

**SOL-JEL TEKNİĞİ İLE HAZIRLANAN Ga³⁺
VE Eu²⁺ KATKILI SnO₂/ZnO İNCE
FİMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Mustafa KAHRAMAN

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Haziran 2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje
No:45777050.604.01.01-2268**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mustafa Kahraman'ın "Sol-Jel Tekniği İle Hazırlanan Ga³⁺ ve Eu²⁺ Katkılı SnO₂/ZnO İnce Filmlerinin Optik Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı **Malzeme Bilimi Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, yüksek lisans Tezi 03.07.2015 tarihinde, aşığıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliđinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. SEMRA KURAMA
Üye :	Doç Dr. SUAT PAT
Üye :	Yard. Doç. Dr. GÖKTUĞ GÜNKAYA

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Yönetim Kurulu'nun Tarih ve Sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOL - JEL TEKNİĞİ İLE HAZIRLANAN Ga³⁺ VE Eu²⁺ KATKILI SnO₂/ZnO İNCE FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa KAHRAMAN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman Prof. Dr. Semra KURAMA

2015, 118 sayfa

Bu çalışma, iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada SnO₂/ZnO filmi kararlı bir yapıda oluşturduktan sonra, öncelikli olarak optik ve yapısal özelliklerini daha sonra elektriksel özelliklerini incelemek hedeflenmiştir. İkinci aşamada ise, SnO₂/ZnO tasarlanan filminden elde edilen veriler ile çift dopant (Al-Ga, Al-Eu, Al-Sn) katkılı çinko oksit ince filmi oluşturmaktır. Ayrıca filmlerin üretimi sırasında farklı katkılama konsantrasyonları ve farklı monoetilenamin (MEA) oranları kullanılarak dopant ve stabilizör miktarının etkisi de incelenmiştir. Çinko asetat bileşiği, çözücü içinde çözüldükten sonra birinci aşamada istenilen katkılamayı elde edebilmek için farklı oranlarda Sn katkısı ve çözeltilinin stabilizasyonu için MEA stabilizör eklenmiştir. İkinci aşamada çift dopant katkısı için farklı oranlarda Al-Ga, Al-Eu, Al-Sn katkıları ve çözeltilinin stabilizasyonu için farklı oranlarda MEA stabilizörü eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılıp 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Döndürmeli kaplama yöntemi yardımı ile daha önceden yüzey temizliği yapılmış camlar üzerine 6 ve 10 kat kaplama yapılmıştır. Kaplama esnasında her döndürme işleminden sonra filmlere 300°C'de 10 dakika kurutma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen filmler 500°C'de 2 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Filmlerin optik, elektriksel ve mikro yapısal özelliklerini incelemek amacıyla X-ışını kırınımı (XRD), spektrofotometre, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve elektrometre cihazları kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: ZnO filmler, SnO₂/ZnO, Çift dopant, Sol-Jel, Döndürmeli Kaplama, Optik Özellikler.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

OPTICAL PROPERTIES OF Ga³⁺ AND Eu²⁺ DOPED SnO₂/ZnO THIN FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD.

Mustafa KAHRAMAN

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Semra KURAMA

2015, 118 Pages

This thesis was formed in two sections. The first section included SnO₂/ZnO thin film and firstly optical and structural properties and secondly electrical properties of the film are investigated. In the second section the dates which were obtain from SnO₂/ZnO film, used to produce co-doped (Al-Ga, Al-Eu, Al-Sn) zinc oxide tin films. The films were produced different amount of dopant and monoethylenamine (MEA). In the first section of production zinc precursor was solved in solvent, which has different amounts of Sn dopant, to obtain desired doping concentration, and MEA, to stabilize the sols, added to solutions. In the second section of production zinc precursor was solved in solvent, which has different amounts co-dopant, to obtain desired doping concentration, and different ratio of MEA, to stabilize the sols, added to solutions. The prepared solutions were mixed with magnetic stirrer and waited over 24 hours. The solutions were used to coat cleaned glass substrates by spin coating method. Each film was coated six and ten times onto glass substrates and dried at 300 °C for 10 minutes after each coating. Obtained films were sintered at 500 °C and for 2 hours. The X-Ray Diffraction (XRD), photo spectroscopy scanning electron microscopy (SEM) and electrometer used to examine the microstructure, optical and electrical properties of the films.

Keywords: ZnO films, SnO₂/ZnO, Co-doped, Sol-Gel, Spin Coating, Optical Properties.

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca, çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde fikir ve önerileriyle bana her zaman yol gösteren, bilgi ve tecrübeleri ile çalışmalarımı yönlendiren, çalışmaktan onur duyduğum tez danışmanım Prof. Dr. Semra KURAMA ve değerli hocalarım Doç. Dr. Bülent ASLAN ve Yrd. Doç. Dr. Göktuğ GÜNKAYA' ya,

Kaplama sürecinde ve optik ve XRD ölçümlerinde anlayış ve yardımlarından dolayı Nanoboyut araştırma laboratuvarına ve çalışanları Melih KORKMAZ ve Güven KORKMAZ'a

Yüksek lisans öğrenimim boyunca yanımda olan desteklerini esirgemeyen değerli dostlarım Ezgi OKUR, Ece ÖZERDEM, Seval YILMAZ ve Mehmet Can ALTÜMSEK'e

Tez yazımı sırasında yardım ve desteği ile bana moral veren ve maddi, manevi her zaman yanımda olan değerli aileme sonsuz teşekkürler.

Mustafa KAHRAMAN

Haziran 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜRLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK ARAŞTIRMA	5
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı	6
2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic) Yarı iletkenleri	9
2.4. Katkılı (Impurity) Yarı iletkenler	9
2.5. Yarı iletkenlerde Elektriksel İletkenlik.....	11
2.6. Yarı iletkenlerin Optik Özellikleri	13
2.7. İnce Film	14
2.7.1. İnce film üretim teknikleri	17
2.8. Sol-Jel Yöntemi.....	17
2.8.1.Döndürerek kaplama yöntemi.....	21
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
3.1. Kompozisyon Tasarımı	23
3.1.1. SnO ₂ /ZnO ince filmi tasarımı	23
3.1.2. Çift dopant katkılı çinko oksit ince filmi tasarımı.....	25
3.2. Altlıkların Hazırlanması	29
3.3. Kaplama	30
3.4. Film Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	31
3.4.1. Optik geçirgenlik ölçümleri	31
3.4.2. Faz analizi.....	32
3.4.3. Mikroyapı analizi	33
3.4.4. Elektriksel iletkenlik ölçümleri	34
4. DENEYSEL SONUÇLAR	35
4.1. Optik Özelliklerin Değerlendirilmesi.....	35
4.1.1. Tek dopant etkisi	35
4.1.2. Çift dopant ve MEA oranının etkisi.....	36
4.2.Faz Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	55

4.2.1. Tek dopant etkisi	55
4.2.2. Çift dopant ve MEA oranının etkisi	56
4.3. Mikroyapısal Değerlendirme.....	68
4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu bulguları	68
4.3.2. Enerji dağılımlı X-ışını bulguları	76
4.4. Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi	104
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	107
KAYNAKLAR	110

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu	7
2.2. Yarı iletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve boşluk.....	7
2.3. (a) $T=0K$ sıcaklığında has yarı iletkenlerin enerji bant yapısı (b) $T>0K$ 'den yüksek sıcaklıklarda has yarı iletkenlerin enerji bant yapısı	9
2.4. Katkısız Silisyum yarı iletkeninin enerji bant yapısı	10
2.5. Fosfat katkılı Silisyum yarı iletkeninin enerji bant yapısı	10
2.6. Bor katkılı Silisyum yarı iletkeninin enerji bant yapısı	11
2.7. Üzerinden akım geçen film	11
2.8. İnce filmlerin yüzey üzerinde büyüme çeşitleri: (a) Adalar halinde büyüme, (b) Tabaka halinde büyüme, (c) Hem tabaka hem de ada halinde büyüme	16
2.9. Sol-jel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi.....	19
2.10. Döndürmeli kaplama yönteminin şematik gösterimi	21
3.1. SnO_2/ZnO ince filmi üretim akış şeması.....	24
3.2. Çift dopant katkılı ince film üretim akış şeması	26
3.3. Cam altlık temizleme süreci.....	30
3.4. Laurell WS-400B-6NPP/Lite döner kaplayıcı	31
3.5. Bruker Vertex 80v spektrofotometresi.....	32
3.6. Panalaytic X-Pert Pro MRD model XRD	33
3.7. Zeiss Supra 50 VP model SEM.....	34
3.8. 2-nokta prob ile I-V ölçümü.....	34
4.1. Katkısız ve Sn katkılı çinko oksit filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu grafiği... 36	
4.2. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği ($ZnO:MEA, 1:0,75$).....	38
4.3. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği ($ZnO:MEA, 1:0,75$).....	38
4.4. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği ($ZnO:MEA, 1:1$).....	39
4.5. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği ($ZnO:MEA, 1:1$).....	39

4.6. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1,25).....	40
4.7. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği. (ZnO:MEA, 1:1,25).....	40
4.8. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalga boyu grafiği (ZnO:MEA, 1:0,75).....	42
4.9. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:0,75).....	42
4.10. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1).....	43
4.11. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1).....	43
4.12. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1,25).....	44
4.13. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1,25).....	44
4.14. Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:0,75).....	45
4.15. Hacimce %1, %2, %3Sn ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:0,75).....	46
4.16. Hacimce %1, %2, %3Sn ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1).....	46
4.17. Hacimce %1, %2, %3Sn ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1).....	47
4.18. Hacimce %1, %2, %3Sn ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1,25).....	47
4.19. Hacimce %1, %2, %3Sn ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1,25).....	48
4.20. Al-Ga katkılı numunelerin yüzey görüntüleri.....	53
4.21. Al-Eu katkılı numunelerin yüzey görüntüleri.....	54
4.22. Al-Sn katkılı numunelerin yüzey görüntüleri.....	54
4.23. %1 at., %2 at., %5 at., %10 at., ve %20 at., SnO ₂ katkılı 6 kat kaplama yapılmış SnO ₂ /ZnO ince filmlerinin X-ışınları karakterizasyon.....	55

4.24.	%1 at., %2 at., %5 at., %10 at., ve %20 at., SnO ₂ katkılı 10 kat kaplama yapılmış SnO ₂ /ZnO ince filmlerinin X-ışınları karakterizasyonu	56
4.25.	Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:0,75)	57
4.26.	Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:0,75)	57
4.27.	Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1)	58
4.28.	Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1)	58
4.29.	Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1,25)	59
4.30.	Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1,25)	59
4.31.	Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:0,75)	60
4.32.	Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:0,75)	61
4.33.	Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1)	61
4.34.	Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1)	62
4.35.	Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1,25)	62
4.36.	Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1,25)	63
4.37.	Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:0,75)	64
4.38.	Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:0,75)	64
4.39.	Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1)	65

4.40. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1)	65
4.41. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1,25)	66
4.42. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1,25)	66
4.43. Hacimce %1 Al ve %1 Ga katkılı ZnO filminin SEM yüzey görüntüsü (1:1,25 MEA)	68
4.44. Hacimce %1 Al ve %3 Ga katkılı ZnO filminin SEM yüzey görüntüsü (1:1,25 MEA)	69
4.45. Hacimce %1 Al ve %1 Ga katkılı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüsü (1:1,25 MEA).....	70
4.46. Hacimce %1 Al ve %3 Ga katkılı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüsü (1:1,25 MEA).....	70
4.47. Hacimce %1 Al ve %1 Eu katkılı ZnO filminin SEM yüzey görüntüsü (1:1,25 MEA)	71
4.48. Hacimce %1 Al ve %3 Eu katkılı ZnO filminin SEM yüzey görüntüsü (1:1,25 MEA)	71
4.49. Hacimce %1 Al ve %1 Eu katkılı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüsü (1:1,25 MEA).....	72
4.50. Hacimce %1 Al ve %3 Eu katkılı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüsü (1:1,25 MEA).....	72
4.51. Hacimce %1 Al ve %1 Sn katkılı ZnO filminin SEM yüzey görüntüsü (1:1,25 MEA)	73
4.52. Hacimce %1 Al ve %3 Sn katkılı ZnO filminin SEM yüzey görüntüsü (1:1,25 MEA)	74
4.53. Hacimce %1 Al ve %1 Sn katkılı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüsü (1:1,25 MEA).....	75
4.54. Hacimce %1 Al ve %3 Sn katkılı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüsü (1:1,25 MEA).....	75
4.55. %1 Al-%1 Sn katkılı ZnO filminin açık renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu	79

4.56. %1 Al-%1 Sn katkılı ZnO filminin koyu renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu	80
4.57. %1 Al-%1 Sn katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu	81
4.58. %1 Al-%3 Sn katkılı ZnO filminin açık renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu	82
4.59. %1 Al-%3 Sn katkılı ZnO filminin koyu renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu	83
4.60. %1 Al-%3 Sn katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu	84
4.61. %1 Al-%1 Eu katkılı ZnO filminin açık renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu	88
4.62. %1 Al-%1 Eu katkılı ZnO filminin koyu renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu	89
4.63. %1 Al-%1 Eu katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu	90
4.64. %1 Al-%3 Eu katkılı ZnO filminin açık renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu	91
4.65. %1 Al-%3 Eu katkılı ZnO filminin koyu renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu	92
4.66. %1 Al-%3 Eu katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu	93
4.67. %1 Al-%1 Ga katkılı ZnO filminin açık renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu	97
4.68. %1 Al-%1 Ga katkılı ZnO filminin koyu renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu	98
4.69. %1 Al-%1 Ga katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu	99
4.70. %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin açık renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu	100
4.71. %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin koyu renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu	101
4.72. %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu ...	102
4.73. %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu ...	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1. İnce filmlerin çeşitli özelliklerine göre bazı kullanım alanları	15
2.2. İnce film üretim teknikleri	17
3.1. Sn katkı miktarlarına bağlı numune kodlamaları	24
3.2. Eu-Al katkı miktarı ve oranlarına bağlı olarak numune kodlamaları	27
3.3. Ga-Al katkı miktarı ve oranlarına bağlı olarak numune kodlamaları	28
3.4. Sn-Al katkı miktarı ve oranlarına bağlı olarak numune kodlamaları.....	29
4.1. 1:0,75 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması.....	48
4.2. 1:1 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması.....	49
4.3. 1:1,25 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması.....	49
4.4. 1:0,75 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması.....	50
4.5. 1:1 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması.....	50
4.6. 1:1,25 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması.....	51
4.7. 1:0,75 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması.....	51
4.8. 1:1 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması.....	52

4.9. 1:1,25 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması.....	52
4.10. %1 Al-%1 Sn katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi.....	77
4.11. %1 Al-%3 Sn katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi.....	78
4.12. %1 Al-%1 Eu katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi.....	86
4.13. %1 Al-%3 Eu katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi.....	87
4.14. %1 Al-%1 Ga katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi.....	94
4.15. %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi.....	95
4.16. %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi.....	96
4.17. Katkılı çinko oksit filmin direnç değerleri.....	104

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknolojiyle birlikte yarı iletken şeffaf filmlerin sahip oldukları düşük elektriksel direnç ve görünür bölgedeki yüksek geçirgenlik özelliklerinden dolayı bu filmlere ilgi gittikçe artmaktadır. 1907'li yılların başında üretilen CdO filmleri hem yarı-şeffaf hem de elektriksel özelliğe sahip olan ilk filmlerdir. Bu filmlerin endüstrideki potansiyel uygulamaları ancak 1940'lı yıllardan sonra tamamen anlaşılıp geliştirilmeye başlanmıştır. Son yirmi yılda, yarı iletken şeffaf filmler; gaz sensörlerinde, güneş pillerinde, ısı yansıtıcılarında, görüntü cihazlarında, koruyucu kaplamalarda, ışık geçiren elektrotlarda (light transparent electrodes), yüksek güce sahip lazer teknolojisinde lazerin yan etkisine karşı dirençli kaplamalarda, fotoelektrokimyasal pillerde, fotokatod uydularda yüzey sıcaklığının kontrolünde kaplama olarak ve elektrolüminesans uygulamalarda yüzey tabakası gibi geniş bir uygulama alanına sahip olmuşlardır [1, 2].

Yarı iletken filmlerin teknolojik alandaki önemli uygulamalarından birisi fotovoltajik güneş pilleridir. 1956 yılında uzaya gönderilen Vanguard-I uydusunun enerji ihtiyacı fotovoltajik tek kristal silisyum güneş pilleri ile sağlanmıştır. Daha sonraki uzay çalışmalarında başka yarı iletken güneş pillerinin kullanılması düşünülmüştür. Bu durum yeni yarı iletken malzemelerin araştırılmasına imkân tanımıştır. Bugün yarı iletkenlerin kullanılmadığı hemen hemen hiçbir elektronik cihaz bulunmamaktadır. Bu cihazların Si, Ge, GeAs gibi tek kristallerin yanı sıra CdS, CdTe, CdSe, Cu₂S, InP, GaP, AgInS₂, CuInSe₂ ve Cd_{1-x}Zn_xS gibi polikristal yarı iletken tabakalar da yaygın olarak kullanılmaktadır [3,4].

TCO (Transparent Conducting Oxides = Geçirgen İletken Oksit) filmler doğalarında bulunan mükemmel elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik karakteristikleri ile dikkat çekerler. SnO₂, ZnO, CdO ve ITO (indiyum kalay oksit) gibi TCO filmler yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda ZnO, In₂O₃, SnO₂ ve CdO oksit filmlerinin birçok araştırmacının ilgi odağı olmaya başlamasının ana nedeni, bu filmlerin fotovoltajik güneş pilleri, gaz sensörleri, saydam elektrotlar ve diğer optoelektronik aygıtlar gibi önemli potansiyel uygulamalarının bulunmasıdır [5].

Farklı uygulamalar için seçilecek TCO malzemesi değişebilir. Örneğin; güneş pillerinde TCO filmler güneş spektrumunda yüksek derecede geçirgen, düşük elektriksel dirence sahip, hidrojen plazması altında kararlı ve özellikle a-Si güneş hücreleri için uygun yapıya sahip olmalıdır. Cam altlık üzerine kaplanmış TCO'lerin özelliği pencere tabakasına kontak olabilecek geçirgen iletken bir davranış sergilemektir [6]. Farklı uygulamalar için fiziksel, kimyasal dayanıklılık, ısıl dayanıklılık, iş fonksiyonu, homojenlik ve maliyet gibi parametreler de önem kazanmaktadır [7].

Hemen hemen tüm TCO filmler geniş bant aralıklarına ve spektral olarak seçici karakteristiklere sahiptirler. TCO filmler bu aygıtlarda hem pencere malzemesi hem de iletken kontak tabakası olarak kullanılabilirler. TCO kaplamaların optik ve elektriksel özellikleri işlem parametrelerine etkisi çok olup, film bileşimine, yapısına, kristalleşme seviyesine, kusur yoğunluğuna, yüzey pürüzlülüğüne ve katkı konsantrasyonuna da bağlı olarak değişim göstermektedir [8].

TCO filmler mimari pencereler, düz panel göstergeler, ince film fotovoltaikler, sık pencereler ve polimer bazlı elektronik gibi birçok uygulama alanında kullanılırlar. Bu uygulamaların bazıları endüstride büyük pazar payına sahip oldukları için TCO filmleri ticari anlamda büyük önem taşımaktadırlar. SnO₂, ZnO, CdO ve Cd₂SnO₄ gibi yarı iletken TCO filmler teknoloji açısından yüksek kalitedeki elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüşlerdir [9].

Üstün optik ve elektriksel özelliklerinden ötürü metal oksit yarı iletken filmler son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir ve yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Bunlardan bazıları şeffaf iletken oksit malzeme olarak kullanılmaya adaydırlar. Bunların arasında Çinko-oksit (ZnO) şu ana kadar yaygın olarak kullanılan kalay oksit ve indiyum kalay oksit'e (ITO) alternatif bir malzemedir [10]. Hidrojen plazma ortamında kalay oksit ve ITO'dan daha iyi kararlılığa sahiptir. Ayrıca çinko oksitin zehirli olmaması, oldukça yaygın bulunması ve ucuz olması bu alandaki kullanımını arttırmıştır. ZnO 0,4-2 µm optik dalga boyu aralığında oldukça yüksek geçirgenliğe sahiptir ve geniş bant aralıklı (E_g ≈ 3,3 eV) n-tipi bir yarı iletkenidir [11].

Çinko oksit'in elektriksel iletkenliği iç ve dış kusurlardan kaynaklanmaktadır. Saf çinko oksitte bulunan iç kusurlar örgü arası boşluklarda

bulunan çinko fazlalığı veya oksijen boşlukları gibi kusurlardır. Farklı katkı malzemeleri ile katkılandırılmış çinko oksitte oluşan kusurlar ise dış kusurlardır [10]. Katkılandırma işlemleri ile ZnO ince filmlerinin de elektriksel ve optik özelliklerinin değiştirilebilirliği mevcut çalışmalar ile ortaya konulmuştur. Bu özelliklerini iyileştirmek amacıyla alüminyum, kalay, antimon, indiyum ve benzerleri gibi farklı elementlerle katkılandırma yapılmıştır. Yapılan katkılar sonucunda özdirenç değerleri 10^{-2} – 10^{-4} Ω .cm mertebelerine indiği bilinmektedir [12-16].

Bir diğer şeffaf iletken oksit olan kalay-oksit (SnO_2) *n*-tipi bir yarı iletkenidir. SnO_2 filmleri IV-VI grup bileşiği olup, oda sıcaklığında geniş bir yasak enerji aralığına ($E_g \sim 3,4$ - 4 eV) sahip doğrudan optik bant geçişli bir yarı iletken malzemedir [17,18]. Bu *n*-tipi özelliğinin kaynağı yapısında mevcut olan oksijen boşluklarının donör tipi davranış sergilemesidir. SnO_2 , geniş bant aralığına sahip olan *n*-tipi bir yarı iletken olmasının yanı sıra birçok faydalı özelliği de bir arada bulundurur. Yüksek optik geçirgenlik, düşük elektriksel direnci, kızılötesi ışınlar için yüksek yansıtıcılık, yüksek mekanik sertlik ve iyi çevresel kararlılık en belirgin özelliklerindedir [19].

SnO_2 filmleri genellikle düşük konsantrasyonlu toksik gazların belirlenmesinde gaz sensörü olarak kullanılır. Ayrıca, pencerenin üzerine uygulanan ince SnO_2 filminin, buharı veya buzu uzaklaştırması özelliği nedeni ile uçak pencerelerinde yaygın kullanım alanı bulmaktadır [19]. SnO_2 filmleri, 10^{-2} - 10^{-4} Ω .cm mertebesinde düşük elektriksel özdirence, görünür bölgede %70-85 civarında optik geçirgenliğe, yüksek kimyasal, termal ve mekanik kararlılığa sahiptirler [20, 21].

TCO ince filmler kimyasal buhar birikimi (CVD) [22, 23], spreylendirme [24, 25], atmalı lazer kaplama (PLD) [26, 27], sıçratma (sputtering) [28, 29] ve sol-jel gibi birçok farklı metotla kaplanmaktadır.

Sol-jel metodu diğer kaplama metotlarına kıyasla maliyetinin ucuzluğu, basit bir kaplama metodu olması, geniş yüzeylere uygulanabilmesi ve katkı konsantrasyonunun kolay ayarlanabilmesi gibi avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Katkı malzemesi olarak en yaygın alüminyum [30-40], galyum [41-43] ve indiyum [44, 45] kullanılmaktadır. Ayrıca kalay [52], lityum [46, 47], magnezyum [47, 48], zirkonyum [49], erbiyum [50], mangan ve bakır

[51] gibi malzemelerin katkılandırılması ile hazırlanmış ince filmler üzerine yapılmış çalışmalarda bulunmaktadır.

