

**SILAR YÖNTEM İLE  
ZnO YARI İETKEN FİLMİNİN  
ELDE EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ahmet TANER  
Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı  
Ocak-2010

**JÜR VE ENST TÜ ONAYI**

**Ahmet TANER'in SILAR Yöntemiyle ZnO Yarıiletken Filminin Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin ncelenmesi** başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 24/12/2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
<b>Üye (Tez Danışmanı)</b>	<b>: Doç. Dr. METİN KUL</b>	.....
<b>Üye</b>	<b>: Prof. Dr. MUHSİN ZOR</b>	.....
<b>Üye</b>	<b>: Yard.Doç. Dr. SALİH KÖSE</b>	.....

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

**Enstitü Müdürü**

**ÖZET****Yüksek Lisans Tezi****SILAR YÖNTEM İLE ZnO YARI İLETKEN FİLMİNİN ELDE  
EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ****Ahmet TANER****Anadolu Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Fizik Anabilim Dalı****Danışman : Doç. Dr. Metin KUL****2010, 60 Sayfa**

Bu çalışmada II-VI bileşiklerinden olan ZnO yarıiletken filmleri SILAR (Ardışık Yonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu) yöntemi ile cam tabanlar üzerinde 5, 7, 10, 20, 25 ve 30 turlar sonucunda elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin  $x$ -ışınları kırınım desenlerinden filmlerin kristal yapısının hegzagonal (wurtzite) olduğu belirlenmiştir. ZnO yarıiletken filmlerin tanecik boyutlarının 15,46 –19,80 nm arasında olduğu hesaplanmıştır. Absorpsiyon spektrumlarından direkt bant geçişli oldukları ve yasak enerji aralıklarının 3,13 ile 3,21 eV arasında olduğu görülmüştür. Film kalınlığı arttıkça absorpsiyon sınırı kırmızı dalgaboyuna doğru kayma (red-shift) göstermiştir. Farklı turlarında elde edilen ZnO yarıiletken filmlerinin optik geçirgenlik yüzdelerinin % 18 ile % 67 arasında bulunduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** ZnO, SILAR Yöntemi, Yasak Enerji Aralığı.

**ABSTRACT**  
**Master of Science Thesis**

**PRODUCTION OF ZnO SEMICONDUCTOR FILM BY SILAR METHOD  
AND INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES**

**Ahmet TANER**

**Anadolu University**

**Graduate School of Sciences**

**Physics Program**

**Supervisor : Doç. Dr. Metin KUL**

**2010, 60 pages**

In this work, ZnO semiconducting films belonging to the II-VI group have been produced by SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) method on glass substrate with 5, 7, 10, 20, 25 and 30 cycles. The x-ray diffraction of the films showed that they are hexagonal (wurtzite) in structure. Grain size of ZnO semiconductor films varied between 15,46 – 19,80 nm accordingly with the number of SILAR cycles. The material has exhibited direct band gap transition with the band gap values lying in the range between 3,13 – 3,21 eV. Absorption edge is red shift in thicker films. Transmission percents of ZnO semiconductor films varied between % 18 to % 67 accordingly with the number of cycles.

**Keywords:** ZnO, SILAR Method, Optical Band Gap.

## TE EKKÜR

Bu çalı mamın gerçekte mesinde, bilimsel katkılarını gördüm ve tecrübelerinden yararlandım saygıde er hocam sayın Doç. Dr. Metin KUL' a en içten te ekkürlerimi sunarım. Bilgilerinden ve desteklerinden yararlandım, Anadolu Üniversitesi Katıhal Fizi i Ana Bilim Dalı Ba kanı Prof. Dr. Muhsin ZOR' a te ekkür ederim.

Çalı mamın her a amasında yardım ve desteklerini gördüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Ö retim üyeleri Doç. Dr. A enol AYBEK, Yard. Doç. Dr. Evren TURAN, Ara . Gör. Ramazan DEM R ve bu a amaya gelinceye kadar yeti memde eme i geçen Ankara Üni. Fizik Müh. Bölüm ve Anadolu Üni. Fizik Bölüm hocalarıma te ekkürlerimi sunarım.

X-1 ınları kırınım desenlerinin elde edilmesindeki katkılarından dolayı Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisli i Ba kanlı ına te ekkürlerimi sunarım.

Beni yeti tiren ve yardımlarını esirgemeyen sevgili anneme ve babama te ekkürü bir borç bilirim. Her zaman desteklerini gördüm ablalarım Ay egül KU , Sevgi TANER ve ye enim Efe KU 'a te ekkür ederim. Yüksek lisans süresince beraber çalı tım Ara . Gör. Turan TA KÖPRÜ 'ye te ekkürlerimi sunarım.

Ahmet TANER

Ocak 2010

## Ç İNDEK İLER

	Sayfa
<b>ÖZET</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>TE EK KÜR</b> .....	<b>v</b>
<b>Ç İNDEK İLER</b> .....	<b>vi</b>
<b>EK İLLER D Z N</b> .....	<b>ix</b>
<b>Ç İZELGELER D Z N</b> .....	<b>xi</b>
<b>S İMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>xii</b>
<b>1.G İR İ VE AMAÇ</b>	<b>1</b>
1.1.Giri .....	1
1.2. II-IV Grup Yarıiletken Bile ikler.....	2
1.3. ZnO Bile i inin Özellikleri.....	5
1.4. Amaç.....	6
<b>2. YARI İETKENLER</b>	<b>8</b>
2.1. Giri .....	8
2.2. Katılarda Bant Olu umu.....	9
2.3. Ta ıyıcı Yo unlu u ve Has Yarıiletkenler.....	11
2.4. Katkılı Yarıiletkenler.....	17
2.4.1. n-tipi Yarıiletkenler.....	17
2.4.2. p-tipi Yarıiletkenler.....	20

<b>3. ZnO YARI LETKEN FİLMLERİNİN ELDE EDİLMESİ</b>	<b>24</b>
3.1. Giriş .....	24
3.2. SILAR Yöntemi.....	24
3.3. SILAR Yöntemi ile ZnO Yarıiletken Filminin Elde Edilmesi.....	25
3.3.1. Cam Tabanların Temizlenmesi.....	26
3.3.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....	26
3.3.3. Deneyin Yapılışı.....	26
3.3.4. ZnO Filmlerinin Oluşumu.....	27
3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları.....	28
<b>4. ZnO FİLMLERİNİN X-I İNİ KIRINIM DESENLERİ</b>	<b>31</b>
4.1. Giriş .....	31
4.2. X-I İnisi Kırınımı.....	31
4.3. ZnO Filmlerinin X-I İnisi Kırınım Desenleri.....	34
<b>5. ZnO FİLMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI</b>	<b>39</b>
5.1. Giriş .....	39
5.2. Yarıiletkenlerde Absorpsiyon Olayı.....	40
5.2.1. Direkt Bant Geçisi.....	41
5.2.2. İndirekt Bant Geçisi.....	44
5.3. Absorpsiyon Yöntemiyle Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Bant Aralıklarının Belirlenmesi.....	45
5.4. ZnO Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları.....	46

**6. TARTI MA VE SONUÇ**

**55**

**KAYNAKLAR.....57**



## EK LLER D Z N

1.1. a) Yüzey-merkezli kübik yapı. b) kübik (sphalerite) kristal yapı .....	3
1.2. Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı.....	3
1.3. Kaya Tuzu (NaCl) yapı.....	5
2.1. Elmas (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu .....	9
2.2. Bir yarıiletkenin a) mutlak sıfırda (T=0 K) ve b) oda sıcaklığında (T=300K) iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler.....	11
2.4. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu.....	12
2.5. Bir yarıiletkende $m_e^*=m_h^*$ durumunda Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile iletim ve valans bandındaki durum yoğunluğu.....	13
2.6. Has yarıiletkenlerde ( $m_e^*=m_h^*$ ) Fermi enerji seviyeleri.....	15
2.7. As katkılanmış Ge Kristali.....	17
2.8. n-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K'de b) T>0 K sıcaklıkta enerji bant diyagramı.....	18
2.9. Silisyum kristaline galyum atomunun katkılanması .....	20
2.10. p-tipi bir yarıiletkenin a) 0K'de b) yüksek sıcaklıklarda bant yapısı .....	21
2.11. a) n-tipi, b) p-tipi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri.....	22
3.1. Deney Düzeneği.....	27
3.2. Tartı metodu kullanılarak belirlenen ZnO yarıiletken film kalınlıklarının tür sayısına göre dağılımı.....	29
3.3. Elipsometre metodu kullanılarak belirlenen ZnO yarıiletken film kalınlıklarının tür sayısına göre dağılımı.....	29
4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması.....	32
4.2. X-ışını spektrometresi .....	33
4.3. Farklı tür sayılarında elde edilen ZnO yarıiletken filmlerinin x-ışını kırınım desenleri.....	35
4.4. ZnO yarıiletken filmlerinin farklı tür sayılarına göre tanecik boyutunun dağılımı.....	37
5.1. Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu.....	41
5.2. Bir yarıiletkende direkt bant geçişi.....	42
5.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişi.....	44

5.4. Bir yarıiletkenin $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin $h\nu$ ye göre değişim grafiği ve yasak enerji aralığının belirlenmesi.....	46
5.5. 5 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(h\nu)^2 \sim (h\nu)$ de i imi.....	47
5.6. 7 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(h\nu)^2 \sim (h\nu)$ de i imi.....	48
5.7. 10 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(h\nu)^2 \sim (h\nu)$ de i imi.....	49
5.8. 20 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(h\nu)^2 \sim (h\nu)$ de i imi.....	50
5.9. 25 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(h\nu)^2 \sim (h\nu)$ de i imi.....	51
5.10. 30 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(h\nu)^2 \sim (h\nu)$ de i imi.....	52
5.11. ZnO filmlerin tur sayılarına göre yasak enerji bant aralığı de i imi.....	53
5.12. ZnO filmlerinin dalga boyuna göre % geçirgenlik spektrumları.....	54

## Ç ZELGELER D Z N

1.1. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300 K).....	2
4.1. Farklı tur sayılarında elde edilen ZnO yarıiletken filmlerinin ilgili düzlemlere ait yapılanma katsayısı değerleri, TC.....	36
4.2. Farklı tur sayılarında elde edilen ZnO yarıiletken filmler için hesaplanan a ve c örgü sabitleri.....	38
4.3. Farklı tur sayılarında elde edilen ZnO yarıiletken filmler için hesaplanan c/a değerleri.....	38
5.1. ZnO yarıiletken filmlerinin tur sayılarına göre yasak enerji aralıkları.....	53
5.2. ZnO filmlerinin % geçirgenlik spektrumları.....	54

## S İMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- a : Kristalografik örgü parametresi
- c : I ık hızı
- d : ki metal kontak arasındaki mesafe
- $d_0$  : Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
- e : Elektronun yükü
- E : Elektrik alan
- $E_a$  : Akseptör enerji seviyesi
- $E_c$  : letim bandının minimum enerji seviyesi
- $E_d$  : 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
- k : Dalga vektörü
- $k_B$  : Boltzmann sabiti
- $m_e^*$  : Elektronun etkin kütlesi
- $m_h^*$  : Holün etkin kütlesi
- $m_0$  : Serbest elektronun kütlesi
- M : Molarite
- n : letim bandındaki elektron yoğunluğu
- $n_i$  : Has yarıiletkende serbest taşıyıcı yoğunluğu
- $n_{eff}$  : Etkin taşıyıcı yoğunluğu
- $N_c$  : letim bandındaki durum yoğunluğu
- $N_0$  : letim bandındaki birim enerji başına düşen tuzak yoğunluğu

$N_v$  : Valans bandındaki durum yo unlu u

$p$  :Valans bandındaki hol yo unlu u

$T$  : Sıcaklık

$\nu$  : Frekans

$\theta$  : Bragg açısı

## 1. G R VE AMAÇ

### 1.1. Giri

Teknolojik olarak pek çok uygulama alanı olan yarıiletken filmler ilk olarak 1838 yılında elektroliz yöntemiyle elde edilmiştir. Daha sonra 1852 yılında Bunsen kimyasal tepkime ve yine aynı yıl Grove glow-discharge sputtering yöntemi ile metal filmler elde edilmiştir. 1857’ de Faraday asal gaz içerisinde buharla tırma metodu ile, 1887’de Nahrwald vakum kullanarak Joule ısıtma yöntemi ile ve bir yıl sonra Kundt aynı yöntemle metal filmler elde edilmiştir [1].

Günümüzde modern cihazlar kullanılarak, elde edilen filmlerin kristal yapıları, elektriksel ve optik özellikleri incelenmektedir. Bu gelişmeyle ince filmlerin kullanım alanları da genişletilmiştir. Yapılan araştırmalar elektronik cihazların gelişmesine neden olmuştur [2].

Yarıiletken filmler elektronik ve optoelektronik endüstrisinin belkemiğini oluşturur. Bu alanlarda kullanılan diyotlar ve diğer birçok cihaz yarıiletkenlerin ya da elektroluminesans özelliği gösteren maddelerin ince tabakalarından oluşur. Böylece bilgisayarlardan cep telefonlarına kadar günlük hayatımızda sıkça kullandığımız cihazların yapımında ince filmler önemli bir yere sahiptirler. İnce filmler ayrıca medikal, askeri ve daha birçok amaç için kullanılan sensörlerin de temelidir [3].

Yarıiletken filmler üç farklı yöntemle elde edilir.

- 1) Tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial) : tek kristal film, aynı materyalden taban üzerine tek kristal olarak büyütülür.
- 2) Çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) : tek kristal film, farklı tek kristal taban üzerine büyütülür.
- 3) Polikristal filmler: yaygın olarak amorf ( cam, mika v.b ) tabanlarda büyütülür.

İki yöntemle elde edilen filmlerin maliyeti çok yüksektir. Polikristal filmler daha düşük maliyetli yöntemlerle elde edilebilirler. Polikristal filmler elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodetektörler, ince film transistörler gibi birçok uygulama alanına sahiptirler [4]. Bu nedenle

yapılan çalı malarda polikristal filmler üzerine yo unla ılmı tır. Yapılan çalı malarda kalınlı 1  $\mu\text{m}$ ' den küçük filmler ince film (thin film) ve kalınlı 1  $\mu\text{m}$ ' den büyük filmler kalın film (thick film) olarak adlandırılmı tır.

## 1.2. II-IV Grup Yarıiletken Bile ikler

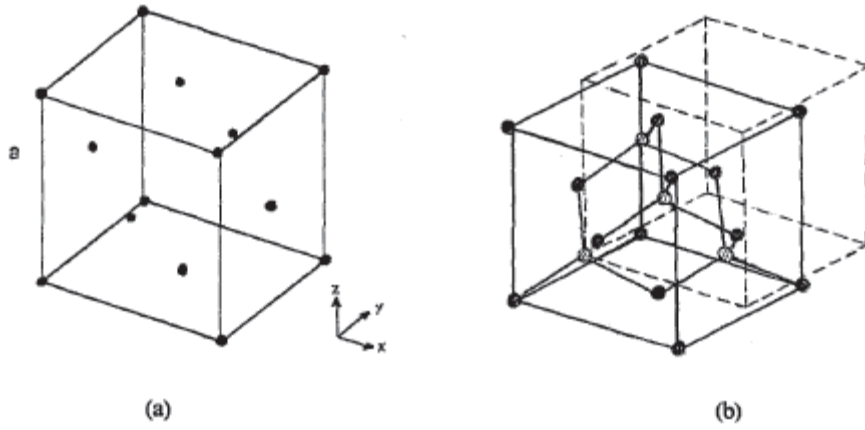
Periyodik tablonun II. Grup elementleri olan Zd, Cd ve Hg ile VI. Grup elementleri O, S, Se ve Te aralarında oniki adet ikili, üçlü ve dördlü bile ikler olu tururlar. Bu bile iklerle yaygın bir ekilde çalı ılmaktadır. II-VI grup bile iklerinin enerji bant aralıkları 1,4-4 eV arasında oldukça geni bir aralıktadır. Bu nedenle de farklı optiksel dalga boylarına sahip laserlerin yapımında kullanılmaktadır. Bunun yanında kimyasal sensörlerde, otomotiv ve bilgisayar endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Bazı II-VI bile iklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri Çizelge 1.1'de verilmi tır.

**Çizelge 1.1.** Bazı II-VI bile iklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300 K) [6].

Materyal	iletkenlik tipi	Eg (eV)
CdTe	n	1,47
CdSe	n	1,74
ZnTe	p	2,25
CdS	n	2,42
ZnSe	n	2,67
ZnCdS	n	2,80
ZnSSe	n	3,12
ZnS	n	3,66

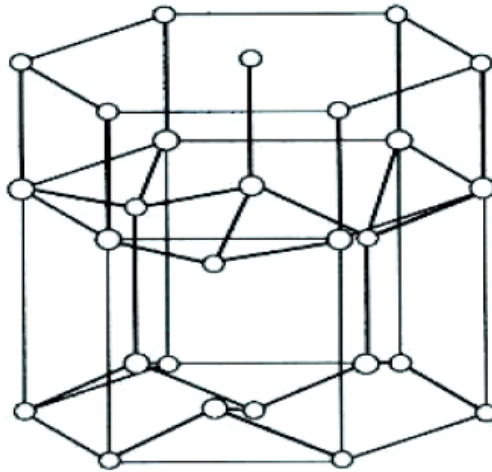
II-VI grup bile ikleri, hem kübik (sphalerite) hem de hegzagonal (wurtzite) kristal yapıda kristallenmektedir. Kübik yapıda, bir atom ikinci tür atomdan e it uzaklıkta olacak ekilde yerle mi tır. Atomların yerle im düzeni iç içe geçmi iki yüzey merkezli kübik yapıdan olu mu tur. Her kübik örgü aynı cins atomlar tarafından olu turulmu tur. ki kübik örgü di erine paralel olacak ekilde ve bir kübün kö esi, kö egen uzunlu unun dörtte biri uzaklıkta di er kübün kö egeni

olacak ekilde örgü simetrisine göre yerle tirilmi tir. ekil 1.1.a'da yüzey merkezli kübik yapı ve ekil 1.1.b'de kübik (sphalerite) kristal yapı görölmektedir.



**ekil 1.1.** a) Yüzey-merkezli kübik yapı. b) kübik (sphalerite) kristal yapı [5].

Hekzagonal (wurtzite) yapıdaki atomların yerle im düzeni ise kübik (sphalerite) yapıya benzemektedir. Bu yapıda bir atom, di er türün dört atomu tarafından tetrahedral olarak çevrilmi tir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmi tir ki, atomların yerle im düzeni iç içe geçmi iki sıkı-paketlenmi hegzagonal örgüden olu mu tur. Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı ekil 1.2.' de gösterilmi tir.

