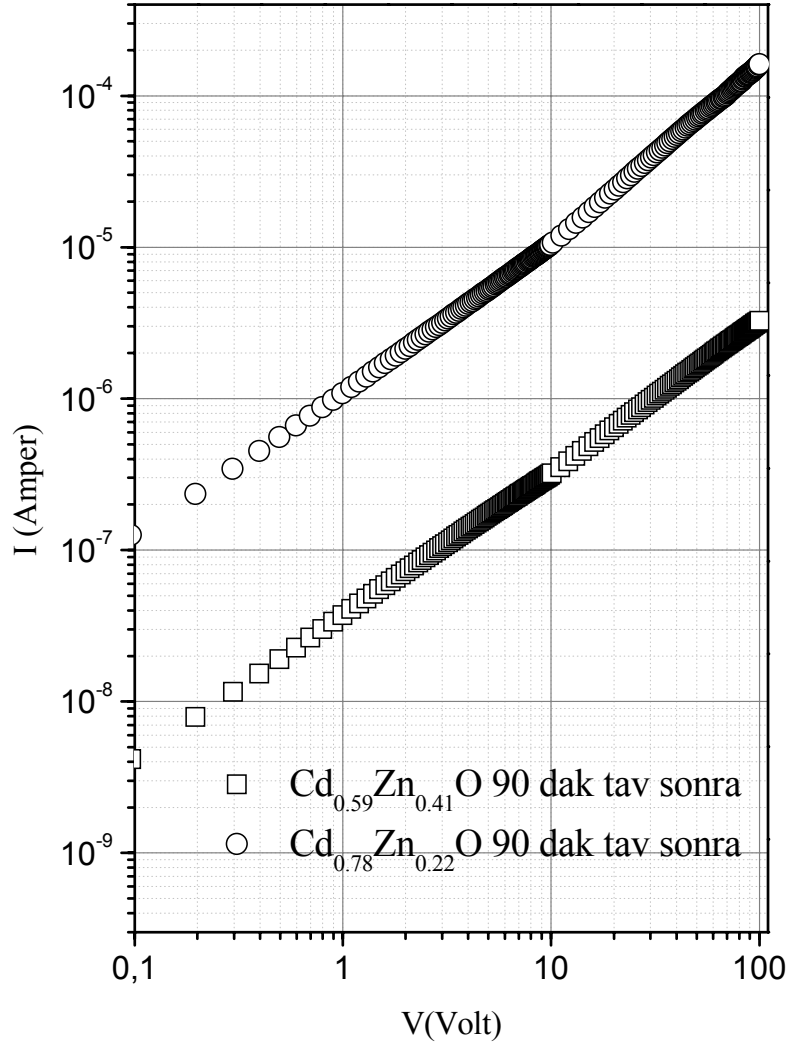
Şekil 6.18. 325 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin 450 °C de 90 dakika tavlandıktan sonra oda sıcaklığındaki akım-voltaj değişimi.

CdO filminin 450 °C'de 90 dakika tavlandıktan sonra alınan I-V grafiği Şekil 6.19'da verilmiştir. Grafikten yararlanılarak hesaplanan iletkenlik $0.178 \cdot 10^{-4}$ (ohm.cm)⁻¹ olup, iletkenlik tavlama işlemi ile azalmıştır.



Şekil 6.19. 400 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin 450 °C de 90 dakika tavlandıktan sonra oda sıcaklığındaki akım-voltaj değişimi.

$\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ ve $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ filmlerinin $450\text{ }^\circ\text{C}$ de 90 dakika tavlandıktan sonra hesaplanan iletkenlik değerleri sırasıyla $0.622 \cdot 10^{-3} (\text{ohm.cm})^{-1}$ ve $0.119 \cdot 10^{-1} (\text{ohm.cm})^{-1}$ olup, tavlama ile azalmıştır. I-V grafikleri Şekil 6.20’de yer almaktadır.



Şekil 6.20. $375 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ ve $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ filmlerinin $450\text{ }^\circ\text{C}$ de 90 dakika tavlandıktan sonra oda sıcaklığındaki akım-voltaj değişimleri.

$450\text{ }^\circ\text{C}$ de 90 dakika tavlanan numunelerin oda sıcaklığı ve karanlık ortamda hesaplanan iletkenlikleri Çizelge 6.2.’de verilmiştir. Burada filmlerin d ve ℓ değerleri farklıdır. Çünkü aynı deneye ait numunelere farklı d ve ℓ değerlerinde altın buharlaştırılmıştır.

Çizelge 6.2. 450 °C’de 90 dakika tavlanan $Cd_xZn_{(1-x)}O$ filmlerine ait oda sıcaklığındaki iletkenlik ile d ve ℓ değerleri.

Materyal	Tavlandıktan önce σ (ohm-cm) ⁻¹	450 °C de 90 dak. tavlandıktan sonra σ (ohm-cm) ⁻¹	d (mm)	ℓ (mm)
Au-ZnO-Au	0.187	$0.168 \cdot 10^{-2}$	2.10	4.60
Au-Cd _{0,59} Zn _{0,41} O-Au	$0.705 \cdot 10^{-2}$	$0.622 \cdot 10^{-3}$	2.00	5.36
Au-Cd _{0,78} Zn _{0,22} O-Au	$0.329 \cdot 10^{-1}$	$0.119 \cdot 10^{-1}$	2.10	5.52
Au-CdO-Au	4.26	$0.178 \cdot 10^{-4}$	2.10	4.30

Genel olarak baktığımızda, elde edilen filmlerin iletkenlikleri tavlama işlemleri ile azalmıştır. İletkenliğin tavlama ile azalması CdTe [69, 70], InO₃ [71] gibi ince filmlerde de gözlenmiştir.

Tavlama işlemi ile filmlerin iletkenliklerindeki en fazla düşüş CdO’de görülmüştür. Literatürde, filmlerin yapısı ve oluşum şartlarının optik ve elektrik özelliklerini doğrudan etkilediği deneylerle kanıtlanmıştır [65]. Dolayısıyla, CdO filmindeki bu davranışı, Bölüm-2’de bahsedildiği gibi, CdO filminin 450 °C de 90 dakika tavlama işlemi ile tane boyutundaki azalmanın, diğerlerine göre daha çok olmasına bağlayabiliriz. Elde ettiğimiz ZnO ve Cd_{0,59}Zn_{0,41}O filmlerin de CdO filmlerde olduğu gibi, Bölüm-2’de bahsedildiği üzere, 450 °C de 90 dakika tavlama işlemi sonucu tane boyutları azalmıştır. Sonuç olarak, tane boyutu ile iletkenlik arasında bir bağlantı olduğunu görmekteyiz. Elde ettiğimiz filmlerde gözlediğimiz, tane boyutu ile iletkenlikteki bu ters orantıya neden olarak ise, film yüzeyinde yük taşıyıcılar için birer tuzak gibi davranan kusurların artmasını ve mobilitenin düşmesini gösterebiliriz [67].

Diğer taraftan tavlama işlemi ile iletkenlikte önemli bir değişim olmaması durumu film yapısında önemli bir değişiklik olmadığı anlamına gelmektedir. Nitekim Cd_{0,78}Zn_{0,22}O filminin iletkenliğinde, tavlama ile diğer filmlere göre çok fazla bir değişim olmamasını, yine bu filmde bulunan CdO tane boyutunun çok fazla değişmemesi ile açıklayabiliriz. Böylece, aynı filmde ZnO tane boyutu artmasına rağmen Cd_{0,78}Zn_{0,22}O’in elektriksel davranışında CdO’in belirleyici olması, Cd_{0,78}Zn_{0,22}O filminde CdO fazının üstün olduğunu göstermektedir. Bu

durum $Cd_xZn_{(1-x)}O$ filmlerin, x , 1'e yaklaştıkça CdO, x , 0'a yaklaştıkça ZnO gibi davrandığı tezimizi desteklemektedir.