TCO ince filmlere dopant (katkı) ilavesi yapılarak onların elektriksel ve optik özelliklerini kolay bir şekilde değiştirmek mümkündür. Dopant atomlar, katıldıkları kristal yapıyı bozmadan matriks yapısındaki atomun yerine geçerek serbest elektron yoğunluğunu artırır ya da taşıma konsantrasyonunu artırır. Bazı durumlarda ise her iki olayı da gerçekleştirebilirler. Bu çalışma için seçilen dopantlar [*Al* ($r_{Al^{3+}} \approx 0.054$ nm), *Sn* ($r_{Sn^{4+}} \approx 0.069$ nm), *Ga* ($r_{Ga^{3+}} \approx 0.062$ nm), *Eu* ($r_{Eu^{+3}} \approx 0.10$ nm) ve *Zn* ($r_{Zn^{2+}} \approx 0.074$ nm)] yakın çaplarda oldukları için *Zn* sitesine rahatlıkla girebilecekleri düşünülmüştür. Yapıya giren dopantlar serbest elektron seviyesini arttırarak hem elektriksel iletkenliği hem de optik geçirgenliği arttırması hedeflenmektedir [42, 52-55].

Yapılan literatür taramalarında çift dopant katkılı sol-gel ile hazırlanmış farklı çalışmalara rastlanmıştır. Örneğin Al-In çift dopant ZnO ince filmi, AZO (Alüminyum katkılı çinko oksit) filminden daha iyi elektriksel iletkenlik göstermiştir [56]. Al-V çift dopant ZnO filmi, AZO ya göre daha iyi ısıl kararlılık (thermal stability) göstermiştir. X (Ga, In, Sn, Fe vb.) içeren Al ve X çift dopant katkılı çinko oksit filmler az çalışılmasına rağmen, çift dopant katkılı filmlerin yapı ve karakterizasyon üzerinde bıraktıkları etkiler harikadır[57].

Literatürde Al-Sn ve Al-Ga çift dopant katkılı çinko oksit filmlere yönelik çok az çalışma olmakla birlikte Al-Eu çift dopant katkılı çinko oksit film çalışmasına rastlanmamıştır [58-61]. Bu tez çalışmasında, farklı dopantlar ve dopant miktarları ile hazırlanan ZnO solünün, döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak cam yüzeyinin kaplanmasıyla ince filmler oluşturulmuştur. Literatürde bulunan araştırmaları desteklemesi ve yeni yapılacak araştırmalar için literatüre bilgiler eklemesi açısından önem arz etmektedir. Yapılan çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, mevcut AZO filmlerinin ve ZnO filmlerinin optik özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile SnO₂/ZnO filmini kararlı bir yapıda oluşturabilmek ve öncelikle optik ve daha sonra elektriksel özelliklerini incelemek hedeflenmiştir. İkinci aşamada ise, SnO₂/ZnO filminden elde edilen verilerle çift dopant (Al-Eu, Al-Ga, Al-Sn) katkılı yeni filmler elde edilerek bunların optik, yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

2. TEORİK ARAŞTIRMA

2.1. Yarı İletkenler

Yarı iletkenlerin tarihi 1800 yıllara kadar uzanmaktadır. 1839'da Edmond Becquerel, aynı elektrolit içine batırılmış iki elektrottan biri üzerine ışık düşürüldüğü zaman elektrotlar arasında bir potansiyel farkın meydana geldiğini gözlemiştir. 1883 yılında, Faraday gümüş sülfatın direncinin sıcaklık ile değişim katsayısının negatif olduğunu keşfetmiştir. 1923'de ise Schottky, kuru redresörlerin teorisini yayınlamış ve bu teori yarı iletkenlerin teorik incelenmesinde ilk adım olmuştur [3].

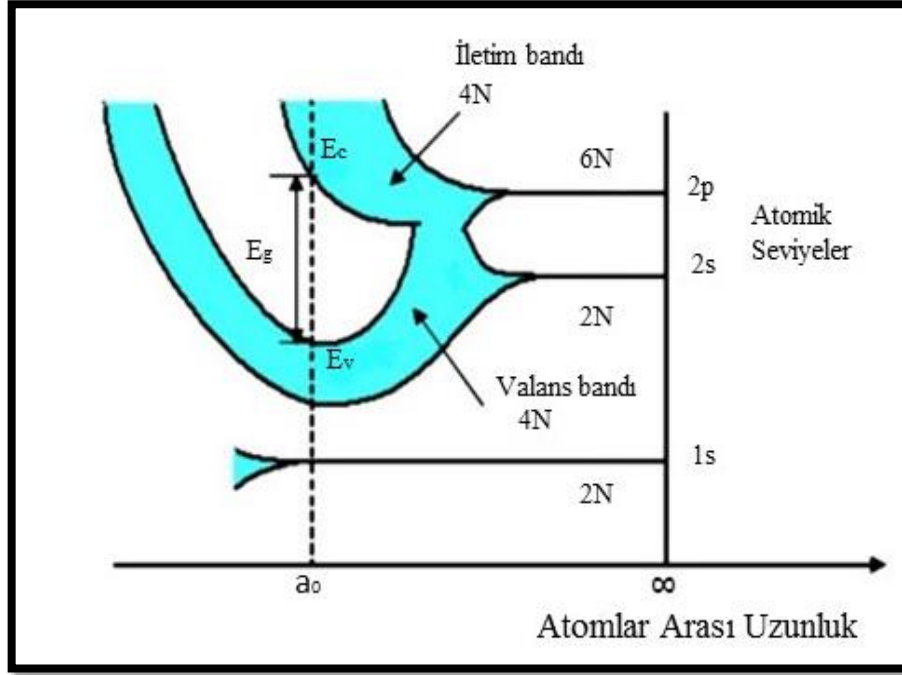
Yarı iletkenler özellikleri bakımından iletkenlerle yalıtkanlarının birleşimi olarak nitelendirilebilir. İletkenlerle yalıtkanların buldukları geniş bir bölgede birçok uygulama alanına sahip malzemelerdir. Yarı iletkenlerle 1920'li yıllardan beri çalışılmakta olmasına karşın, 1940'larda transistörün icat edilmesiyle yarı iletkenler hayata girmiştir. Bu icat ve buna bağlı gelişen cihazlar nedeniyle yarı iletkenler, katı hal fiziğinde en çok çalışılan bir konu olmuştur. $T=0$ K'de yalıtkanlık gösteren bu malzemeler olmasına rağmen yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılmayla erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik gösterirler. Yarı iletken ve yalıtkan arasında kesin bir ayrım yoktur. Ancak yarı iletkenlerin en önemli özelliği yasak enerji aralıklarının 4 eV'tan daha az olmasıdır [62].

Katı cisimler elektriksel özelliklerine (özdirencine) göre; iletkenler (en iyi iletkenlerden gümüşün özdirenci $\rho=1,6 \times 10^{-6}$ ohm.cm), yarı iletkenler (özdirenci $\rho=10^{-2}-10^9$ ohm.cm) ve yalıtkanlar (en iyi yalıtkanlardan kehribarın özdirenci $\rho=10^{19}-10^{22}$ ohm.cm) olarak üç guruba ayrılırlar [63, 64]. Ancak özdirencin değeri yarı iletkenleri tanımlamak için yeterli olmamaktadır. Saf halde yarı iletkenler mutlak sıcaklıkta ($T=0$ K) yalıtkan gibi davranırken saf olmayan birçok yarı iletken, bazı metalik iletkenler kadar iletkenlik özelliğine sahip olabilirler. Sıcaklık yükseldiği zaman özdirencin küçülmesi yarı iletkenleri metallere ayıran önemli bir özelliktir [3].

2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı

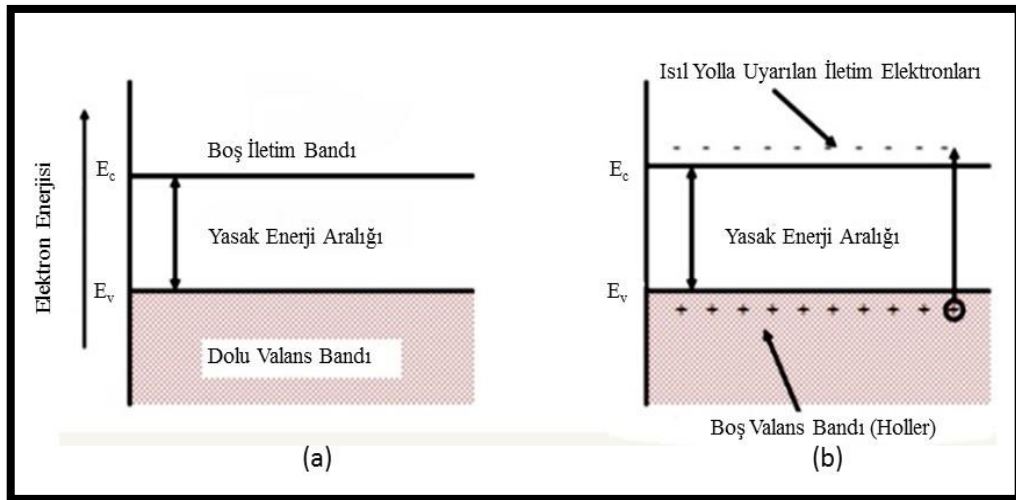
Elektronik bant yapıları bir katının elektronik manyetik ve optik özelliklerini tanımlamada yardımcı olurlar. Yarı iletkenlerin bant yapısını daha iyi anlamak için, benzer atomlar katı bir kristali oluşturacak şekilde bir araya getirildiklerinde, bu atomların elektronik seviyelerinin nasıl davranacağını bilmesi gerekir. Karbon atomu için bant yapısı oluşumu şekil 2.1’de görülmektedir.

Atomlar arasındaki mesafe birbiriyle etkileşmeye yetmeyecek kadar büyükse, her atomun kendisine ait elektronik enerji seviyeleri vardır. Atomlar arası mesafe atomlar birbirini etkilemeye yetecek kadar azaldığında elektronların dalga fonksiyonları örtüşmeye (overlapping) başlar ve atomlardaki elektronların enerji seviyelerine yerleşmeleri için kullanılan Pauli dışarlama ilkesi (pauli exclusion principle) etkisini gösterir. Pauli dışarlama ilkesinde bir atomda aynı kuantum sayılarına sahip iki elektronun aynı enerji seviyesinde bulunamayacağını belirtir ve elektronlardan birinin kuantum şartlarında değişiklik olması gerekir. Bu sebeple birbirleriyle etkileşen atomların atomik enerji düzeylerinde ayrışmalar meydana gelecektir. Örneğin, bir katı cisim ele alındığında birbirine örgü sabiti mesafesinde yakın N sayıda atom bir arada bulunuyor demektir. Dolayısıyla enerji düzeyleri N 'ye ayrışma olacaktır. Enerji düzeyleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır. Bu farkın çok küçük olması sebebiyle ayrışma olan seviyelerin tanımlandığı enerji aralığı sürekli bir yapı olarak kabul edilir ve bu yapıya da “*enerji bandı*” denir. Diğer bir deyişle, atomdaki her enerji seviyesine katıda bir enerji bandı karşılık gelmektedir. Atomun yapısında yer alan ve daha iç kabuklarda bulunan elektronlar, çekirdeğe daha yakın olmaları sebebiyle, atoma daha sıkı bağlıdırlar. Böylece bu elektronlar üzerine diğer komşu atomların etkileri de ihmal edilebilecek kadar az olur. Bu nedenle iç kabuklardaki bu seviyelerin ayrışması çok daha küçük boyutlarda olacağından iç kabuk elektronlarının enerji değerleri, pratik olarak atomunkiler ile aynıdır. Kısaca, elektron durumlarının enerji dağılımı atomlar arası mesafeye kuvvetli bir şekilde bağlıdır [65].



Şekil 2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu [65]

Katılarda oluşan enerji bantları arasındaki enerji düzeylerinde elektronlar bulunamaz ve bu yüzden iki bölge oluşur. Bunlardan biri elektronların bulunabileceği diğeri ise elektronların bulunamayacağı enerji bölgeleri ya da başka bir deyişle “enerji bantları”dır. Şekil 2.2’de bir yarı iletkenin mutlak sıfırdaki ve oda sıcaklığındaki bant yapısı gösterilmiştir



Şekil 2.2. Yarı iletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları ve ısı olarak uyarılmış elektron ve boşluk [65]

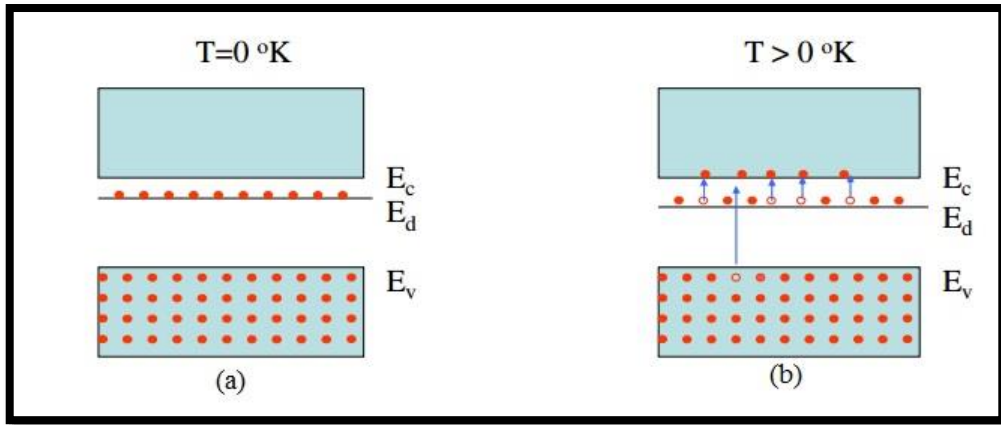
Yarı iletkenler ve yalıtkanlarda yasak enerji seviyeleri olarak adlandırılan bölgeler vardır. Bunlar valans elektronlarının bulunduğu enerji düzeyleri ile bu elektronların bulunabileceği bir sonraki enerji düzeyi arasında bulunan enerji farkıdır. Valans elektronlarının bulunduğu enerji bandına “*değerlik bandı*” (valans bandı) ve yasak enerji aralığından sonra elektronların bulunabileceği ilk enerji düzeylerinden başlayan enerji bandına da “*iletim bandı*” adı verilir. Yasak enerji aralığının genişliği, maddenin yarı iletken ya da yalıtkan olarak sınıflandırılmasının ölçüsüdür. Bu basit diyagramda sadece iletim bandındaki en alt enerji düzeyi E_c (iletim bandının en düşük enerjisidir) ve valans bandının en üst düzeyi E_v (valans bandının en yüksek enerjisidir) gösterilmektedir ve düzeyler arası uzaklık “*yasak enerji bant aralığına*” eşittir. Herhangi bir atomun valans bandındaki elektronların yörüngesinden koparak iletim bandına geçmesi için, bu iki bant arasındaki yasak bandı geçmesi gerekmektedir. Valans bandı elektronlarla dolu olan yalıtkanlarda, yasak enerji bant aralığı oldukça büyüktür, bu sebeple yüksek elektrik alan bile bu elektronları valans bandından iletim bandına geçirmeye yetmez. Yasak enerji bant aralığı yalıtkanlara göre daha dar olan yarı iletkenlerde ise yeteri kadar ışık ve ısısal enerji sağladığında, elektronlar valans bandından boş olan iletim bandına geçebilirler ve geriye “*hol*” adı verilen boş valans bandlarını bırakırlar. Böylece elektriksel iletme hem iletim bandındaki elektronlar hem de valans bandındaki holler katkıda bulunur. Şekil 2.2b’de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektronların ve hollerin sayısının artacağı açıktır. Bundan dolayı elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artar [65].

Yarı iletkenlerin en önemli karakteristik özelliklerinden birisi de mutlak sıfır sıcaklığına ($T=0$ K) yaklaştıkça direncinin yüksek bir değere ulaşması ve yalıtkan özellik göstermesidir. Yarı iletkenlerin bant diyagramı $T=0$ K’de yalıtkanların bant diyagramına benzemektedir. Aralarındaki temel fark, yasak enerji bant aralığıdır (E_g). Yarı iletkenlerin yasak enerji bant aralığı yalıtkanlara göre daha küçüktür ($E_g= 0,1$ eV - 4,0 eV) [64,65].

Yarı iletken materyaller için genellikle yasak enerji aralığı büyük olanlar tercih edilir. Bu tür yarı iletkenlerde sıcaklık ile iletim bandına geçen elektronların sayısı az olduğundan, yarı iletken aygıtın karakteristiklerinde ciddi bir değişiklik olmaz. Bu yüzden Si kristalleri, hazırlanması daha kolay ve maliyeti ucuz olan Ge kristallerine göre daha fazla tercih edilirler [3].

2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic) Yarı iletkenleri

İçerisinde önemli oranda kimyasal ve kristalografik kusurlar içermeyen maddelere “*has (intrinsic) yarı iletken*” denir. Kimyasal bakımdan saf germanyum (Ge), silisyum (Si), selenyum (Se) gibi elementlerle galyum arsenit (GaAs), indinyum arsenit (InAs), indinyum antimonit (InSb), silikon karbit (SiC) gibi bileşikler has yarı iletkenler olarak bilinen bileşiklerdir.



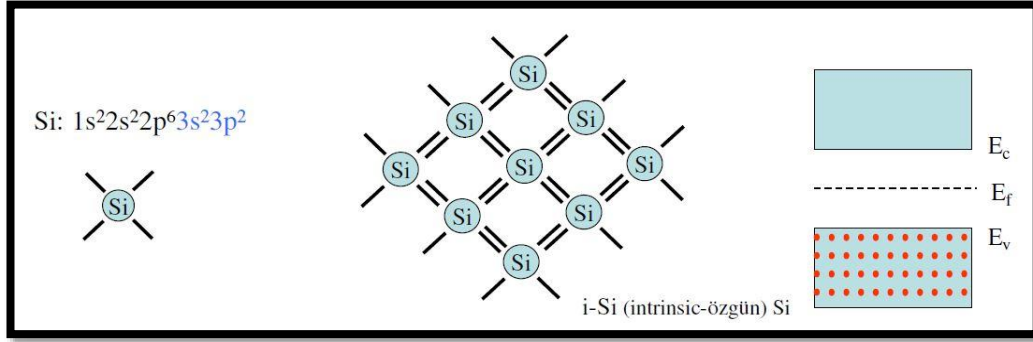
Şekil 2.3. (a) $T=0K$ sıcaklığında has yarı iletkenlerin enerji bant yapısı (b) $T>0K$ 'den yüksek sıcaklıklarda has yarı iletkenlerin enerji bant yapısı

Şekil 2.3.a.'da görüldüğü gibi has yarı iletkenlerin $T=0 K$ 'de değerlik bandı tamamen dolu iken iletkenlik bandı ise tamamen boştur. Bu durum mutlak sıfır sıcaklığında yarı iletkenlerin yalıtkanlar gibi davranmasının nedenini açıklanmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte elektronların bir kısmı yasak enerji aralığını aşabilecek hız ve enerjiye kavuşurlar ve iletim bandına geçerek maddeye iletkenlik özelliği kazandırırlar. Has yarı iletkenlerde iletim bandındaki elektron yoğunluğu ile değerlik bandındaki hollerin yoğunluğu birbirine eşittir [66].

2.4. Katkılı (Impurity) Yarı İletkenler

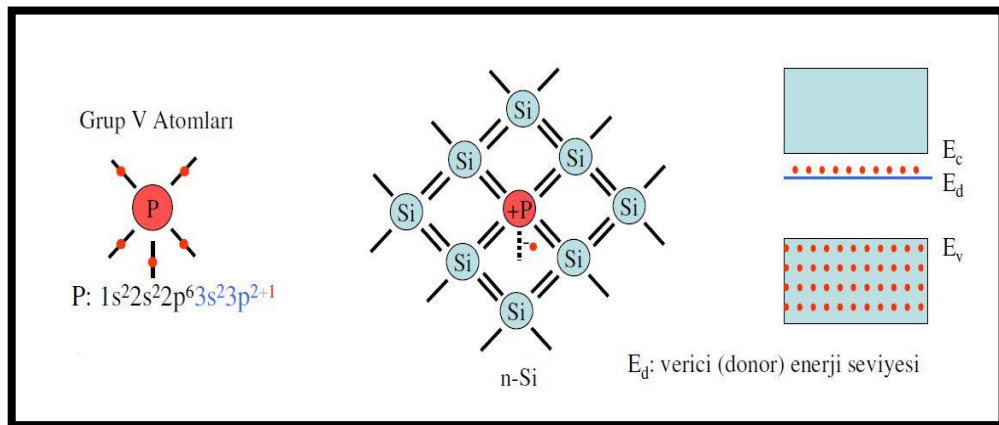
Katkılı yarı iletkenlerin elde edilmesi has yarı iletkenlere göre daha kolay olmasından dolayı daha çok tercih edilirler. Katkılı yarı iletkenlerin elektriksel ve optik özellikleri kristal içerisine giren yabancı atomların sayısına ve cinsine bağlıdır. Madde içerisine giren yabancı atom, maddenin kendi doğal enerji bant

yapısını bozar ve madde içerisinde kendine özgü enerji düzeyleri oluşturur. Bu oluşum doğrultusunda katkılı yarı iletkenler *n*-tipi ve *p*-tipi olarak iki gruba ayrılırlar. Eğer içeriye giren atom ortama elektron vererek iyonlaşırsa (donör, verici) *n*-tipi yarı iletken, fakat atom ortamdan elektron alarak iyonlaşırsa *p*-tipi yarı iletken olarak isimlendirilirler.



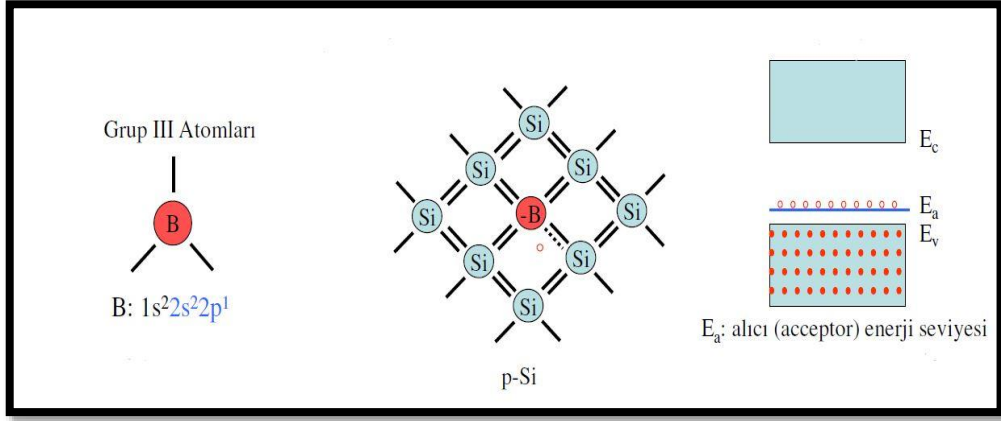
Şekil 2.4. Katkısız Silisyum yarı iletkeninin enerji bant yapısı

Grup V atomların, örneğin fosfat (P), kristali oluşturan 4 değerlik elektronuna sahip Si atomları ile kovalent bağ yaparak fazlalık 1 elektronunu kristale verir. Kristale elektron verdiği için bu verici (donör) atom olur. Her verici atom kristale 1 fazlalık elektron kattığı için kristalde (-) yüklü taşıyıcı yoğunluğu artmış olur. Bu tür katkılanmış yarı iletkenlere *n*-tipi katkılı yarı iletken denir ve bu yarı iletkenlerde iletim elektronlar ile olur.