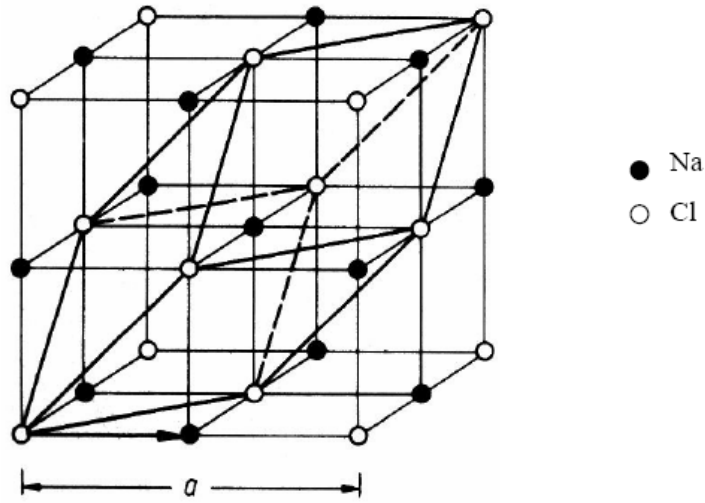


**ekil 1.2.** Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı.



Kübik ve hegzagonal kristal yapıları birbirine oldukça benzemektedirler. Hem kübik hem de hegzagonal yapıda atomlar, tetrahedral örgü simetrisine göre dizilmiştirlerdir. Bu iki yapıda da bir atomun en yakın komşusu olarak diğer cinsten dört tane atom, en yakın ikinci komşusu olarak aynı cins atomdan on iki tane vardır. Bu yapıların enerji bant yapıları da benzer özellik göstermesine rağmen piezoelektrik ve pyroelektrik özellikleri bakımından birbirinden farklıdır [5].

Kaya tuzu (NaCl) yapı ise, iki tane iç içe geçmiş paralel yüzey merkezli örgü olarak tanımlanabilir. Bu yapı ayrıca iki tane 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 bazı yüzey-merkezli kübik örgü olarak da tanımlanabilir. Bu yapıda bazı ise, aralarındaki uzaklık kübün cisim köşegeninin yarısı kadar olan iki karışık iyonlardan, örneğin NaCl bileşiği için, bir  $\text{Na}^+$  ve bir  $\text{Cl}^-$  iyonundan oluşur. Baz vektörü  $(a/2, a/2, a/2)$ 'dir. Kaya tuzu (NaCl) yapı şekil 1.3'te gösterilmiştir. 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 yapı için ilkel öteleme vektörleri, ters örgü, bir birim hücredeki atomların sayısı ve terminoloji sphalerite yapılarınıninkiler ile özdeşdir. Bununla birlikte, iki sistemdeki baz vektörlerinin uzunluklarının farkından dolayı, özelliklerinde bazı önemli farklılıklar vardır. İlk olarak, örgü, iki farklı türün sıklıkla iyonik atomları tarafından şekillense de, kaya tuzu yapısında inversion simetrisi vardır. Sphalerite yapıda inversiyon simetrisi yoktur. İkinci olarak, 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 [5].



ekil 1.3 Kaya Tuzu (NaCl) yapı

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

### 1.3. ZnO Bileşiminin Özellikleri

Saydam iletken oksit filmlerden olan çinko oksit (ZnO) filmler, görünür bölgede yüksek geçirgenlikleri ve yüksek iletkenliklere sahiptirler. Katkısız ZnO filmler gaz algılayıcılarında, güneş pillerinde, yüzey ses dalga devrelerinde ve düz panel göstergelerinde elektronik ve optoelektronik devre aygıtı olarak kullanılmaktadır [6]. Ayrıca katkısız ve katkılı ZnO ince filmlerin her ikisi de, optoelektronik gösterge aygıtlarında ve ultra-yüksek frekans elektro-ses dönüştürücülerde kullanılırlar [7].

ZnO'nun molekül ağırlığı 81.38 gram olup yoğunluğu  $5.65 \text{ g/cm}^3$  olan beyaz gevrek yapılı bir tozdur. ZnO geniş enerji band aralığına (3.1-3.3 eV) sahip n-tipi yarıiletkendir. 52 bar basınç altında  $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de erir. ZnO  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldığında limon sarısı renge dönüşür. Soğutulduğunda ise eski rengine döner.  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de buharlaşmaya başlar. Örgü parametreleri  $a = 3.249 \text{ \AA}$  ve  $c = 5.205 \text{ \AA}$

olup hekzagonal yapıya sahiptir. En yakın kom u anyon katyon uzaklığı 1.96 Å'dür. Pb ve Fe gibi safsızlıklar ZnO kristali içerisine girerek renk, yarıiletkenlik, foto iletkenlik ve katalizör özelliklerini etkiler. ZnO güneş ışığındaki ultraviyole ışınlarını soğurabilir. Genellikle oksitlerinin çoğu karardır ve havadaki oksijenle tepkimeye girmez [8].

ZnO, piezoelektrik bir malzemedir ve görünür bölgede geçirendir. ZnO piezoelektrik özelliğinden dolayı yüzey ses dalga (SAW) aygıtı ve ultra yüksek frekans elektro transistörleri gibi ince film uygulamalarında kullanılırlar [7]

ZnO'nun iletkenliği davlama ve katkılandırma ile kolaylıkla kontrol edilebilir [8]. İletkenlik temelde farklı konumdaki Zn atomlarının fazlalığından kaynaklanmaktadır. Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda iletkenlik verici (donor) seviyesindeki kusur ve safsızlık atomlarının elektronlarının ısısız hareketleri nedeniyle meydana gelmektedir [7].

Çeşitli iyonlarla ZnO ince filmleri katkılamak mümkündür. En çok p-tipi katkı ZnO ince filmler araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Pulsed lazer depolama (PLD) yöntemiyle kaplanan %5 Mn katkı ZnO ince filmlerin p-tipi olduğu görülmüştür. Bu filmlerin oda sıcaklığında spin yöneliminin ferromagnetik olduğu bulunmuştur. PLD yöntemiyle kaplanan Mn katkı ZnO filmlerin yapısını saf ZnO'nun yapısından ayıran hiçbir farklılık gözlenmemiştir [9].

ZnO yarıiletkenleri B, Al, Ga ve In gibi III. grup elementleriyle ve Si, Ge, Sn, Ti, Zr ve Hf gibi IV. grup elementleriyle katkılandırıldığında bu elementler Çinko atomlarıyla yer değiştirebilir ve Flor gibi VII. grup elementleriyle katkılandırıldığında bu elementler Oksijen atomlarıyla yer değiştirebilir.

Katkılama ve davlama işlemleri ZnO'nun birçok özelliğinin iyileşmesini sağlar. Ama ZnO ince filmlerin düşük iletkenliğinden dolayı yaygın olarak kullanıldığı gaz algılayıcılarında filmlerin herhangi bir ısı iletilmesine (tavlamaya) ve

katkılamaya maruz kalması istenilmez. Çünkü bu i lemler ZnO ince filmlerin iletkenli inin artmasına neden olur [8].

#### **1.4. Amaç**

Bu çalı madaki amacımız pratik ve ekonomik bir yöntem olan kimyasal banyo yöntemine benzer olan SILAR yöntemiyle çe itli tur sayılarında ZnO ince filmlerini cam tabanlar üzerinde elde etmektir. Elde edilen farklı kalınlıklardaki filmlerin bazı yapısal ve optik özelliklerini incelemektir.

## 2. YARI LETKENLER

### 2.1. Giri

Katılar atomlarının dizilişlerine göre amorf yapı ve kristal yapı olmak üzere iki grupta toplanırlar. Bazı katıların atomları belirli bir düzende dizilmiş olup, belirli bir düzene sahip değildirler. Bunlara amorf katılar denir ve oluşturdıkları yapıya da amorf yapı adı verilir. Bazı katılarda ise, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküller, o katıya özgü belirli bir düzen içinde bir araya gelirler. Bu katılara da kristal denir ve oluşturdıkları yapıya da kristal yapı adı verilir.

Katılar elektriksel özelliklerine göre, yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler olmak üzere üç grupta toplanırlar. Katıların enerji bant teoremine göre, valans bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş olan katılara yalıtkanlar adı verilir. Yalıtkanlarda bu iki bant arasındaki yasak enerji aralığının geniş olması nedeniyle, oda sıcaklığında elektronların valans bandından iletim bandına geçmeleri olanaksızdır. Valans ve iletim bantları üst üste binen katılara ise iletkenler adı verilir. Metaller bu gruba girerler. Valans ve iletim bantları arasındaki yasak enerji aralığı yalıtkanlarda olduğu kadar geniş olmayan katılara da “yarıiletkenler” adı verilir. Yarıiletkenler, çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler.

Yarıiletkenlerin belirgin özelliklerinden biri  $T=0^{\circ}\text{K}$ 'de yalıtkan olmalarıdır. Yasak enerji aralıkları öyle bir derecede sahiptir ki, ısı uyarılmayla erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik gösterirler. Yarıiletkenlerin özdirençleri oda sıcaklığında  $10^{-2}$ 'den  $10^9$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 'ye kadar değişmektedir. Özdirençleri  $10^{14}$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 'den büyük olan maddelere yalıtkan dersek, mutlak sıfırda saf yarıiletkenler yalıtkan olurlar [10].

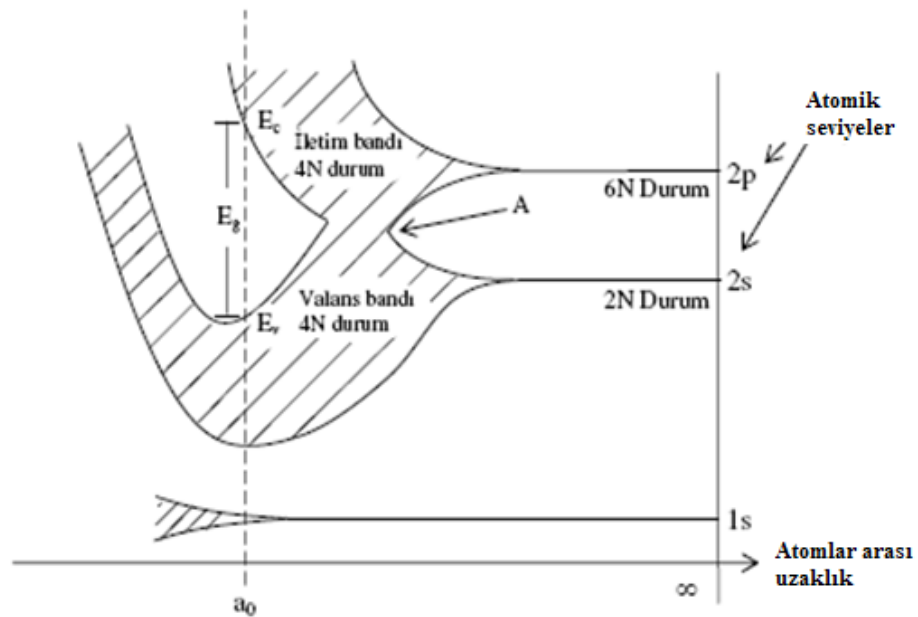
Periyodik tablonun IV. grup elementleri olan silisyum ve germanyum özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletken elementlerdir. Yine bu gruptaki elementlerden karbon, elmas yapıda iken yalıtkan; kalay da gri kalay yapısında iken yarıiletken özellik gösterirler. IV. Grup elementleri kovalent kristallerdir ve atomlar kovalent bağlanma ile bir arada bulunurlar.

Yarıiletkenlerin di er bir sınıfını da III-V ikili bile ikleri olu turur. III-V ikili bile ikleri periyodik tablonun III. grubundan bir elementle V. grubundan bir elementin bir araya gelmesiyle olu an bile iklerdir. Buna örnek olarak; GaAs, GaP, InSb, InAs sayılabilir. III-V bile ikleri kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. III-V bile iklerindeki ba lanma tipi de a ırlıklı olarak kovalenttir.

## 2.2. Katılarda Bant Olu umu

Yarıiletkenlerin bant yapısını anlamak için, benzer atomlar katı bir kristali olu turacak ekilde bir araya getirildiklerinde, bu atomların elektronik seviyelerinin nasıl davranacağını bilmek gerekir. Periyodik ekilde dizilmi N tane atomdan olu an bir kristali ele alırsak, atomlar birbirinden ayrıyken aralarında bir etkile me olmayacağı ve bu sistemin izinli durumlarının uzayda N kez tekrar edilen tek bir atomun durumları gibi olacağı söylenebilir.

ki benzer atom birbirlerine yakla ırken bunların elektronlarının dalga fonksiyonları üst üste gelmeye ba lar. Pauli'nin dı arlama ilkesini sa lamak için, tüm spin-çiftlenimli elektronların durumları izole atomdaki de erlerinden biraz farklı enerjiler elde ederler. Böylece e er N atom bir etkile im menziline bir araya gelirse, aynı orbitalin 2N elektronu 2N farklı durumu i gal edebilir. Bunlar izole atomdaki gibi ayrı bir seviye yerine, durumların bir bandını olu turur.



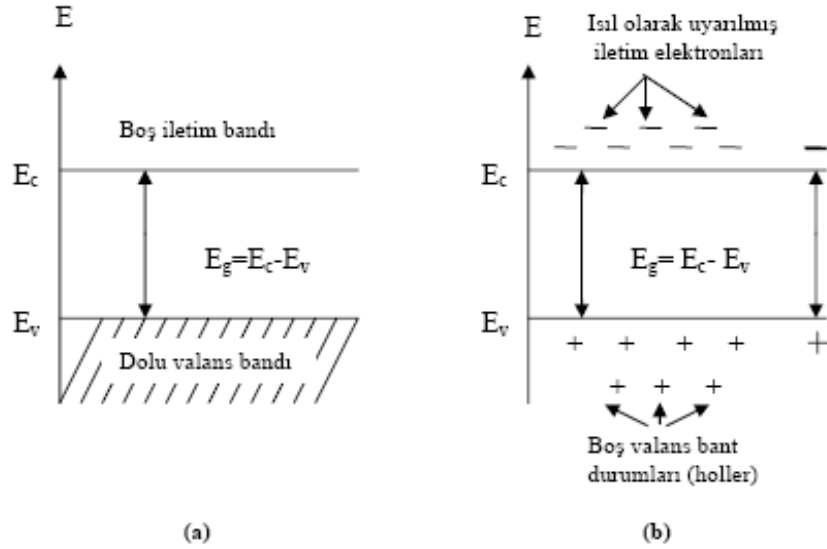
ekil 2.1. Elmas kristalinde enerji bantlarının olu umu [17].

Durumların enerji dağılımı atomlar arası mesafeye kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Karbon (elmas), germanyum ve silisyum gibi elmas yapıda kristallenen kovalent yarıiletkenlerde elektron ve hole iletiminin fiziksel mekanizması Şekil 2.1'den anlaşılabilir. Bu Şekil elmasın hesaplanmış enerji bant yapısının atomlar arası mesafeye karşı çizilmiş grafiğini gösterir. Silisyum ve germanyum için de karışık 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 azaldıkça 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 yarılar. 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.

Bir katıda bulunan enerji bantlarının arasındaki enerji düzeylerinde elektron bulunamaz. Buna göre elektronların hem bulunacağı, hem de bulunmayacağı enerji bölgeleri vardır. Elektronların bulunmadığı bantlara “yasak enerji bantları” denir. Şekil 2.2’de bir yarıiletkenin mutlak sıfırdaki ve oda sıcaklığındaki bant yapısı gösterilmiştir. Burada elektronların tamamen doldurduğu banda “valans bandı”, valans bandının üzerindeki, yasak enerji aralığı ile ayrılmış banda ise “iletim bandı” denir.

Yarıiletkenlerde mutlak sıfır sıcaklığında ( $T=0K$ ) yarıiletkenin bütün elektronları valans bandında olduğu için elektriksel iletim gözlenmez. Bu sıcaklıkta yarıiletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranır (Şekil 2.2.a.). Sıcaklık  $T=0 K$ ’den itibaren yükseltirse elektronlar termal enerjiyle yasak enerji aralığını

geçerek, iletim bandına geçerler. Böylece iletim bandında elektronlar ve valans bandında ise holler, bir elektrik alan uygulandı ında elektriksel iletimize katkıda bulunurlar ( ekil 2.2.b.). Bu durum yarıiletkenlerde iletkenli in sıcaklıkla artması özelli ini açıklar.



**ekil 2.2.** Bir yarıiletkenin (a) Mutlak sıfırda (T=0 K) ve (b) Oda sıcaklı ında (T=300K) iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler [12].

### 2.3. Ta ıyıcı Yo unlu u ve Has Yarıiletkenler

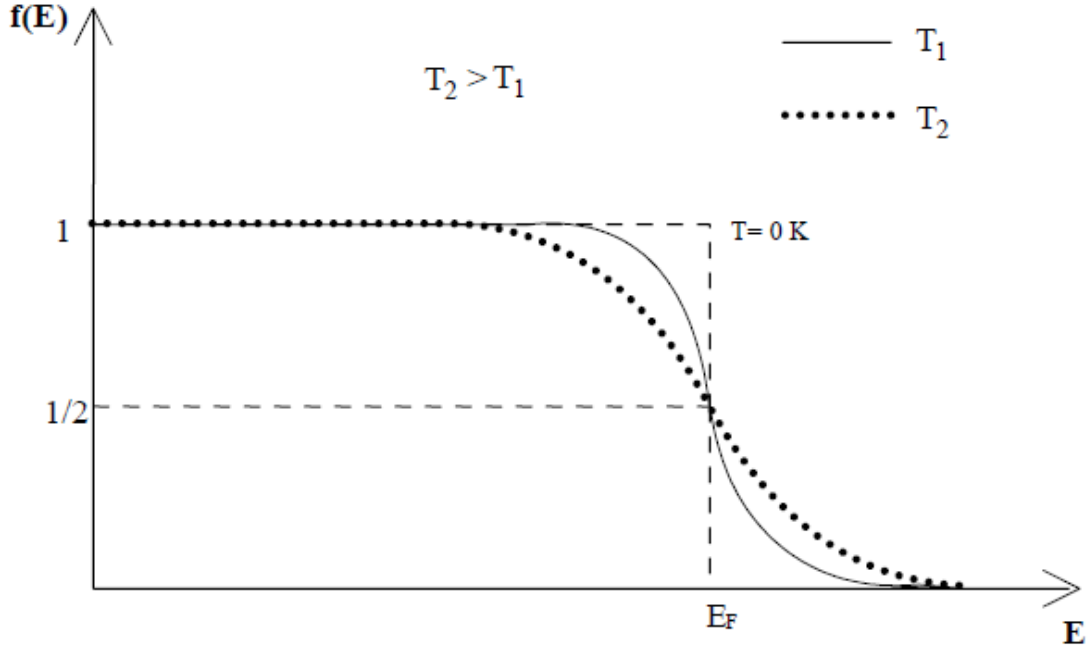
Yarıiletkenlerdeki elektron ve hollere genellikle serbest ta ıyıcı ya da kısaca ta ıyıcı denir. Ta ıyıcıların yo unlu u, yarıiletkenin elektriksel iletkenli ini belirleyen önemli bir özelli idir. Ta ıyıcıların yo unlu unu belirlemek için basit istatistiksel sonuçlar kullanılır. Bu sonuçları elde etmek için Fermi-Dirac da ılım fonksiyonundan yararlanılır. Fermi-Dirac Da ılım fonksiyonu,

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



ba ntısı ile verilir. Burada;  $E_F$ , Fermi enerji seviyesi ve  $k$ , Boltzman sabitidir.