Sonuç olarak, film yapısının tavlama işlemi ile nasıl etkilendiğini incelemek, aynı zamanda, elektriksel iletkenlik hakkında yol gösterici olmuştur.

Elde edilen ve tavlanan $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ karışım filmlerinden $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filminin iletkenliği $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ filminin iletkenliğinden yüksek çıkmıştır. Bu durum literatürle uyumludur [47].

ZnO ve CdO filmlerinin elde edilme taban sıcaklıkları karışım filmlerin taban sıcaklığından farklı olduğu için karşılaştırma sadece $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ arasında yapılmıştır.

6.7. Isıl Yolla Uyarılmış Akım (Thermally Stimulated Current) Ölçümleri

TSC ölçümleri, filmlerin tuzak ve tuzak seviyeleri hakkında bilgi edinebilmek için yapılmaktadır.

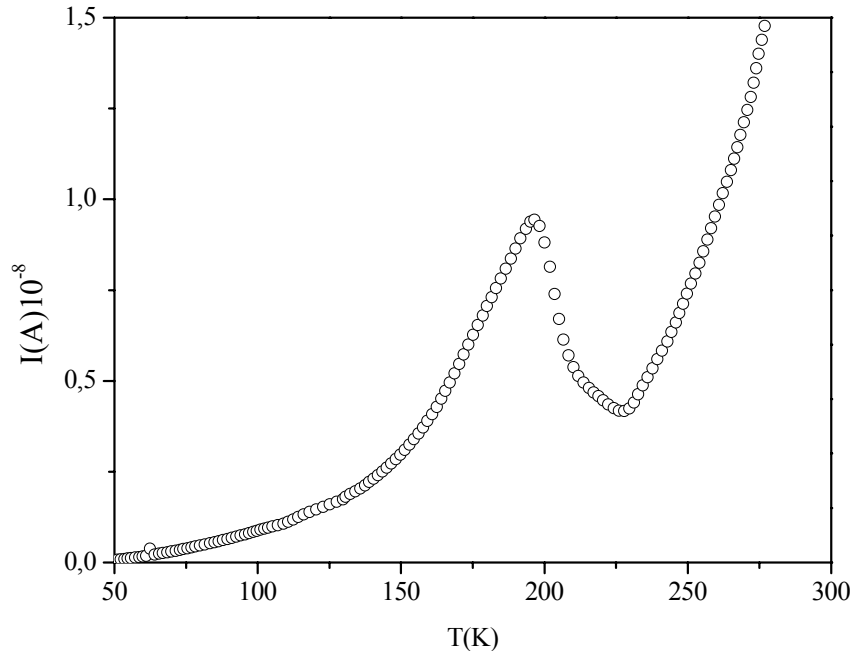
TSC ölçüm metodu, maddenin belli bir minimum sıcaklığa kadar soğutulup, minimum sıcaklıkta ışınlandırılması ile tuzaklarının doldurulması ve ardından tekrar sabit hızla ısıtılarak tuzaklarının boşaltılması esasına dayanır. Işınlandırma, TSC ölçümü yapılacak maddenin yasak enerji aralığından büyük enerjiye sahip fotonlarla yapılır. Dolayısıyla, minimum sıcaklıkta, numunenin ışınlandırma ile uyarılması, tuzaklanmış elektronlar veya holler yaratırsa ve ısıtma işlemiyle elektronlar iletim bandına, holler ise valans banda ısıl yolla geçiş yaparlarsa numunenin akımında belirgin bir artış olacaktır. Bu şekilde elde edilen ve akımın sıcaklığa göre değişimini gösteren grafik TSC eğrisi olarak adlandırılır. Akımdaki bu artış ise kendini TSC eğrisinde pik olarak gösterir. Garlick ve Gibson [72] sıcaklıkla birlikte tuzakların boşalması sonucu, akımdaki artışı;

$$I_{TSC} = A \exp(-E_t / k_B T) \quad (6.32)$$

eşitliği ile açıklamıştır. Burada, k_B ; Boltzmann sabiti A ; sabit değer ve E_t ; tuzak seviyesini ifade etmektedir. Eşitlik 6.32'den yararlanılarak $\ln(I_{TSC})$ 'nin $(1/T)$ 'ye karşı grafiğinin, $(0.9 T_M - T_M)$ aralığına [73] karşılık gelen bölgesinde çizilen doğrunun eğimi, $-E_t/k_B$ 'ye eşittir. Eğimden yararlanılarak, ölçüm yapılan filmin tuzak seviyesi hesaplanmaktadır.

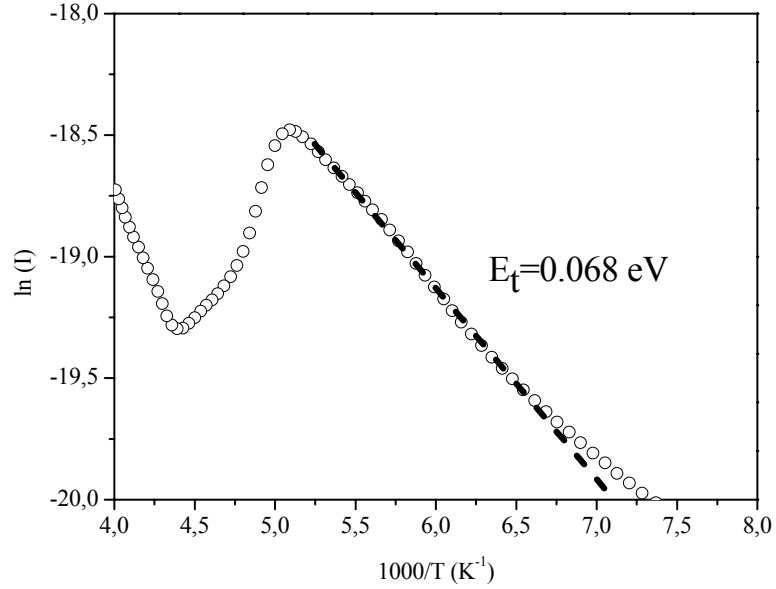
$Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0, 0.59$) filmlerinin TSC ölçümleri, Oxford Instruments 43305 Model Cryostat (10 K-320 K), Hewlett Packard 4140B pA meter/DC Voltage Source, Agilent 34401 Model Digital Multimeter ile VEE One Lab 6.1 Computer Programı kullanılarak yapılmıştır. Işınlandırma için 6 W güce sahip 254 nm dalga boylu ışık yayan lamba kullanılmıştır.

TSC (thermally stimulated current) ölçümleri 10 K'den 300 K'e kadar artan sıcaklık değerlerine göre yapılmıştır. Öncelikle, TSC ölçümü yapılacak numune cryostat içine yerleştirilmiş ve ışık almayacak şekilde muhafaza edilmiştir. Ardından sıcaklık 10 K'e kadar düşürülmüştür. Sıcaklığın 10 K'e kadar düşürülmesi esnasında numune kısa devre durumunda olup sıcaklık 10 K'e ulaştıktan sonra 30 dakika beklenmiştir. Sıcaklığın artırılmasına başlamadan önce, numune kontak halinde iken, 15 dakika süreyle yarıiletken film ışınlandırılarak, tuzaklar doldurulmaya çalışılmıştır. Sıcaklık artırılırken, sıcaklık artış hızı sabit ve $\beta=0.12$ K/s değerinde olup, 10 voltluk dc gerilim altında ve değişen sıcaklık değerlerine karşılık gelen akım değerleri, VEE One Lab 6.1 Computer Programına kaydedilmiştir. Bu şekilde elde edilen deneysel veriler kullanılarak çizilen, ZnO filmine ait TSC grafiği Şekil 6.21 verilmektedir.