Şekil 2.5. Fosfat katkılı Silisyum yarı iletkeninin enerji bant yapısı

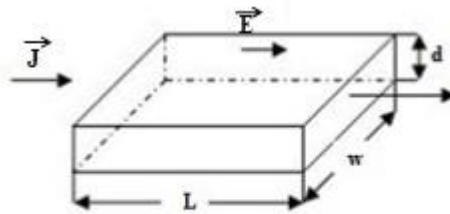
Grup III atomların, örneğin bor (B), kristali oluşturan 4 değerlik elektronuna sahip Si atomları ile kovalant bağ yapmak için kristalden 1 elektron alır. Kristalden elektron aldığı için bu alıcı (acceptor) atom olur. Her alıcı atom kristalden 1 elektron aldığı için kristalde (+) yüklü boşluk (holl) yoğunluğu artmış olur. Bu tür katkılanmış yarı iletkenlere *p*-tipi katkılı yarı iletken denir ve bu yarı iletkenlerde iletim boşluklar ile olur [67].



Şekil 2.6. Bor katkılı Silisyum yarı iletkeninin enerji bant yapısı

2.5. Yarı İletkenlerde Elektriksel İletkenlik

Üzerinden J akımı geçen ince bir filmin şematik görünüşü şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7. Üzerinden akım geçen film

Burada L ; filmin uzunluğu, w ; filmin genişliği, d ; filmin kalınlığıdır. Filmin direnci;

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2.1)$$

formülü ile hesaplanır. Burada ρ ; öz direnci, A ; filmin alanını verir ve;

$$A = w d \quad (2.2)$$

ile hesaplanır. Bu ifade (2.1) denkleminde yerine konulduğunda;

$$R = \rho \frac{L}{w d} \quad (2.3)$$

elde edilir. Bu denklemden öz direnç çekildiğinde;

$$\rho = R \frac{w d}{L} \quad (2.4)$$

ifadesi elde edilir. Elektriksel iletkenlik ve öz direnç arasındaki bağıntı;

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.5)$$

denklemi ile verilir. Bu denklemde öz direnç ifadesi yerine konulduğunda;

$$\sigma = \frac{L}{R w d} \quad (2.6)$$

elde edilir.

Şekil 2.7'de gösterilen malzemenin uçlarına bir gerilim uygulandığında oluşan elektrik alan E ile malzeme içerisindeki serbest elektronlar etkileşir ve elektronlar zıt yönde hareket eder. Bunun sonucunda bir akım yoğunluğu oluşur.

Serbest elektron sayısı n , hızları v ve yükü q ile gösterilirse malzemedeki geçen akım yoğunluğu;

$$\vec{J} = n q \vec{v} \quad (2.7)$$

Bağıntısıyla ifade edilir. Elektronların hareketliliği (mobilite) μ 'yü hıza bağlayan ifade bağıntısında yerine konulduğunda;

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \quad (2.8)$$

elde edilir. Akım yoğunluğu hareketlilik cinsinden;

$$\vec{J} = n q \mu \vec{E} \quad (2.9)$$

bağıntısıyla ifade edilir. Bu ifade iletkenliğe bağlı olarak yazıldığında;

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.10)$$

(2.9) ve (2.10) denklemlerinin birleştirilmesi ile;

$$\sigma = n q \mu = \frac{1}{\rho} \quad (2.11)$$

bağıntısı elde edilir [68].

Elektriksel iletkenlik teorileri, n , v veya μ 'nün niteliğini, doğasını ve büyüklüğünü tanımlamaya çalışır. Bu terimlerin sıcaklığın, kimyasal bileşiğin, yapısal bozukluğun ve elektriksel alanın bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiğiyle ilgilenir.

2.6. Yarı iletkenlerin Optik Özellikleri

Bir yarı iletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorption), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir [69]. Soğurma bir malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır [70]. Bu enerji kaybı malzemenin atomları tarafından kullanılır. t kalınlığında herhangi bir malzeme, elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde, soğurma;

$$I=I_0e^{-\alpha t} \quad (2.12)$$

eşitliği ile verilir. Burada, I_0 ; malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddetini, I ; t kalınlığındaki malzemedan geçen elektromanyetik dalganın şiddetini ve α ; soğurma katsayısını ifade etmektedir.

$$A= \log(I_0/I) \quad (2.13)$$

$$\alpha=2.303 A/t \quad (2.14)$$

eşitlikleri ile bulunur. A soğurganlık olup, soğurma katsayısı α , elektromanyetik dalganın dalgaboyuna, malzemenin yoğunluğuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir [71]. Bir numuneden yayınlanan bir karakteristik ışının dalgaboyu bu malzemeye özgü bir özellik olduğu gibi, soğurma sınırının dalgaboyu da soğurucu numunenin bir karakteristiğidir. Yarı iletkenlerin bant yapılarının araştırılmasında en yaygın olarak optik soğurma yöntemi kullanılır. Bir yarı iletkenin sahip olduğu bant tipi ve yasak enerji aralığı hakkında bilgiyi bu yöntemle elde etmek mümkündür [72]. Değerlik ve iletim bantları arasındaki geçişler soğurma kenarı (absorbtion edge) oluşumuna yol açar ve direkt geçişler için yasak enerji aralığının altında soğurma olayı beklenmez [73]. Soğurma olayında, yarı iletken malzeme üzerine gelen bir foton enerjisi, yarı iletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan daha büyük olduğunda, yarı iletkenin değerlik bandındaki bir elektron bu fotonu soğurur ve elektron değerlik bandından iletim

bandına geçer. Bu geçişin ardından elektron ardında bir boşluk bırakır, böylece elektron boşluk çifti oluşturulur. Temel soğurma olayında frekansı ν olan bir fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere,

$$h\nu \geq E_g \quad (2.15)$$

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (2.16)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte, λ_g yarı iletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyunu, c ise ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Bu dalga boyu değerinden daha küçük dalga boylu fotonlar yarı iletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalga boylu fotonlar soğurulmadan geçerler [74, 75].

Yarı iletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından biri de *yasak enerji aralığının* belirlenebilmesidir. Yarı iletkenlerin yasak enerji aralığı temel soğurma spektrumunun ölçülmesiyle bulunur. Temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğiyle yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun, $h\nu$ eksenini $(ah\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri yarı iletkenin yasak enerji aralığını vermektedir [71, 76].

Malzeme üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyararak için yeterli enerjiye sahip değillerse, soğurulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Bu yüzden yarı iletkenler kısa dalga boylu fotonlar için soğurucu, uzun dalga boylu fotonlar ($\lambda > \sim 350\text{nm}$) için ise saydamdırlar [77]. Bir fotonun soğurulması veya geçirilmesi, fotonun enerjisine, yarı iletkenin yasak enerji aralığına ve atomların dizilişine bağlıdır [69].

2.7. İnce Film

İnce film, altlıklar üzerine kalınlıkları 100 \AA ile birkaç μm arasında değişen kaplamalardır. Kullanılan malzemelerin cinsine bağlı olarak ince film çeşitleri; şeffaf iletken, süper iletken, amorf yarı iletken alaşım, inorganik polimerik, organik, payro elektrik, ferroelektrik ince filmler şeklinde sıralanabilir. İnce filmler, kaplandıkları malzemenin yüzey özelliklerini değiştirerek ve onlara optik, elektrik, manyetik, kimyasal ve mekanik dayanım gibi yeni özellikler kazandırır. İnce filmler endüstride ileri teknolojik malzemeler olarak kullanılmaktadır. Çizelge 2.1'de ince filmlerin endüstrideki genel kullanım yerleri verilmiştir.

İnce film oluşumu üç aşamada gerçekleşmektedir:

***İlk aşama**; kaplama malzemesinin fiziksel buharlaştırma tekniğinde katı kaynaktan, kimyasal buharlaştırma tekniğinde gaz kaynaktan, çözelti ile kaplama tekniğinde sıvı kaynaktan atomik, moleküler ya da iyonik parçacıklar halinde ayrılmasıdır.

***İkinci aşama**; oluşan bu parçacıkların ulaşım uzayında doğrudan ya da elektrik ve/veya manyetik alan etkisi ile kaplanacak yüzeye taşınmasıdır.

***Üçüncü aşama**; kaplanacak altlık yüzeyi üzerinde katı bir yapı oluşturmak için bu parçacıkların doğrudan ya da kimyasal yolla yoğunlaşmasıdır. İnce film büyümesi üçüncü aşama içinde gerçekleşmektedir [78].

Çizelge 2.1. İnce filmlerin çeşitli özelliklerine göre bazı kullanım alanları

Optik	Yansıtıcı/yansıtıcı olmayan tabaka
	Girişim filtreleri, Dekorasyon
	Güneş pili uygulamalarında
Elektriksel	Yalıtkan/iletken malzemelerde
	Yarı iletken aygıtlarda
	Dielektrik malzemelerde
Kimyasal	Alaşımarda veya Difüzyonu engellemede
	Gaz sensörlerinde
	Oksidasyon/korozyona karşı korumada
Mekaniksel	Yüzey korucu kaplamalarda
	Çinko plakların yapımında
	Lastik sanayinde
Manyetik	Hafıza disklerinde

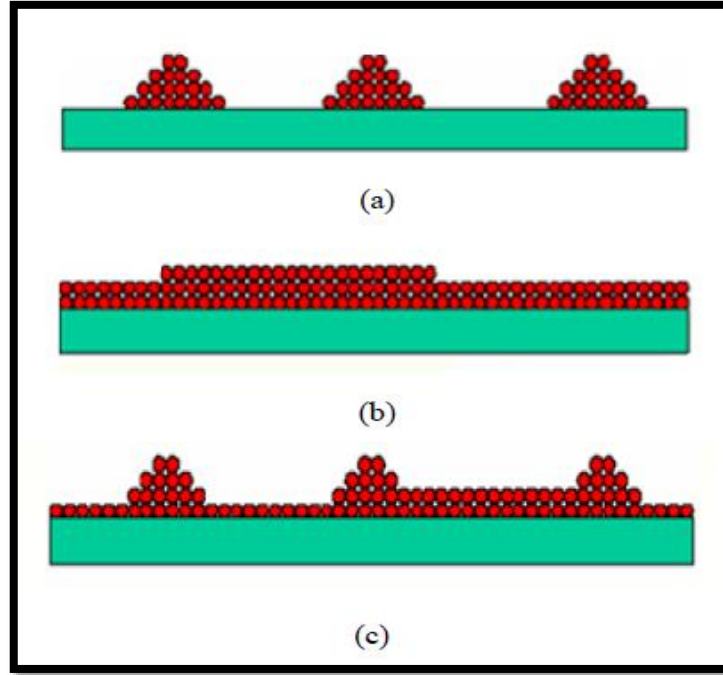
Kaplama tekniği kadar ince filmin büyümesi de kaplamanın karakterini etkiler. İnce film yüzeyde büyürken termodinamik ve kinetik etkisi dikkate alınır. Bu sebeple;

- Yüzey enerjisi

- Ara yüzey enerjisi
- Ara yüzey kristolografisi
- Altlık sıcaklığı
- Kaplanacak kaynağın türü
- Üretimde kullanılan inert gaz
- Yüzeyi aktif madde

gibi özellikler oluşturulan ince filmin kalitesi bakımından oldukça önemlidir. Altlık sıcaklığı, safsızlıkların kaynağı ve enerjileri, altlığın fiziksel ve kimyasal özellikleri, gaz ortamı önemli parametrelerdir. Altlık üzerine gelen parçacıkların kinetik enerjileri, birim zamanda gelen parçacık sayısı, yoğunlaşma katsayıları, yapışma katsayıları, safsızlık miktarı ve süper doyum oranı yüzey hareketliliklerini etkileyen parametreler olarak sayılabilirler. Gelen parçacıkların kinetik enerjilerinin artması belirli bir bölgeye kadar çekirdek boyutunu arttırmaktadır [79].

İnce film, yüzey üzerinde 3 değişik şekilde büyüyebilir; bunlardan ilki adalar halinde büyüme [80], ikincisi ve en ideal büyüme tabaka halinde büyüme [81] ve üçüncü büyüme ise hem ada hem de tabaka halinde büyümelerin birlikte bulunduğu karma bir büyümedir (Şekil 2.8) [82].



Şekil 2.8. İnce filmlerin yüzey üzerinde büyüme çeşitleri: (a) Adalar halinde büyüme, (b) Tabaka halinde büyüme, (c) Hem tabaka hem de ada halinde büyüme [83]

2.7.1. İnce film üretim teknikleri

İnce film kaplama teknikleri günlük yaşamda optik kaplamalarda, mikro-elektronikte, biyomedikal alanda çok fazla kullanılmaktadır. İnce film kaplama yöntemleri kullanılacak olan yüzeyin büyüklüğün ve kaplanacak olan malzemenin hangi özelliklerinin geliştirilmek istenmesine göre değişiklik göstermektedir. Kaplamanın özellikleri, kaplamanın hangi malzemeyle yapıldığına ve kaplama yapılacak olan malzeme arasındaki etkileşimlere bağlıdır [84]. İnce film üretiminde kullanılan tekniklerden bazıları çizelge 2.2 'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. İnce film üretim teknikleri

İnce Film Üretim Teknikleri	
Katı Fazında Büyütme	Mekanik Aşındırma
	Devitrifikasyon
Sıvı Fazında Büyütme	Kimyasal Banyo Birikimi
	Sol-Jel Yöntemi
	Elektro Kaplama
	Termoforesis
	Elektroforesis
Buhar Fazında Büyütme	Kimyasal Buhar Depolama
	Fiziksel Buhar Depolama

2.8. Sol-Jel Yöntemi

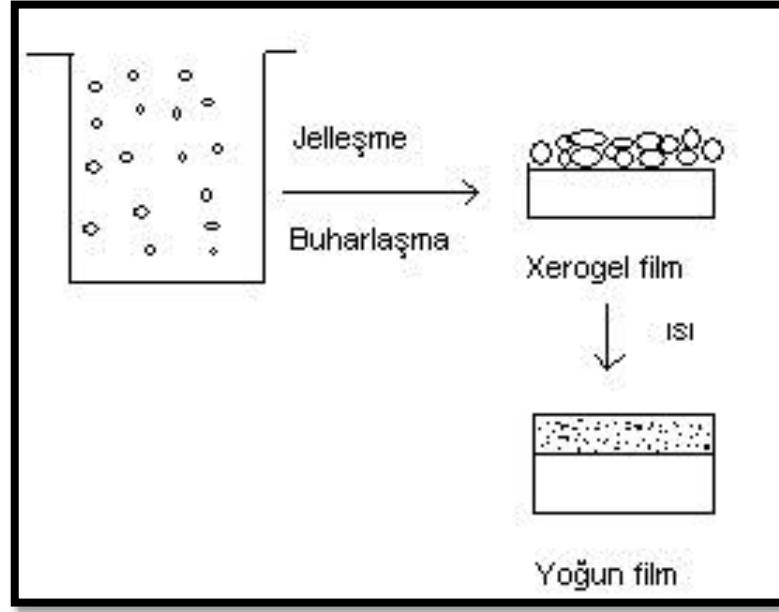
Sol-jel kaplama teknolojisi 1800'lü yılların sonunda ortaya çıkmıştır ve çözeltinin hazırlanması, jelleşmesi ve çözücünün sistemden uzaklaştırılması esasına dayalıdır. Bu işlem seramik, cam veya kompozit malzemelerin hazırlanması işlemidir. Bu yöntemde çözeltiler yani “sol” koloidal parçacıkların dispersiyonu, “jel” ise sol’ün birleşmesiyle oluşan birbirine bağlı polimerik ağ yapılarıdır [85]. Kolloid olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm ve

daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde sıkça çalışılan bir seramik üretim yöntemidir. Kelime anlamı olarak ise “*solüsyon-jelleşme*” (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılmasıyla kullanılmaktadır. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir. Bu yöntem, seramik ve cam üretiminde kullanılan kimyasal bir işlemdir. Özellikle toz, kaplama ve fiber üretiminde önemli bir uygulama potansiyeline sahiptir. Sol-jel uygulaması oksit jellere dayanmaktadır. Bu teknikte bir veya birkaç bileşenin “*sol*” yapıcı özelliğe sahip olması gerekir. Genellikle sol-jel yönteminde metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltiler kullanılır. Metal alkoksitlerin genel gösterimi $M(OR)_x$ formülüdür. Burada M metal malzemeyi, R alkil grubunu (C_nH_{2n+1}), x ise metalin değerliğini temsil etmektedir. İçerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu nedeniyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları oldukça yüksektir. Alkoller metal alkoksiti çözmek için kullanılırlar. Kullanılacak olan alkol, alkoksitin özelliğine göre seçilir. Çözücü olarak kullanılan alkol, bir alkil (R) ya da başka bir moleküle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllerdir. Sol-jel yönteminde genelde başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar ve metal oksitler ile tepkimeye girerler. Bu şekilde hazırlanan çözeltinin erken gözlenen jelleşme ve tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak için çok az bir miktar asit veya baz katalizörü kullanılmaktadır. Oluşan çözeltilerdeki tanecikler arasındaki uzaklıkların kısaltılması ve var olan uzaklıkların korunması için sol-jel işlemi çok iyi bir yöntemdir [86].

Sol-jel tekniğinde; homojen bir sol oluşturmak için başlangıç malzemelerinin hidrolizi, jel ağı oluşturmak için sol’un yoğunlaşması ve sistemdeki çözücülerin uzaklaştırılması tekniğin temel aşamalarıdır [87]. Genellikle sol-jel işleminde sistem sıvı fazdan katı faza geçiş yapar. Sol-jel işlemi, inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesidir. Bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılıp içerisinde bir dizi kimyasal reaksiyon oluşturulduktan sonra, taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşmeleri ile bir bağ meydana getirmesidir (jelleşme). Bu bağ sistemin bütün noktalarına ulaşır ve gitgide büyüyerek komple bir yapı meydana gelir, bu yapı da jeli oluşturur [83].

İnce film oluşum aşamalarında izlenen yollardan birisi de, hazırlanan sol’un bir alt tabaka üzerine *döndürme*, *daldırma* ve *püskürtme* yöntemleri ile

kaplanmasıdır. Bu yöntemdeki hedeflerden biri de solüsyonu alt tabaka üzerine kaplandığında ıslak jel (xerogel) haline dönüştürmektir. Daha sonra, ısı işlemler ile birlikte solüsyonu yoğun jel haline dönüştürüp çözücülerin jelden buharlaştırılarak ayrılması ve böylece homojen ince film meydana getirilmesi amaçlanmaktadır. (Şekil 2.9) [88].



Şekil 2.9. Sol-jel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi [88]

Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar arasında; ince film kaplamalar, oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik seramik ve camlar sayılabilir. Bu yöntem yarı yansız güneş pilleri, ultraviyole ışın filtreleri, süper iletken film yapımı, güçlendirilmiş normal camlar ve nemden korunmak için optik camlar üretiminde kullanılırlar. Ayrıca sol-jel tekniği, fiber optiklerde, aşınmaya dayanıklı kaplamaların yapımında, optik amaçlı kaplamalarda, elektronik ve manyetik malzemelerin üretimi gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Sol-jel yönteminin bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Yöntemin avantajları;

- Her şekilde ve boyutta numune kaplaması yapılabilir.
- Tüp, boru, çubuk gibi farklı geometriye sahip numuneler kolaylıkla kaplanabilir.

- Kaplanan filmin mikro yapısının kolaylıkla kontrol edilmesine olanak sağlar.
- Düzgün kalınlık elde edilir.
- Kalınlık kontrol edilebilir.
- Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak bu yöntem ile daha kolaydır.
- Çözücü veya çözeltinin özelliklerine çok duyarlı değildir.
- Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir.
- Kolay bir yöntem olduğundan maliyeti daha ucuz olabilir.
- Enerji tasarrufu sağlar.

Yöntemin dezavantajları ise;

- Özellikle büyük taşıyıcılar için çok miktarda çözelti gereklidir. Çözelti pahalı ise veya çözelti sabit değilse bu yöntem elverişli değildir.
- Malzeme maliyeti fazladır.
- Filmlerde karbon çökeltisi kalır.
- Kullanılan malzeme sağlığa zararlı olabilir.
- İşleme sırasında malzeme kaybı fazladır.

Sol-jel yönteminin amacı, cam, seramik, metal ve plastik altlıkların kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi yeni özellikler kazandırmak amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir [86].

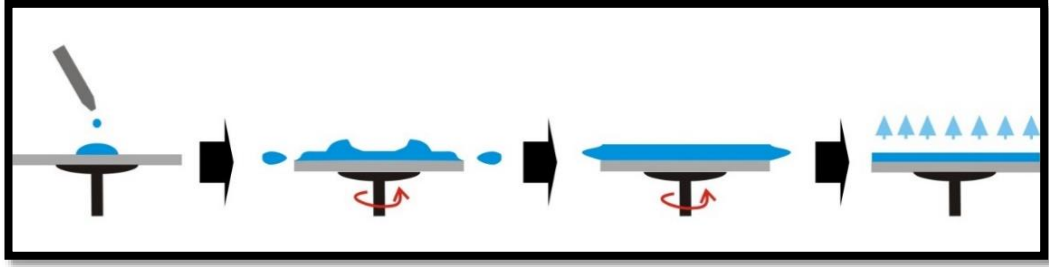
Sol-jel kaplama tekniği 6'e ayrılır. Bunlar;

1. Daldırarak kaplama yöntemi (Dip coating)
2. Püskürtme ile kaplama yöntemi (Spray pyrolysis)
3. Döndürerek kaplama yöntemi (Spin coating),
4. Akış kaplama yöntemi (Flow coating)
5. Laminer kaplama yöntemi (Laminar coating)
6. Merdaneli kaplama yöntemi (Roll coating)
7. Baskı kaplama yöntemi (Printing)

2.8.1. Döndürerek kaplama yöntemi

Döndürerek kaplama metodu, mikro elektronik endüstrisi için geliştirilmiştir. Bu metot, bazı sınırlamalar ile birlikte, sol-jel kaplamaların hazırlanmasında hızlı ve kullanışlı bir yöntemdir. Bu kaplama metodu ile nanometre mertebelerinden mikron mertebelerine kadar değişen geniş bir aralıkta film kalınlıkları elde etmek mümkündür [89].

Bu yöntem altlıklar döndürülürken üzerine damlatılan sol'un merkezci kuvvetin etkisi ile altlık üzerine yayılması esasına dayanır. Şekil 2.10'da döndürme kaplama aşamalarını göstermektedir. Bu metot dört aşamaya ayrılır: (1) Damlatma, (2) Döndürme başlangıcı, (3) Döndürme sonu ve (4) Buharlaştırma. Damlatma aşamasında, dönecek yüzeye sabitlenmiş olan altlık üzerine sol damlatılır. Başlangıçta durmakta olan altlık döndürülür. Dönme sırasında altlık üzerine damlatılmış sol, merkezkaç kuvvetin etkisi ile altlığın tüm yüzeyine yayılır. Döndürme sonunda filmin kalınlığı altlık yüzeyinde her yerde aynı olur [90].



Şekil 2.10. Döndürmeli kaplama yönteminin şematik gösterimi

Döndürme kaplama metodunun diğer kaplama metotlarına göre bazı avantajları şunlardır:

- Altlık boyutundan bağımsız olarak az miktarda kaplama sıvısı yeterlidir. Sıvı fazlası normal olarak tekrar kullanılamaz.
- Çok hızlı bir metottur.
- Çok tabakalı uygulamalar için iyi bir yöntemdir.
- Ticari ekipmanların bütün türleri mevcuttur.

Bu metodun dezavantajları ise;

- Düzensiz şekillerin köşe ve kenarlarında hava ve sıvının akması çok iyi bir şekilde sağlanmalıdır.
- Çözücünün hızlı buharlaşması durumunda homojen kaplamaların elde edilememesi; bu problemi çözmek için yüksek kaynama noktalı çözücülerin kullanılması durumunda ise istenilen film kalınlığının elde edilmesinin zorlaşması [89,91].