Fermi-Dirac da ılım fonksiyonu, elektronun  $T$  sıcaklı ında  $E$  enerji seviyesinde bulunma olasılı nı verir. Fermi-Dirac da ılım fonksiyonunun enerji fonksiyonuna göre de i imi ekil 2.4'te gösterildi i gibidir.



ekil 2.4. Fermi-Dirac da ılım fonksiyonu [13].

$T = 0$  K iken,  $E < E_F$  için  $(E - E_F) / kT \rightarrow -\infty$  ve  $f(E < E_F) = 1$  elde edilir.  $f(E < E_F) = 1$  Buna göre  $E_F$ 'nin altındaki tüm enerji seviyeleri doludur.  $E > E_F$  için de  $(E - E_F) / kT \rightarrow \infty$  ve  $f(E > E_F) = 0$  elde edilir. Buna göre  $E_F$ 'nin üstündeki tüm enerji seviyeleri boştur.

$T = 0$  K ve  $E = E_F$  durumunda  $f(E) = 1/2$  olur. Yani durumların dolu olma olasılı ı yüzde ellidir.

$(E - E_F) \gg kT$  olması durumunda ise fonksiyon,

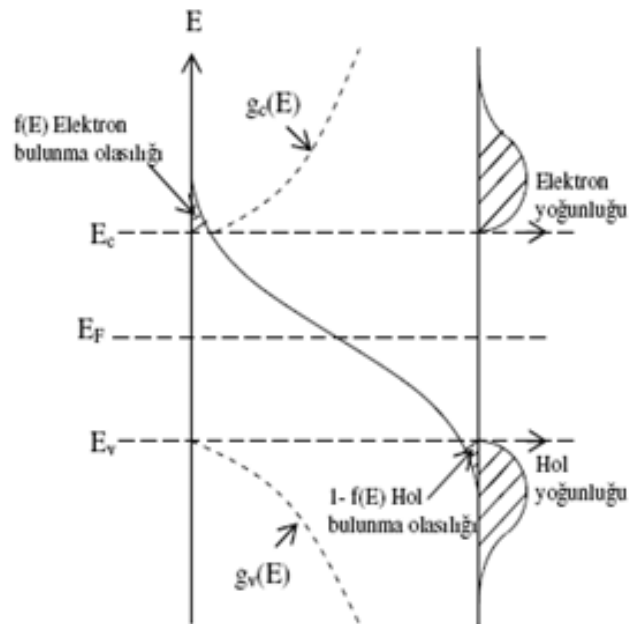
$$f(E) \cong e^{-\left[\frac{E - E_F}{kT}\right]} \quad (2.2)$$

eklinde yazılır. Bu e itlik Maxwell-Boltzman da ılım fonksiyonu olarak adlandırılır. Buna göre iletim bandındaki elektronların yo unlukları hesaplanabilir. (E, E+dE) enerji aralı ı bölgesindeki durumların sayısı  $g_c(E)dE$ 'ye e it olur. Burada  $g_c(E)$  iletim bandındaki durum yo unlu udur. Bu durumların her birinin i gal edilme olasılı ı  $f(E)$  ise, bu enerji aralı ı bölgesinde bulunan elektronların yo unlu u  $f(E)g_c(E)dE$  olur. letim bandındaki elektronların yo unlu u n,

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

ba ntısı ile verilir. Burada,  $E_{c1}$  ve  $E_{c2}$ , iletim bandının sırasıyla alt ve üst enerji de erleridir.

Da ılım fonksiyonu ve durum yo unlu unun enerjiye göre de i imi ekil 2.5 'te verilmi tir.



**ekil 2.5.** Bir yarıiletkende  $m_e^*=m_h^*$  durumunda Fermi-Dirac da ılım fonksiyonu ile iletim ve valans bandındaki durum yo unlu u [14].

iletim bandındaki durum yoğunluğu,

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

bağantısı ile verilir. Burada;  $m_e^*$ , iletim bandındaki elektronların etkin kütlesidir.

E enerji deeri e er  $E < E_c$  ise  $g_c(E)$  belirsizli e gider.  $E_c < E$  ise  $g_c(E)$  sonludur. Valans bandının üst sınırını sıfır enerji kabul edip (2.3)'deki  $E_{c1}$  ve  $E_{c2}$  sınırları yerine, sırasıyla E ve  $\infty$  de erlerini kullanarak (2.4)'ü (2.3)'te yerine yazarsak, elektron yoğunluğu n,

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

olarak verilir. Bu e itlikteki integral i lemi alındı ında elektron yoğunluğu

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

$$n = N_c e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right)} \quad (2.7)$$

olarak elde edilir. Burada

$$N_c = 2 \left( \frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.8)$$

dir.  $N_c$ , iletim bandındaki elektronlar için etkin durum yoğunluğudur. Bu ifadede üstel olmayan terim üstel olan terime göre sıcaklıkla daha yavaş bir şekilde de i ir [5,19].

Aynı şekilde valans bandında hol yoğunluğu p ise,

$$p = \int_{E_{V1}}^{E_{V2}} (1 - f(E)) g_v(E) dE \quad (2.9)$$

ba ntısı ile verilir. Burada;  $g_v(E)$ , valans bandındaki holler için durum yo unlu u  $g_v(E)dE$ , holler için  $(E, E+dE)$  enerji bölgesindeki durumların sayısı  $E_{V1}$  ve  $E_{V2}$ , valans bandının sırasıyla alt ve üst enerji de erleridir.

Bu durumların her biri i gal edilme olasılı ı  $(1 - f(E))$ 'ye sahip oldu u için, bu enerji bölgesinde bulunan hollerin yo unlu u  $(1 - f(e))g_v(E)d(E)$ 'ye e ittir. Böylece valans bandında hol yo unlu u p,

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

$$p = N_V e^{-\left(\frac{E_F - E_V}{kT}\right)} \quad (2.11)$$

olarak elde edilir. Burada

$$N_V = 2 \left( \frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.12)$$

dir.  $N_V$ , valans bandındaki holler için etkin durum yo unlu u ve  $m_h^*$ , holün etkin kütlesini göstermektedir [12,14].

E er yarıiletken, has bir yarıiletken ise elektron yo unlu u ile hol yo unlu u birbirine e ittir. Çünkü valans bandındaki bir elektron, ısıl uyarılmayla iletim bandına çıkarsa valans bandında bu elektrona kar ılık sadece bir tane hol olu ur. Bu nedenle iletim bandındaki elektron yo unlu u ( $n$ ), valans bandındaki hol yo unlu u ( $p$ )'ye e it ve çarpımları sabit olup,

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

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

ile verilir ve bu e itli e mass-action yasası denir. Burada;  $n_i(T)$ , has yarıiletkenler için ta ıyıcı yo unlu udur. Elektron ve hollerin ta ıyıcı yo unlukları için bulunan (2.6) ve (2.10) ba ntıları denklem (2.9)'da yerine yazarsak, ta ıyıcı yo unlu u  $n_i(T)$ ,

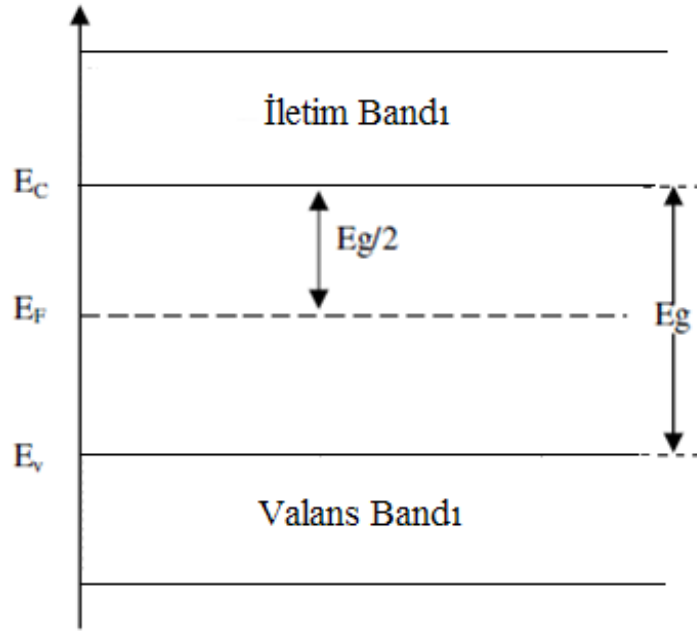
$$n_i(T) = 2 \left( \frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.15)$$

olarak bulunur. Verilen bir yarıiletkende yasak enerji aralı ı ve etkin kütleler belli ise ta ıyıcı yo unlu u yalnızca sıcaklı ın bir fonksiyonu olacaktır.

Mutlak sıfır sıcaklıkta bir katının elektronlarının Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki enerji seviyesine Fermi enerji seviyesi  $E_F$  denir. Has yarıiletkenlerde elektron ve hol konsantrasyonları e it olaca ından, (2.9) ve (2.12), (2.13)'de yerine yazılırsa Fermi enerji seviyesi  $E_{Fi}$

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

ile verilir. Has yarıiletkenlerde, elektron ve hol etkin kütleleri birbirine e it oldu unda ( $m_h^* = m_e^*$ ) Fermi enerji seviyesi e itlik (2.16)' dan görüldü ü gibi yasak enerji aralı ının tam ortasında olur ( ekil 2.6).



ekil 2.6. Has yarıiletkende, ( $m_e^* = m_h^*$ ) Fermi enerji seviyesi

## 2.4. Katkılı Yarıiletkenler

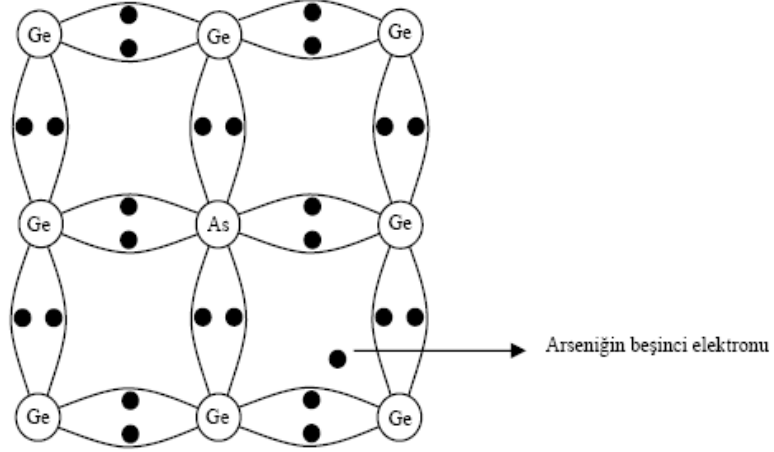
Katkılı yarıiletkenler sadece tek bir taşıyıcı tipinin (elektron ya da hol) elektriksel iletimde baskın olacağı yarıiletkenlerdir. Katkılama yapılan yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri de önemli ölçüde değişim gösterir. Katkılama işlemi, uygun katkı atomlarının yarıiletken içerisine çeşitli teknikler ile katılmasıyla yapılır. Katkılama işlemi sayesinde istenilen özelliklere sahip yarıiletken elde edilir.

Bir yarıiletken materyale katılan safsızlık (impurity) atomları istenilen özelliklere göre ya elektron verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak değerlendirilir. Katkılama işlemi ile yarıiletkenler n-tipi veya p-tipi özellik gösterirler.

### 2.4.1. n-tipi Yarıiletkenler

Bir yarıiletken kristal donör atomlarıyla katılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olur. Böyle yarıiletkenlere “ n – tipi yarıiletkenler ” denir. Periyodik tablonun IV. Grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline belirli yöntemlerle

V. Grup elementlerinden (As, P, Sb, N ) herhangi birisinin katkılanması ile n-tipi yarıiletkenler elde edilir ( ekil 2.7.).



ekil 2.7. As Katkılanması Ge Kristali

Germanyum (Ge) kristalinin V. grup elementlerinden olan arsenik (As) atomu ile katkılanmasıdır. Ge atomu 4 valans elektronuna sahipken, katkı atomu olan As 5 valans elektronuna sahiptir. Kristal içerisinde As atomunun dört elektronu, Ge atomunun dört elektronu ile kovalent bağ yapar. As atomunun beşinci elektronu bağ yapmaz, ancak As atomuna çok zayıf bir elektriksel kuvvetle bağlıdır. As atomunun yapıya girmesiyle Ge kristali fazla bir elektron kazanmıştır. Bu nedenle As atomu, elektron verici (donör) atomdur.

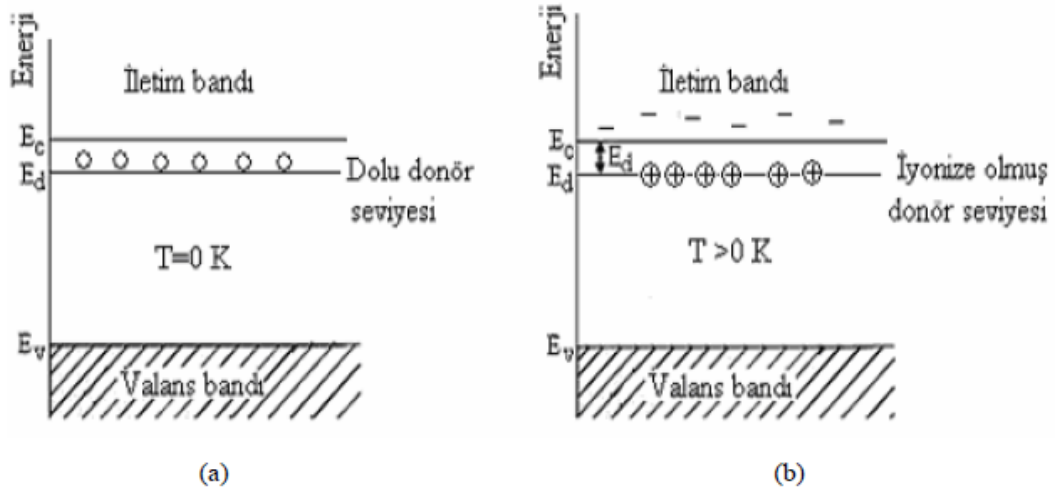
Donörün iyonlaşma enerjisi Bohr atom modeli kullanılarak hesaplanır. Hidrojen atomunun birinci iyonizasyon enerjisi  $-13,6 \text{ eV}$ 'dur. Buna göre katkı yarıiletkende donör enerji seviyesi  $E_d$ ,

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

bağlantısı ile verilir. Burada;  $\epsilon_r$ , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti ve  $E_H$ , hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisidir.

n-tipi yarıiletkenlerde donör atomunun iyonlaşması ile donör enerji seviyesinden iletim bandına çıkan elektronlara karşılık valans bandında holler oluşur. Donör yoğunluğuna bağlı olarak, n-tipi yarıiletken materyallerde elektron yoğunluğu hollerden büyük olacaktır, elektriksel iletkenlik elektronlardan gelen katkı daha fazla olacaktır. Bu nedenle, n-tipi yarıiletkenlerde elektronlara çoğunluk taşıyıcıları, hollere ise azınlık taşıyıcıları denir [15].

Donörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve iletim bandının biraz aşağısında bulunur (ekil 2.8). Bununla birlikte n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak iletim bandına doğru kayar, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar. Donör atomları çok az bir enerjiyle iyonlaşır ve sebest kalan elektronlar iletim bandına geçerler. Bu enerjiye katılan atomun iyonlaşma enerjisi denir [14].



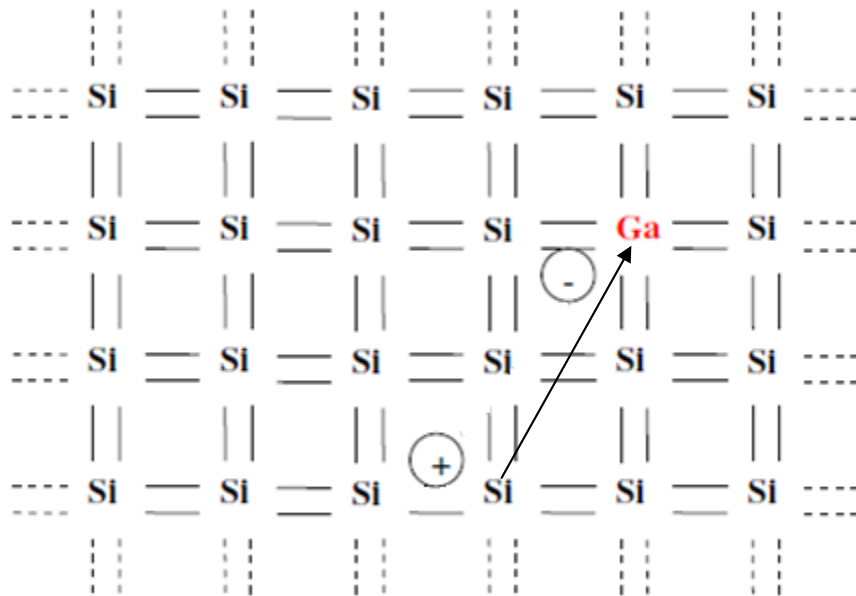
ekil 2.8. n-tipi bir yarıiletkenin a) 0 K'de b)  $T>0$  K sıcaklıkta enerji bant diyagramı [21].

Silisyum kristaline katılan beş değerlikli bazıca donör atomlarının iyonizasyon enerjileri, P için 45 meV, As için 49 meV ve Sb için ise 39 meV'tur. Germaniyuma katılan donörlerin iyonizasyon enerjileri P için 12 meV, As için 12,7 meV ve Sb için ise 9,6 meV tur [11].