Şekil 6.21. 325±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin TSC eğrisi.

ZnO filminin TSC grafiğinde bir adet pik gözlenmiştir. Şekil 6.21'den yararlanarak $\ln(I)$ 'nin $1000/T$ 'ye göre değişim grafiği Şekil 6.22'de verilmiştir.



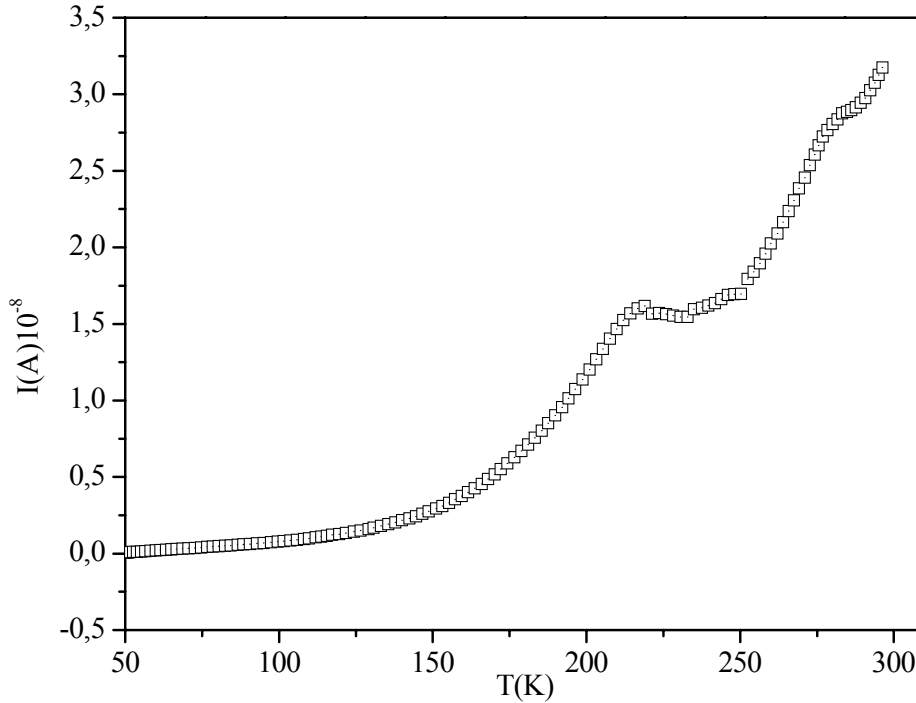
Şekil 6.22. 325 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin $\ln(I)$ - $1000/T$ grafiği.

Şekil 6.22'de, $(T_m - 0.9 T_m)$ aralığına karşılık gelen bölgede çizilen doğrunun eğiminden yararlanılmış ve tuzak seviyesi 0.068 eV olarak bulunmuştur. Akımın artış bölgesinde hesaplanan 0.068 eV'luk aktivasyon enerjisi, tuzak seviyelerinin iletim bandının altında bu enerji değerinde yer aldığını göstermektedir. Nitekim, polikristal bir film tane sınırları ile birbirine eklenmiş birçok taneden oluşmaktadır. Tane sınırlarındaki atomların konsantrasyonu numunenin diğer bölgelerine göre daha yüksek olduğundan, atomlar arasında asılı bağlar ve kusurlar tuzak seviyelerini oluşturur. Bu atomlar iletim elektronlarını yakalayıp, kimyasal olarak tutunmuş olurlar. Bu şekilde bağlı bir elektronun seviyesi iletim bandının aşağısında bir seviyededir ki, elektronlar tuzak seviyelerinden iletim bandına oldukça küçük miktarda bir enerji ile kolaylıkla geçebilirler.

Literatürde yapılan birtakım çalışmalar sonucu, genel olarak kabul edilmektedir ki, oksijen, kolaylıkla tutunabildiği tane sınırlarında ve film yüzeyinde tuzak merkezi olarak önemli rol oynamaktadır. Literatürde, tuzak seviyelerine göre tuzak merkezlerinin kaynağı için sınıflandırma yapıldığında;

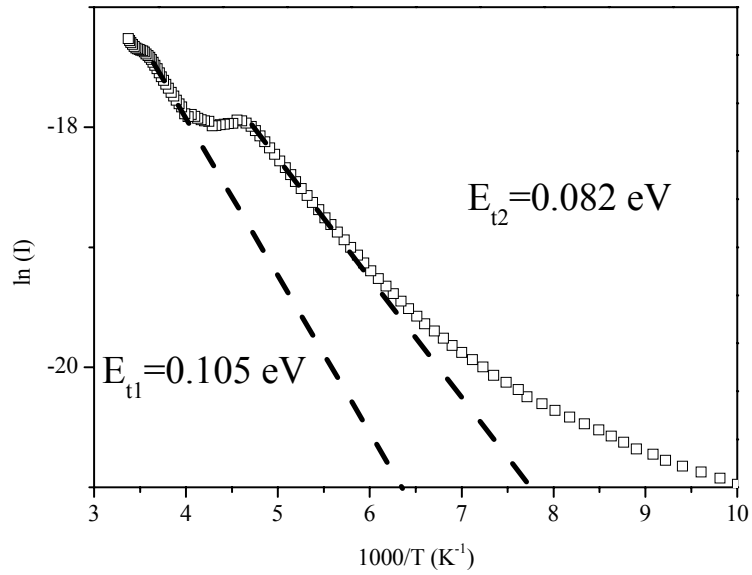
$E_t < 0.03$ eV ise tuzak merkezinin kaynağı yüzeydeki kimyasal olarak adsorplanan oksijene [74], 0.03 eV $< E_t < 0.1$ eV ise tane sınırlarında adsorplanan oksijene ve yoğun taşıyıcı konsantrasyonuna [74,75], $E_t > 0.1$ eV ise lokalize durumlardaki kusurlara dayandırılmıştır [76]. Dolayısıyla, ZnO filmi için, tuzak merkezinin, tane sınırlarında adsorplanan oksijen ve yoğun taşıyıcı konsantrasyonu olabileceği düşünülmektedir.

TSC ölçümü yapılan diğer numune $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ filmidir. Şekil 6.23, sıcaklık artış hızının $\beta=0.12$ K/s olduğu durum için, $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ filmine ait TSC eğrisini göstermektedir.



Şekil 6.23. 375 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ filminin TSC eğrisi.

Şekil 6.23'ten yararlanılarak $\ln(I)$ 'nin $1000/T$ 'ye göre değişim grafiği Şekil 6.24'te verilmiştir. Her iki grafik incelendiğinde, iki pik açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 6.24'ten yararlanılarak, akımın pik değerlerine ulaşım bölgesinde ($0.9 T_m - T_m$), aktivasyon enerji değerleri hesaplanmış ve 0.082 eV ile 0.105 eV olmak üzere iki değer bulunmuştur. İncelenen materyaldeki tuzak seviyelerine karşılık gelen bu değerler, $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ filminde iki tuzak seviyesinin varlığını göstermektedir.



Şekil 6.24. 375 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}$ filminin $\ln(I)$ - $1000/T$ grafiği.