Bu yöntemle elde edilen filmin kalınlığının düzgün olmasında iki ana kuvvet etkindir. Bu kuvvetler; merkezci kuvvet ve ters yöne doğru olan sürtünme kuvvetidir. Döndürme aşamasındaki merkezci kuvvet, yer çekimi kuvvetinin ihmal edilmesine neden olur. Böylece oluşan filmin dönme aşamasında sadece merkezci kuvvet vardır. Çözeltilinin altlık yüzeye dağıtılmasında dinamik ve statik olmak üzere iki yaygın yöntem vardır.

Statik dağıtım;

- Hazırlanan çözelti damlasının altlığın merkezine veya merkezine yakın bir bölgeye damlatılmasıdır. Kullanılan altlığın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gereken çözelti miktarı 1-10 μL arasında değişir.
- Yüksek viskozitelerde veya büyük boyutlarda bir altlık kullanıldığında yüksek dönme hızlarında (3000 dev/dak) altlığın yüzeyini tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir.

Dinamik dağıtım;

- Kullanılan cam altlık düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır. Bu işlemde yaklaşık 500 dev/dak dönüş hızları kullanılmaktadır. Bu hızlar cam altlığa damlatılan sıvının tüm altlık yüzeyi boyunca dağılmasını ve daha az çözelti kullanılmasını sağlar.
- Kullanılan altlık veya yüzeye damlatılan çözeltinin zayıf ıslatma özelliğine sahip olması avantaj sağlar ve film oluşurken yüzeyde boşluk oluşumunu engeller [86].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

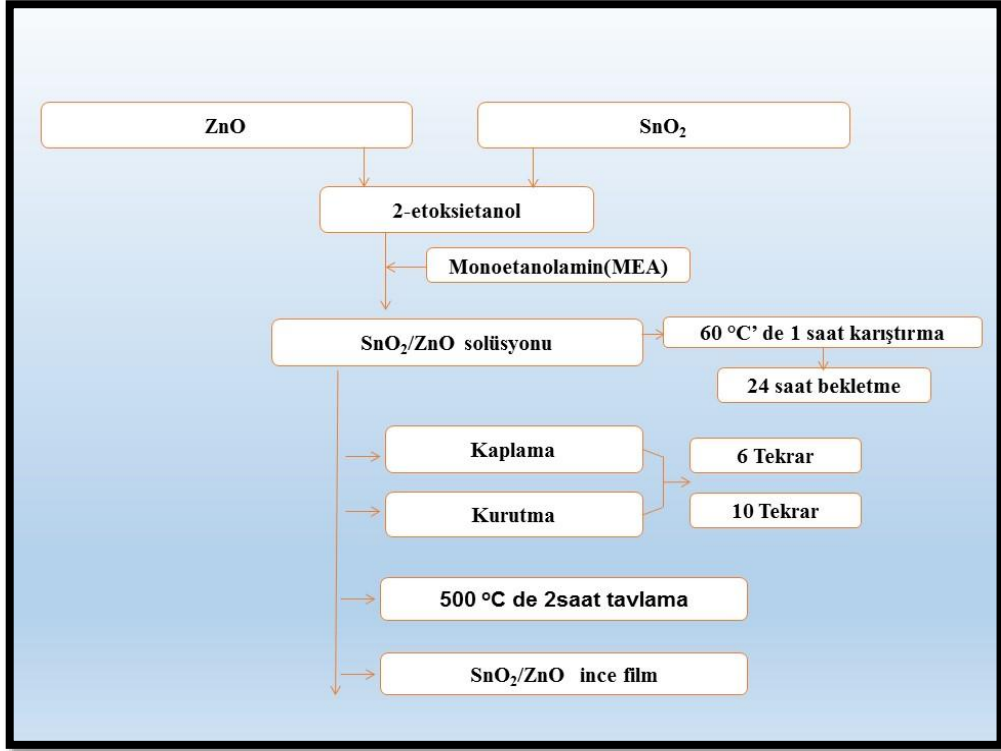
3.1. Kompozisyon Tasarımı

Deneysel çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada SnO₂/ZnO filmini kararlı bir yapıda oluşturmak, optik ve yapısal özellikleri incelenmek. İkinci aşamada ise, SnO₂/ZnO tasarlanan filminden elde edilen veriler ile çift dopant (Al-Ga, Al-Eu, Al-Sn) katkılı çinko oksit ince filmini oluşturmaktır. Bu amaçla, çizelge 3.1 – çizelge 3.4’de verilen kompozisyon tasarımlarına bağlı olarak sol-gel yöntemi ile jel hazırlaması yapılmıştır.

3.1.1. SnO₂/ZnO ince filmi tasarımı

SnO₂/ZnO filmini sol jel metoduyla elde etmek için başlangıç çözeltisi olarak kalay(4) klorür pentahidrat [SnCl₄.5H₂O](%98+,acros) çinko asetat dihidrat [Zn(CH₃COO)₂.2H₂O] (%99,5, Merck); çözücü olarak 2-etoksietanol (C₄H₁₀O₂, %99, Merck) ve stabilizatör olarak monoetanolamin (MEA) (C₂H₇NO, %98+, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Çözelti, molaritesi 0,5M, stabilizör miktarı ise Zn:MEA 1:1 oranında olacak şekilde hazırlanmıştır. SnO₂ miktarı yapıya %1-20 at. olacak şekilde 2-etoksietanol içinde çözülerek katkılandırma yapılmıştır. Hazırlanan bu çözelti karışımları 60°C ’de 1 saat süre ile karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında ışık almayacak şekilde 24 saat bekletilerek jel elde edilmiştir. Şekil 3.1’da, film üretim süreci görülmektedir.

Çizelge 3.1’de 300 rpm dönme hızı ile 30 sn döndürülerek kaplama yapılan katkılı çinko oksit ince filmine yapılan katkı miktarları ve numune kodlamaları verilmiştir.



Şekil 3.1. SnO₂/ZnO ince filmi üretim akış şeması

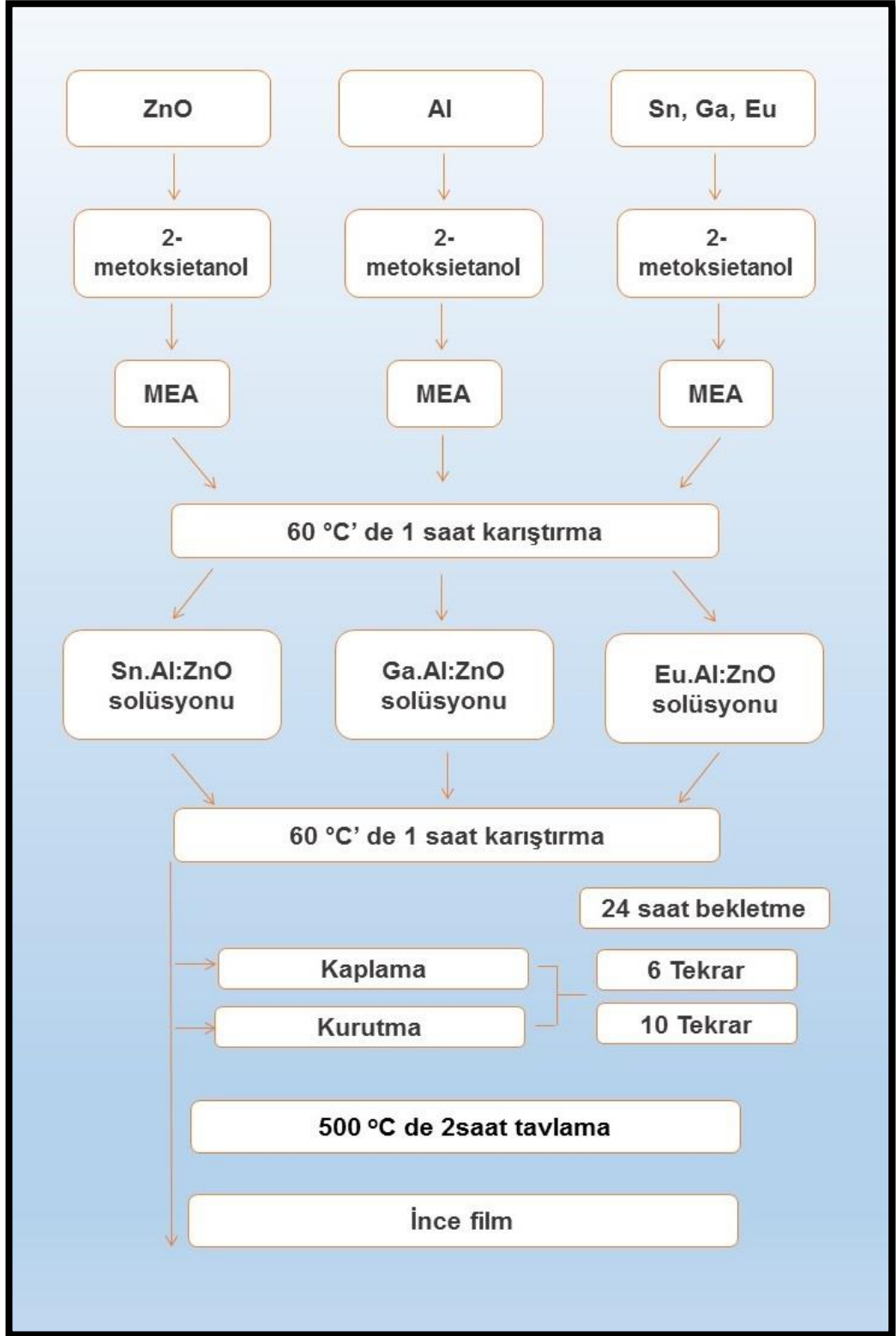
Çizelge 3.1. Sn katkı miktarlarına bağlı numune kodlamaları

<i>Numune Kodu</i>	<i>Sn Katkı Miktarı (%at.)</i>	<i>MEA Oranı (Zn:MEA)</i>	<i>Kaplama Sayısı</i>
1.1Sn.1at.X6	1	1:1	6kat
1.1Sn.2at.X6	2	1:1	6kat
1.1Sn.5at.X6	5	1:1	6kat
1.1Sn.10at.X6	10	1:1	6kat
1.1Sn.20at.X6	20	1:1	6kat
1.1Sn.1at.X10	1	1:1	10kat
1.1Sn.2at.X10	2	1:1	10kat
1.1Sn.5at.X10	5	1:1	10kat
1.1Sn.10at.X10	10	1:1	10kat
1.1Sn.20at.X10	20	1:1	10kat

3.1.2. Çift dopant katkılı çinko oksit ince filmi tasarımı

Al-Ga, Al-Eu, Al-Sn, katkılı ZnO filmlerini sol jel metoduyla elde etmek için başlangıç çözeltisi olarak çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, %99,5, Merck); çözücü olarak 2-metoksietanol ($C_4H_8O_2$, %99, Merck) ve stabilizatör olarak Monoetanolamin (MEA) (C_2H_7NO , %98+, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Dopant için kullanılan katkıları olarak Alüminyum klorür heksahidrat, ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, %99 Alfa Aesar), Kalay(4) klorür pentahidrat ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$, %98+, acros), Europium (3) klorür heksahidrat ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$, %99,9, acros), ve Galyum (3) nitrat hidrat ($Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ %99,99, acros) kullanılmıştır. Çizelge 3.2, çizelge 3.3 ve çizelge 3.4'de kompozisyon tasarımları ve kullanılan katkı miktarları detaylı olarak gösterilmiştir

Çözelti, molaritesi 0,5M, olacak şekilde ayarlanmış stabilizatör miktarı ise Zn:MEA 1:0,75 1:1 ve 1:1,25 oranında MEA ilavesi olacak şekilde hazırlanmıştır. Her solüsyon için iki ayrı katkılandırma (Al-Ga, Al-Eu, Al-Sn) kullanılmıştır. İlk sistemde, çözelti içerisinde Al miktarı hacimce %1 olmak üzere sabit tutulmuştur. İkinci dopant olarak sisteme farklı katyon (Sn, Ga, Eu) ilaveleri hacimce %1-3 oranlarında yapılmıştır. Hazırlanan bu çözelti karışımları 60°C 'de 1 saat süre ile karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında ışık almayacak şekilde 24 saat bekletilerek jel elde edilmiştir. Şekil 3.2'de üretim şeması görülmektedir.



Şekil 3.2. Çift dopant katkılı ince film üretim akış şeması

Çizelge 3.2, çizelge 3.3 ve çizelge 3.4'de 300 rpm dönme hızı ile 30 sn döndürülerek kaplama yapılan katkılı çinko oksit ince filmine yapılan dopant miktarlarını, çeşidini ve numune kotlamaları gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Eu-Al katkı miktarı ve oranlarına bağlı olarak numune kodlamaları

<i>Numune Kodu</i>	<i>Al Katkı Miktarı(%vol.)</i>	<i>Eu Katkı Miktarı(%vol)</i>	<i>MEA Oranı (Zn:MEA)</i>	<i>Kaplama Sayısı</i>
1.125Eu1X6	1	1	1:1,25	6kat
1.125Eu2X6	1	2	1:1,25	6kat
1.125Eu3X6	1	3	1:1,25	6kat
1.125Eu1X10	1	1	1:1,25	10kat
1.125Eu2X10	1	2	1:1,25	10kat
1.125Eu3X10	1	3	1:1,25	10kat
1.1Eu1X6	1	1	1:1	6kat
1.1Eu2X6	1	2	1:1	6kat
1.1Eu3X6	1	3	1:1	6kat
1.1Eu1X10	1	1	1:1	10kat
1.1Eu2X10	1	2	1:1	10kat
1.1Eu3X10	1	3	1:1	10kat
1.075Eu1X6	1	1	1:0,75	6kat
1.075Eu2X6	1	2	1:0,75	6kat
1.075Eu3X6	1	3	1:0,75	6kat
1.075Eu1X10	1	1	1:0,75	10kat
1.075Eu2X10	1	2	1:0,75	10kat
1.075Eu3X10	1	3	1:0,75	10kat

Çizelge 3.3. Ga-Al katkı miktarı ve oranlarına bağlı olarak numune kodlamaları

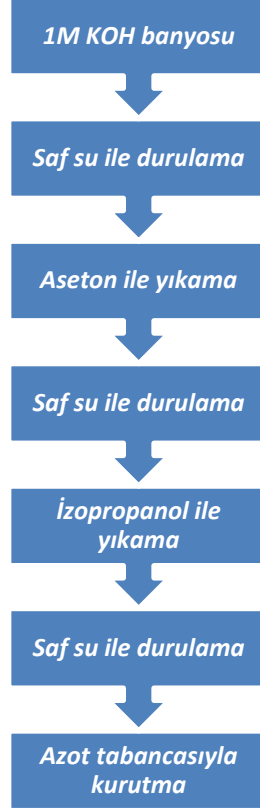
<i>Numune Kodu</i>	<i>Al Katkı Miktarı(%vol.)</i>	<i>Ga Katkı Miktarı(%vol)</i>	<i>MEA Oranı (Zn:MEA)</i>	<i>Kaplama Sayısı</i>
1.125Ga1X6	1	1	1:1,25	6kat
1.125Ga2X6	1	2	1:1,25	6kat
1.125Ga3X6	1	3	1:1,25	6kat
1.125Ga1X10	1	1	1:1,25	10kat
1.125Ga2X10	1	2	1:1,25	10kat
1.125Ga3X10	1	3	1:1,25	10kat
1.1Ga1X6	1	1	1:1	6kat
1.1Ga2X6	1	2	1:1	6kat
1.1Ga3X6	1	3	1:1	6kat
1.1Ga1X10	1	1	1:1	10kat
1.1Ga2X10	1	2	1:1	10kat
1.1Ga3X10	1	3	1:1	10kat
1.075Ga1X6	1	1	1:0,75	6kat
1.075Ga2X6	1	2	1:0,75	6kat
1.075Ga3X6	1	3	1:0,75	6kat
1.075Ga1X10	1	1	1:0,75	10kat
1.075Ga2X10	1	2	1:0,75	10kat
1.075Ga3X10	1	3	1:0,75	10kat

Çizelge 3.4. Sn-Al katkı miktarı ve oranlarına bağlı olarak numune kodlamaları

<i>Numune Kodu</i>	<i>Al Katkı Miktarı(%vol.)</i>	<i>Sn Katkı Miktarı(%vol)</i>	<i>MEA Oranı (Zn:MEA)</i>	<i>Kaplama Sayısı</i>
1.125Sn1X6	1	1	1:1,25	6kat
1.125Sn2X6	1	2	1:1,25	6kat
1.125Sn3X6	1	3	1:1,25	6kat
1.125Sn1X10	1	1	1:1,25	10kat
1.125Sn2X10	1	2	1:1,25	10kat
1.125Sn3X10	1	3	1:1,25	10kat
1.1Sn1X6	1	1	1:1	6kat
1.1Sn2X6	1	2	1:1	6kat
1.1Sn3X6	1	3	1:1	6kat
1.1Sn1X10	1	1	1:1	10kat
1.1Sn2X10	1	2	1:1	10kat
1.1Sn3X10	1	3	1:1	10kat
1.075Sn1X6	1	1	1:0,75	6kat
1.075Sn2X6	1	2	1:0,75	6kat
1.075Sn3X6	1	3	1:0,75	6kat
1.075Sn1X10	1	1	1:0,75	10kat
1.075Sn2X10	1	2	1:0,75	10kat
1.075Sn3X10	1	3	1:0,75	10kat

3.2. Altlıkların Hazırlanması

Kaplamalar 25x25 mm² ebatlarında ve 0,17 mm kalınlığında cam altlıklar üzerine uygulanmıştır. Altlıklar ilk olarak 1M'lık KOH çözeltisinde 24 saat bekletilmiştir ve sonrasında saf su ile durulanıp, ardından aseton ile yıkanmış, tekrar saf su ile durulanıp isopropanol ile yıkanmıştır. Son olarak ise tekrar saf su ile durularak azot tabancası kullanılarak nemsiz ortamda kurutulmuştur altlıkların hazırlanma süreci şematik olarak Şekil 3.3'de verilmektedir.



Şekil 3.3. Cam altlık temizleme süreci

3.3. Kaplama

Kaplama için hazırlanan çözeltiler altlık üzerine damlalık kullanılarak damlatılmış ve Laurell WS-400B-6NPP/Lite döner kaplayıcıda 1000 rpm devirde 30s döndürülmüştür. Numuneler, her kaplama işleminden sonra organik atıklardan kurtulmak ve çözücülerin buharlaşması için *hotplate* üzerinde 300°C sıcaklıkta 10dk kurutulmuştur. Bu işlemler istenilen kaplama sayına ulaşılan kadar (6 ve 10 kat) tekrarlanarak filmler elde edilmiştir. Elde edilen bu filmler daha sonra 500°C sıcaklıkta 2 saat süre ile tavlama işlemine tabi tutularak film oluşumu gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4'de kaplama için kullanılan döndürmeli kaplama cihazı görülmektedir.

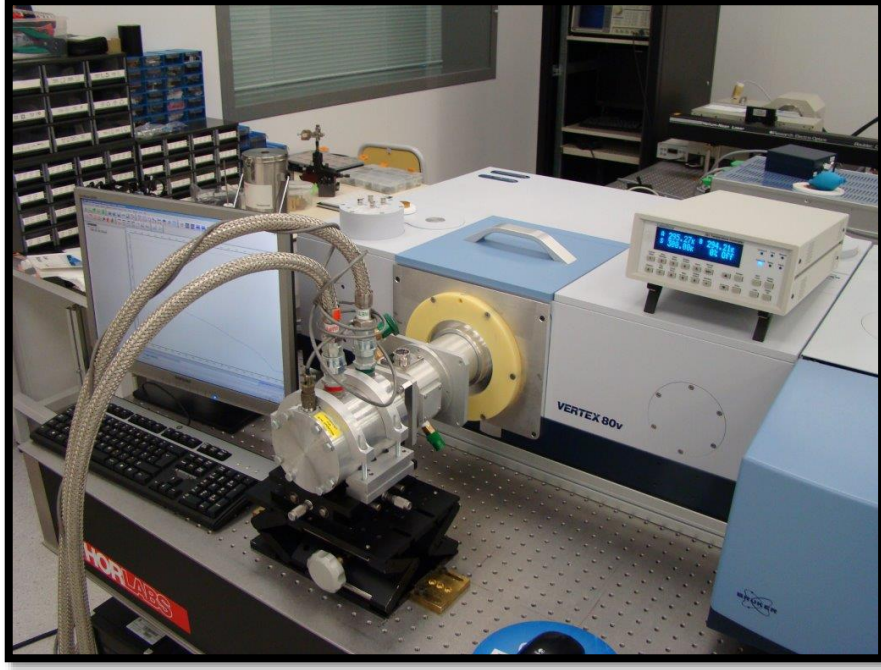


Şekil 3.4. Laurell WS-400B-6NPP/Lite döner kaplayıcı

3.4. Film Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

3.4.1. Optik geçirgenlik ölçümleri

Optik ölçümler Şekil 3.5’de bulunan Bruker Vertex 80v model spektrofotometre ile yapılmıştır. Bu cihaz ile filmlerin görünür bölgedeki (350-750nm arası) optik geçirgenliği silisyum diyod (Si-diode) ve galyum fosfat diyod (GaP-diode) ışık detektörleri ile ölçülmüştür.



Şekil 3.5. Bruker Vertex 80v spektrofotometresi

3.4.2. Faz analizi

Hazırlanan filmlerin yapısı Panalytic X-Pert Pro MRD model XRD (X-ışını kırınımı) kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde Cu-K α radyasyonu kullanılmıştır. 2θ açıları $25-70^{\circ}$ arasında tutulmuş ve elde edilen sonuçlar 36-1451 JCPDS kart numaralı indekslerle karşılaştırılarak faz analizi yapılmıştır. Şekil 3.6' da kullanılan Panalytic marka XRD cihazı görülmektedir.



Şekil 3.6. Panalytic X-Pert Pro MRD model XRD

3.4.3. Mikroyapı analizi

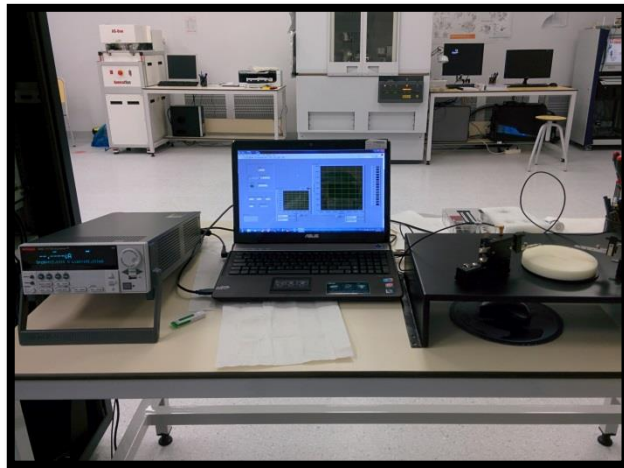
Numuneler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzeylerine altın-paladyum kaplaması yapılmadan yüzeyin ve kırılarak oluşturulan kesitlerin mikro yapısal analizleri ve film kalınlıkları ölçülmüştür. Mikroyapı analizi için Şekil 3.7’de bulunan Zeiss marka Supra 50 VP model SEM kullanarak ikincil elektron (SE) görüntü modu ile gerçekleştirilmiştir. Numunelere ait elementel analizinin tespiti için elektron mikroskobuna bağlı Oxford Instruments TM firmasına ait enerji saçılımlı X-ışını (EDX) cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Zeiss Supra 50 VP model SEM

3.4.4. Elektriksel iletkenlik ölçümleri

Elektriksel iletkenlik ölçümleri için Keithley marka güç kaynağı ile 2-nokta prob cihazı kullanılarak I-V ölçümü yapılmıştır. 2-nokta prob tekniği ile filmlere -5 volt ile +5 volt verilerek akım değerleri ölçülerek dirençleri hesaplanmıştır. Şekil 3.8'de kullanılan 2 noktalı I-V ölçüm sistemi verilmiştir.