### 2.4.2. p-tipi Yarıiletkenler

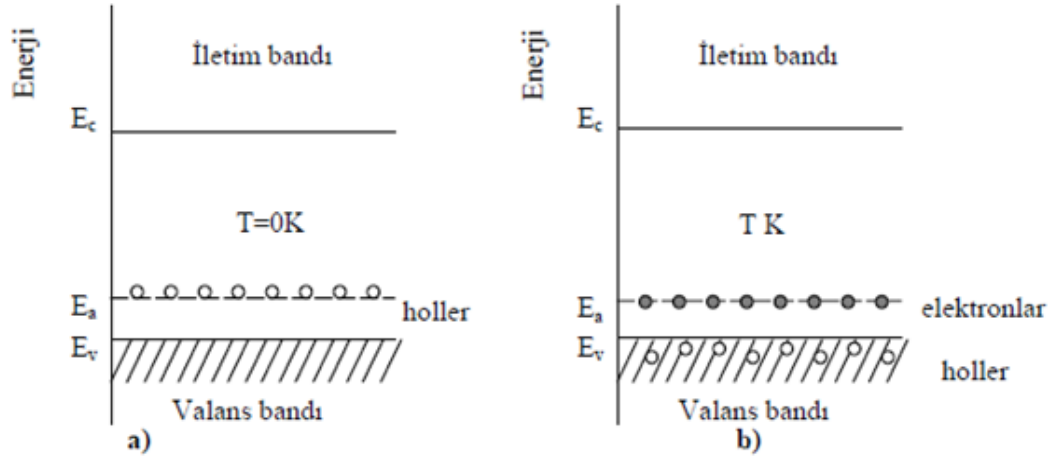
Periyodik tablonun dördüncü grubunda yer alan silisyum ve germanyum kristallerine periyodik tablonun üçüncü grubunda yer alan bor, alüminyum, galyum ve indiyum gibi bir element katkılanabilir. Si kristaline galyum (Ga) atomunun katkılanması durumunu göz önüne alalım. Ga atomu 3 valans elektronuna sahiptir ve silisyuma katkılanması durumunda elektron ba larından biri bo kalır ( ekil 2.9). Bu bo luk (hol) di er ba lanmadan kapılan bir elektronla doldurulabilir ve hol elektronun yerine geçer. Böylece valans bandında bir hol olu mu olur ve bu hol kristal içerisinde hareket eder. Buna kar ılık iletim bandına elektron çıkmaz. Al, B, Ga ve In gibi üç valans elektronuna sahip katkı atomları, kom u atomlarla kovalent ba ı tamamlayabilmek için valans bandından elektron alıp geride bir bo luk bıraktıklarından alıcı anlamında akseptör olarak adlandırılır. Akseptör atomlarının yarıiletken içerisinde buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir.



ekil 2.9. Silisyum kristaline galyum atomunun katkılanması

Bir akseptörün iyonla arak bo lu un serbest kalması için enerji verilmesi gerekir. Bir elektron enerji aldı nda üst enerji seviyesine çıkar, bo luk ise enerji

aldı ında alt enerji seviyesine iner ( ekil 2.10). Akseptör enerji seviyeleri yasak enerji aralı ında yer alır ve valans bandına yakındır. Ayrıca p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralı ının orta kısmından ayrılarak valans bandına do ru, katkı yo unlu una ba lı olarak bir kayma yapar.

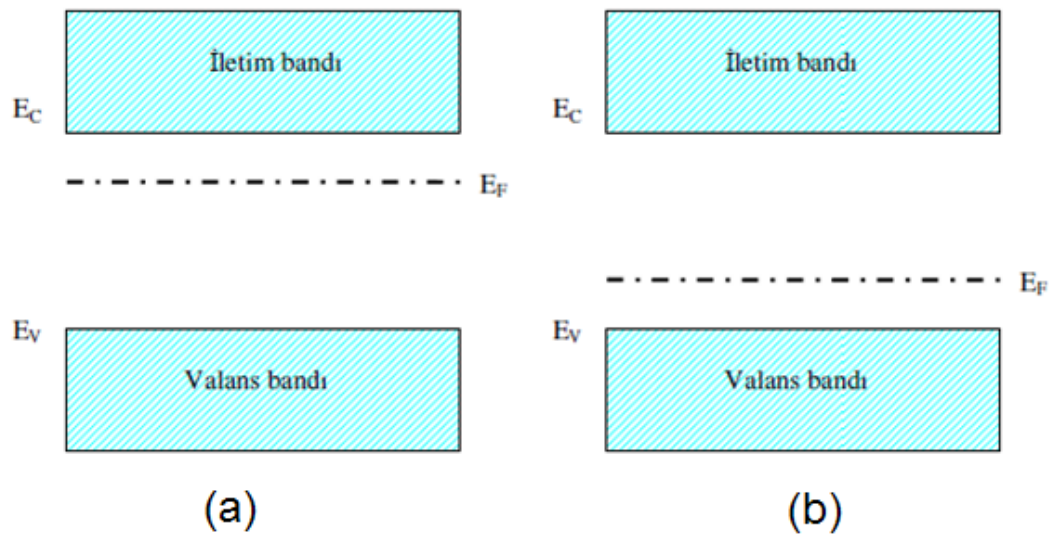


**ekil 2.10.** p-tipi bir yarıiletkenin (a) 0K'de (b) Yüksek sıcaklıklarda bant yapısı.

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi,

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

ba ntısı ile verilir. Burada;  $N_D$ , donör yo unlu u,  $N_A$ , akseptör yo unlu u ve  $E_{Fi}$ , has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesidir. Bu ba ntıdaki,  $(N_D - N_A)$  net katkı yo unlu una ba lı olarak, katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, n-tipi yarıiletkenlerde iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına daha yakındır. Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri ekil 2.11.'de görülmektedir.



ekil 2.11. (a) n-tipi, (b) p-tipi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri

Katkılı yarıiletkenlerde de aynı yarıiletken materyal için, n-tipi veya p-tipi durumuna göre, ta ıyıcı yo unlukları arasında,

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

ba ntısı vardır. Bu ba ntı belirli bir sıcaklıkta, elektron ve hol yo unluklarının çarpımının sabit, toplamlarının farklı olaca nı ifade eder. Ayrıca bu ba ntı mass action yasası olarak bilinir. Ta ıyıcıların yo unlu u uygun katkılıma yapılarak birbirlerine göre artırılabilir veya azaltılabilir [14].

Akseptör enerji seviyesi, akseptör tarafından bir elektronun yakalanabilmesi için gerekli enerjiye e ittir. Akseptör iyonla tı nda yani, bir elektron valans bandından holün bulundu u yeri dolduracak ekilde uyarıldı nda, hol valans bandının en üst enerji seviyesine dü er ve serbest bir ta ıyıcı haline gelir. Bu yüzden iyonla ma olayı, enerji diyagramında elektronun yukarıya do ru çıkı ı, holün ise a a ıya ini i olarak temsil edilebilir [17].

Donör enerji seviyelerine benzer olarak akseptör enerji seviyeleri  $E_a$ ,

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

ba ntısı ile verilir.

Silisyuma katılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 45 meV, Al için 57 meV, Ga için 65 meV ve In için ise 157 meV'tur. Germanyuma katılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 10,4 meV, Al için 10,2 meV, Ga için 10,8 meV ve In için ise 11,2 meV'tur [15].

### 3. ZnO YARI LETKEN FİLMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

#### 3.1. Giriş

Yarıiletken metal oksit film üretimi için birçok metot vardır. Bu metotlara örnek olarak molecular beam epitaxy [18], chemical vapour deposition (kimyasal buharla tırma) [19], radio frequency magnetron sputtering [20], chemical bath deposition (kimyasal banyo depolama) [21], spray pyrolysis (püskürtme yöntemi) [22], successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) [23] gibi yöntemler verilebilir. Son yıllarda geliştirilen SILAR metodu diğer yöntemlere göre ucuz, kolay ve geniş yüzey kaplamalarına uygun olduğundan yarıiletken film kaplama yöntemleri arasında sıklıkla tercih edilmektedir. SILAR yöntemi temel olarak çözeltideki iyonların adsorpsiyon ve reaksiyonu temeline dayanır [24].

#### 3.2. SILAR Yöntemi

SILAR yöntemi ile yarıiletkenler, yalıtkanlar ve metaller gibi çeşitli taban malzemelerle oda sıcaklığı civarında elde edilebilmektedirler. Düşük sıcaklıkta üretim gerçekleştirilmesi için oksidasyon ve korozyon olma olasılığı oldukça azdır. SILAR yöntemi ile yüksek kalitede film elde etmek için çözelti yoğunlukları, çözeltilerin pH değerleri, olası malzemenin çözeltideki bekleme süreleri ve tur sayıları gibi parametreler iyi optimize edilmelidir. Uzun yıllar süren araştırmalar sonucunda SILAR metodunun bu çeşitli parametreler sayesinde elde edilen filmlerin fiziksel özelliklerinin çok fazla çeşitlilik gösterebileceği kanıtlanmıştır [24].

SILAR metodu diğer metodlara göre daha yeni ve daha az araştırılmış bir metoddur. İlk olarak 1985 yılında Ristov tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu metoda SILAR ismini 1985 yılında Nicolau vermiştir. Nicolau ve arkadaşları bu metodla ZnS, CdZnS ve CdS ince filmlerini elde etmişlerdir. SILAR yöntemi I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI 2li kalkojen grupları I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI 3lü kalkojen gruplarının ince film kaplamalarında kullanılmaktadır [24].

SILAR metodu aslında kimyasal banyo yönteminin geliştirilmesi sonucunda ortaya çıkmıştır. Kimyasal banyo depolama yöntemi (CBD) metal, hidroksit, sülfür ya da selenit iyonlarının kaynağını içeren sulu çözeltiler içerisinde temizlenmiş tabanların belirli bir süre daldırılarak yarıiletken filmlerin bu tabanlar üzerine depolanması ile elde edilen bir yöntemdir. SILAR yöntemin diğer yöntemlere göre birçok avantajı vardır. Bunlar;

(i) Belli oranlarda hazırlanmış katyodik çözelti kullanılarak film oluşturmaları kolaydır.

(ii) Yüksek kalitede altlık ve her amaçta vakum gerektiren kapalı buhar katkılama metodunun aksine SILAR metodunda bu şartlar aranmaz.

(iii) Kaplama oranının ve tur sayılarının değiştirilmesi ile kaplanacak filmin kalınlığı kolayca ayarlanabilir.

(iv) Kaplamalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi için daha az dayanıklı malzemeler üzerine kaplama gerçekleştirilebilir.

(v) Radyo frekansı manyeton püskürtme (RFMS) yöntemi gibi yüksek enerjili metotlardan farklı olarak çökeltilecek materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz.

(vi) Altlık malzeme yüzey profili ve boyutları için hiçbir sınırlama yoktur.

SILAR yöntemi bu özelliklerinden dolayı diğerlerine göre ucuz, basit ve geniş alanda çökeltme yapmak için daha kullanışlı bir yöntemdir. Yarıiletken filmler cam beherler içerisinde edilmektedirler. Başlangıç malzemeleri çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı çok çeşitli altlıklar kullanılabilir. Böylece çözeltinin kolaylıkla ulaşılabileceği herhangi bir çökeltme için uygun altlık olacaktır. Taban malzemelerinin korozyonu veya oksidasyonundan kaçınmak için çökeltme oda sıcaklığında veya civarında gerçekleştirilir.

### **3.3. SILAR Yöntemi ile ZnO Yarıiletken Filmlerinin Elde Edilmesi**

ZnO filmler, cam beherlerde hazırlanan çözeltiler içerisinde mikroskop cam tabanları üzerinde belirli bir süre daldırılarak hazırlanmaktadır. Hazırlanan filmler kurutulduktan sonra yapısal ve optiksel özellikleri incelenmektedir.

### 3.3.1. Cam Tabanların Temizlenmesi

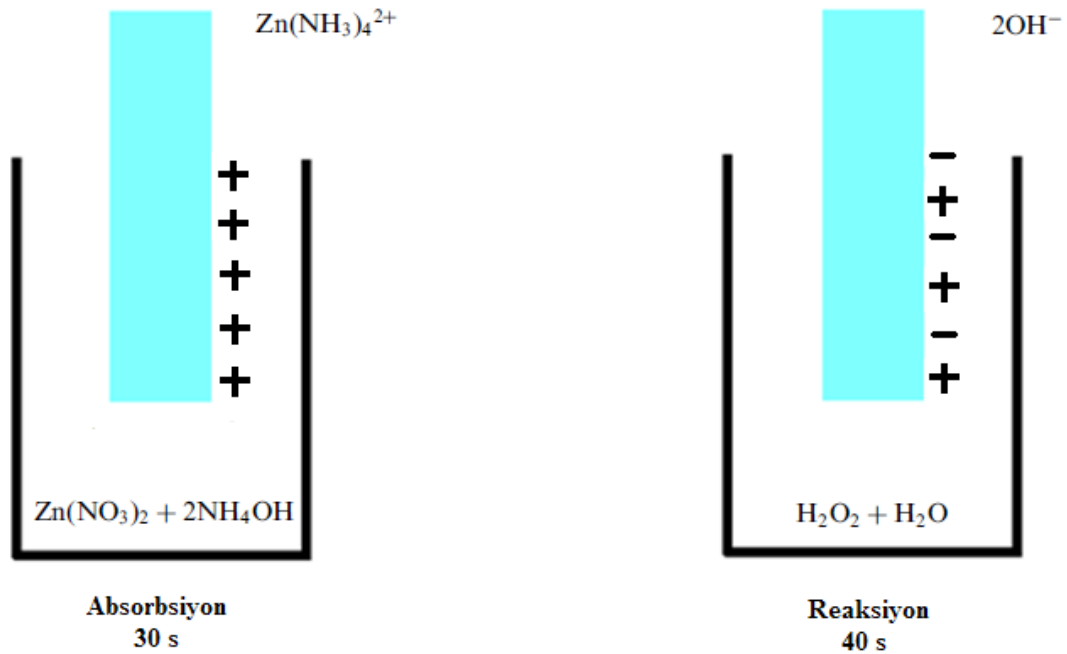
ZnO yarıiletken filmlerin elde etmek için 15 mm x 75 mm x 1 mm boyutlarında mikroskop cam tabanlar kullanılmı tır. Cam tabanlar ilk olarak deterjanlı suda kaynatılmı deiyonize su ile durulanmı tır. Daha sonra aseton ve etanol ile temizlenmi tir. Son olarak %30 luk nitrik asit ve %30 luk sülfürük asit çözeltilerinde birer saat bekletilerek her bir a amada ultradeiyonize su ile durulanıp etüvde kurutulmu lardır.

### 3.3.2. Çözeltilerin Hazırlanması

ZnO filmleri elde etmek için iki ayrı çözelti hazırlanmı tır. Birinci çözelti; 0,1 M çinkonitrat ( $Zn(NO_3)_2$ ) çözeltisi 100ml ultradeiyonize su içerisinde çözünerek hazırlanmı tır. Daha sonra çözeltiyi alkali hale getirmek için (pH de eri yakla ık 12 olana kadar) ~5ml amonyumhidroksit ( $(NH_4)OH$ ) eklenmi tir. kinci çözelti ise 100 ml ultradeiyonize su içerisinde 1 ml %28 lik hidrojenperoksit ( $H_2O_2$ ) çözünerek hazırlanmı tır. Hazırlanan her iki çözelti ayrı ayrı beherlere konulmu tur. Tartım i lemleri için maksimum 220g. tartabilen 0,1 mg. hassasiyetli SHIMADZU AY 220 model elektronik terazi kullanılmı tır.

### 3.3.3. Deneyin Yapılı ı

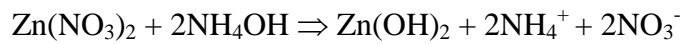
ekil 3.1' de bir SILAR turu ematik olarak görölmektedir. Bir turun gerçekte mesi için ilk olarak çinko nitrat çözeltisine daldırılan cam tabanlar 30 sn bekletilerek çinko kompleksini adsorbe etmesi sa lanır. Daha sonra hidrojen peroksit çözeltisine daldırılarak 40 sn bekletildi inde cam taban üzerinde reaksiyon gerçekte erek çinko oksit formu meydana gelir. Böylece bir SILAR turu gerçekte mi olur. Filmler 5, 7, 10, 20, 25 ve 30 tur sayıları için tekrarlanmı tır. Cam tabanların çinko çözeltisi içerisindeki periyoduna adsorbsiyon periyodu, hidrojen peroksit çözeltisi içerisindeki periyoduna reaksiyon periyodu adı verilir. Elde edilen filmlerdeki hidroksil (OH<sup>-</sup>) fazını uzakla tırmak için 400 °C de 60 dakika süre ile hava ortamında kurutulmu lardır. Kurutma i lemi için Nabertherm marka fırın kullanılmı tır.



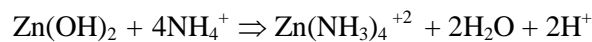
ekil 3.1. Deney Düzeni

### 3.3.4. ZnO Filmlerinin Oluşumu

ZnO oluşum mekanizması şu şekilde gerçekleşir. Çinko kaynağı olarak kullanılan 0,1 M  $Zn(NO_3)_2$  çözeltisini alkalik duruma getirmek için yavaş yavaş sıvı amonyum eklenir. Amonyum ilk eklendiği zaman iyonik ürün olarak  $Zn(OH)_2$  meydana gelir ve bu da çözeltinin süt görünümlü olmasını sağlar. Bu reaksiyona aşağıdaki gibi ifade edilir.

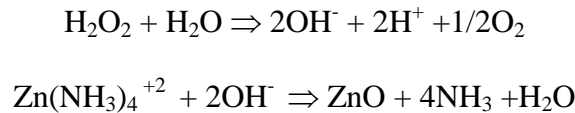


Ancak yeterli kadar  $NH_4OH$  eklendiğinde ortamdaki  $Zn^{+2}$  iyonları indirgenerek  $Zn(NH_3)_4^{+2}$  olur. Böylece çözelti içerisindeki çökelmelerden kaçınılması olunur. Ayrıca çözelti temiz ve saydam bir görünüm alır [25]. Cam tabanlar





reaksiyonu ile tanımlanan çözeltiye daldırıldı 1 zaman çinko karımı iyonlar cam taban üzerine çekici kuvvetler yardımıyla adsorbe olurlar. Bu kuvvetler moleküler çekim veya Van-der Walls kuvvetleri olarak tanımlanabilir [31]. Daha sonra cam tabanlar oda sıcaklığındaki hidrojen peroksit çözeltisine daldırıldı ında



reaksiyonları sonucunda yüzeyde ZnO yarıiletken filmi oluşur. Burada hidroksil kaynağı olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi yer almıştır. Elde edilen ZnO filmlerin mikroskopik cam tabanların her iki yüzeyi üzerinde oluştukları ve homojen oldukları gözlenmiştir. Yarıiletken filmlerin yapısal ve optik özelliklerini belirlemek için cam tabanların bir yüzeyi üzerindeki film nitrik asit ile temizlenmiştir. Bir yüzeyi film kaplı cam tabanlar ölçüm için hazır hale getirilmiştir.