TSC spektrumu, kusurların yapısal değişimine, tane veya tane sınırlarına, sığ ve derin tuzak seviyelerine karşı çok duyarlıdır. Bu yüzden tuzak seviyesi sayısı ve tuzak enerji değerleri, kusurların çeşitliliğinden, tane ve tane sınırlarından önemli derecede etkilenir. Dolayısıyla $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ filminin birden fazla tuzak seviyesinin bulunması, kusurlardaki çeşitlilikten kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Nitekim, $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ filminde ZnO ve CdO yapılarının her ikisinin de bulunması kusurlardaki çeşitliliği de beraberinde getirecektir. Bölüm 5’de bahsedildiği üzere, ZnO yapısına CdO yapısının dahil edilmesi, hem film yüzeyini, kusurların artması yönünde etkilemekte hem de quantum confinement etkisi yaratmaktadır. Dolayısıyla, 0.082 eV değerindeki tuzak seviyesinin kaynağı, tane sınırlarında adsorplanan oksijen ve yoğun taşıyıcı konsantrasyonu olabileceği gibi, 0.105 eV değerindeki tuzak seviyesinin lokalize durumlardan ve tane sınırlarında adsorplanan oksijenden kaynaklanabileceği düşünülmektedir [76].

7. Cd_xZn_(1-x)O FİLMLERİN YÜZEYSEL ÖZELLİKLERİ

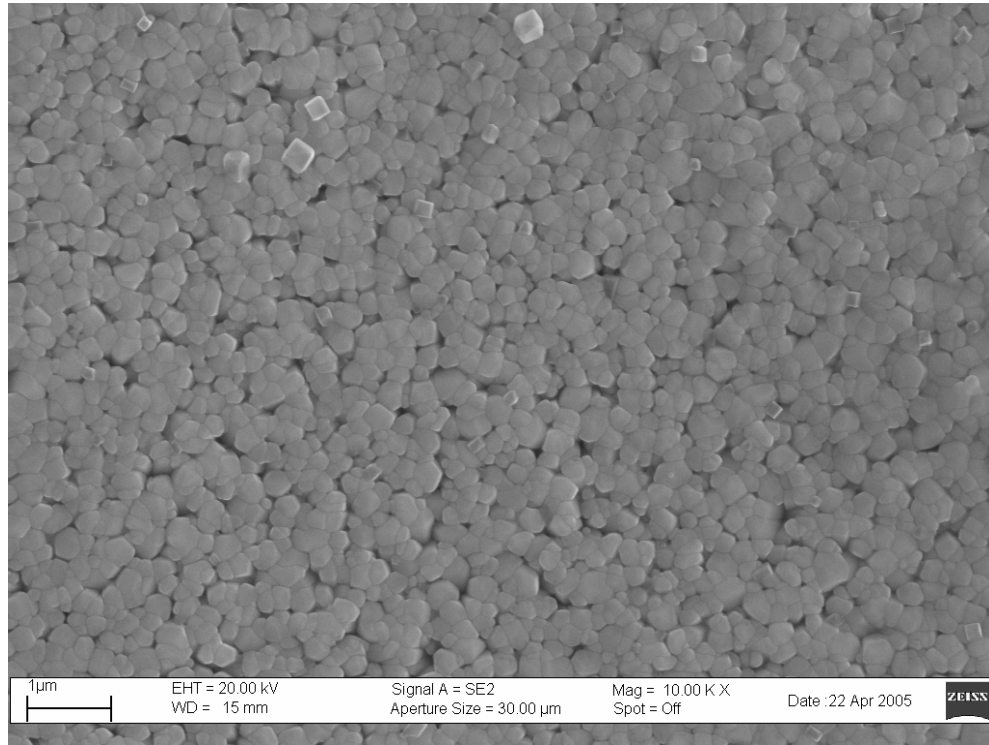
7.1. Giriş

Katı cisimlerin yapısını incelemenin diğerk bir yolu da, taramalı elektron mikroskoplarıdır (SEM). 1931 yılında Almanya'da, elektron ışınlarının manyetik bobinler tarafından odaklanması ile, ilk elektron mikroskobu yapılmıştır. Elektronlar kullanılarak, optik mikroskoba benzer sistemler geliştirilmiştir ve bu sistemler atomik yapının doğrudan görülmesini sağlamaktadır. Elektron mikroskobu, elektronların parçacık ve dalga etkileşiminin ilginç ve önemli bir örneğidir. Bir elektron ışını bir cismin görüntüsünü oluşturmak için kullanılır. Elektron ışını numune yüzeyine odaklanır ve yüzeyi tarar. Işının numune yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar numuneye birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eşzamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü, numunenin oldukça büyütülmüş görüntüsünü alır. Taramalı elektron mikroskopları, elektronların dalga boyu atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilecek duruma getirilebileceğinden, kristal yapıyı incelemek için kullanılmaktadır. Standart elektron mikroskobunun ayırma gücü 10 nm mertebesindedir.

7.2. Cd_xZn_(1-x)O Filmlerinin SEM Görüntüleri

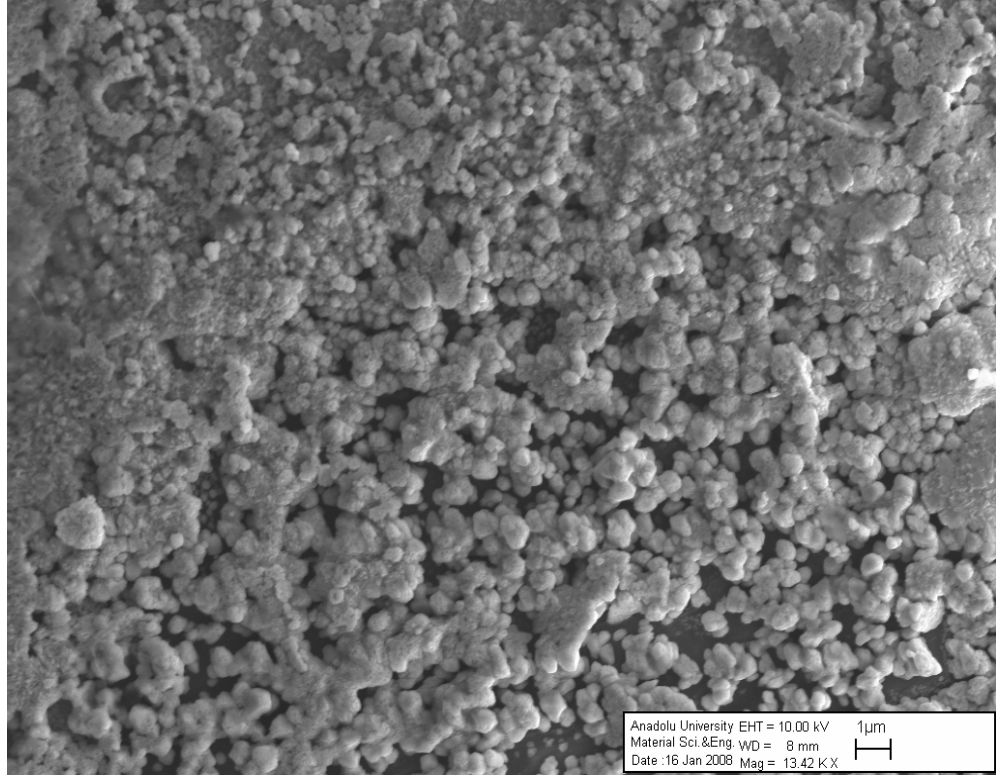
SEM ölçümleri Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümünde yapılmıştır. Cd_xZn_(1-x)O filmlerinin yüzeysel görüntüleri, Zeiss Supra 50VP SEM cihazı kullanılarak alınmıştır. Numune yüzeyi, SEM analizinden önce, elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamak amacıyla, altın (Au) ve paladyum (Pd) karışımı ile kaplanmıştır.