Şekil 3.8. 2-nokta prob ile I-V ölçümü

4. DENEYSEL SONUÇLAR

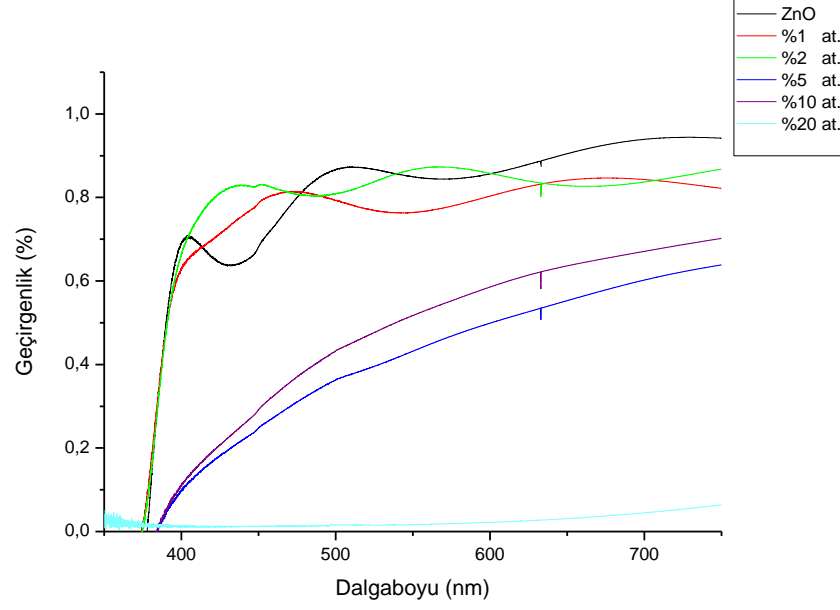
4.1. Optik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Sol-jel yöntemi ile döner kaplayıcı kullanılarak hazırlanmış ince filmlerin optik karakterizasyonları, görünür bölge dalgaboyu aralığında (400 – 700 nm) yapılmıştır.

4.1.1. Tek dopant etkisi

Şekil 4.1' de sırasıyla katkısız çinko oksit ve %1 at., %2 at., %5 at., %10 at., %20 at., SnO₂ ilaveli 10 kat kaplama yapılmış SnO₂/ZnO ince filmleri görülmektedir. Katkısız ZnO, %1 at., %2 at. SnO₂ katkılı filmlerde yaklaşık olarak 400 nm civarında ani bir soğurma piki göstermektedirler. Bunun sebebinin fotonların enerjilerinin elde edilen yarı iletken filmlerin yasak enerji aralığına eşit veya büyük olduğu durumlarda materyalin soğurması, küçük olduğu durumlarda ise soğurma yapmamasından kaynaklanmaktadır. Geçirgenliğin aniden düşmesinin sebebinin bu durum ile açıklanabilmektedir. Şekil 4.1'de kalay oksit miktarının artması ile geçirgenliğin giderek azaldığı gözlenmektedir. Katkısız çinko oksit, %1 at. ve %2 at. SnO₂ katkılı numuneler en yüksek optik geçirgenliğe sahip olup, optik geçirgenlikleri yaklaşık olarak %80 civarındadır. Öte yandan, %20 at. SnO₂ ilaveli filmde en düşük geçirgenlik değeri (<%10) tespit edilmiştir

Yapılan deneysel çalışmalar, katkı miktarının artmasıyla birlikte tane büyümesinin arttığı göstermiştir. Bunun sonucunda optik geçirgenlik azalmıştır. %2 at. katkılı numunenin en yüksek optik geçirgenliğe sahip olmasının nedeni Burstain-Moss etkisi yaparak bant aralığının genişlemesine sebep olduğu ve böylece geçirgenliği arttırdığı literatürde belirtilmektedir. [92]. Katkılı yarı iletkenlerde valans banttan, iletim bandına elektronları uyarabilmek için daha fazla enerji gerekmektedir. Bunun nedeni fazla doplanmış elektronların iletim bandında birikmelere neden olmasıdır. Bu yüzden optik yasak enerji aralığı dopant miktarının artması ile artış gösterir. Bu olay Burstein-Moss etkisi olarak bilinmektedir [60].



Şekil 4.1. Katkısız ve Sn katkılı çinko oksit filmlerin geçirgenlik-dalgaboyu grafiği

4.1.2. Çift dopant ve MEA oranının etkisi

Şekil.4.2-4.3’de 1:0,75 MEA miktarı ile hazırlanmış, Şekil 4.4 ve 4.5’de 1:1 MEA miktarı ile hazırlanmış ve şekil 4.6, 4.7’da 1:1,25 MEA miktarı ile hazırlanmış sırası ile 6 ve 10 kat kaplama yapılmış olan hacimce %1 Al ve hacimce %1, %2, %3 Eu katkılı çinko oksit ince filmlerinin optik geçirgenlik ölçümlerinin sonuçları görülmektedir. Tüm filmlerin görünür bölgedeki geçirgenlikleri yaklaşık olarak %75 ve üzerindedir. Altı kat kaplama yapılan filmlerin kalınlıkları daha az olduğundan geçirgenlikleri de daha yüksek (~ %85) olarak tespit edilmiştir. Kaplama sayısının artması ve kullanılan dopant miktarının artması ile geçirgenliğin kısmen azaldığı görülmektedir. MEA oranının artması geçirgenliği kısmen etkilemiş olup, az oranda düşüş görülmüştür (Şekil 4.6-4.7).

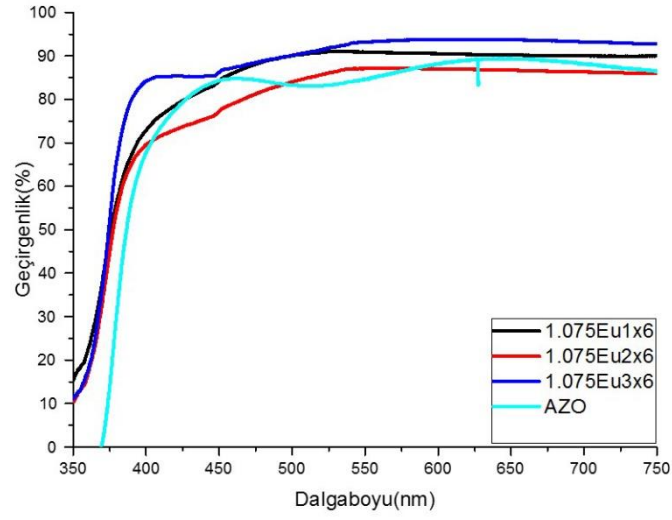
Şekil 4.2’de görüldüğü gibi en yüksek geçirgenliğe sahip olan 1.075Eu3x6 kodlu numune şekil 4.3’de en düşük geçirgenliğe sahip olmuştur. Bunun nedeni 6 kat kaplama yapılmış olan 1.075Eu3x6 kodlu numunenin yüzeyindeki kaplamanın homojen olmaması bu bölgelerin ışık saçılımını azaltması sonucu geçirgenliğin de arttırdığı düşünülmektedir.

Şekil 4.4 ve 4.5’te 1:1 MEA oranı ile hazırlanmış numunelerin optik özellikleri gözükmemektedir. Şekil 4.4’te 6 kat kaplama yapılan numunelerin optik

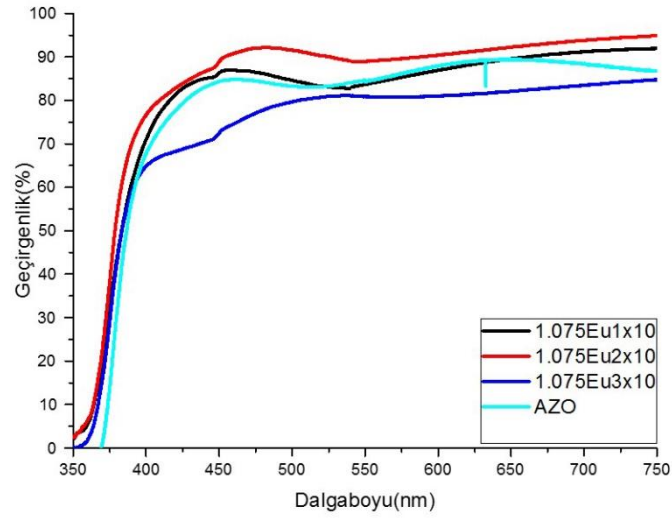
geçirgenlikleri %90 civarında ve hepsi birbiri ile yaklaşık olarak yakın değerlerde iken kaplama sayısının artırılması ile şekil 4.5'deki gibi birbirlerinden ayrılarak dopant miktarının artması ve kaplama sayısının artması optik geçirgenliğini azaltmaktadır. Kaplama kalınlığının ve dopant miktarının artmasıyla tanelerde irileşme gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak da literatürde belirtildiği gibi ışığın saçılımının arttığı ve optik özelliklerde azalma olduğu tespit edilmiştir [92]. Şekil 4.6 ve 4.7'de aynı sonucu desteklemekte olup, optik özellikler kaplama miktarı ve dopant miktarının artması ile azalma göstermektedir.

Referans olarak hazırlanmış olan Al katkılı çinko oksit (AZO) filminin optik geçirgenliği %80 ile 90 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan numuneler kıyaslandığında 6 kat kaplama yapılmış olan numunelerin optik özellikleri AZO'dan daha fazla veya eş değer olduğu gözlemlenmiştir. 10 kat kaplama yapılan %1 ve %2 Eu katkılı numunelerin optik geçirgenlikleri hemen hemen aynı değerlere ulaşmıştır. Fakat %3 Eu katkılı olanların optik geçirgenlikleri AZO'dan daha kötüleşmiştir. En düşük geçirgen yüzdesine sahip olan film 1:1,25 MEA oranıyla hazırlanmış olan hacimce %1 Al ve hacimce %3 Eu katkılı çinko oksit ince filmidir. Genel olarak, filmlerin geçirgenliği yaklaşık 400nm dalga boylarından itibaren hızlı bir düşüş göstermektedir. Bunun sebebi fotonların enerjilerinin elde edilen yarı iletken filmlerin yasak enerji aralığına eşit veya büyük olduğu durumlarda materyalin soğurma yapması, küçük olduğu durumlarda ise absorplama yapmaması olarak açıklanmaktadır. Geçirgenliğin aniden düşmesi bu olayla açıklanabilmektedir.

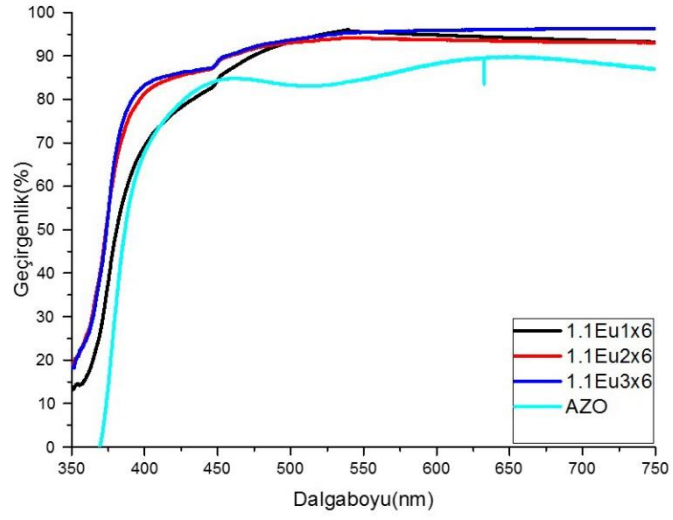
Genel olarak bakıldığında en yüksek optik geçirgenlik değerleri, hacimce %1 Al ve %2 Eu katkılı tüm numunelerde gözlenmektedir. Bu olay, artan dopant miktarına bağlı olarak belli bir orana kadar Burstain-Moss etkisinin oluşması ve bant aralığında genişleme gözlenmesi ile açıklanabilir [92].



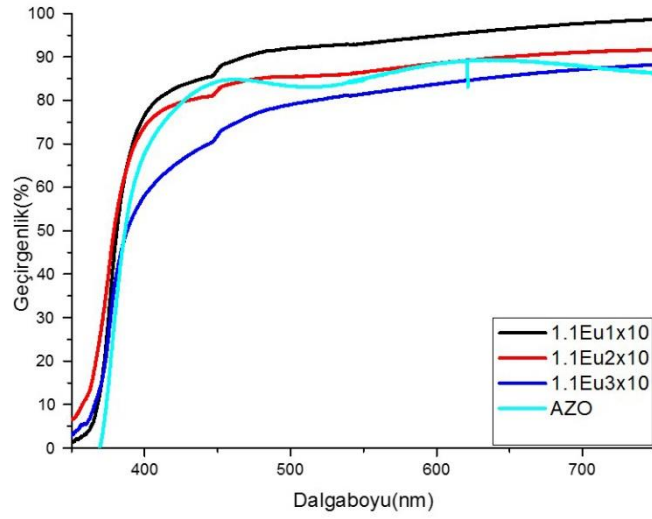
Şekil 4.2. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:0,75)



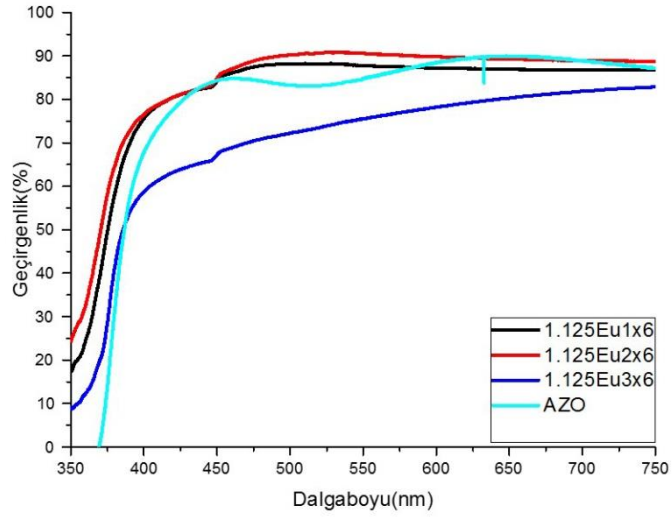
Şekil 4.3. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:0,75)



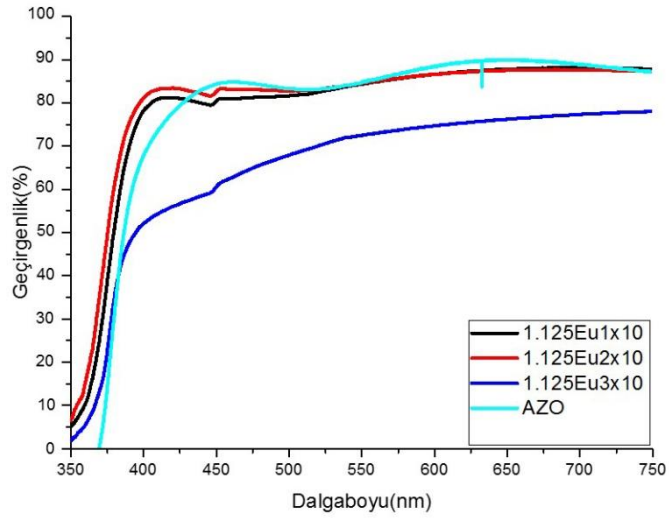
Şekil 4.4. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1)



Şekil 4.5. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1)



Şekil 4.6. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1,25)



Şekil 4.7. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği. (ZnO:MEA, 1:1,25)

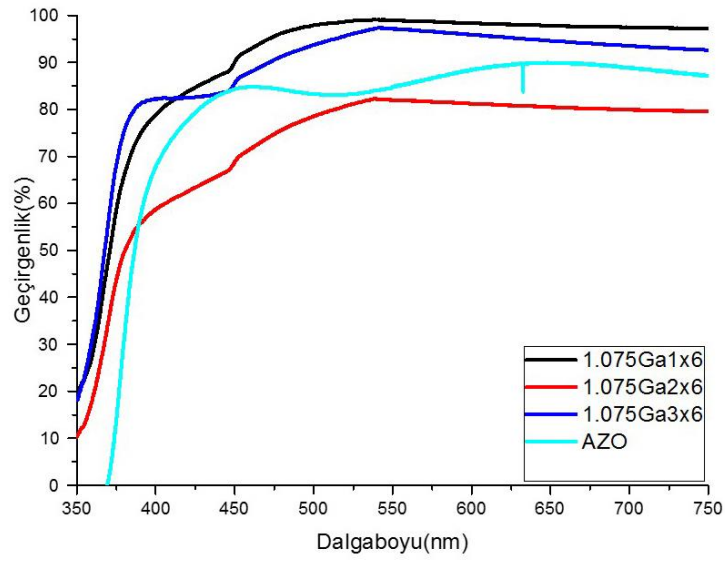
Şekil.4.8- 4.9'da 1:0,75 MEA miktarı ile hazırlanmış, şekil 4.10-4.11'da 1:1 MEA miktarı ile hazırlanmış ve şekil 4.12-4.13'de 1:1,25 MEA miktarı ile hazırlanmış sırası ile 6 ve 10 kat kaplama yapılmış olan hacimce %1 Al ve hacimce %1, %2, %3 Ga katkılı çinko oksit ince filmlerinin optik geçirgenlik ölçümlerinin sonuçları görülmektedir. Eu katkılı filmlerde olduğu gibi tüm filmlerin görünür

bölgedeki geçirgenlikleri yaklaşık olarak %75 ve üzerindedir tespit edilmiştir. Altı kat kaplama yapılan filmlerin kalınlıkları daha az olduğundan geçirgenlikleri daha yüksek olup, %85 değerine ulaşmıştır.

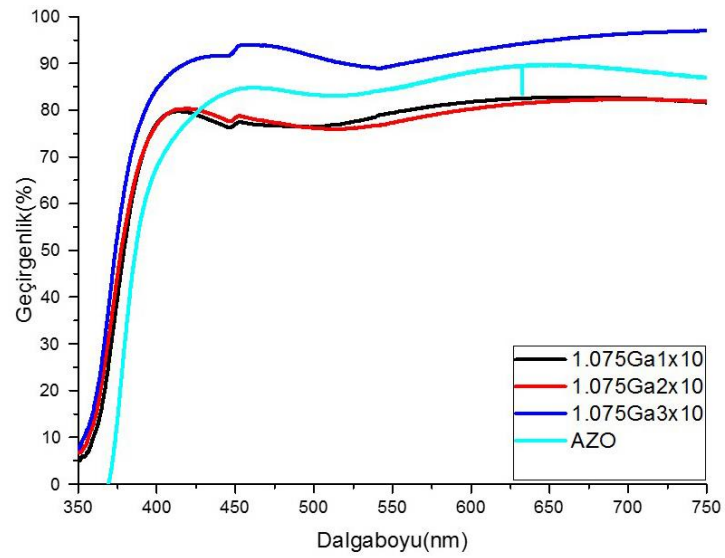
Grafikler incelendiğinde hemen hemen tüm filmlerde %3 Ga katkılı filmlerin optik geçirgenliğinin en yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin SEM sonuçlarında görüldüğü üzere dopant miktarındaki artışın tane boyutun da azalamaya neden olması ve ışığın daha az saçılmasını sağlamasıdır. Ayrıca, faz karakterizasyon analiz sonuçları incelendiğinde %1 Ga katkılı yapıların (002) düzlemindeki yönlenmesinin daha fazla olduğu görülmektedir. Yapıdaki bu yönlenmenin ışığın saçılımını arttırdığı ve geçirgenliğini kötü yönde etkilediği düşünülmektedir. Tüm grafikler incelendiğinde benzer durumların farklı MEA miktarları ile hazırlanmış olan numuneler için geçerli olduğu gözlemlenmiştir. Katkı miktarının artırılması tane boyutunun küçülmesine katkı sağlarken, yapının yönlenmesini azalttığı için filmlerin görünür bölgedeki geçirgenliğini de arttırmaktadır.

Şekil 4.8'deki sonuçlar, diğer numunelerden farklı olarak en yüksek geçirgenliğe sahip olan %1 Ga katkılı numunenin kaplamasının homojen olmadığı ve yüzey boşluklarındaki artış nedeni ile en yüksek geçirgenliği göstermiştir. Bu sonuçlar, referans olarak seçilen AZO numunesi ile karşılaştırıldığında genel olarak optik geçirgenliklerin AZO'ya göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

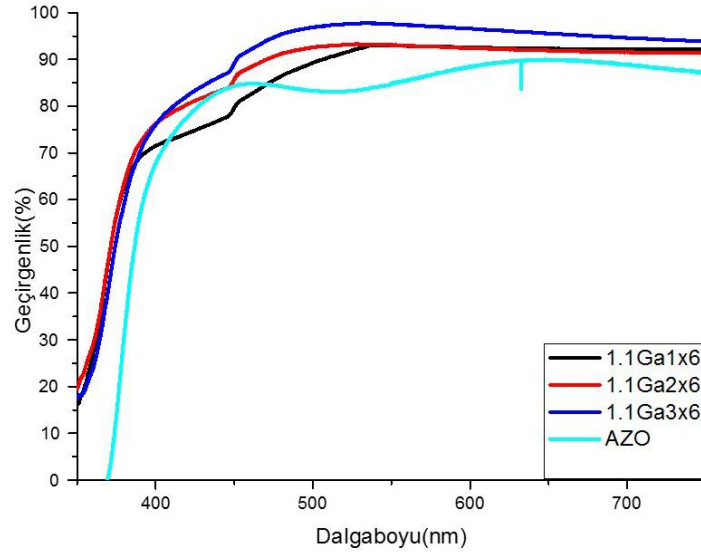
MEA oranının değişiminin filmlerin optik geçirgenliği üzerinde önemli bir etkinliği olmamasıyla birlikte artan MEA oranının yapının kısmen de olsa optik geçirgenliğini iyileştirdiği söylenebilir. 400 nm dalga boyları civarındaki ani düşüş daha önceki numunelerde bahsedilen davranış ile açıklanabilir.