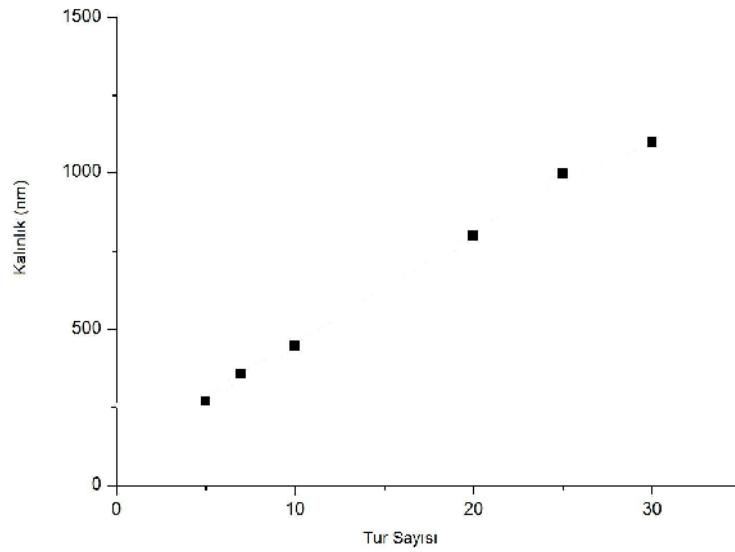
### 3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam altlıklar üzerine kaplanan filmlerin kalınlıkları tartı metodu ve elipsometre ile bulunmuştur. Tartı metodu için SHIMADZU AY 220 model terazi kullanılmıştır. Cam tabanlar üzerine kaplanan filmlerin kalınlıklarını belirlemek için, önce film kaplı cam tabanlar tartılmıştır. Daha sonra cam taban üzerindeki film hidroklorik asit kullanılarak temizlenmiş ve cam tabanlar boş olarak tartılmıştır. Böylece cam tabanlar üzerine kaplanan filmin net kütlesi belirlenmiştir. Filmlerin kalınlıkları

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

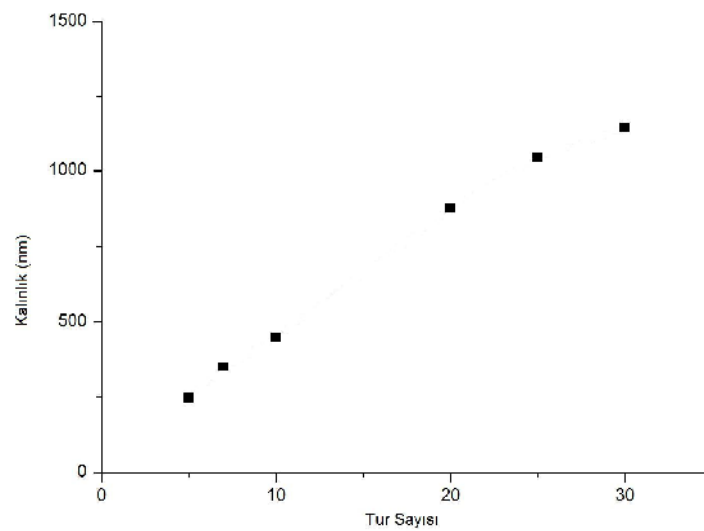
formülü ile bulunmuştur. Burada;  $\Delta m$ , filmin kütlesini  $\rho_f$ , filmin yoğunluğu ve  $s$ , cam tabanın yüzey alanını göstermektedir. Hesaplamalarda elde edilen filmlerin homojen oldukları varsayılmış ve yoğunlukları 5.7 gr/cm<sup>3</sup> alınmıştır.

Artan tur sayısına göre film kalınlıklarının değişimleri Şekil.3.2.'de verilmiştir. Burada artan tur sayısı ile ZnO yarıiletken film kalınlıklarının doğrudan orantılı bir şekilde arttığı gözlenmektedir.



**ekil 3.2.** Tartı metodu kullanarak belirlenen ZnO yarıiletken film kalınlıklarının tur sayısına göre değişimi

Film kalınlığı belirlemede kullanılan elipsometre metodu için Discrete Wavelength Elipsometer PHE101 cihazı kullanılmıştır. 635 nm tek dalga boylu cihazla ölçümler 20 ile 60 dereceler arasında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler Cauchy metodu ile analiz edilmiş ve film kalınlıkları hesaplanmıştır. Hesaplanan ZnO yarıiletken film kalınlıklarının tur sayılarına göre değişimleri ekil 3.3'te gösterilmiştir.



**ekil 3.3.** Elipsometre metodu kullanılarak belirlenen ZnO yarıiletken film kalınlığının tur sayısına göre değişimi

Kullanılan bu iki yöntemde de elde edilen sonuçlar birbirleri ile uyum içerisindedirler. Ancak tartı metodunda, ZnO filminin yoğunluğu ve bulk de eri olarak kabul edilmi . Filmin alanı dikdörtgen ve film homojen olarak dikkate alınmıştır. Elipsometre metodu daha gelişmiş bir metot olduğu için daha güvenilir bir metottur.

## 4. X-I İNİ KIRINIM DESENLER

### 4.1 Giri

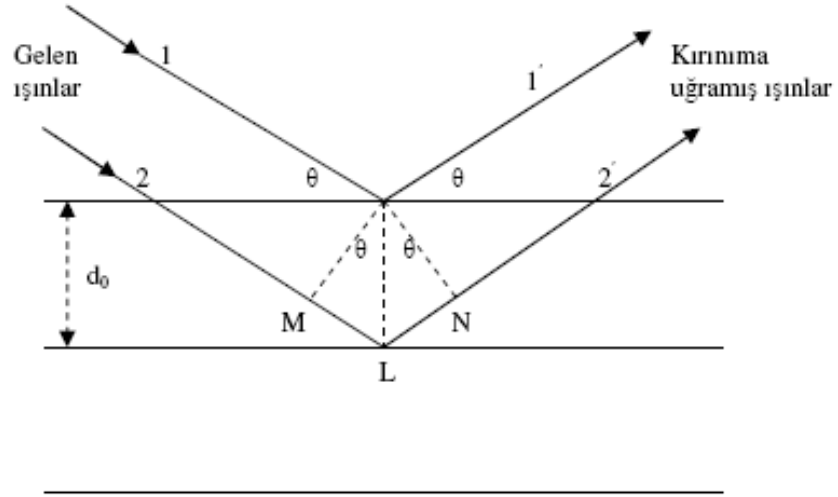
Katıların kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için, numunenin mikroskopik ve makroskopik olarak incelenmesi gerekir. Görünür ışık kullanarak kristalin iç yapısı hakkında bilgiler elde edemeyiz. Çünkü görünür ışığın dalga boyu, atomlar arası mesafe ile kıyaslandığında oldukça büyüktür. Kristal yapısını inceleyebilmek için dalga boyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan foton, nötron ve elektronlar kullanılır.

1912 yılında Alman fizikçi Max Van Loue x-ışınlarının dalga boylarının kristaldeki iki komşu atom arasındaki uzaklıkla kıyaslanabileceğini, bu nedenle x-ışınlarının kristaller tarafından kırınımına uğratılmasının mümkün olabileceğini düşünmü ve bunu ispatlamak için deneyler yapmıştır. Bu deneylerde bir bakır sülfat kristali dar bir x-ışını demetinin yolu üzerine konmuş ve kırınımına uğrayan demeti kaydetmek için fotoğraf plakası yerleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda x-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratıldığı ve fotoğraf plakası üzerinde lekeler bıraktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca bu deneyler sonucunda atomların kristaller içerisinde periyodik olarak yerleştiği oldukları ispatlanmıştır. Bu deneyleri analiz eden İngiliz fizikçi W.L. Bragg kırınım için gerekli olan denklemleri Laue'nin kullandığından daha basit bir matematiksel formda geliştirmiş ve NaCl, KCl, KBr ve KI'nın kristal yapılarını incelemiştir [26].

### 4.2 X-İşını Kırınımı

X-ışınları, hasarsız muayene, kristal yapı belirleme ve sağlık alanı gibi bilim ve teknolojinin birçok dalında kullanılmaktadır. Kristal üzerine gelen x-ışınları, kristal tarafından soğurulur. x-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğurulması sonucu, yansıyan x-ışınlarının şiddetinde azalma gözlenir. x-ışınları şiddetlerinin soğurulma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan x-ışınları arasındaki açıya bağlıdır. Kristaldeki farklı (hkl) düzlemlerinden saçılan x-ışınları, kristal içinde farklı yollar alır ve kristal tarafından farklı şekilde soğurulurlar [27].

Bir kristaldeki kırınım olayının basit bir açıklaması W. L. Bragg tarafından yapılmıştır [27]. Gelen bir dalganın kristaldeki atomların olduğu düzlem tabakalardan yansımalarının bir düzlem aynadaki gibi olduğunu varsayalım. Her tabaka, gümüş kaplı bir ayna gibi gelen ışığın bir kısmını yansıtacaktır. Kırınım olayı Şekil 4.1’de görüldüğü gibi bu farklı tabakalardan yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Burada, yansıma sırasında ışınların elastik olarak saçıldığı, yani enerjilerinin değişmediği varsayılır [28, 29, 30].



Şekil 4.1. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması.

Paralel örgü düzlemlerinin  $d_0$  aralıklarıyla sıralandığını varsayalım. Monokromatik X-ışınları kristalin paralel düzlemlerine  $\theta$  açısı yaparak gelir. Kristale giren X-ışınlarının kırılmadığını kabul edilirse, X-ışınları atomların olduğu düzlemlerden  $\theta$  açısı yaparak yansıtacaktır. Bu ışınlar yol farkı nedeniyle birbirlerinin zayıflatıcı veya kuvvetlendirici yönde etkileyebilirler. Şekil 4.1’den görüldüğü gibi girişim kuvvetlendirici ise 1 ve 2 numaralı ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır. O halde yol farkı,

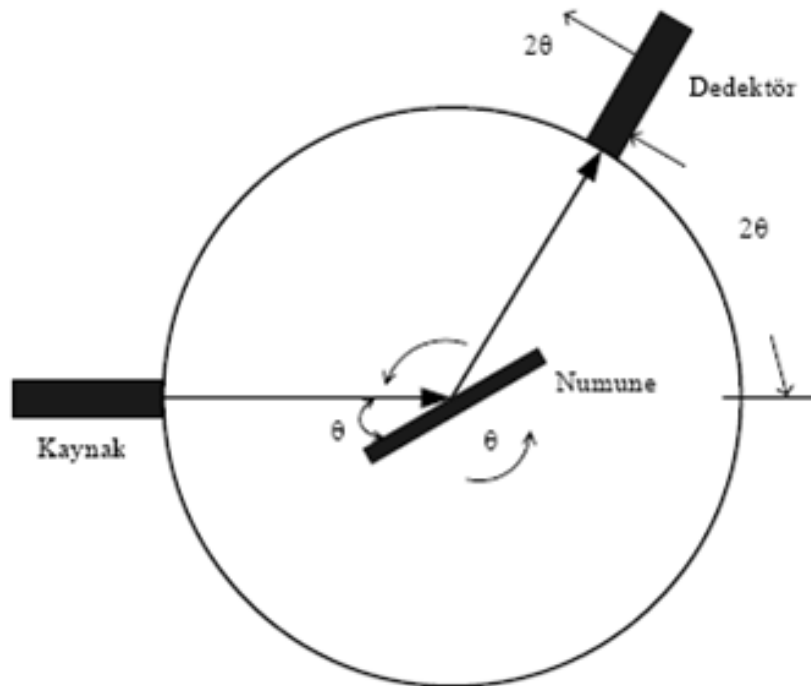
$$YolFark = d_0 \sin \theta + d_0 \sin \theta \quad (4.1)$$

ile verilir. Buradan

$$2d_0 \sin \theta = n\lambda \quad (4.2)$$

olur. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada,  $d_0$ , kristal düzlemleri arasındaki mesafe  $n$ , yansıma mertebesi ve  $\lambda$ ,  $\lambda$  ışının dalga boyudur. X-ışınları kristalografisinde genellikle  $n=1$  alınır. Çünkü kırınımın şiddeti hızla azalır.

DeneySEL olarak Bragg yasasından iki şekilde yararlanılabilir. Dalga boyu bilinen bir X-ışını kullanılarak açısı ölçülür ve kristal yapıdaki düzlemler arası uzaklık tayin edilebilir. Diğer taraftan, düzlemler arası bilinen bir kristal yardımıyla açısı ölçülerek kullanılan radyasyonun dalga boyu belirlenebilir. Ayrıca Bragg yansımalarının şiddeti ölçülerek kristal yapı analizi gerçekleştirilebilir. X-ışını yapı analizinde kullanılan bir spektrometrenin genel yapısı Şekil 4.2’de görülmektedir. Spektrometrenin merkezinden geçen bir eksen etrafında döndürülerek, gelen demete göre istenilen açıda yerleştirilebilen numune üzerine kaynaktan çıkan X-ışınları gönderilir. Dedektör, bir iyonizasyon odası veya difraksiyon arması X-ışınlarının şiddetini ölçen herhangi bir sayıcıdır ve istenilen açısal duruma getirilerek merkez etrafında dönebilir. Numune, yansıtıcı düzlemleri ile gelen demet arasındaki açı olacak şekilde yerleştirildiğinde, dedektör 2 konumuna yerleştirilir. Böylece, difraksiyon armasının şiddetine karşılık kristal düzlemleri arası uzaklık de  $d = \frac{a}{2 \sin \theta}$  açılarında ölçülür.



Şekil 4.2. X-ışını spektrometresi.

Bragg koşulunun sağlanması ile kırınım meydana gelir. Denklem (4.2), herhangi bir kristal için  $\theta$  ve  $\lambda$  için sınırlayıcı şartlar olur. Monokromatik bir radyasyonla bir tek (single) kristalin bir  $x$ -ışını demeti içinde keyfi olarak konulması durumunda, genel olarak hiç kırınım demeti olmaz.  $x$ -ışını kırınım verileri çalıştırma prensipleri Bragg yasasına dayanan üç temel kırınım yöntemi kullanılarak belirlenebilir. Bu yöntemler arasındaki farklılıklar kullanılan ıın ve numuneden kaynaklanır. Bu yöntemler; döner kristal yöntemi, toz yöntemi ve Laue yöntemidir. Döner kristal yönteminde, numune olarak tek kristal ve sabit dalgaboylu ıınlar kullanılır. Bu yöntemde Bragg açısı  $\theta$  için de i en değerler elde edilir. Toz yönteminde, polikristal ya da toz haline getirilmiş numuneler ile tek dalgaboylu ıınlar kullanılır. Bragg açısı  $\theta$  de i kendir. Laue yönteminde ise, numune olarak tek kristal ve de i en dalgaboylu ıınlar kullanılır. Bu yöntemde Bragg açısı  $\theta$  sabit tutulur. Bu üç yöntemden sadece toz yöntemi polikristal yapıdaki materyallerin incelenmesinde kullanılır. Bu yöntemde kırınım desenleri, ıınların şiddetine ve de i en açılara ba lı olarak elde edilir.  $d_0$  mesafesi, elde edilen piklerin açı değerlerine göre hesaplanır ve kristal yapı belirlenir.

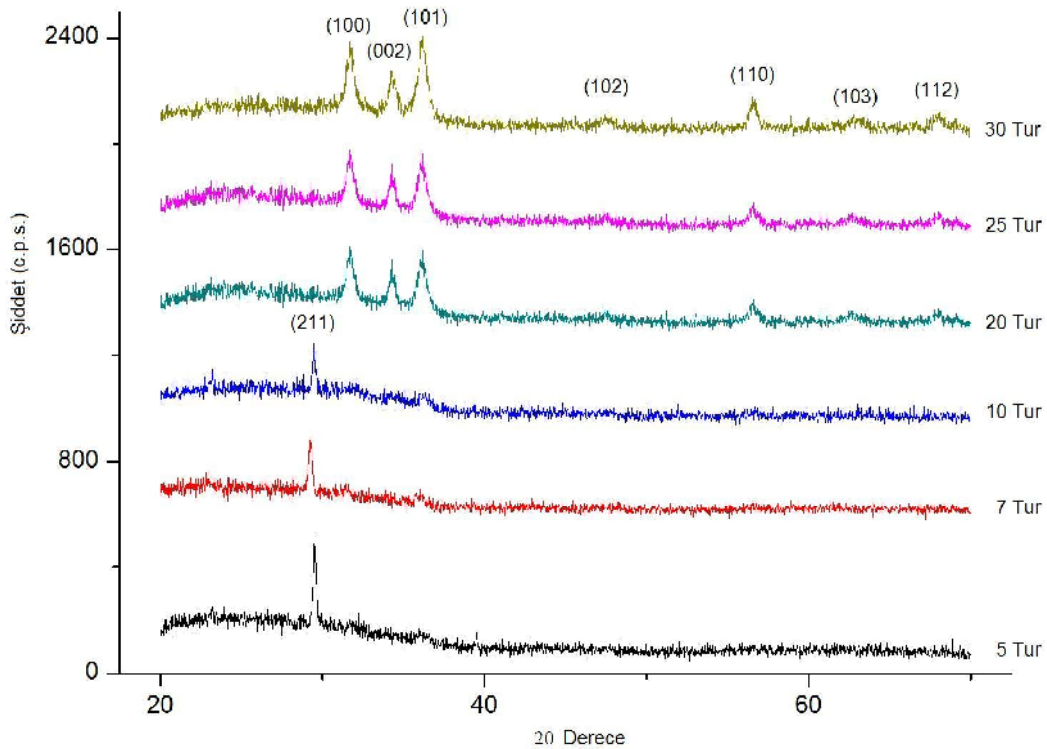
SILAR yöntemi ile elde edilen ZnO filmlerinin kristal yapıları incelenirken, toz kristal yöntemi ile belirlenen  $x$ -ışını desenlerinden yararlanılmıştır.