325±5 °C de elde edilen ZnO filmine ait SEM görüntüsü (Şekil 7.1) incelendiğinde hekzagonal yapıdaki ZnO kristallerinin yaklaşık homojen, pürüzsüz bir yüzey oluşturduğu görülmektedir. Görüntü üzerinde birkaç bölgeden taneler belirlenerek, ortalama tane boyutu hesaplanmıştır. 10.00 KX büyütülmeye alınan SEM görüntüsü üzerinde yapılan ölçümde, tane boyutu ortalama 230 nm bulunurken Debye Scherrer formülü ile tane boyutu 56.8 nm olarak hesaplanmıştır. Her iki şekilde bulunan tane boyutu farklı çıkmıştır. SEM ve XRD analizleri ile ölçülen tane boyutu arasındaki farklılıklar literatürde de dikkat çekmektedir [77]. Neden olarak, ortalama ve göreceli bir analiz yapıldığı öne sürülmektedir.



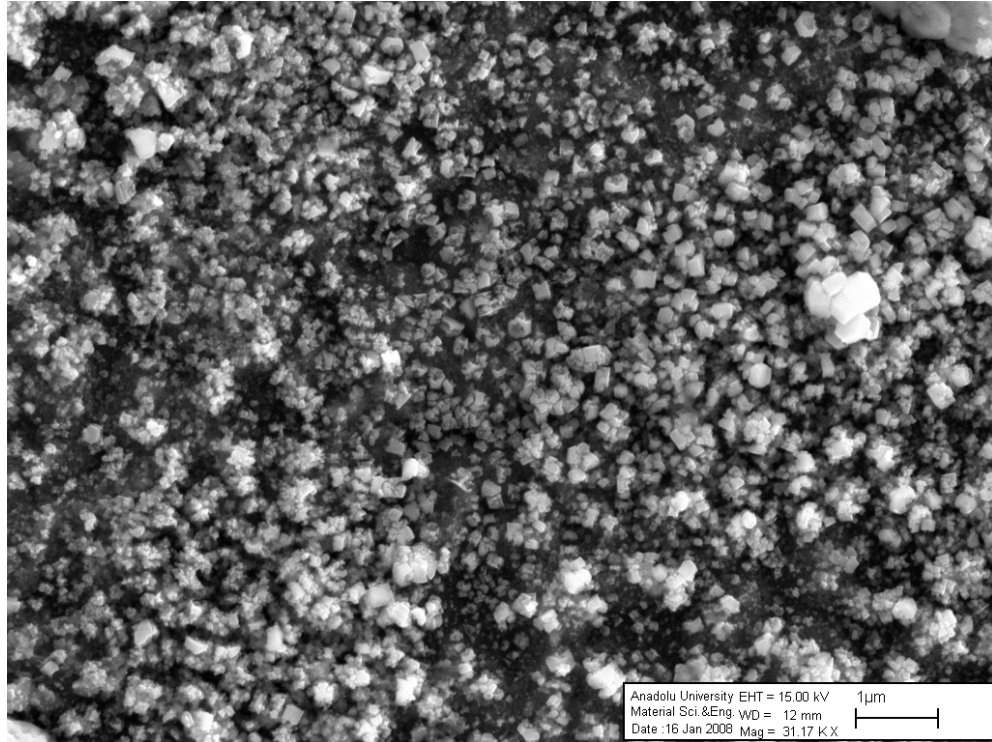
Şekil 7.1. 325±5 °C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin 10.00 KX büyütülmeye SEM görüntüsü.

400±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin SEM görüntüsü 95.14 KX büyütülmeye alınmıştır (Şekil 7.2). CdO filmine ait yüzey görüntüsü incelendiğinde, tanelerin çok küçük boyutta ve kümelenmiş bir görünümde olduğu görülmektedir. Dolayısıyla yüzey görüntüsüne göre tane boyutu ölçümü yapılmamıştır. Debye Scherrer formülü ile tane boyutu 25.4 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, film yüzeyinde kümelenmiş gruplar halinde CdO kristallerinin oluşumu yanında, nispeten karanlık bölgelerde bulunmaktadır. Bu durum, film yüzeyinde gözenekli yapının da bulunduğunu göstermektedir.

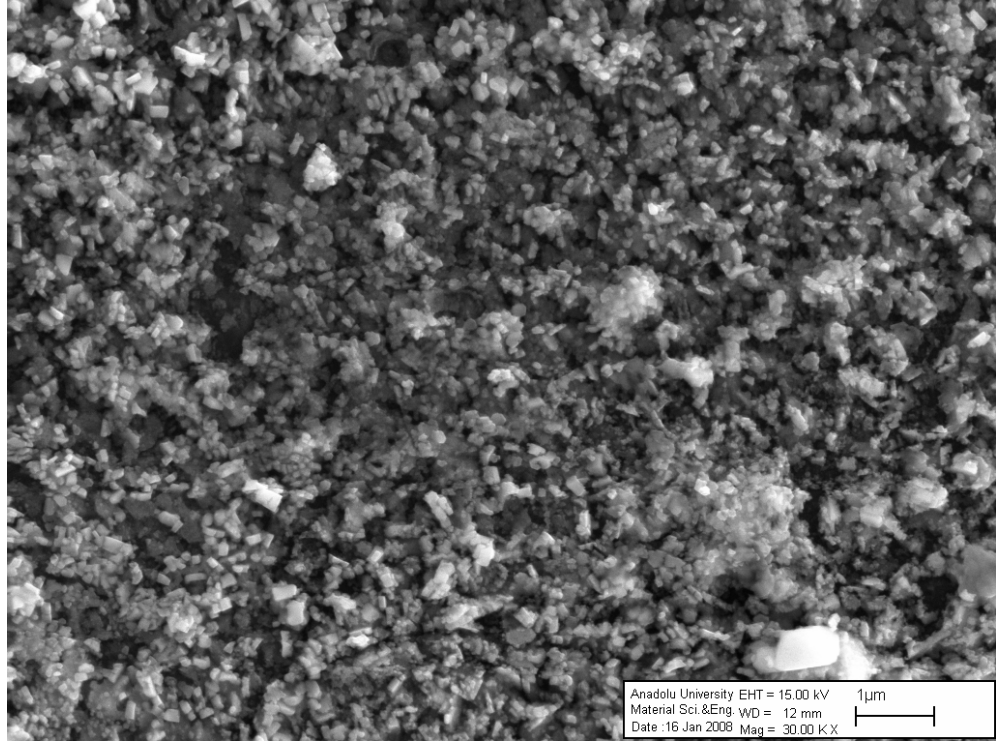


Şekil 7.2. 400±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin 95.14 KX büyütülmeye SEM görüntüsü.

375±5 °C taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ ve $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ filmlerinin 13.42 KX büyütülmüş SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 7.3 ve Şekil 7.4'de verilmektedir. Her iki görüntü karşılaştırılarak incelendiğinde, $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ film yüzeyinde tane oluşumunun daha belirgin olduğu dikkat çekmektedir. $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ film yüzeyinde çok küçük tanelerin olması yanında, nisbeten amorf yapının da bulunduğu bölgelerin varlığı görülmektedir. Ayrıca, $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ film yüzeyinde tanelerin yöneliminin, $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{O}$ film yüzeyindeki tanelerin yönelimine göre daha düzgün olduğu tanelerin şeklinden anlaşılmaktadır. Her iki film yüzeyinin homojen olmadığı, yüzey üzerindeki renklerin ton farklılığından belli olmaktadır.



Şekil 7.3. 375±5 °C taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{0.59}\text{Zn}_{0.41}\text{O}$ filminin 13.42 KX büyütülmüş SEM görüntüsü.



Şekil 7.4. 375±5 °C taban sıcaklığında elde edilen Cd_{0.78}Zn_{0.22}O filminin 13.42 KX büyütülmüş SEM görüntüsü.