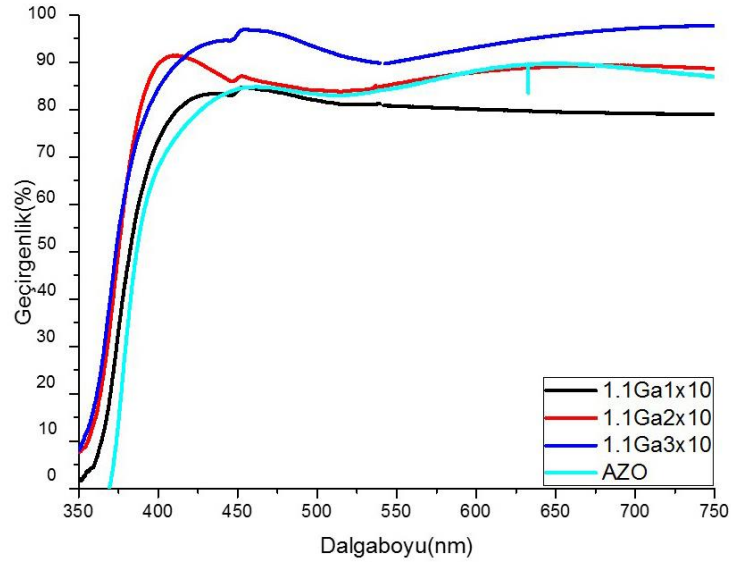
Şekil 4.8. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalga boyu grafiği (ZnO:MEA, 1:0,75)



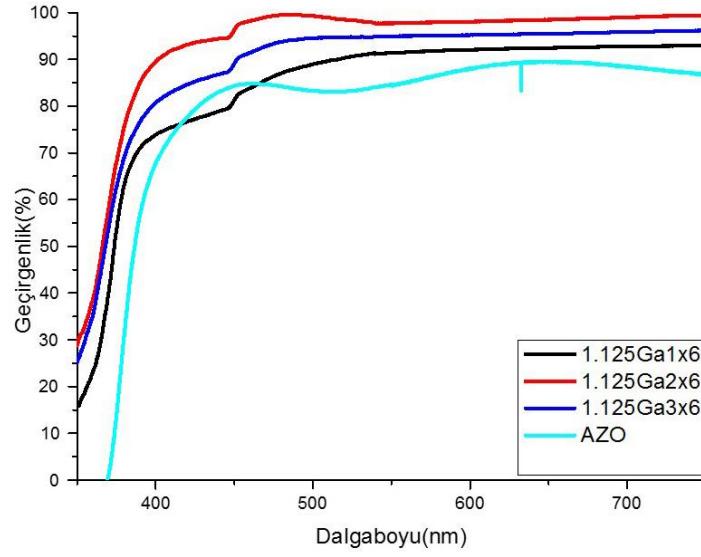
Şekil 4.9. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:0,75)



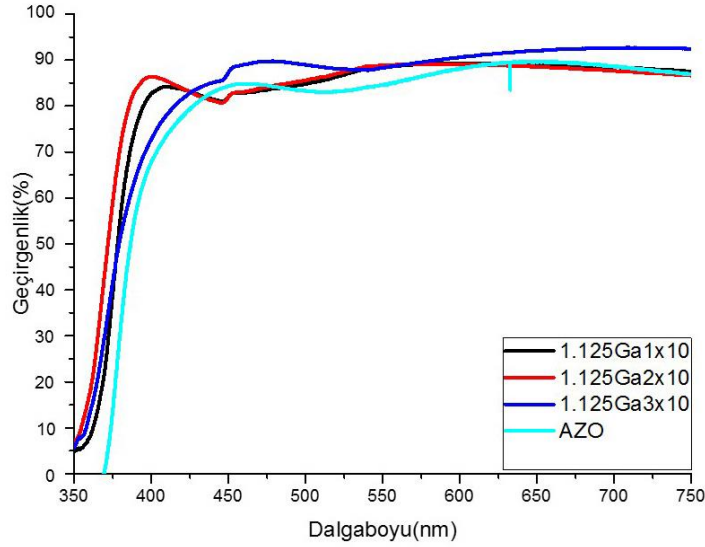
Şekil 4.10. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1)



Şekil 4.11. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1)



Şekil 4.12. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1,25)

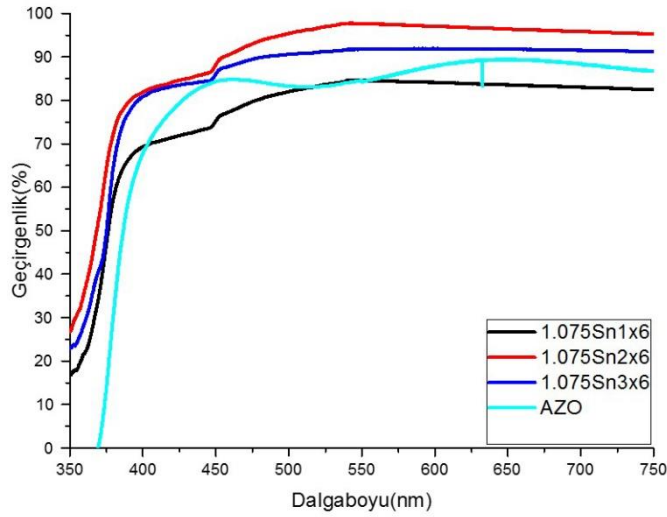


Şekil 4.13. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1,25)

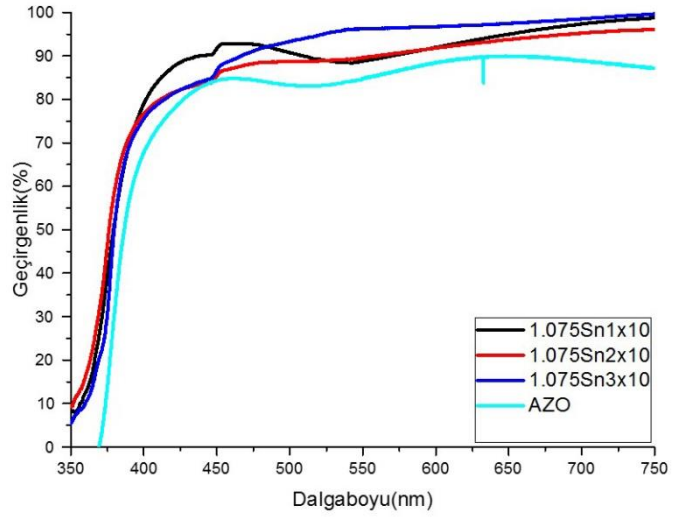
Şekil.4.14 ve 4.15’de 1:0,75 MEA, şekil 4.16 ve 4.17’de 1:1 MEA ve şekil 4.18 ve 4.19’de 1:1,25 MEA oranlarında hazırlanmış, sırası ile 6 ve 10 kat kaplama yapılmış olan hacimce %1 Al ve hacimce %1, %2, %3 Sn katkılı çinko oksit ince filmlerinin optik geçirgenlik ölçümlerinin sonuçları görülmektedir. Eu ve Ga katkılı

filmlerde olduğu gibi tüm filmlerin görünür bölgedeki geçirgenlikleri yaklaşık olarak %75 ve üzerinde olup, diğer kompozisyondaki değerlere yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu kompozisyonda da artan kaplama kalınlığı optik geçirgenliği düşürücü etki gösterirken altı kat kaplama yapılan ince filmlerde film kalınlığının düşük olması ~%85 oranında optik geçirgenlik sağlamıştır.

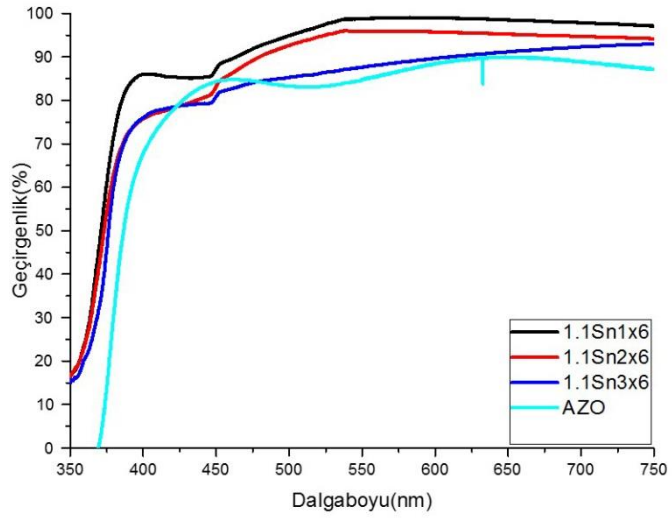
Sn katkılı numunelere bakıldığında en düşük geçirgenliğin genelde %3 Sn katkılı numunelerde gözleendiği tespit edilmiştir. Yönlenmenin en fazla bu numunelerde görülmesi ve SEM sonuçlarına bakıldığında katkı miktarının arttırılmasına bağlı olarak tane büyümesi bu olayı açıklamaktadır. Bu grup içerisinde en yüksek optik geçirgenliğin %2 Sn katkılı numunede elde edildiği gözlenmiştir (Şekil 4.14). Bu sonuç iki nedenden kaynaklanabilir. Birincisi film yüzeyinde çok fazla yüzey boşluğu oluşumu ve ikincisi Burstain-Moss etkisi ile geçirgenliğin artmış olabileceğidir. Benzer şekilde %3 katkılı numunenin optik özelliklerinin daha iyi olması da bu sonuçları kuvvetlendirmektedir (Şekil 4.15). Hemen hemen tüm numunelerin optik geçirgenlikleri AZO'ya göre daha yüksek olup, 400nm civarlarında ki ani düşüş daha önce bahsedilen davranış ile açıklanmaktadır.



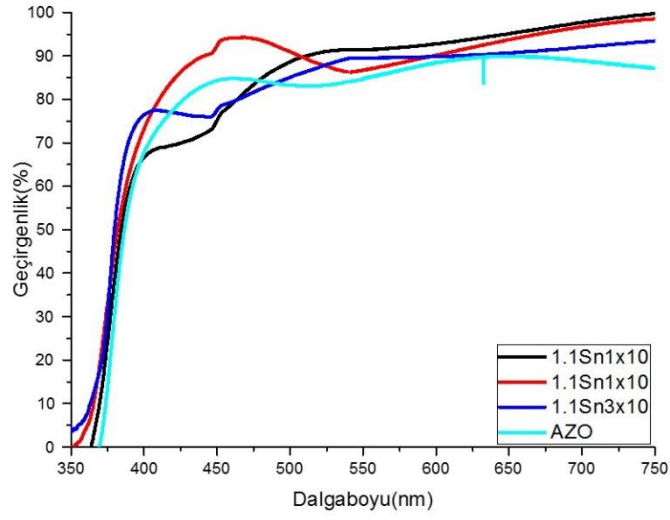
Şekil 4.14. Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:0,75)



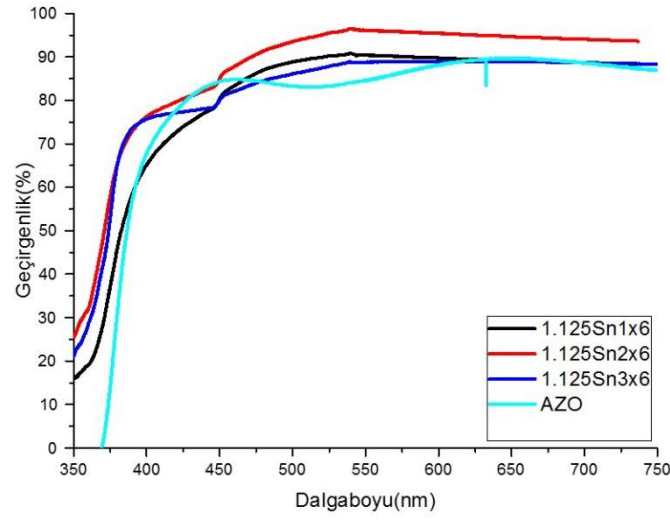
Şekil 4.15. Hacimce %1, %2, %3Sn ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:0,75)



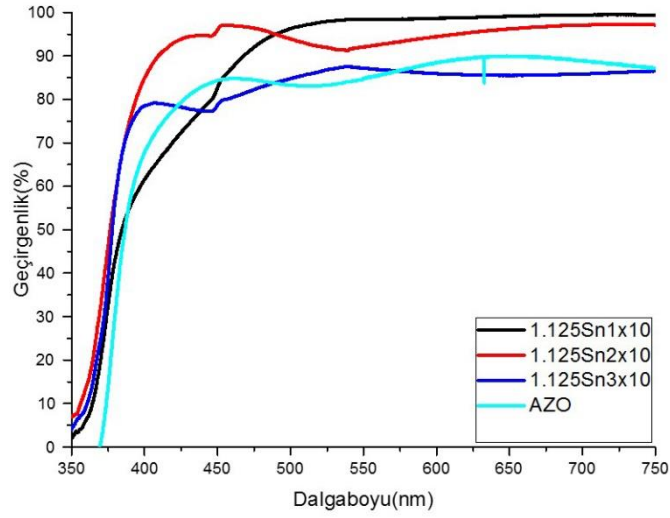
Şekil 4.16. Hacimce %1, %2, %3Sn ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1)



Şekil 4.17. Hacimce %1, %2, %3Sn ve %1 Al katkıli 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1)



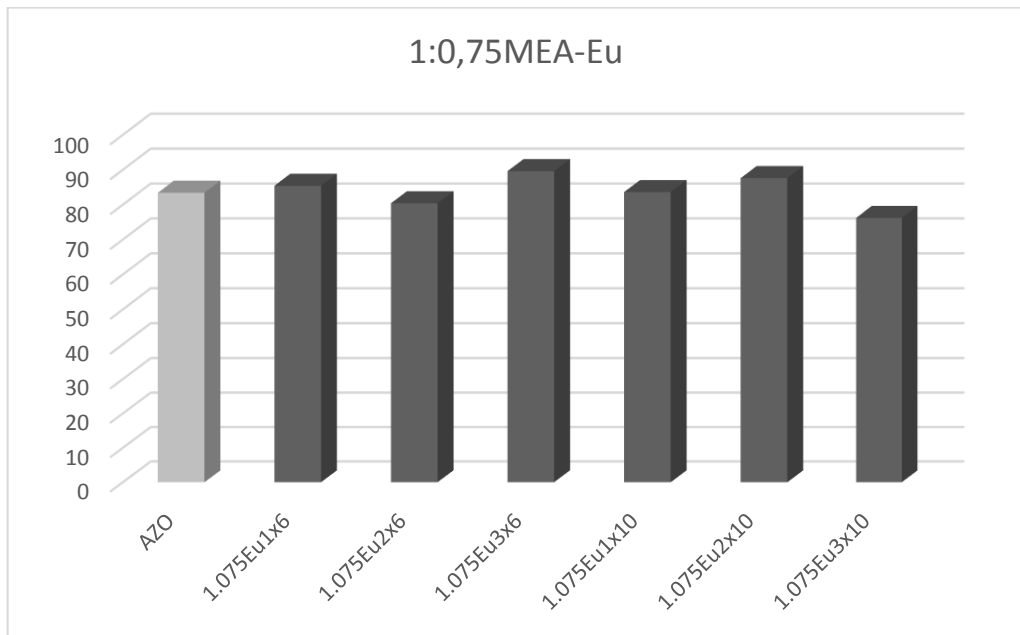
Şekil 4.18. Hacimce %1, %2, %3Sn ve %1 Al katkıli 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1,25)



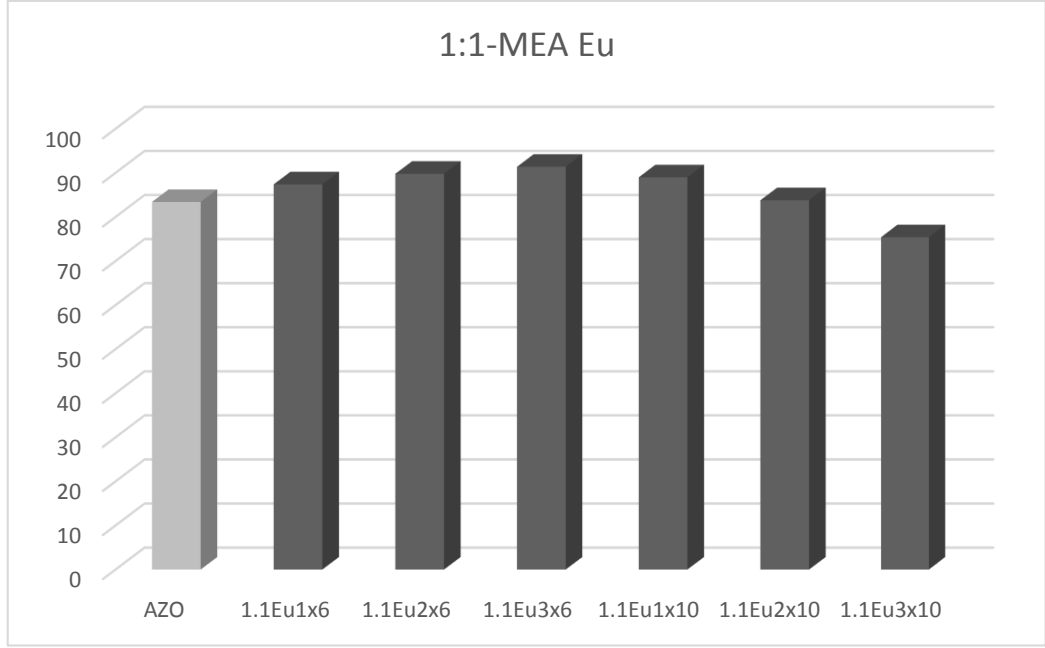
Şekil 4.19. Hacimce %1, %2, %3Sn ve %1 Al katkıli 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film geçirgenlik-dalgaboyu grafiği (ZnO:MEA, 1:1,25)

Çizelge 4.1-4.9’de farklı katkı tipi ve oranları ile hazırlanmış olan filmlerin referans film (AZO) ile optik geçirgenliklerinin karşılaştırılması verilmiştir. Optik geçirgenlik değerleri 400 nm’den başlanarak 750 nm’ye kadar 50 nm arttırılarak elde edilen ölçülen değerlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

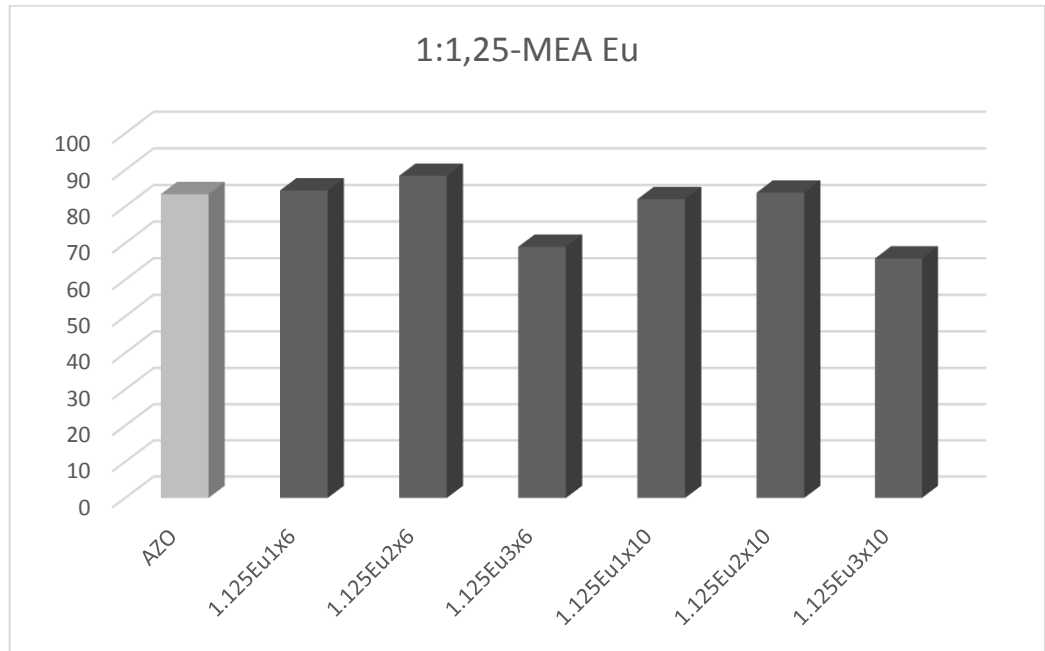
Çizelge 4.1. 1:0,75 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkıli 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması



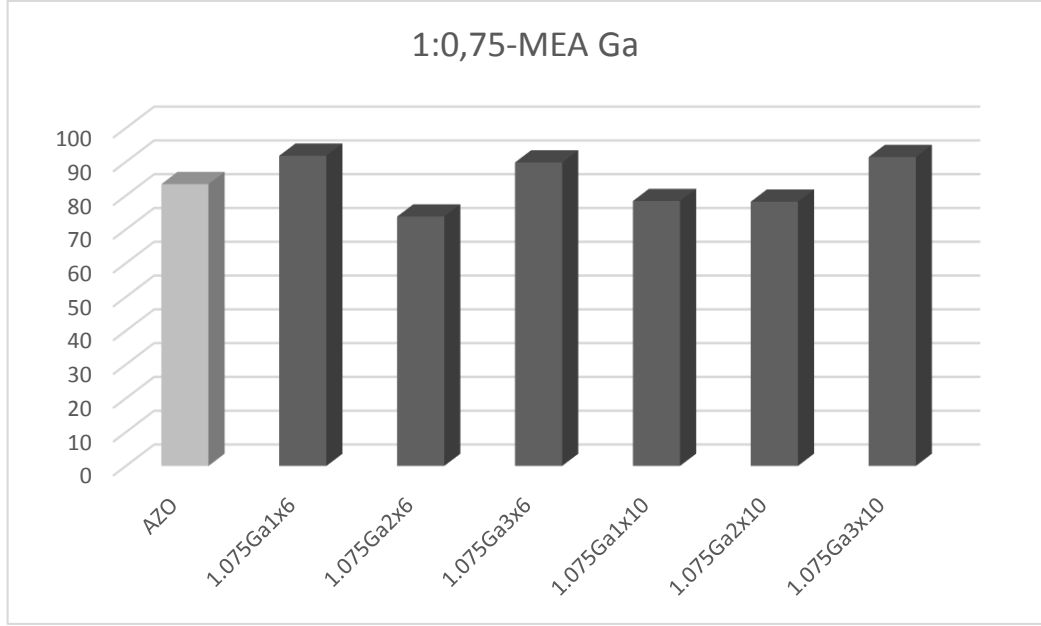
Çizelge 4.2. 1:1 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması



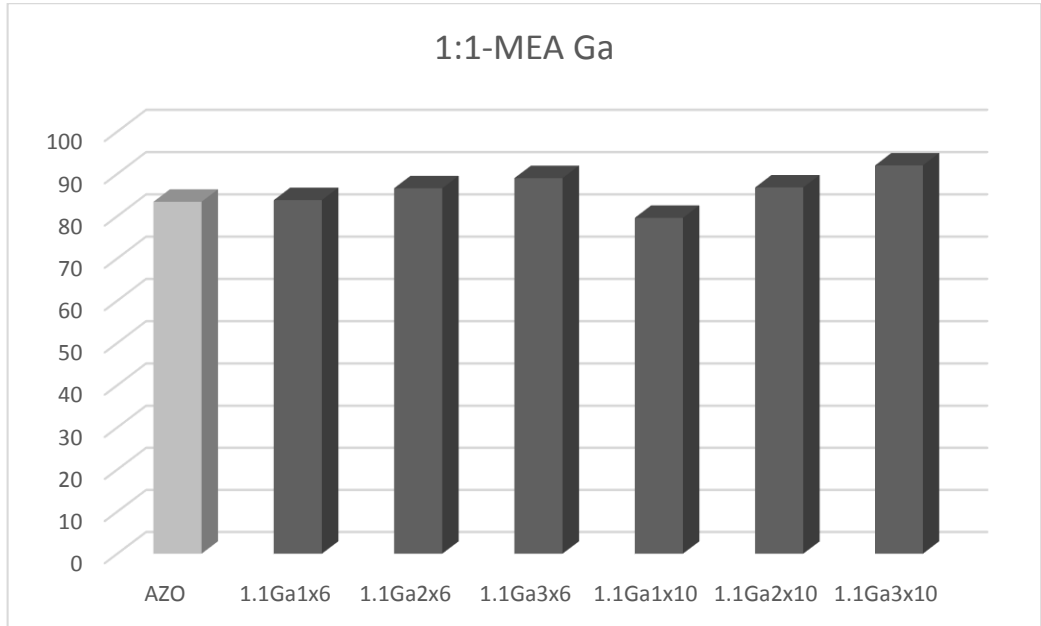
Çizelge 4.3. 1:1,25 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması



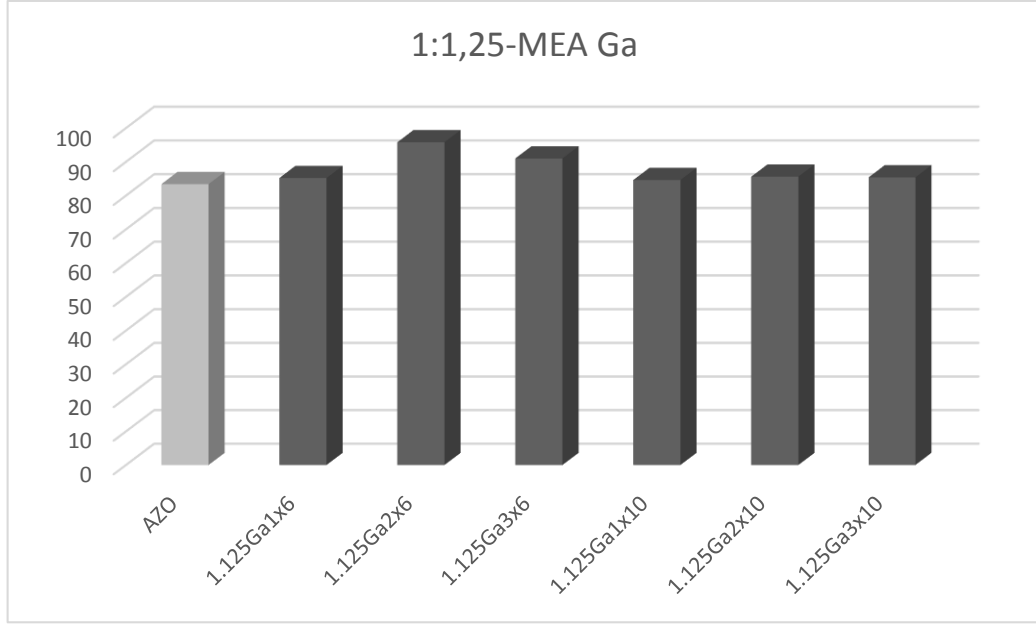
Çizelge 4.4. 1:0,75 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması



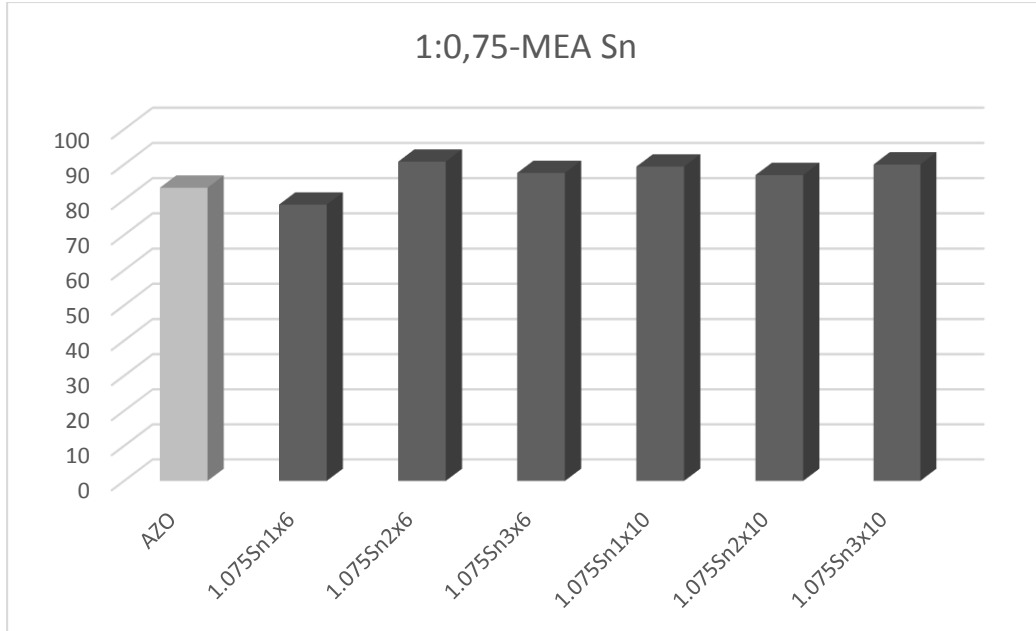
Çizelge 4.5. 1:1 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması



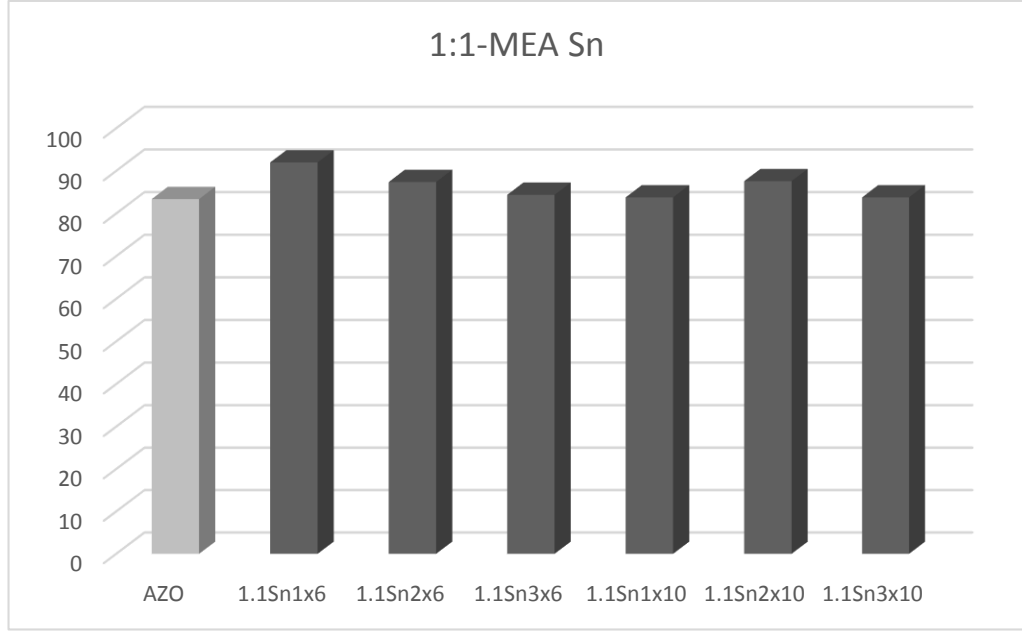
Çizelge 4.6. 1:1,25 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması



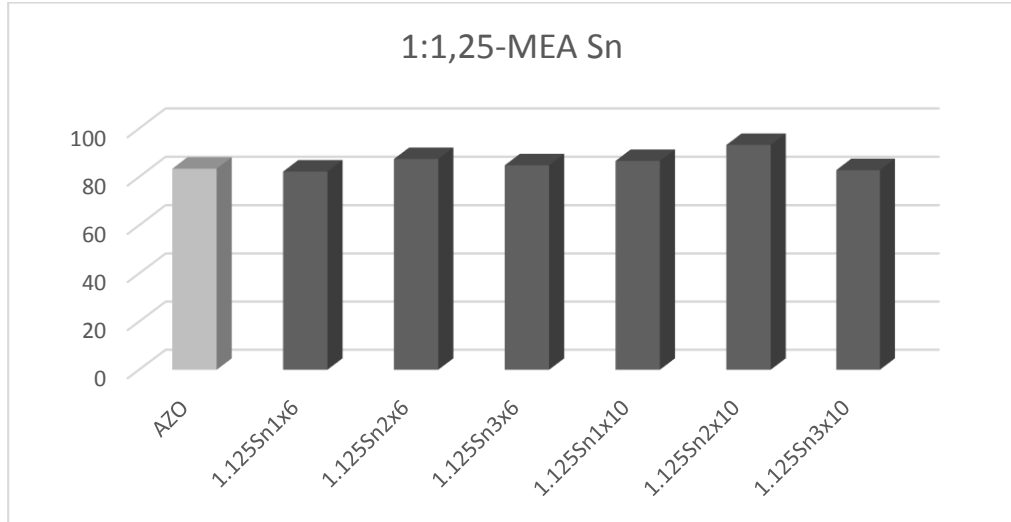
Çizelge 4.7. 1:0,75 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması



Çizelge 4.8. 1:1 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması



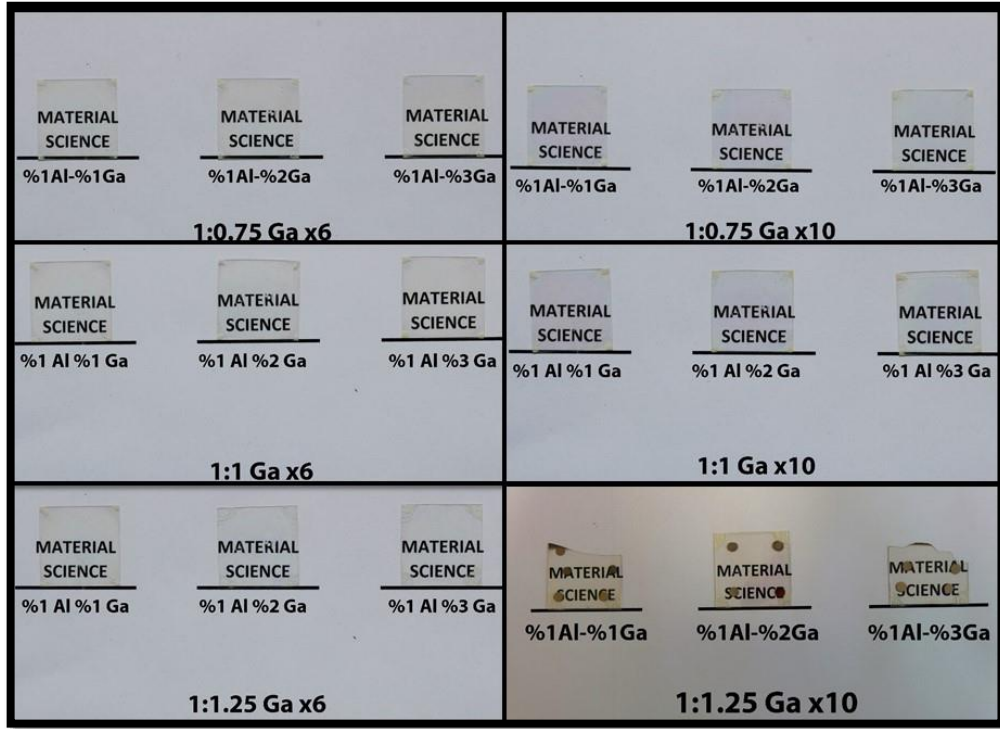
Çizelge 4.9. 1:1,25 MEA oranıyla hazırlanmış hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 ve 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince filmlerinin optik geçirgenliğinin karşılaştırılması



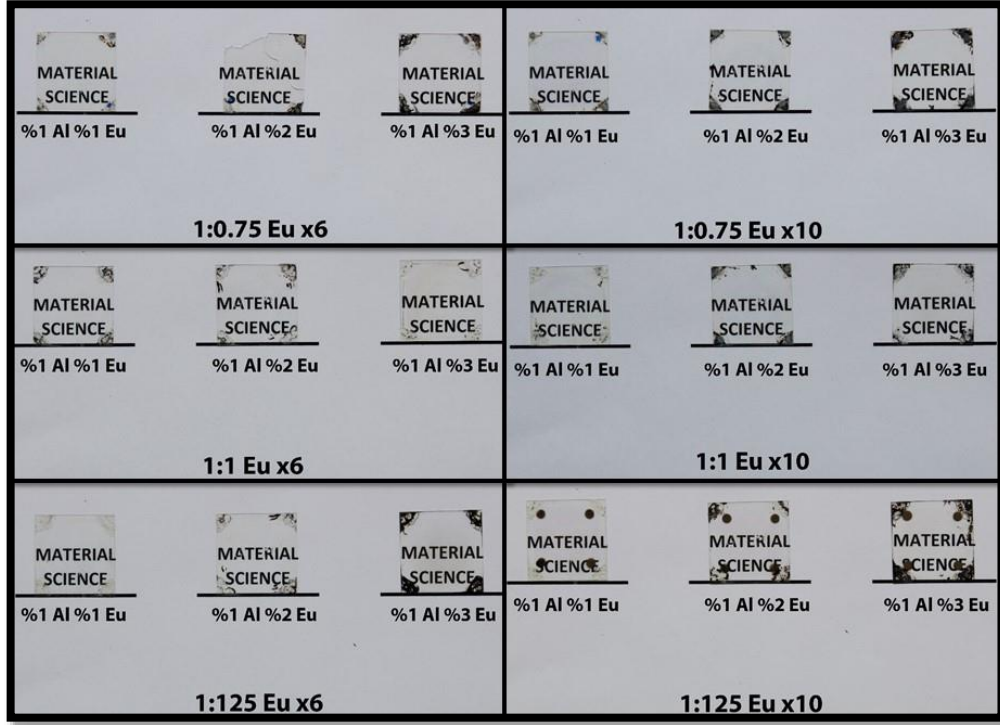
Şekil 4.20-4.22’de hazırlanmış olan numunelerin fotoğrafları verilmiştir. Tüm numunelerin görünür bölgedeki optik geçirgenlikleri yüksek olduğundan metindeki yazılar görülebilmektedir. 1:0,75 MEA oranı ile hazırlanan Al-Sn katkılı numunelerin üzerindeki noktalar elektriksel ölçümler sırasında omik iletkenlik

oluşturması için oluşturulmuş kontaklardır. Hacimce %1 Al ve %3 Sn ilaveli olan numunenin renginin değişmesinin nedeni omik iletkenlik oluşturmak için oluşturulan kontakların kürlenmesi için 600 derecede tavlama işleminde altlığın ve filmin yapısının bozulmuş olmasındandır.

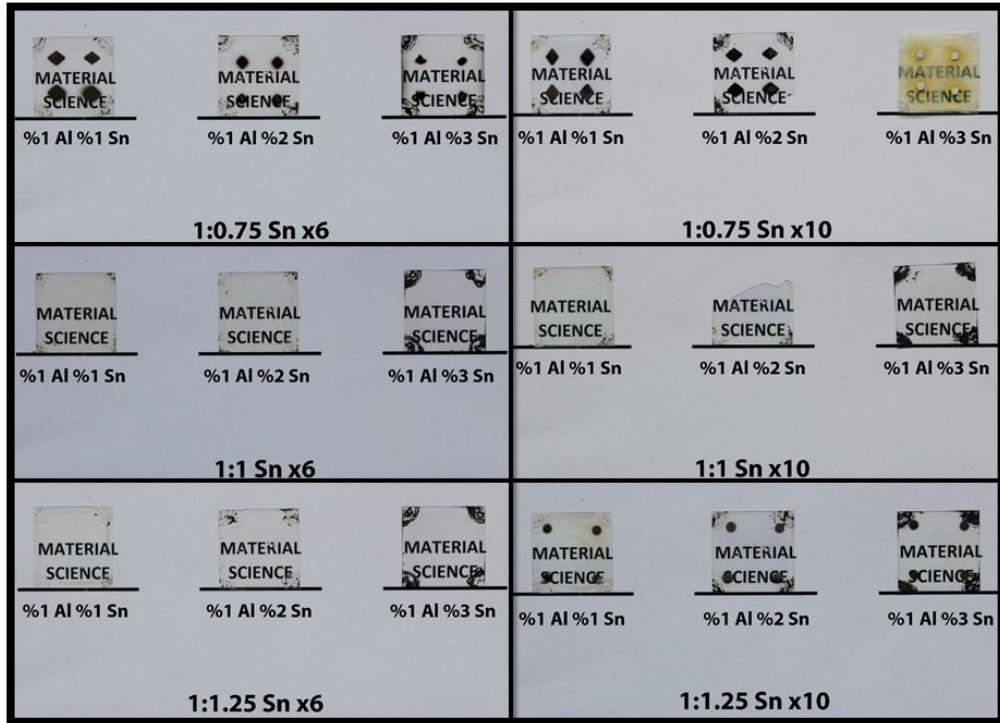
1:1,25 MEA oranı ile hazırlanan ve 10 kat olan Al-Sn, Al-Ga, Al-Eu katkı numunelerde de omik iletkenlik için kontak noktaları oluşturulmuş. Tüm numunelerin kenarlarında birikmeler olduğu gözlemlenmiştir. Bunun olay, kaplama işlemi sırasında merkez kaç kuvveti yardımı ile yayılan çözeltinin kenarlara gidildikçe kuvvetin etkisinin azalması sonucu birikmeler oluşmasından kaynaklanmaktadır. Kompozisyondaki dopant miktarı arttırdıkça bu birikmeler daha belirgin şekilde belli olmaktadır. Bu sistemin dopanta bağlı viskozitesindeki değişim ile açıklanabilir.



Şekil 4.20. Al-Ga katkı numunelerin yüzey görüntüleri



Şekil 4.21. Al-Eu katkılı numunelerin yüzey görüntüleri

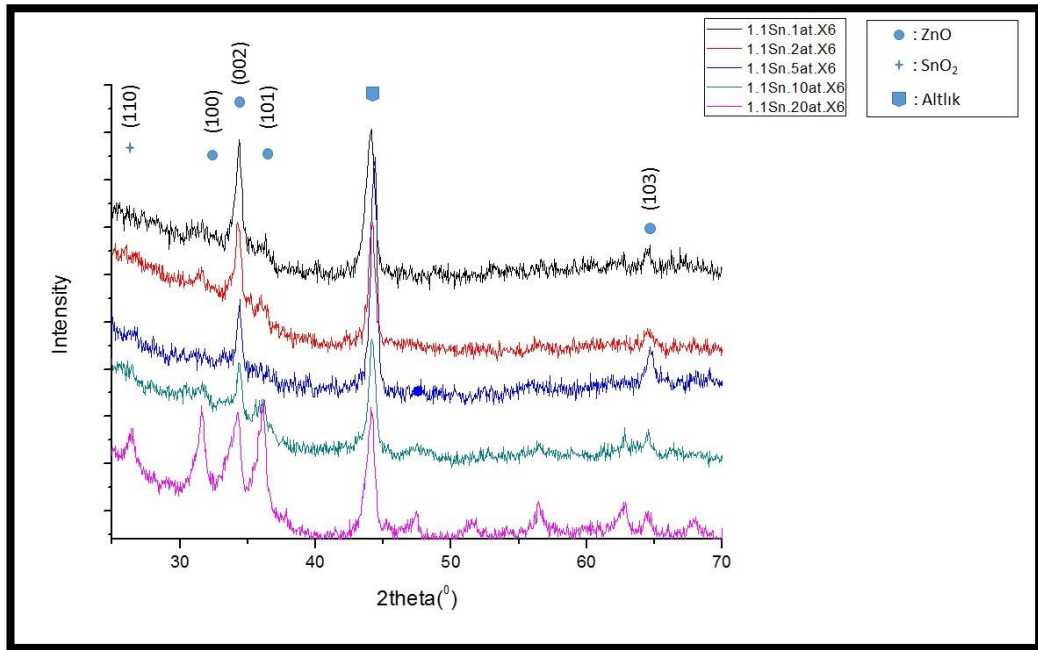


Şekil 4.22. Al-Sn katkılı numunelerin yüzey görüntüleri

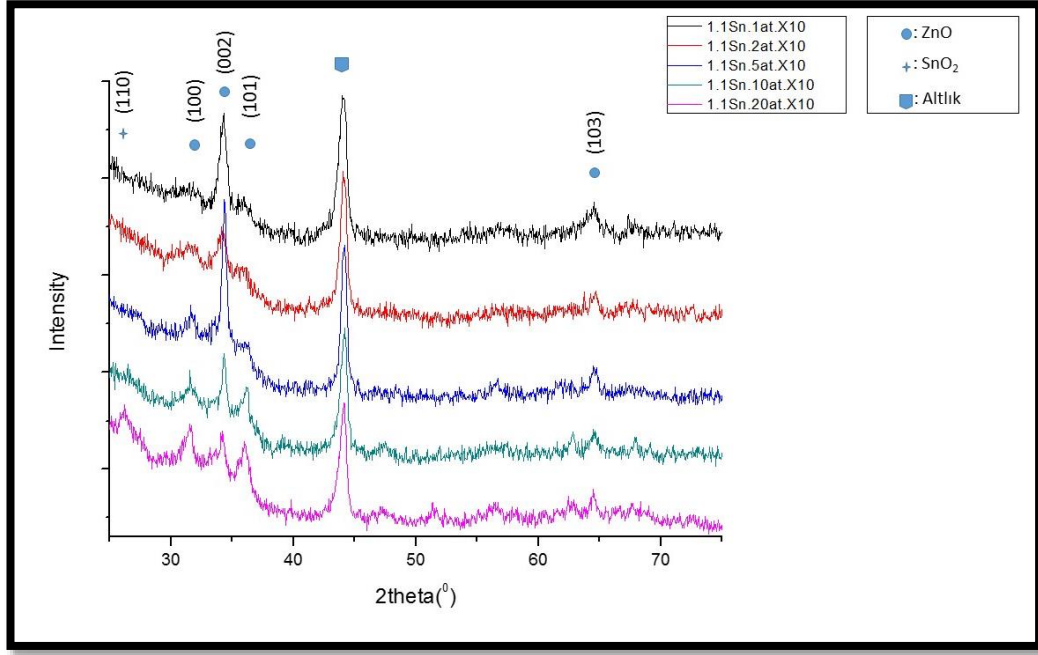
4.2. Faz Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.2.1. Tek dopant etkisi

Şekil 4.23 ve 4.24’de sırasıyla 6 ve 10 kat kaplama yapılmış %1 at., %2 at., %5 at., %10 at., ve %20 at., SnO₂ katkı SnO₂/ZnO ince filmlerinin X-ışınları karakterizasyonu görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi üretilmiş olan filmler (002) doğrultusunda yüksek bir kırılma indisine sahiptir. Bu da (002) doğrultusunda yönlenme olduğunu göstermektedir. ZnO’ya ait olan hegzagonal wurtzite kristal yapısı, bileşimdeki SnO₂ miktarının artması ile bozulmaktadır. (002) doğrultudaki yönlenmenin azalarak diğer yönlere doğru büyümeler olduğu görülmektedir. %20 at. ilaveli SnO₂/ZnO ince filmin de (110) düzleminde gelen kalay oksit piki de görülmektedir. Bu sonuç çinko oksite ait olan hegzagonal wurtzite yapısının kalay oksite ait olan tetragonal rutil yapısına doğru kayma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Yaklaşık olarak 44 dereceden gelen pik X-ışınları karakterizasyonu sırasında numuneyi sabitlemek için kullanılan altlıktan gelmektedir.