### 4.3. ZnO Filmlerinin X-I ını Kırınım Deseni

ZnO filmlerinin  $x$ -ışını kırınım desenleri Rigaku Rint 2000 serisi X-Ray Diffractometer model  $x$ -ışını cihazında  $\lambda=1.5405$  Å dalga boylu  $\text{CuK}\alpha$  ıını kullanılarak  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  sınır değerlerinde incelenmiştir. Bu desenlerin incelenmesinden, filmlerin kristal yapısı hakkında bilgi edinilebilir.

Farklı tür sayılarında elde edilen filmlerin  $x$ -ışını kırınım desenleri ekil 4.3'te verilmiştir. Gözlenen piklerin, hegzagonal ZnO yapısına ait (211), (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) yansıma düzlemlerine karşılık geldi i belirlenmiştir. Filmlerin kırınım desenleri incelendi inde, şiddetleri büyük ve geni likleri dar olan pikler kristallenmenin iyi, şiddetleri küçük ve geni likleri büyük olan piklerde kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. ekilde

görüldü ü gibi tur sayıları arttıkça (211) düzleminin iddeti azalmı ve 20 turdan itibaren kaybolmu tur. Di er pikler 20 turdan sonra itibaren ortaya çıkmı ve tur sayısı arttıkça pik iddetlerinde artma görülmü tür. Sonuç olarak tur sayısı arttıkça kaplanan film yapılarında kristallenmenin daha iyi oldu u görülmektedir. SILAR yönteminde tur sayıları de i tirilerek farklı yapılarda filmler elde etmek mümkündür.



**ekil 4.3.** Farklı tur sayılarında elde edilen ZnO yarıiletken filmlerinin x-1 ını kırınım desenleri.

Herhangi bir film üzerinde XRD analizi yapıldı ında o filme ait mevcut yansılardan en büyük iddete sahip olan (hkl) düzlemi o yapının tercihli yönelimi oldu unu gösterir. Farklı tur sayılarında elde edilen filmlerin kristal yapıları hakkında yorum yapabilmek için x-1 ını kırınım desenlerinden yararlanılır. Filme ait yapılanma katsayısı, yansıma iddetinin, aynı yapıya ait di er düzlemlerden yansıma iddetlerine ait ba ıl de eri olarak tanımlanır. Herhangi (hkl) tercihli düzlemi için yapı katsayısı, texture coefficient (TC),



$$TC = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} (\sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)})} \quad (4.3)$$

TC değeri 1'den büyük olması o düzlemin tercihli yönelime sahip olduğunu gösterir [31]. Çizelge 4.1' de elde edilen ZnO filmlerinin tur sayılarına göre TC değerleri bulunmaktadır. Buna göre tur sayısı yani film kalınlığı arttıkça TC değeri artmaktadır ve tercihli yönelme değeri 1'den büyük bir değere ulaşmaktadır, bu nedenle tercihli yönelme rastgeledir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum içindedir [38].

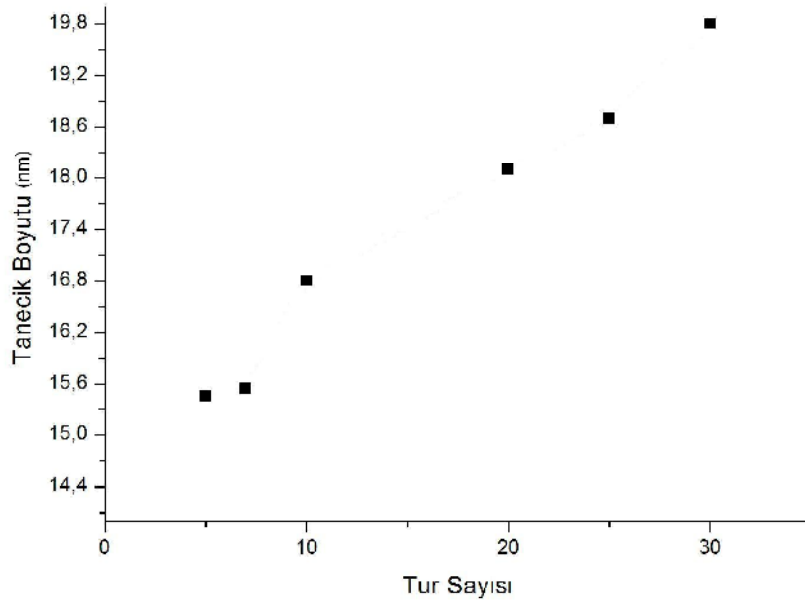
**Çizelge 4.1.** Farklı tur sayılarında elde edilen ZnO yarıiletken filmlerinin ilgili düzlemlere ait yapılanma katsayısı ve TC değerleri.

Materyal (ZnO)	TC <sub>(100)</sub>	TC <sub>(002)</sub>	TC <sub>(101)</sub>
5 Tur	0,38	-	-
7 Tur	0,55	-	-
10 Tur	0,71	-	-
20 Tur	<b>1,54</b>	<b>1,15</b>	<b>1,05</b>
25 Tur	<b>1,73</b>	<b>1,18</b>	<b>1,08</b>
30 Tur	<b>1,74</b>	<b>1,20</b>	<b>1,30</b>

Elde edilen filmlere ait tanecik boyutu (grain size) Debye-Scherrer formülü;

$$D = 0,9 \lambda / B \cdot \cos \theta_B \quad (4.4)$$

kullanılarak hesaplanmıştır. Burada D kristalin tanecik boyutunu,  $\lambda$  gönderilen ışığın dalgaboyunu, B yarıpik genişliğini,  $\theta_B$  pikinin maksimum değerine karşılık gelen açiyı gösterir [39,40]. Tanecik boyutunun tur sayısına bağlı olarak Çizelge 4.4'te verilmektedir. Elde edilen ZnO filmleri için tur sayısı arttıkça tanecik boyutu da artmaktadır. Bu durum diğer araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir [41].



**ekil 4.4.** ZnO yarıiletken filmlerinin farklı tur sayılarına göre tanecik boyutunun değişimi

Hekzagonal ZnO filmi için standart örgü sabitleri  $a=3,24982\text{\AA}$  ve  $c=5,20661\text{\AA}$  dur. [42]. Hekzagonal yapılar için  $a$  ve  $c$  örgü sabitleri analitik metot kullanılarak

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.5)$$

ifadesi ile hesaplanır. Burada  $d$ ; düzlemler arası mesafedir. Çizelge 4.2' de deneysel olarak bulunan örgü sabitleri ile standart örgü sabitleri de verilmektedir. ZnO yarıiletken filmi için standart  $c/a$  oranı **1,602** dir (JCPDS 36-1451). Farklı tur sayılarında elde edilen numunelerin  $c/a$  oranları Çizelge 4.3' te verilmektedir. Hesaplanan  $c/a$  oranları standart  $c/a$  oranları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Elde edilen filmlerin  $c/a$  değerlerinin 1,602' ye yakın olması ZnO filmlerinin sıkı paketlenmiş hegzagonal yapıda olduğunu gösterir.

**Çizelge 4.2.** Farklı tur sayılarında elde edilen ZnO yarıiletken filmler için hesaplanan a ve c örgü sabitleri.

Materyal ZnO	Standart	5 Tur	7 Tur	10 Tur	20 Tur	25 Tur	30 Tur
a (Å)	3,249	3,247	3,285	3,230	3,244	3,248	3,258
c (Å)	5,206	5,244	5,198	5,333	5,191	5,209	5,206

**Çizelge 4.3.** Farklı tur sayılarında elde edilen ZnO yarıiletken filmler için hesaplanan c/a değerleri.

ZnO c/a	Standart	5 Tur	7 Tur	10 Tur	20 Tur	25 Tur	30 Tur
1,602	1,615	1,582	1,651	1,600	1,603	1,597	

## 5. ZnO FİLMLERİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

### 5.1. Giriş

Elde edilen filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde en doğrudan ve yaygın yöntem elde edilen filmlerin optik absorpsiyon spektrumunu ölçmektir. Absorpsiyon yönteminde, enerjisi bilinen bir foton bir materyal üzerine düştüğünde, bir elektronu düşük enerjili bir durumdan yüksek enerjili bir duruma uyarır. Böylece bir monokromatörün çıkışına yarıiletkenin yerleştirilmesi ve yarıiletkenden geçen ışığın incelenmesi ile bir elektronun yapabileceği tüm geçişler belirlenebilmektedir [43].

Yarıiletkenin örgüsündeki kristal kusurlarını dikkate almazsak, ışığın absorplanmasının en belirgin nedenleri şunlardır;

- 1) Kristalde titreşimlerin olması,
- 2) zinc bantlardaki elektron ve hollerin uyarılması (uyarılmalar yasak enerji aralığından daha küçük enerjiye sahip olabilir),
- 3) Eksiton oluşumunun turulması,
- 4) Yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması,
- 5) Valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılması [44].

Kalınlığı  $x$  olan materyale  $I_0$  şiddetli ışığın gönderilirse, bu ışığın  $I$  şiddeti ile materyali geçecektir. Böylece  $I_0$  ile  $I$  arasında eksponansiyel olarak,

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.1)$$

bağıntısı mevcuttur. Burada,  $I_0$  materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddetini,  $I$  yüzeyden  $x$  kadar mesafedeki elektromagnetik dalganın şiddetini ve absorpsiyon katsayısını ifade etmektedir. Absorpsiyon katsayısı elektromagnetik dalganın dalga boyuna ve materyalin yapısına bağlıdır. Denklem (5.1)'den de

görüldü ü gibi absorpsiyon katsayısının ve/veya kalınlı ın artması materyalden geçen elektromagnetik dalganın iddetini azaltacaktır.

## 5.2. Yarıiletkenlerde Absorpsiyon Olayı

Yarıiletkenlerde en önemli absorpsiyon olayı, bir elektronun bir foton so urarak valans bandından iletim bandına geçmesiyle olu ur. Bu olay, temel absorpsiyon olayı olarak adlandırılır. Absorpsiyonda hızlı bir artı olarak kendini gösteren temel absorpsiyon yarıiletkenin enerji aralı ının belirlenmesinde kullanılır [45].

Temel absorpsiyon olayında, bir elektron, materyale gelen ı ın demetinden bir foton absorplayarak valans bandından iletim bandına geçer. Bu geçi sonucunda valans bandında bir hol olu ur. Bu geçi in gerçekleşebilmesi için materyal üzerine dü en foton enerjisinin, en az yarıiletkenin yasak enerji aralı ına e it veya bu de erden daha büyük olması gerekir. Bu nedenle gelen fotonun frekansı  $\nu$ ,

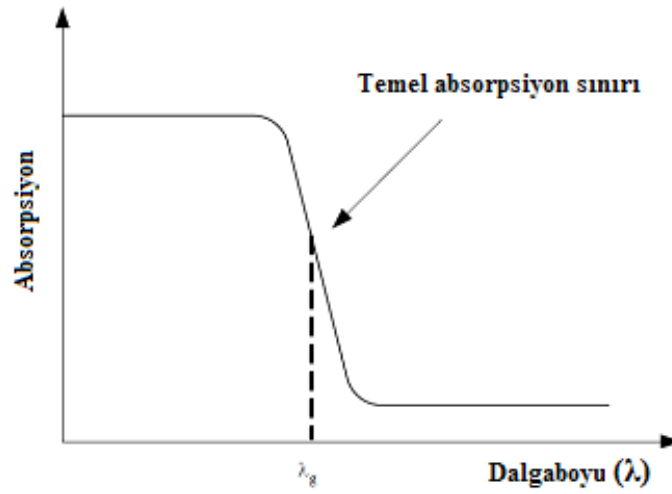
$$\nu \geq E_g / h \quad \text{veya} \quad \nu \geq \nu_0 \quad (5.2)$$

olmalıdır. Burada;  $E_g$ , yasak enerji aralı ı  $h$ , Planck sabiti ve  $c$ , ı ık hızıdır.  $\nu_0 = E_g/h$  frekansına ise absorpsiyon sınırı adı verilir.

Bir yarıiletken için temel absorpsiyon spektrumu ekil 5.1'de görülmektedir. ekil 5.1'den görüldü ü gibi  $\lambda_g$  ( $\lambda_g = hc/E_g$ ) dalgaboyuna yakın dalgaboylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artı gözlenir ve  $\lambda_g$ 'den sonra bir denge de erine ula ır.

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

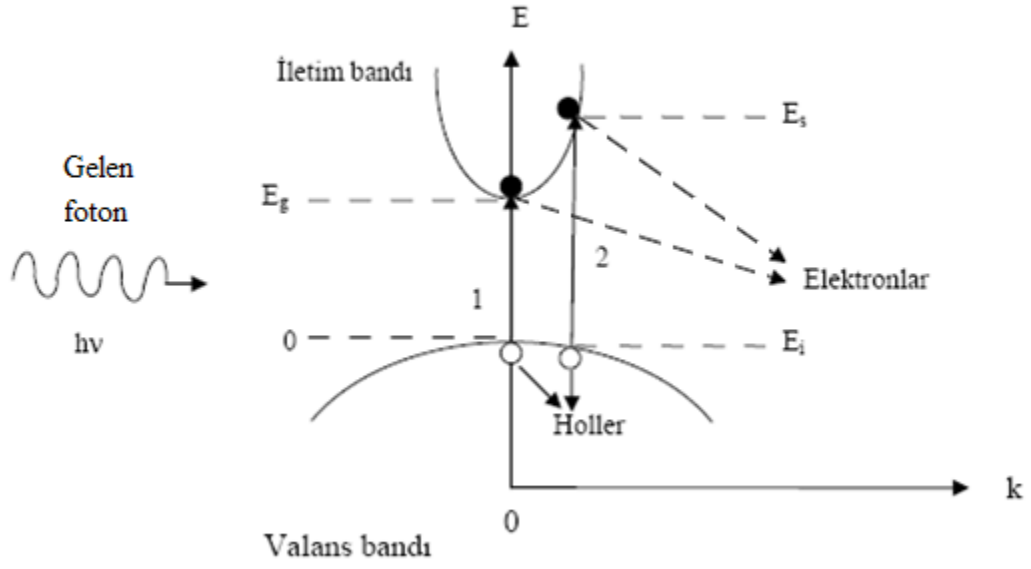
Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt olmak üzere iki tür geçi olayı vardır.



ekil 5.1. Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu

### 5.2.1. Direkt Bant Geçi i

Bir yarıiletken materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı  $k$  de erine sahip olabilir ( $k = 0$ ). Bu tür bantlara direkt bant denir. Böyle bir materyalde valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi direkt geçi olarak adlandırılır. Direkt bant geçi inde, gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralı na e it ise ekil 5.2'de 1 geçi i olarak ve gelen fotonun enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralı ndan büyük ise 2 geçi i olarak gösterilmi tir.



ekil 5.2. Bir yarıiletkenkte direkt bant geçi i

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

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

olur.

Parabolik bantlarda, ise ilk enerji seviyesi elektronlar için,

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

holler için,

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

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

$E_{son}$  ve  $E_{ilk}$  de erleri (5.3)'te yerine yazıldı nda,

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

ba ntısı elde edilir. Direkt geçi lerde eksiton olumu veya elektron-hol etkile imi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı , gelen fotonun enerjisine,

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

e itli iyle ba lıdır. 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 geçi inde absorpsiyon katsayısı ile fotonun enerjisi arasındaki ba ntı

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

ile verilir. Buradan, n bir sabit,  $n_0$ , kırılma indisidir.



Bu denklemde  $n$  izinli direkt geçi ler için  $1/2$ , izinsiz direkt geçi ler için  $3/2$  de erini alabilir [44, 45].

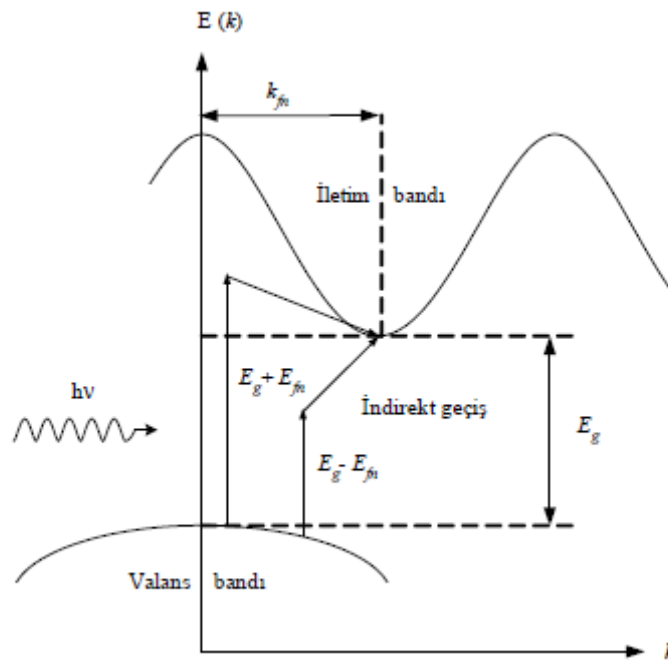
### 5.2.2. ndirekt Bant Geçi i

Yarıiletkenin valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu enerji-momentum uzayında aynı  $k$  de erine kar ılık gelmiyorlarsa ( $\Delta k \neq 0$ ) bu tür bantlara indirekt bant adı verilir. Bu bantlar arasındaki geçi de indirekt geçi i olarak adlandırılır. ndirekt geçi inde elektron valans bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına do rudan (direkt) bir geçi yapamaz. ndirekt geçi lerde enerji korunur, fakat momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir. Bu iki geçi ;

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

$$h\nu_{abs} = E_{son} - E_{ilk} - E_{fn} \quad (\text{fonon absorpsiyonu için}) \quad (5.11)$$

ifadeleri ile yazılabilir. Burada,  $E_{fn}$ , fononun enerjisidir.



ekil 5. 3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçi i.