8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, püskürtme yöntemi kullanılarak $Cd_xZn_{(1-x)}O$ filmleri ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) olmak üzere dört farklı x değerinde elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin uygun taban sıcaklıkları $x=0$ için $325\pm 5^\circ C$, $x=0.59$ ve $x=0.78$ için $375\pm 5^\circ C$, $x=1$ için $400\pm 5^\circ C$ olmuştur. Filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde ZnO filmlerinin polikristal ve hekzagonal (wurtzite) yapıda, CdO filmlerinin polikristal ve kübik yapıda oldukları belirlenmiştir. $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ ve $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filmlerinin kübik ve hekzagonal olmak üzere her iki yapıyı birlikte barındırdıkları tespit edilmiştir. ZnO filmlerinin (002) tercihli yönelimine sahip olduğu, CdO filmlerinin (111) tercihli yönelimine sahip olduğu görülmüştür. Karışım numunelerin ($x=0.59$ ve $x=0.78$) x-ışını desenleri incelendiğinde CdO ve ZnO'e ait piklerin varlığı tesbit edilmiştir. Karışım filmlerde, CdO için tercihli yönelimin (200) olduğu dikkat çekmiştir. $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ filminde ZnO piklerinin şiddeti $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filmindeki ZnO piklerinin şiddetlerine göre oldukça belirgin olmuştur. Kısaca söylemek gerekirse, ZnO konsantrasyonu arttıkça ZnO düzlemlerinden yansıma şiddetleri artmıştır.

Tüm filmlerde üstün piklerin oldukça şiddetli ve keskin olduğu görülmüştür. Dolayısıyla kristallenmenin oldukça iyi olduğu her filmde gözlenmiştir. Filmlerin PDF kartlarından yararlanılarak, yapı katsayıları TC yüzde (%) olarak hesaplanmıştır. Buna göre en iyi yapılanmanın $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filmine ait, en zayıf yapılanmanın ise CdO filmine ait olduğu görülmüştür. ZnO'in ise $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filmine göre biraz daha iyi yapılandığı tesbit edilmiştir.

Tane boyutu ve örgü sabiti hesaplamaları göstermiştir ki, $Cd_xZn_{(1-x)}O$ filmlerinde x azaldıkça, karışımda bulunan CdO yapısına ait tane boyutu artmaktadır. CdO kübik örgü sabiti a ve ZnO hekzagonal örgü sabitleri a ve c değerleri hesaplandığında, hacim (bulk) değerlerine yakın oldukları görülmüştür. CdO ve ZnO karışım filmlerinde ise bu sabitlerin küçüldüğü tesbit edilmiştir.

Tavlama sürecinde, öncelikle $350^\circ C$ de 60 dakika ve $450^\circ C$ de 60 dakika olmak üzere iki farklı tavlama sıcaklığı denenmiştir. $350^\circ C$ de 60 dakika tavlama

işlemi, tüm filmlerin yasak enerji aralığını ve geçirgenliğini azaltan etki yapması nedeniyle, uygun tavlama sıcaklığı olarak değerlendirilmemiştir.

Filmlerin optiksel değişimleri dikkate alındığında, 450 °C de 60 dakika tavlama işleminin uygun tavlama sıcaklığı olduğuna karar verilmiştir. Dolayısıyla uygun tavlama sıcaklığı tespit edildikten sonra, uygun tavlama süresinin belirlenmesi için çalışılmıştır. Filmlerin optiksel özelliklerine göre tavlama süreleri karşılaştırıldığında 450 °C de 30 dakika süre ile tavlama işleminin uygun olduğu görülmüştür.

$Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerinin kalınlıkları tartı yöntemi ile ve $x=0$; $x=0.59$; $x=0.78$; $x=1$ için sırasıyla 0.631 μm , 0.234 μm , 0.333 μm , 0.550 μm olarak bulunmuştur.

$Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimleri çizilmiş ve filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ZnO filminin yasak enerji aralığının 3.25 eV olduğu ve literatürdeki 3.28 eV değeri ile uyumlu olduğu görülmüştür [43]. 400±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filmlerinin hesaplanan yasak enerji aralıkları 2.20 eV olup literatüre göre 2.28 eV olan değeri ile uyum göstermiştir [11]. Karışım filmlerde, ZnO yapısı içerisinde CdO miktarı arttıkça, yasak enerji aralığı azalmıştır. Nitekim, $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ filmlerinde yasak enerji aralığı 2.80 eV, $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filmlerinde 2.57 eV olarak hesaplanmış ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [47]. Diğer taraftan elde edilen filmlerin, görünür bölgede geçirgenlikleri, literatüre göre düşük çıkmıştır.

Tavlama işlemlerine göre yasak enerji aralığı ve görünür bölgede geçirgenliklerin değişimi incelenmiştir. Buna göre 350 °C de 60 dakika süreyle tavlanan filmlerin yasak enerji aralıkları ve geçirgenlikleri azalmıştır. 450 °C de 60 dakika ve 90 dakika süreyle tavlama işlemleri sonucu, yasak enerji aralığı ve geçirgenliklerde önemli bir değişim olmamıştır. 450 °C de 30 dakika tavlama işlemi tavlanan filmlerin görünür bölgedeki geçirgenliklerini literatürde tanımlı değerlerine ulaştırmıştır. Bu tavlama işleminde ZnO'in yasak enerji aralığı çok fazla değişmemekle beraber, $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$, $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$, filmlerinin yasak enerji aralıkları artmış, CdO'in yasak enerji aralığı azalmıştır. Yasak enerji aralığındaki

azalma tane boyutundaki artma ile açıklanmıştır. CdO filmlerinin tavlama işlemi ile yasak enerjisinin azalması ve yasak enerji aralığı azaldığında tane boyutunun artması birtakım çalışmalarda da literatürde geçmektedir [47]. Diğer taraftan 450 °C’de 60 dakika ve 90 dakikalık tavlama işlemleri ile yasak enerji aralığı artarken tane boyutu azalmıştır. Yasak enerji aralığı artarken, tane boyutunun azalmasının, “quantum confinement”, elektronlar ve holler için “lokalizasyon”, etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, 450 °C de 90 dakika tavlama işlemi iletkenliği düşürmüştür. Bu durumda yasak enerji aralığındaki artışın Burstein-Moss shift olmadığına karar verilmiştir. Ayrıca, tane boyutundaki azalmaya bir diğer neden olarak, amorf yapıdaki cam tabandan kaynaklanan ve filmin yüzeyinde oluşan gerilmeler olabileceği düşünülmektedir.

$Cd_xZn_{(1-x)}O$ ($x=0, 0.59, 0.78, 1$) filmlerinin dc iletkenlik özelliklerini inceleyebilmek için düzlemsel formda metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulmuştur. Bu yapıları oluşturmak için, kontak metali olarak altın (Au) kullanılmıştır. Kontak metaller, yarıiletken üzerine düzlemsel formda buharlaştırılmışlardır.

Elde edilen filmlerin sıcak uç yöntemi ile n-tipi iletim özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda alınan akım-voltaj ölçümleri, filmlerin elektriksel iletkenliklerinin (σ) hesaplanması için kullanılmıştır.

ZnO filmlerinin akım-voltaj grafiklerinden ohmik iletim özelliği gösterdiği saptanmıştır. ZnO filmlerinin oda sıcaklığında iletkenliği $0.230 (\Omega\text{cm})^{-1}$ olarak ölçülmüş ve literatürde birtakım çalışmalarla [63,64] karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

CdO filmlerinin akım-voltaj grafiklerinden ohmik iletim özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda elektriksel iletkenlik $4.26 (\Omega\text{cm})^{-1}$ olarak bulunmuş ve literatürdeki birtakım çalışmalarla [65,66] uyumlu olduğu görülmüştür.

$Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ ve $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filmlerinin oda sıcaklığında ve karanlık ortamda elektriksel iletkenlikleri sırasıyla $0.896 \cdot 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$, $0.444 \cdot 10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Karışım filmlerde ZnO oranı arttıkça iletkenliğin azaldığı görülmüştür. Ayrıca, karışım filmlerin iletkenliklerinin, CdO ve ZnO filmlerinin

iletkenliklerinden düşük olmasına neden olarak, film yüzeyinde birer tuzak gibi davranan kusurların artması düşünülmektedir [67].

ZnO ve $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ filmlerinin TSC ölçümleri yapılmıştır. ZnO filminin tuzak seviyesi, yaklaşık 0.068 eV olarak hesaplanmıştır. Bu seviyedeki tuzak merkezinin kaynağı, tane sınırlarında adsorplanan oksijen olabileceği ve taşıyıcıların yoğun (heavy) konsantrasyonu düşünülmektedir. $Cd_{0.59}Zn_{0.41}O$ filmine ait TSC grafiğinden yararlanılarak iki tuzak seviyesinin varlığı ve enerji değerlerinin sırasıyla 0.082 eV. 0.105 eV olduğu tesbit edilmiştir. Tuzak seviyeleri yorumlandığında, 0.082 eV değerindeki tuzak seviyesinin kaynağı, tane sınırlarında adsorplanan oksijen ve yoğun taşıyıcı konsantrasyonu olmasının yanında, 0.105 eV değerindeki tuzak seviyesinin kaynağı, tane sınırlarında adsorplanan oksijen ve lokalize durumlar olabileceği sonucuna varılmıştır.

Karşılaştırmanın daha sağlıklı olması için, her bir deneyden birer numune seçilmiş, sıcaklık ve süre değiştirilerek, tavlama işlemleri, hep aynı numune üzerinde yapılmıştır. Dolayısıyla en son elimizde bulunan numune, 450 °C de 90 dakika tavlama ile en az değişim $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ filminde görülmüştür. Buna neden olarak ise tavlama ile $Cd_{0.78}Zn_{0.22}O$ yapısının çok fazla değişmemesi gösterilmiştir. Öte yandan ,diğer filmler için, tane boyutu ile iletkenlik arasındaki bağlantı kurularak, tane boyutunun azalmasıyla, yüzeyde akım taşıyıcılar için birer tuzak gibi davranan lokalize durumlar ve kusurların artabileceği öne sürülmüş ve bu yüzden iletkenliğin azalmış olduğu düşünülmüştür. Ayrıca tavlama ile iletkenliğin düşmesine diğer bir neden olarak, oksijenin kimyasal yolla adsorplanarak tane sınırlarında bir yüzey engeli yaratması düşünülmektedir [13].

450 °C de 30 dakika tavlama işlemi, yapısal ve optiksel anlamda, filmler üzerinde, literatüre [43,47] uyumlu sonuçlar vermesinden dolayı dikkat çekici olmuştur. Dolayısıyla, 450 °C de 30 dakika tavlama ile yapılan filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesinin, bir sonraki çalışma konusu olarak değerlendirilmesi uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Zor, M., *Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS₂ Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye (1982).
- [2] Choy, K. L., and Su, B., 2001, (*Growth behavior and microstructure of CdS thin films deposited by an electrostatic spray assisted vapor deposition(ESAVD) process*, Thin Solid Films, **388**, 9-14.
- [3] Turan, E., Zor, M., Aybek, A.Senol., ve Kul, M., *Electrical properties of ZnO/Au/ZnS/Au films deposited by ultrasonic spray pyrolysis*, Thin Solid Films, **515**, 8750-8753 (2007).
- [4] Tyagi, M. S., *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*, John-Wiley Publishing Canada (1991).
- [5] Madelung, O., *Semiconductor-Basic Data*, Springer-Verlag, Berlin, (1996).
- [6] Kittel, C., *Katıhal Fiziğine Giriş*, (çev: B. Karaoğlu), Güven Yayınları, İstanbul, (1996).
- [7] Yan, M., Lane, M., Kannewurf, C.R., *Highly conductive epitaxial CdO thin films prepared by pulsed laser deposition*, R.P.H. Chang, Appl Phys Lett, **78** (2001) 2342.
- [8] Verkey A.J., Fort A.F., *Transparent conducting cadmium oxide thin films prepared by a solution growth technique*, Thin Solid Films **239** (1994) 211.
- [9] Tokumoto, M.S., Smith, A., Santilli, C.V., Pulcinelli, S.H., Craievich, A.F., Elkaim, E., Traverse, A., Briois, V., *Structural electrical and optical properties of undoped and indium doped ZnO thin films prepared by the pyrosol process at different temperatures*, Thin Solid Films **416** (2002) 284.
- [10] Matsubara, K., Fons, P., Iwata, K., Yamada ,A., Sakurai ,K., Tampo, H., Niki, S., *ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications* , Thin Solid Films **431-732** (2003) 369.
- [11] Chopra, K.L., Das, S.R., *Thin Film Solar cells*, Plenum Pres, New York 1983 ch. 3, p. 346.
- [12] Major, S., Banerjee, A., Chopra, K.L., *Thickness-dependent properties of indium-doped ZnO films*, Thin Solid Films **143** (1986) 19.

- [13] Chopra, K.L., Major, S., Pandya, D.K., *Transparent conductors—A status review*, Thin Solid Films **102** (1983) 1.
- [14] Banerjee, A.N., Kundoo, S., Chattopadhyay, K.K., *Synthesis and characterization of p-type transparent conducting CuAlO₂ thin film by DC sputtering*, Thin Solid Films **440** (2003) 5.
- [15] Tang, Z.K., Lwong, G.K., Yu, P., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Koinuma H., Segawa, Y., *Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films*, Appl Phys Lett **72** (1998) 3270.
- [16] Ortega, M., Santana, G., Morales-Acevedo, A., *Optoelectronic properties of CdO/Si photodetectors*, Solid State Electron, **44** (2000) 1765.
- [17] Narayan, J., Dovidenko, K., Sharma, A.K., Oktyabrsky, S., *Defects and interfaces in epitaxial ZnO/ α -Al₂O₃ and AlN/ZnO/ α -Al₂O₃ heterostructures*, J. Appl. Phys. **84** (1998) 2597.
- [18] Sukkar, M.H., Tuller, H.L., edited by Yan, M.F., and Heuer, A.H., *In Advances in Ceramics*, American Ceramic Society, Columbus Vol. **7** (1983) 71.
- [19] Mckelvey, J.P., *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper ve Row Pres., New York (1966).
- [20] Pankove, J.I., *Optical Process in Semiconductors*, Princeton Press, New Jersey, USA, (1971).
- [21] Streetman, B.G., *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall Int., New Jersey, (1980).
- [22] Omar, M.A., *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing, California, USA, (1975).
- [23] Nag, B.R., *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, (1980).
- [24] Smith, W.T., *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill Inc., USA, (1990).
- [25] Allison, J., *Electronic Engineering Semiconductors and Devices*, Mc Graw-Hill Book Company, London (1990).
- [26] Dikici, M., *Katıhal Fiziğine Giriş*, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, Türkiye (1993).