Fonon absorpsiyonlu geçi için absorpsiyon katsayısı ( $h\nu > E_g - E_{fn}$  için)

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

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

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

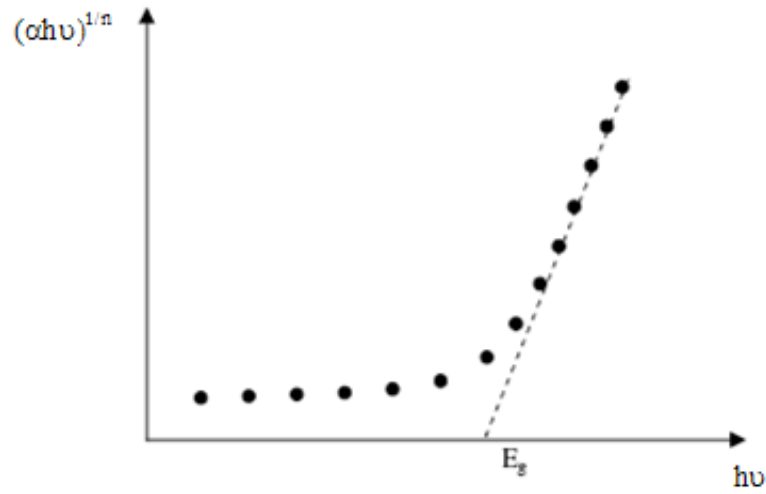
ile verilir. Burada n, izinli indirekt geçi ler için 2, izinsiz indirekt geçi ler için 3 de erlerini alabilen bir sabittir. Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonun olması durumunda absorpsiyon katsayısı ( $\alpha$ ) ile frekans ( $\nu$ ) arasındaki ba ıntı,

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

ile verilir [45, 46, 47].

### 5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

ZnO yarıiletken filmlerin yasak enerji aralı mın belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmı tır. Optik absorpsiyon yöntemi, yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra bant yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılır. Absorpsiyon yöntemiyle materyalin yasak enerji aralı mını bulmak için  $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$  de i imi grafi i çizilir ( ekil 5.4). De i imin lineer oldu u kısmına kar ı gelen do runun  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da kesti i noktanın enerji de eri o materyalin yasak enerji aralı mını verir.



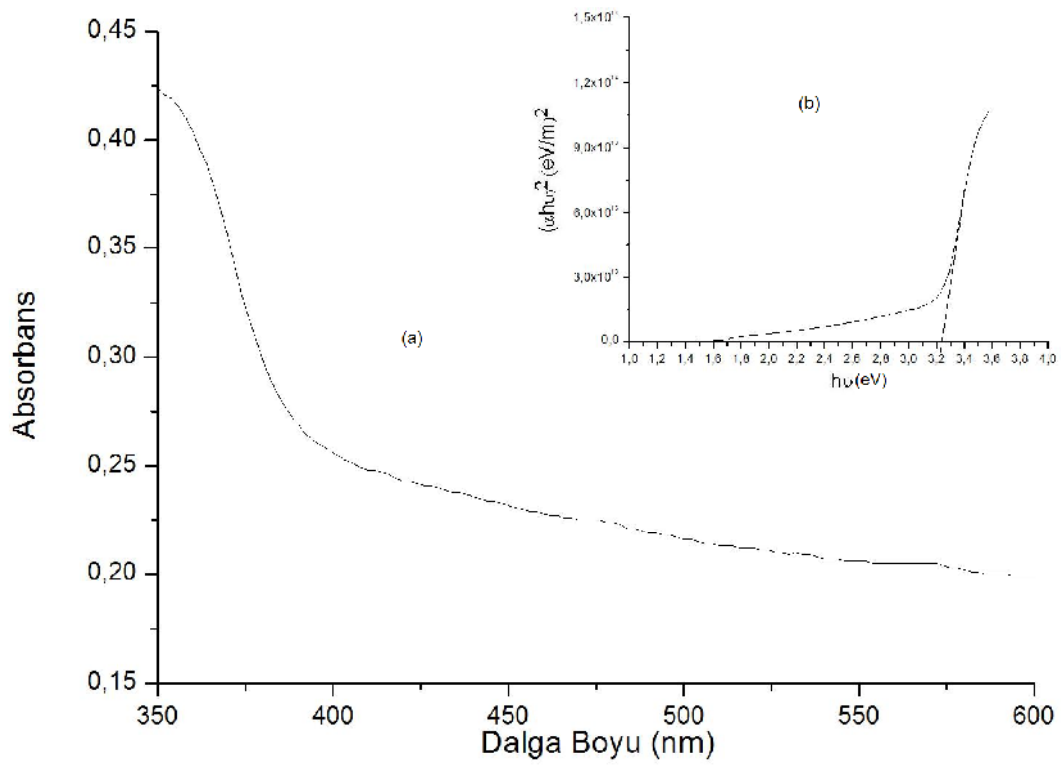
**ekil 5.4.** Bir yarıiletkende  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  'nin  $h\nu$  ye göre de i im grafi i ve yasak enerji aralı ının belirlenmesi

#### 5.4. ZnO Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

SILAR yöntemiyle elde edilen ZnO yarıiletken filmlerin temel absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV – 2450 Spectrophotometer cihazı ile 200 – 3300 nm tarama bölgesinde elde edilmi tir.

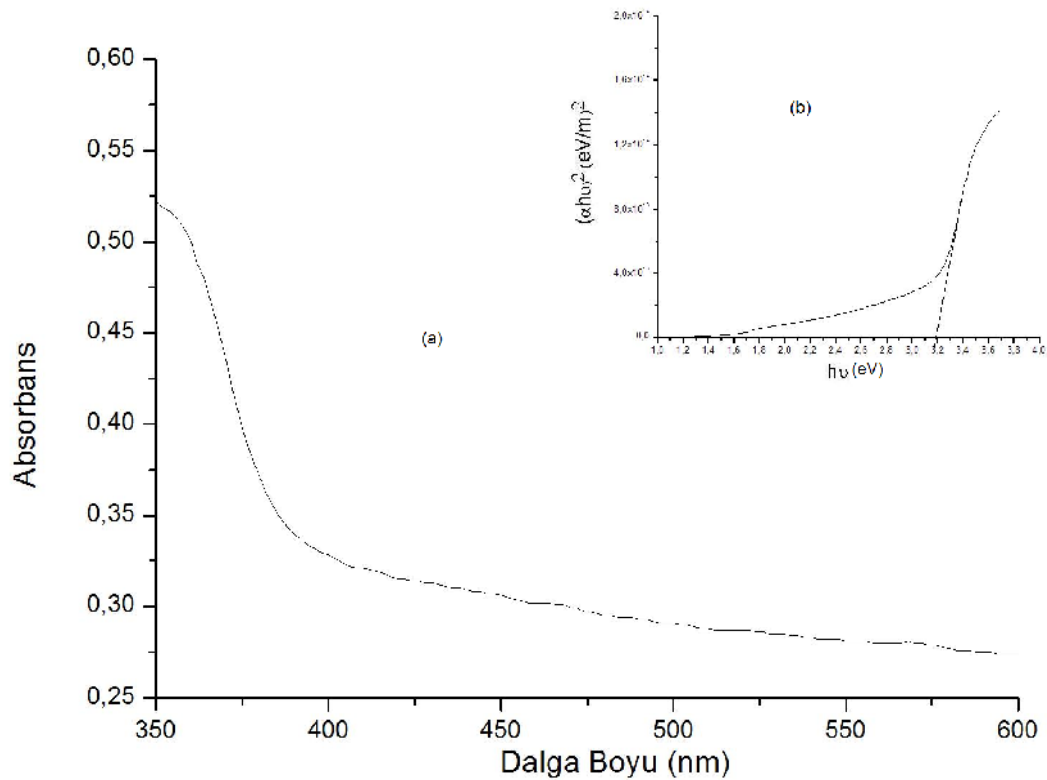
Filmlerin elde edilen temel absorpsiyon spektrumu verilerinden yararlanarak  $n = 1/2, 3/2, 2, 3$  de erleri için  $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$  de i imi grafi i çizilmi tir. En uygun grafikler  $n=1/2$  de erinde elde edildi inden geçi ler izinli direkt bant geçi leridir.

ekil 5.5.'te 5 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve  $(h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 380 nm dalgaboyundan başlayarak 355 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermektedir. Materyal 400 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, 355 nm dalgaboylarından küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik göstermektedir. ekil 5.5 (b)'deki grafiğin lineer kısmınının  $h\nu$  eksenini  $(h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını vermesi beklenir. Bu değer 3,21 eV olarak hesaplanmıştır.



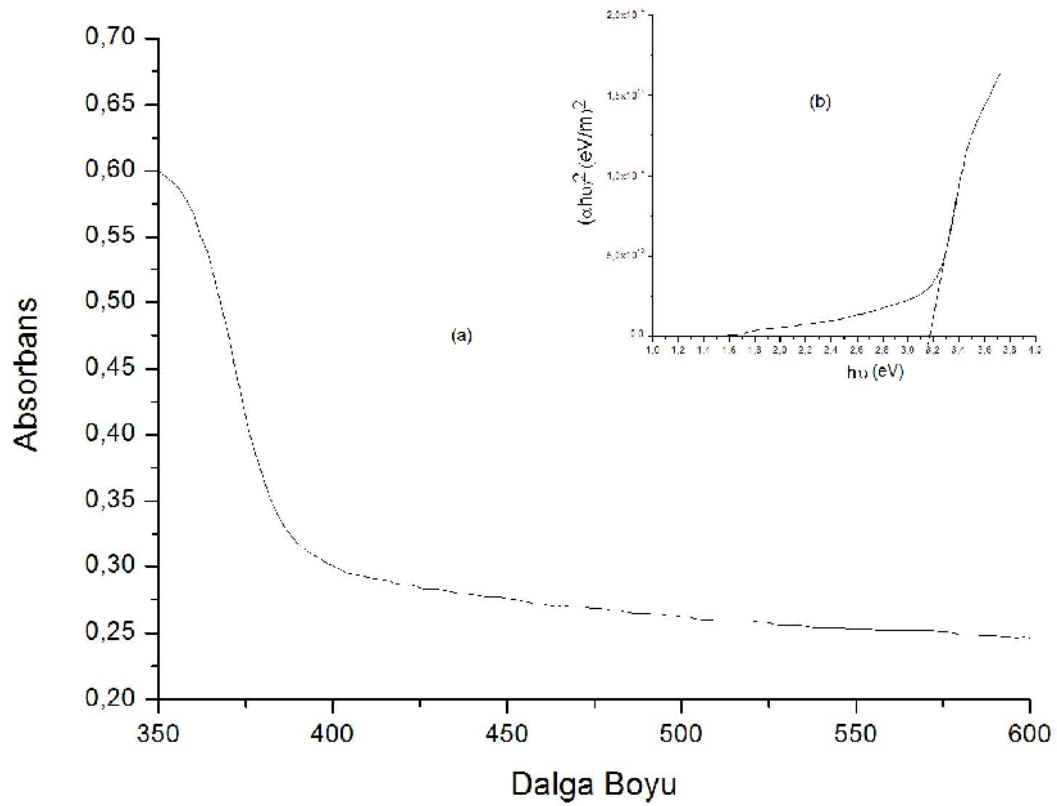
**ekil 5.5.** 5 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(h\nu)^2 \sim (h\nu)$  değişimi.

ekil 5.6.'da 7 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşesinde  $(h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 395 nm dalgaboyundan başlayarak 355 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermektedir. Materyal 390 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, 355 nm dalgaboylarından küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik göstermektedir. ekil 5.5.(b)'deki grafiğin lineer kısmınının  $h\nu$  eksenini  $(h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını vermesi beklenir. Bu değer 3,19 eV olarak hesaplanmıştır.



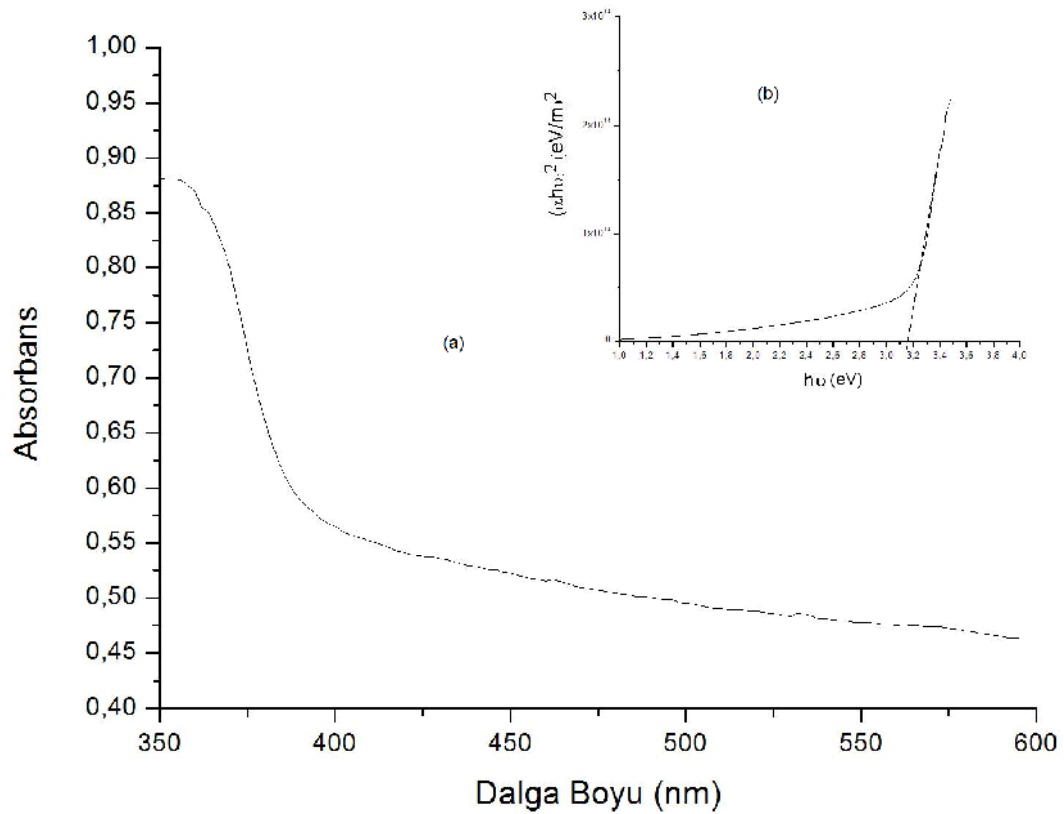
**ekil 5.6.** 7 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(h\nu)^2 \sim (h\nu)$  değişimi.

ekil 5.7.'de 10 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağı üst köşede  $(h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 400 nm dalgaboyundan başlayarak 350 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermektedir. Materyal 400 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, 350 nm dalgaboylarından küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik göstermektedir. ekil 5.5.(b)'deki grafiğin lineer kısmının  $h\nu$  eksenini  $(h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını vermesi beklenir. Bu değer 3,18 eV olarak hesaplanmıştır.



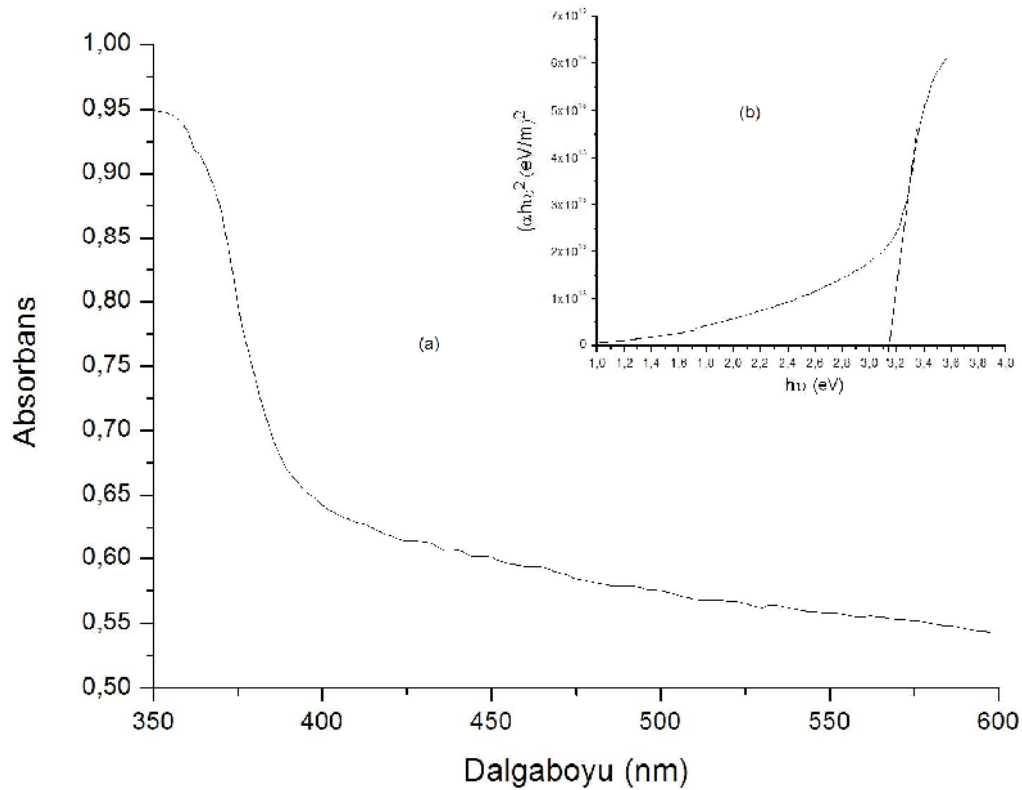
**ekil 5.7.** 10 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(h\nu)^2 \sim (h\nu)$  değişimi.

ekil 5.8.'de 20 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 390 nm dalgaboyundan başlayarak 350 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermektedir. Materyal 390 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, 350 nm dalgaboylarından küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik göstermektedir. ekil 5.5.(b)'deki grafiğin lineer kısmınının  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını vermesi beklenir. Bu değer 3,15 eV olarak hesaplanmıştır.



**ekil 5.8.** 20 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$  değişimi.

ekil 5.9.'da 25 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağı üst köşede  $(h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 405 nm dalgaboyundan başlayarak 350 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermektedir. Materyal 405 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, 350 nm dalgaboylarından küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik göstermektedir. ekil 5.5.(b)'deki grafiğin lineer kısmınının  $h\nu$  eksenini  $(h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını vermesi beklenir. Bu değer 3,13 eV olarak hesaplanmıştır.

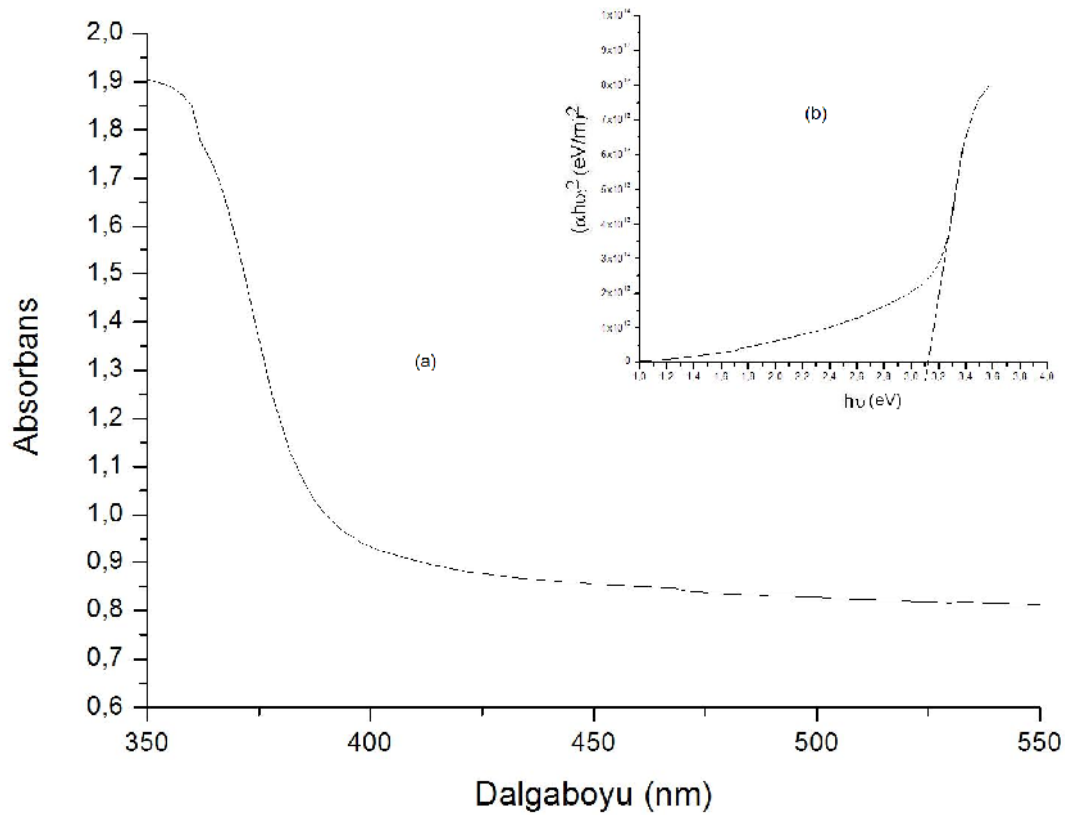


**ekil 5.9.** 25 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu

(b)  $(h\nu)^2 \sim (h\nu)$  değişimi.



ekil 5.10.'da 30 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve  $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 390 nm dalgaboyundan başlayarak 350 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermektedir. Materyal 390 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, 350 nm dalgaboylarından küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik göstermektedir. ekil 5.5.(b)'deki grafiğin lineer kısmınının  $h\nu$  eksenini  $(h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını vermesi beklenir. Bu değer 3,11 eV olarak hesaplanmıştır.



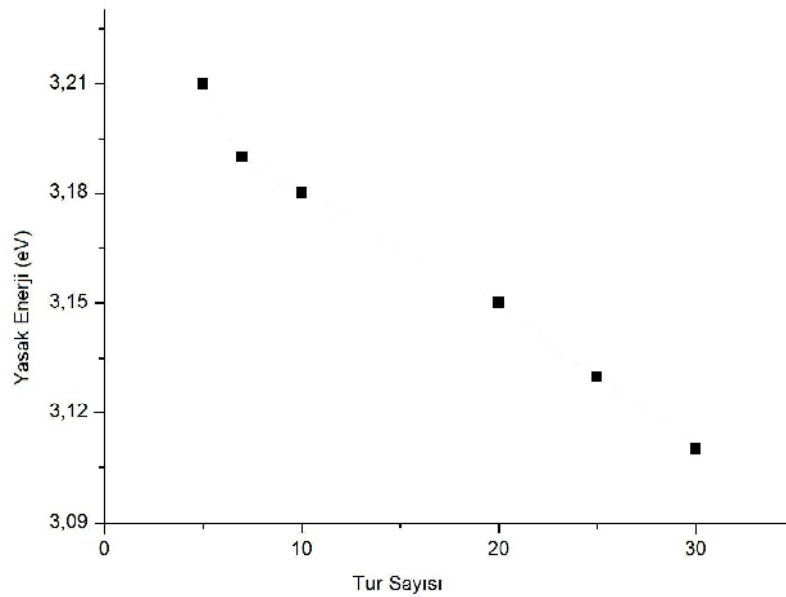
**ekil 5.10.** 30 tur sonunda elde edilen ZnO yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi  $h\nu$ 'ye göre değişimi.

Çizelge 5.1 ve ekil 5.11'de ZnO filmlerin yasak enerji aralığını tur sayısına göre değişimleri görülmektedir. Tur sayısı arttıkça yasak enerji aralığı azalmıştır. Bu sonuç kalın filmlerde absorpsiyon sınırınının red shift (kırmızıya değişim) olduğunu gösterir. Tur sayısı arttıkça yasak enerji aralığındaki azalma,

tanecik boyutundaki artı a ve kristallenmenin daha iyi olu na ba lanmaktadır. Daha az tur sayısına sahip filmlerde oksijen bo lukları gibi kusurlara rastlanmı tır. Bu sebepten dolayı ta ıyıcı yo unlu unun artması filmlerin yasak enerji bant aralıklarını arttırdı ı literatürde di er ara tırmacılar tarafından rapor edilmi tir [47,48].

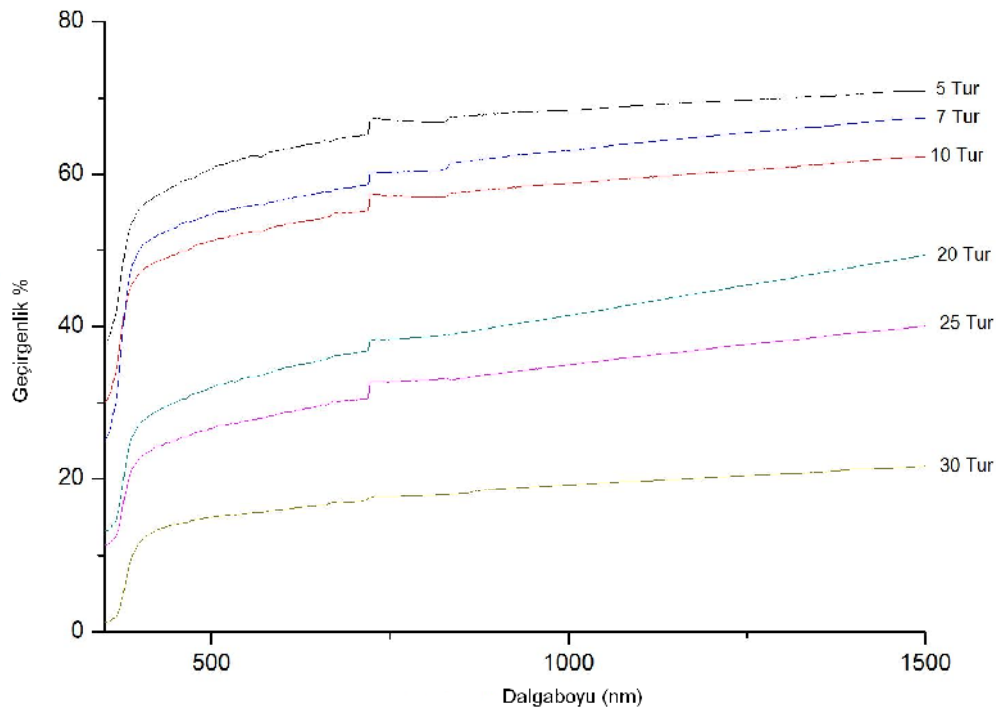
**Çizelge 5.1.** ZnO yarıiletken filmlerinin tur sayılarına göre yasak enerji aralıkları

Elde Edilen ZnO Filmler	Yasak Enerji Aralıkları $E_g(eV)$
5Tur	3,21
7 Tur	3,19
10Tur	3,18
20 Tur	3,15
25 Tur	3,13
30 Tur	3,11



**ekil 5.11.** ZnO filmlerinin tur sayılarına göre yasak enerji bant aralı ı de i imi.

ZnO filmlerinin geçirgenlik spektrumları ekil 5.12.' de verilmi tir. Yakla ık 380 nm den sonra geçirgenlik yzdzelerinde hızlı bir artı görülmü tür. 400 - 1500 nm dalgaboyu aralı ndaki ortalama geçirgenlik de erleri Çizelge 5.2.' de belirtilmi tir. Film kalınlı ıyla geçirgenli in azalması yüzey saçılmalarına, yüzey pürüzlülü üne ve film kalınlı a ba lı absorbsiyondan kaynaklanmaktadır [49]. Optik geçirgenlik karekteristikleri taneciklerin da ılımlarına ve tabaka yüzeyindeki de i imlere oldukça duyarlıdır [50]. Absorbsiyon sınırı film kalınlı ı arttıkça büyük dalga boyuna do ru kaydı ı bulunmu tur. Bu sonuç tanecik boyutlarının de i mesine atfedilir [51].



**ekil 5.12.** ZnO filmlerinin dalga boyuna göre % geçirgenlik spektrumları.

**Çizelge 5.2.** ZnO filmlerinin % geçirgenlik spektrumları

Materyal	%Geçirgenlik
ZnO(5 Tur)	67
ZnO(7 Tur)	61
ZnO(10 Tur)	55
ZnO(20 Tur)	40
ZnO(25 Tur)	33
ZnO(30 Tur)	18

## 6.TARTI MA VE SONUÇ

Bu çalı mada SILAR yöntemi ile ZnO yarıiletken filmleri 5, 7, 10, 20, 25 ve 30 tur sayılarında elde edilmiştir. Elde edilen bu filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir.

Filmlerin kalınlıkları 267 – 1100 nm ve 246 – 1146 nm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kalınlık belirlemede kullanılan yöntemler birbirleriyle uyum içerisindedir. Ancak elipsometre metodu daha gelişmiş bir metot olduğu için daha güvenilir bir metottur.

ZnO yarıiletken filmlerin kristal yapılarını belirlemek için, filmlerin x-1 kırınım desenlerinden yararlanılmıştır. ZnO filmlerinin x-1 kırınım desenleri incelenerek, elde edilen filmlerin hekzagonal (wurtzite) yapıda oldukları belirlenmiştir. Kırınım desenindeki piklerin şiddetleri büyük ve genişlikleri küçük ise filmlerde kristallenmenin iyi olduğunu, piklerin şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük ise filmlerde kristallenmenin iyi olmadığını anlamına gelmektedir. Tur sayısı arttıkça yani film kalınlığı arttıkça kristallenmenin daha iyi olduğunu görülmüştür. X-1 kırınım desenlerinden yararlanılarak elde edilen filmlerin yapılanma sabitleri, örgü parametreleri ve tanecik boyutu de erleri hesaplanmıştır. Örgü parametreleri standart de erlerle uyumlu oldukları görülmüştür, Tanecik boyutları ise artan tur sayıları ile artışı göstermiştir. Ayrıca pik şiddetlerinden yararlanılarak tercihli yönelme düzlemleri belirlenmiştir. Buna göre yönelmelerin rastgele oldukları tespit edilmiştir.

Farklı tur sayılarında kaplanan ZnO filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak  $(h\nu)^2$  ( $h\nu$ ) de iimleri, 350 - 600 nm dalgaboyları arasında çizilmiştir ve filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ZnO filmlerinin yasak enerji aralığının 3,13 - 3,21 eV arasında de iştir belirlenmiştir. Film kalınlığı arttıkça yasak enerji aralığının azaldığı görülmüştür bu durum literatürle uyum içerisindedir [52, 53, 54].

Elde edilen filmlerin optik geçirgenliklerinin % 18 ile % 67 arasında de i tikleri gözlemlenmiştir. Bu durumun taneciklerin da ılımlarının ve tabaka yüzeyindeki de i imlerden kaynaklandığı dü ünülmektedir [55].

Bundan sonraki çalışmalarda elde edilen yarıiletken filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesinin yanında elektriksel özelliklerinin de incelenmesi amaçlanmaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] Zor, M., *Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS<sub>2</sub> Bilesiginin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye 1982.
- [2] Kul, M., *Cd(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)S Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eski ehir, Türkiye 1996.
- [3] Soriaga, M.P. ve ark., *Thin Films: Preparation, Characterization, Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, USA, 2002.
- [4] Peker, D., *CuAlxIn1-xS2 Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eski ehir, Türkiye 1999.
- [5] Nag, B.R., *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [6] Fahrenbuch, A.L., *II-VI Compounds in Solar Energy Conversion*, J. Cryst. Growth, **39**, 73-91, 1977.
- [7] Natsume, Y. and Sakata, H., *Zinc Oxide Films Prepared by Sol-gel Spin Coating*. *Thin Solid Films*, **372**, 30-36, 2000.
- [8] Ristov, M., Sinadnovski, G.J., Grozdanov, I. and Mitreski, M., *Chemical Deposition of ZnO Films*. *Thin Solid Films*, **149**, 65-71, 1987.
- [9] Posado, E., Tobin, G., McGlynn, E. and Lunney, J.G., *Pulsed Laser Deposition of ZnO and Mn-doped ZnO Thin Films*. *Applied Surface Science*, **208**, 589-593, 2003.
- [10] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1996.
- [11] Beiser, A., *Modern Fizi in Kavramları*, (çev. G. Önengüt), Akademi Yayınları, stanbul, Türkiye 1997.
- [12] Mckelvey, J.P., *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper ve Row Pres., New York, 1966.
- [13] Streetman, B.G., *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall Int., New Jersey, 1980.

- [14] Omar, M.A., *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1975.
- [15] Smith, W.T., *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill Inc., USA, 1990.
- [16] Allison, J., *Electronic Engeneering Semiconductors and Devices*, McGraw-Hill Book Company, UK, 1990.
- [17] Dikici, M., *Katıhal Fizi ine Giri* , Ondokuz Mayıs Üniv. Yayınları, Samsun, 1993.
- [18] Kazmerski, L., *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, Academic Pres., 1980.
- [19] Y.F. Chen, D.M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K.T. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, J., *Cryst. Growth*, **181**, 165–169, 1997.
- [20] G.L. Zhao, B.X. Lin, L. Hong, X.D. Meng, Z.X. Fu, *Chin., Phys. Lett.*, **21**, 1381–1383, 2004.
- [21] Z.G. Yao, X.Q. Zhang, H.K. Shang, X.Y. Teng, Y.S. Wang, S.H. Huang, *Phys. Lett.*, **14**, 1205–1208, 2005.
- [22] A. Ennaqoui, M.Weber, R. Scheer, H.J. Lewerenz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **54**, 277–286, 1992.
- [23] M. de la, L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, M. Melendez-Lira, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **71**, 61–71, 2002.
- [24] H M Pathan and C D Lokhande, *Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method* *Bull. Mater. Sci.*, **27**, 85-111, 2004.
- [25] L.G. Sillen, A.F. Martell (Eds.), *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, Suppl. 1, Special Publication No. 25, The Chemical Society, London, 1971.
- [26] H. M. Pathan, *Bull. Mater. Sci.*, **27**, 2004.
- [27] Kabak, M., *X-ı inları kristalografisi*, Bıçaklar Kitabevi, Ankara, 2004.
- [28] Cullity, B.D. ve Stock, S.R., *Elements of X-ray diffraction*, Pearson Prentice Hall, New Jersey, A.B.D., 2001.

- [29] Ladd, M.F.C. ve Palmer, R.A., 1978. *Structure determination by X-ray crystallography*, Plenum Press, New York, A.B.D.
- [30] Hammond, C., 2001. *The basic of crystallography and diffraction*, International Union of Crystallography, New York, A.B.D.
- [31] M. Kul, A. . Aybek, E. Turan, M. Zor, S. Irmak *Effects of fluorine doping on the structural properties of the CdO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis* Solar Energy Materials & Solar Cells **91**, 1927–1933, 2007
- [32] Durlu, T.N., Katıhal Fizi ine Giri , Bilim yayınları, Ankara, 1992.
- [33] D.N. Lee, Thin Solid Films, **434**, 183, 2003.
- [34] G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, Thin Solid Films **190**, 287, 1990.
- [35] Cullity, B.D. , X-I nları difraksiyonu, (Çev. A.SÜMER), stanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, stanbul, 1996.
- [36] R.S. Mane, C.D. Lokhande Materials Chemistry and Physics **82**, 347-354, 2003.
- [37] Joint Committee On Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File Card No: 361451.
- [38] Pankove, J.I., *Optical Processes in Semiconductors*, Solid State Physical Electronics Series, Princeton Press, N.J., 1971.
- [39] Mott, N.F. ve Davis, E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Pres, London, 1971.
- [40] Pankove, J. I., *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, New York, A.B.D., 1975.
- [41] Su-Shia Lin, Jow-Lay Huang, *Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r.f. magnetron sputtering* Surface & Coatings Technology **18**, 222– 227, 2003.
- [42] G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, Thin Solid Films **190**, 287, 1990.
- [43] Dawar, A.L., Shishodia, P.K., Chauhan, G., Kumar, A. ve Mathur, P.C., *Growthof High-Mobility CdS Thin Films*, J. Vac.Sci.Technol., **A5**,(4), 1556-1559, 1987.



- [44] N. Revathi, P. Prathap, and K.T. Ramakrishna Reddy, *Thickness dependent physical properties of close space evaporated  $In_2S_3$  films* *Solid State Sciences*, 2009.
- [45] D.N. Lee, *Thin Solid Films*, **434**, 183, 2003.
- [46] H. Savaloni, H. Kangarloo, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 203, 2007.
- [47] M. Bouderbala , S. Hamzaoui , B. Amrani , Ali H. Reshak , M. Adnane , T. Sahraoui , M. Zerdali, *Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films*, *Physica B* **403**, 3326–3330, 2008
- [48] Su-Shia Lin, Jow-Lay Huang, *Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r.f. magnetron sputtering* *Surface & Coatings Technology* **185**, 222–227, 2004.
- [49] R.S. Mane , C.D. Lokhande, *Thickness-dependent properties of chemically deposited  $Sb_2S_3$  thin films* *Materials Chemistry and Physics* **82** 347–354, 2003.
- [50] H. Savaloni, H. Kangarloo, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 203, 2007.
- [51] Y.C. Liu, S.K. Tung, J.H. Hsieh *Journal of Crystal Growth* **287**, 105, 2006.
- [52] S.S. Kale, C.D. Lokhande *Materials Chemistry and Physics* **62**, 103, 1999
- [53] D. Pathinettam Padiyan, A. Marikani, K.R. Murali, *Physica B* **403**, 3347, 2008.
- [54] R.S. Mane, C.D. Lokhande *Materials Chemistry and Physics* **82**, 347, 2002.
- [55] Su-Shia Lin, Jow-Lay Huang, *Surface & Coatings Technology* **185**, 222, 2004.