- [27] Golan, G., Axelevitch, A., Gorenstein, B. and Manevych, V., *Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors*, Microelectronics Journal, **37**, 910-915 (2006).
- [28] Zheng, W., Yiping, Z., Xingang, L., ve Xinshi, G., *Long/short hot-probe method for determining thermophysical properties*, Meas. Sci. Technol., **5**, 964-968 (1994).
- [29] Pierret, R.F., *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison-Wesley Publishing, New York, (1996).
- [30] Ferro, R., ve Rodriguez, J.A., *Some physical properties of F-doped CdO thin films deposited by spray pyrolysis*, Thin Solid Films, **347**, 295-298, (1999).
- [31] Mott, N.F., ve Davis, E.A., *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London, (1971).
- [32] Siefert, W., *Properties of thin In_2O_3 and SnO_2 films prepared by Corona spray-pyrolysis and discussion of the spray pyrolysis process*, Thin Solid Films, **121**, 275-282, (1984).
- [33] Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing, Massachusetts, USA (1978).
- [34] Durlu, T.N., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye (1992).
- [35] Blakemore, J.S., *Solid State Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, (1985).
- [36] Ashcroft, N.W., ve Mermin, N.D., *Solid State Physics*, W.B. Saunders Company, Orlando, USA (1976).
- [37] Ramakrishna Reddy, K.T., Shanthini, G.M., Johnston, D., Miles, R.W., *Highly transparent and conducting CdO films grown by chemical spray pyrolysis*, Thin Solid Films **427**, 397 (2003).
- [38] Zhao, Z., Morel D.L., Ferekides, C.S., *Electrical and optical properties of tin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition*, Thin Solid Films **413**, 203 (2002).
- [39] Carballeda-Galicia, D.M., Castanedo-Perez, R., Jimenez-Sandoval, O., Tores-Delgado, G., Zuniga-Romero, C.I., *High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method*, Thin Solid Films **371** (2000) 105.

- [40] Lockhande, B.J., Uplane, M.D., *Effect of deposition temperature on spray deposited cadmium oxide films*, Mater. Res. Bull. **36** 439 (2001).
- [41] Dakhel, A.A., Henari F.Z., *Optical characterization of thermally evaporated thin CdO films*, Cryst. Res. Technol. **38** 979 (2003).
- [42] Vigil, O., Vaillant, L., Cruz, F., Santana, G., Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., *Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films*, Thin Solid Films **361-362** (2000) 53-55.
- [43] Tabet-Derraz H., Benramdane, N., Nacer, D., Bouzidi, A., Medles, M., *Investigations on $Zn_xCd_{(1-x)}O$ thin films obtained by spray pyrolysis*, Solar Energy Materials and Solar Cells (2002) 249-259.
- [44] Lee, D. N., *A model for development of orientation of vapour deposits*, J. Mater. Sci. **24** (1989) 4375.
- [45] Klung, H.P., Alexander, L.E., *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Edition, Wiley, New York 1974.
- [46] Ashour, A., Gould, R.D., Ramadan, A.A., *Morphological and Structural Study of Evaporated Cadmium Sulphide Thin Films*, Physica Status Solidi (a) **125** (1991) 541.
- [47] Vigil, O., Cruz, F., Santana, G., Valliant, L., Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., *Influence of Post-thermal annealing on the properties of sprayed cadmium-zinc oxide thin films*, Applied Surface Science **161** (2000) 27-34.
- [48] Santana, G., Morales-Acevedo, A., Vigil, O., Valliant, L., Cruz, F., Contreras-Puente, G., *Structural and Optical Properties of $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$ Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis*, Thin Solid Films **373** (2000) 235-238.
- [49] Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, (1981).
- [50] Bube, R.H., *Photoconductivity of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons Inc., London, (1970).
- [51] Bar-Lev, A., *Semiconductor and Electronic Devices*, Prentice Hall International, London, UK, (1984).

- [52] Many, A., Goldstein, Y., ve Grover, N.B., *Semiconductor Surfaces*, North-Holland Publishing, Amsterdam, (1971).
- [53] Kao, K.C., ve Hwang, W., *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Monitoba, Canada (1979).
- [54] Hogarth, C.A., ve Zor, M., *Observations of the anomalous Poole-Frenkel effect in Al-Polyethylene-Al*, Phys. Stat. Sol. (a), **98**, 611-616 (1986).
- [55] Simmons, J.G., *Richardson-Schottky Effect in Solids*, Pyhs. Rev. Lett., **15**, 967-968 (1965).
- [56] Simmons, J.G., *Poole-Frenkel and Schottky Effect in metal-insulator-metal systems*, Phys. Rev., **155**, 657-660 (1967).
- [57] Murgatroyd, P.N., *Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel Effect*, J. Phys. D: Appl. Phys., **3**, 151-156 (1970).
- [58] Lampert, M.A., ve Mark, P., *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York (1970).
- [59] Zor, M., ve Hogarth, C.A., *High field electrical conduction in thin films of polypropylene*, Phys. Stat. Sol. (a), **99**, 513-519 (1987).
- [60] Simmons, J.G., *Theory of metallic contacts on high resistivity Solids—I. Shallow Traps*, J. Phys. Chem. Solids, **32**, 1987-1999 (1971).
- [61] Pascoe, K.J., *Properties of Materials for Electrical Engineers*, John Willey and Sons, Toronto (1978).
- [62] Solymar, L., ve Walsh, D., *Lectures on the Electrical Properties of Materials*, Oxford (1970).
- [63] Koudelka, L., Horak, J., Jariabka, F., *Morphology of Polycrystalline ZnO and its Physical Properties*, Journal of Materials Science, **29**, 1497-1500 (1994).
- [64] Bhosale, C.H., Kambale, A.V., Kokate, A.V., Rajpure, K.Y., *Structural, optical and electrical properties of chemically sprayed CdO thin films*, Materials Science and Engineering **B122** (2005) 67–71.
- [65] Rusu, R.S., Rusu, G.I., *On The Electrical and Optical Characteristics of CdO Thin Films*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 7, No. 3, June 2005, p. 1511-1516.

- [66] Akyüz, İ., *CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılaması ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye (2005).
- [67] Zhao, Z., Morel, D.L., Ferekides, C.S., *Electrical and optical properties of tin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition*, *Thin Solid Films* **413** (2002), 203-211.
- [68] L. R. de Leon-Gutierrez, J.J. Cayente-Romero J.M. Reza-Tapia, E. Barrera-Calva, J.C. Martinez-Flores, M. Ortega-Lopez, *Some Physical Properties of Sn-Doped CdO Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition*, *Materials Letters* **60** (2006) 3866-3870.
- [69] Mohammad, M.T., Hashim, A.A., Al-Maamory, M.H., *Highly Conductive and transparent ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique*, *Materials Chemistry and Physics* (2005).
- [70] Ye, Z., Ma, D., He, J., Huang, J., Zhao, B., Luo, X., Xu, Z., *Structural and photoluminescent properties of ternary $Zn_xCd_{(1-x)}O$ crystal films grown on Si(111) substrates*, *Journal of Crystal Growth* **256** (2003) 78-82.
- [71] Rusu, G. G., *On the electrical and optical properties of nanocrystalline CdTe thin films*, *J. Optoelectron Adv Mater.* **3** (4), 861 (2001).
- [72] Garlick, G.F.J., ve Gibson A.F., *The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors*, *Proc. Phys. Soc.* **60** (1948) 574.
- [73] Chen, R., Kirsh, Y., *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Science of the Solid State, Pergamon Press, Vol **15**, ch. 6, p. 149.
- [74] Pintilie, L., Pentia, E., Pintilie, I., and Petre, D., *Growth and properties of CdS thin films deposited from aqueous solutions, using different cadmium salts*, *Mater. Sci. Eng.*, **B44** (1997) 403.
- [75] Basudev Pradhan, Ashwani K. Sharma, Asim K. Ray, *Conduction studies on chemical bath-deposited nanocrystalline CdS thin films*, *J. Cryst. Growth* **304** (2007) 388
- [76] Oumous, H., ve Hadiri, H., *Optical and electrical properties of annealed CdS thin films obtained from a chemical solution*, *Thin Solid Films* **386** (2001) 87.

- [77] Mane, R.S., Pathan, H.M., Lokhande, C.D., Sung-Hwan, Han, *An Effective use of nanocrystalline CdO thin films in dye-sensitized solar cells*, Solar Energy **80** (2006), 185-190.