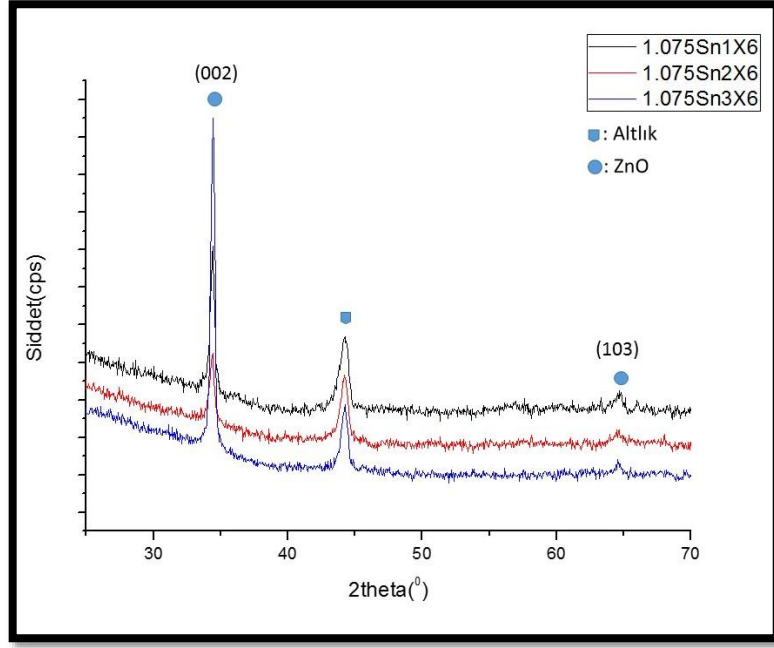
Şekil 4.23. %1 at., %2 at., %5 at., %10 at., ve %20 at., SnO₂ katkı 6 kat kaplama yapılmış SnO₂/ZnO ince filmlerinin X-ışınları karakterizasyonu



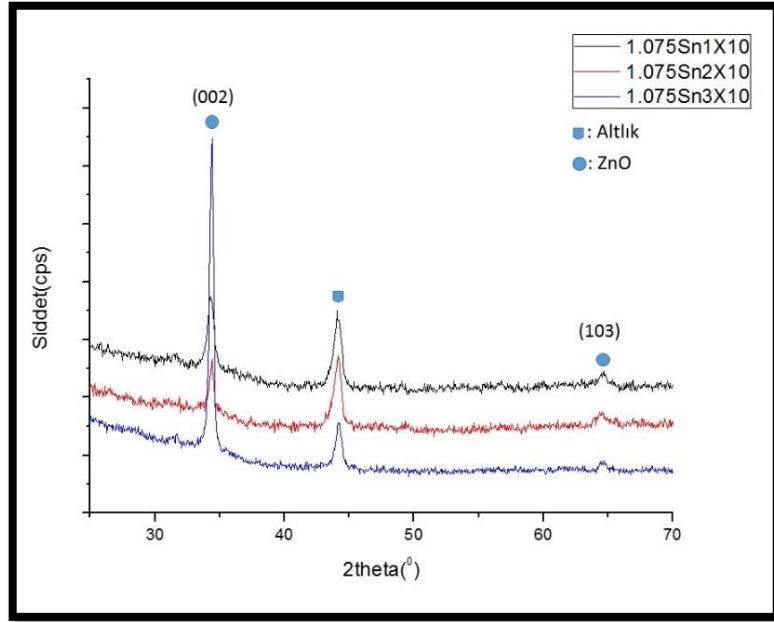
Şekil 4.24. %1 at., %2 at., %5 at., %10 at., ve %20 at., SnO₂ katkılı 10 kat kaplama yapılmış SnO₂/ZnO ince filmlerinin X-ışınları karakterizasyonu

4.2.2. Çift dopant ve MEA oranının etkisi

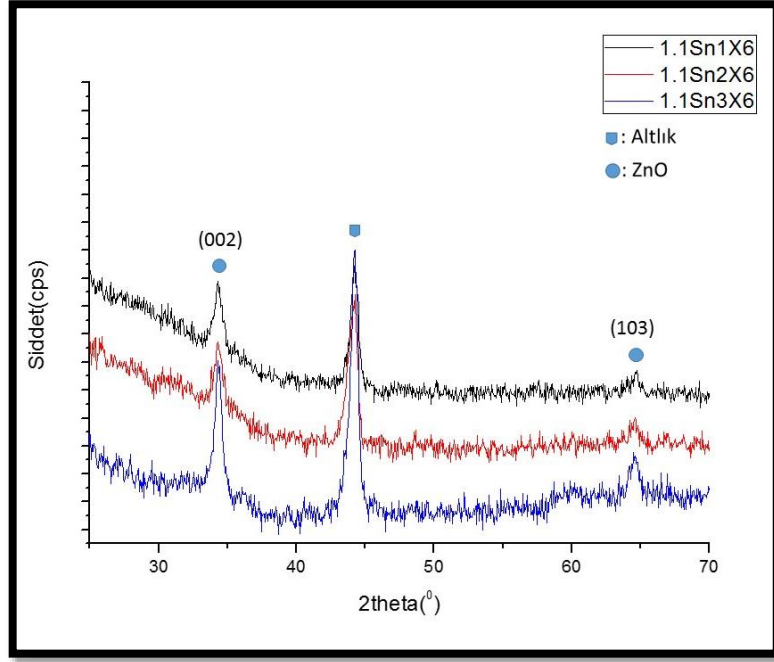
Şekil 4.25, ve 4.26'de 1:0,75 MEA miktarı ile hazırlanmış sırası ile 6 ve 10 kat kaplama yapılmış olan hacimce %1 Al ve hacimce %1 %2 %3 Sn katkılı çinko oksit ince filmlerinin X-ışınları karakterizasyon sonuçları görülmektedir. Kırılma piklerinin pozisyonları yapının çinko okside ait olan hegzagonal wurtzite yapısında olduğunu göstermektedir. Kalay katkı miktarının artması ile (002) doğrultusundan gelen pik şiddetinin arttığı, bunun da yapının hacimce %3 Sn katkılı halinin en çok yönlenmeye neden olduğunu göstermektedir. Şekil 4.13 ve 4.14'de görüldüğü gibi kaplama sayısının 6 dan 10'a çıkarılmasıyla aynı eğilimin devam etmektedir.



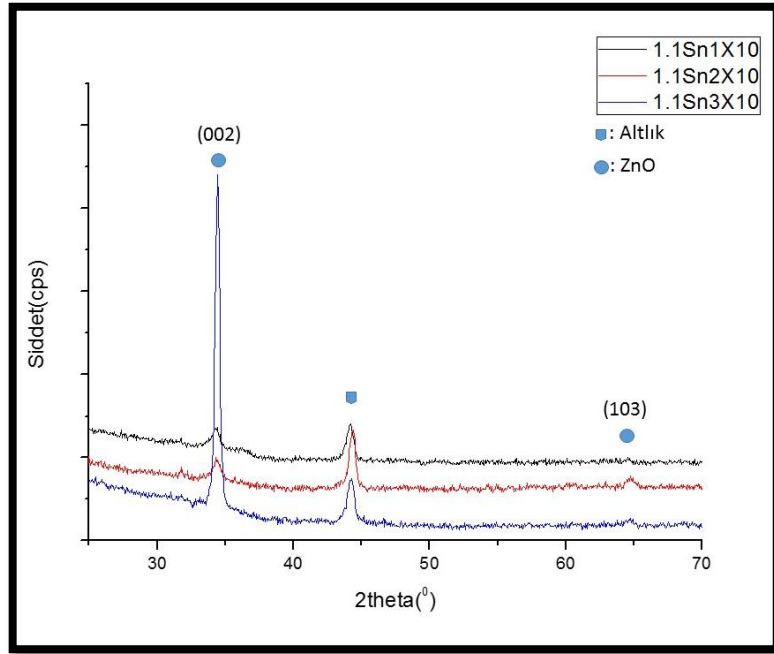
Şekil 4.25. Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:0,75)



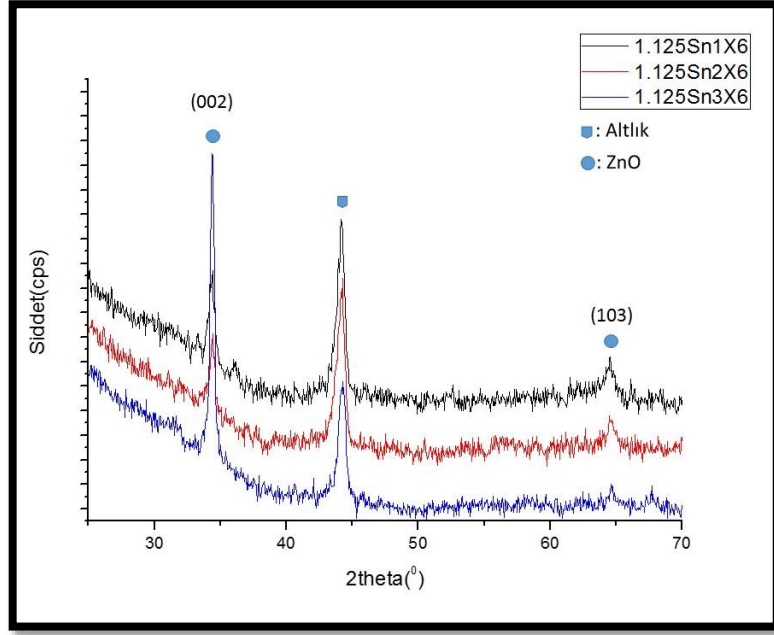
Şekil 4.26. Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:0,75)



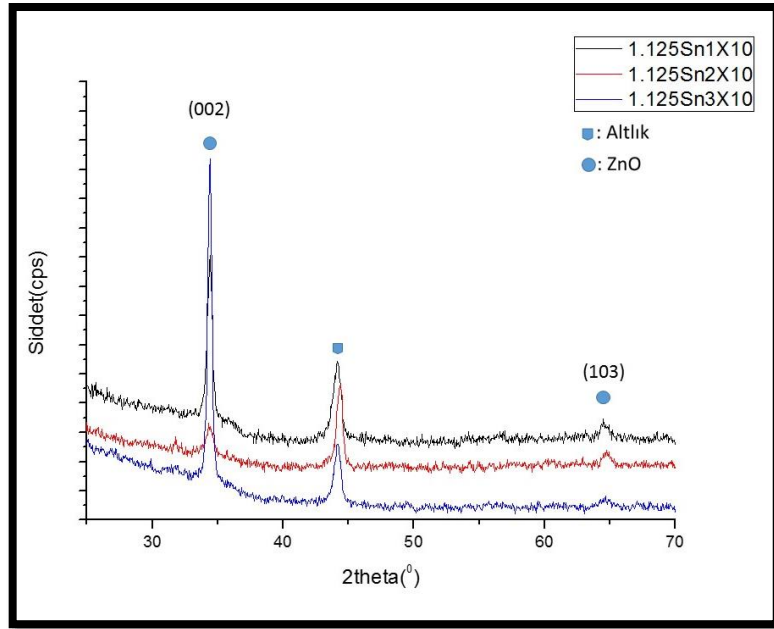
Şekil 4.27. Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1)



Şekil 4.28. Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1)

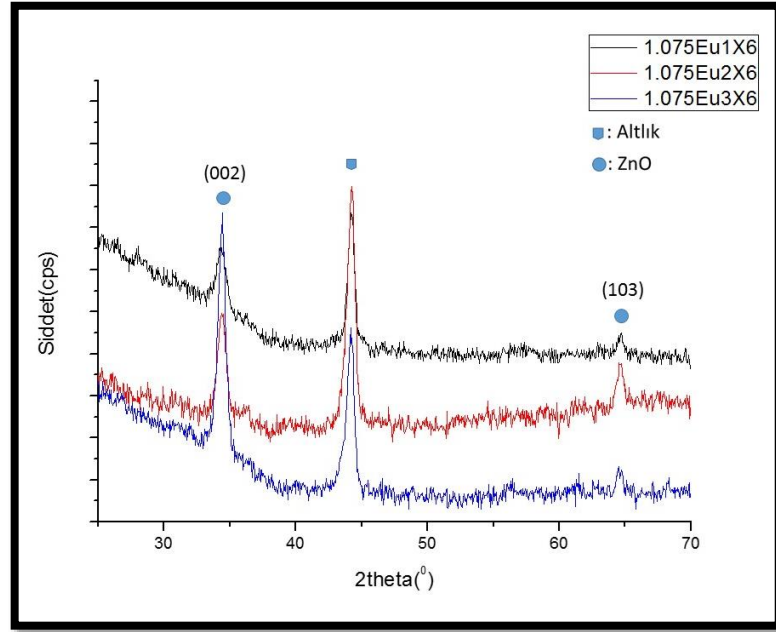


Şekil 4.29. Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1,25)

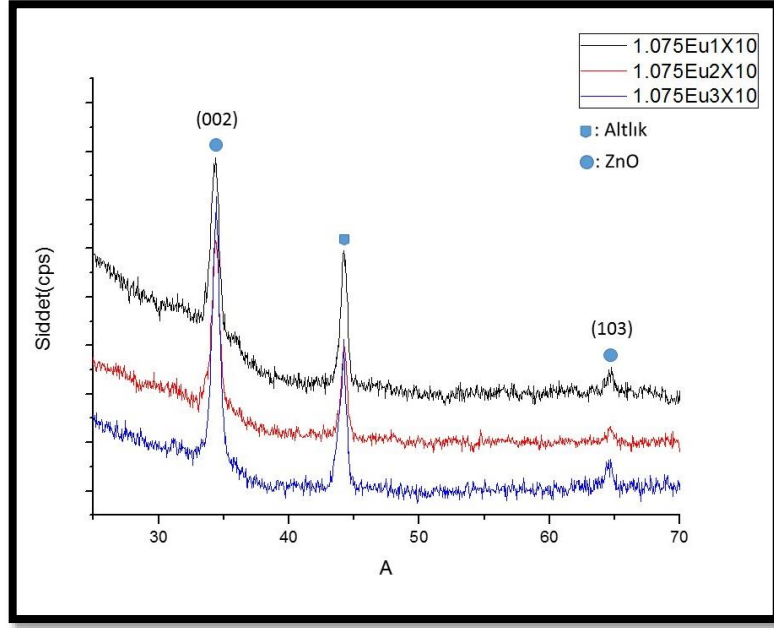


Şekil 4.30. Hacimce %1, %2, %3 Sn ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1,25)

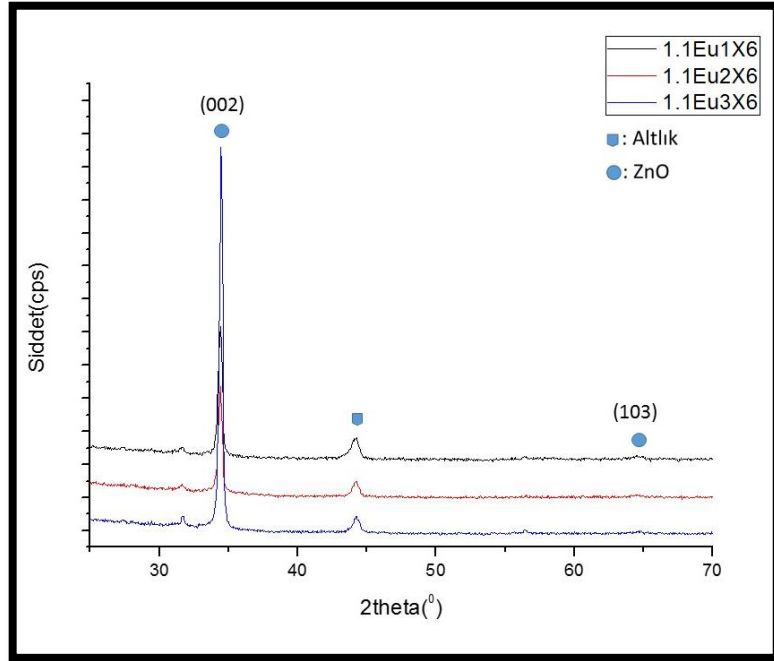
Şekil 4.31 ve 4.32’de 1:0,75 MEA, şekil 4.33 ve 4.34’da 1:1 MEA ve şekil 4.35 ve 4.36’de 1:1,25 MEA oranlarında hazırlanmış, sırası ile 6 ve 10 kat kaplama yapılmış olan hacimce %1 Al ve hacimce %1 %2 %3 Eu katkılı çinko oksit ince filmlerinin faz karakterizasyon sonuçları görülmektedir. Bu numunelerde de daha önce bahsedilmiş olan eğilim devam etmektedir. Eu katkı miktarının artışıyla (002) doğrultusundan gelen pik şiddetleri artmakta ve (103) yönünden gelen pik şiddetinin azaldığı hatta %3 Eu katkısı ile yapının tamamen (002) doğrultusunda yönlendiği görülmektedir (şekil 4.33-4.36). Katkı miktarının artmasının yapının (002) doğrultusunda yönlenmesine katkı sağladığı açıkça görülmektedir. Eu katkılı hazırlanan tüm ince filmlerin hegzagonal wurtzite yapısında olduğu ve yapılmış olan katkıların bu yapı ile uyumlu olarak yer aldığı tespit edilmiştir.



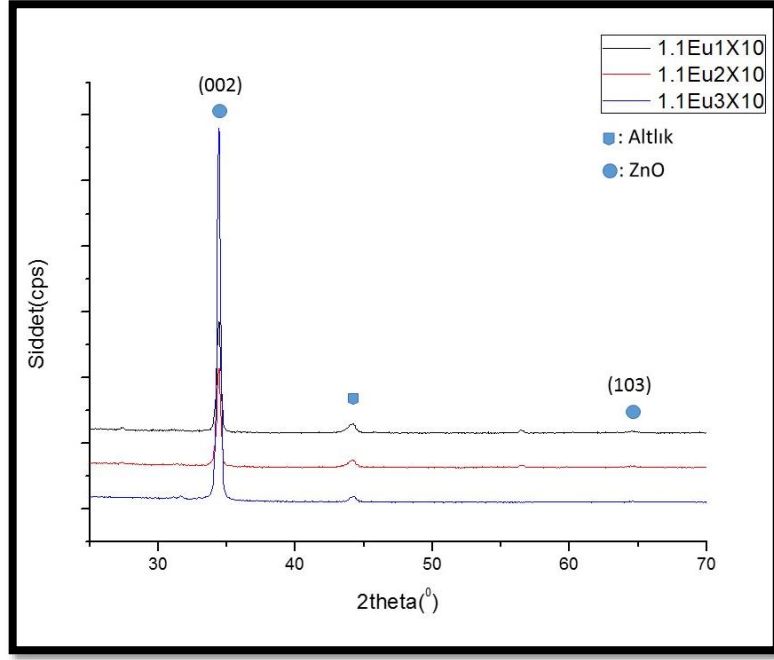
Şekil 4.31. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:0,75)



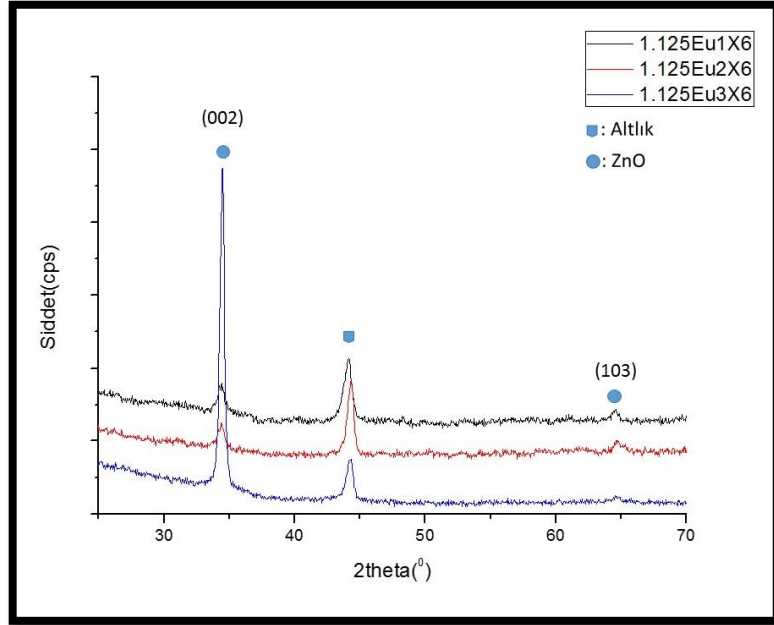
Şekil 4.32. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:0,75)



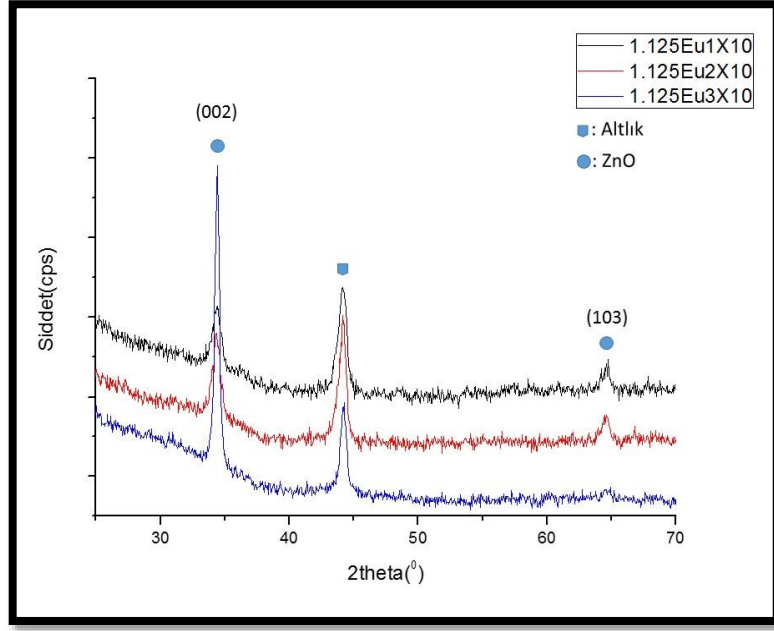
Şekil 4.33. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1)



Şekil 4.34. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1)

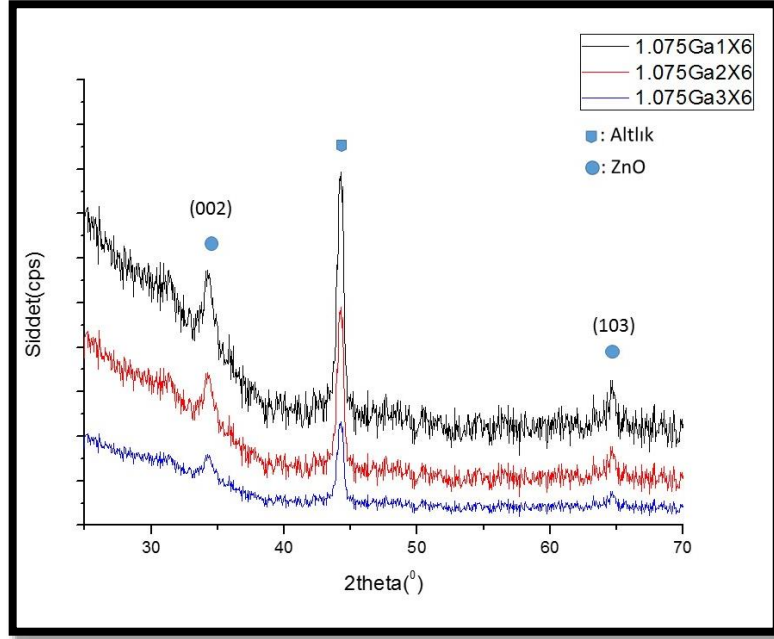


Şekil 4.35. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1,25)

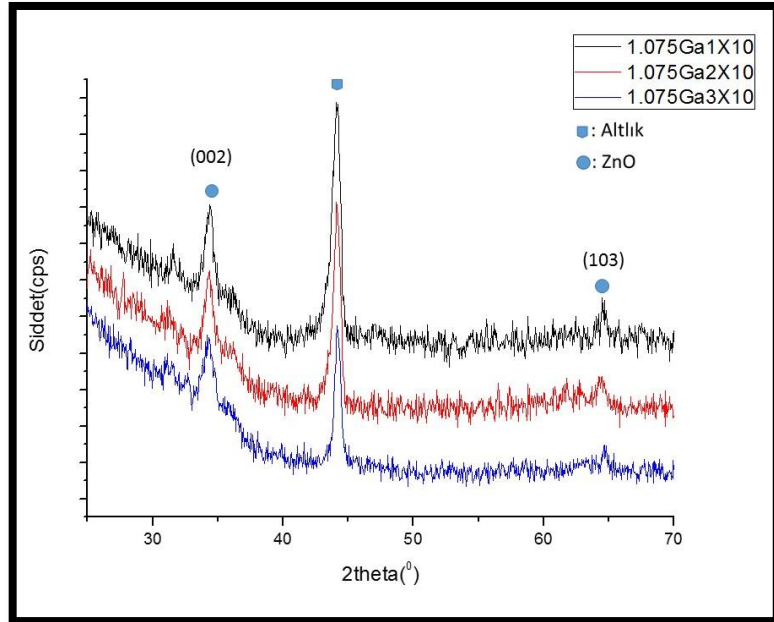


Şekil 4.36. Hacimce %1, %2, %3 Eu ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1,25)

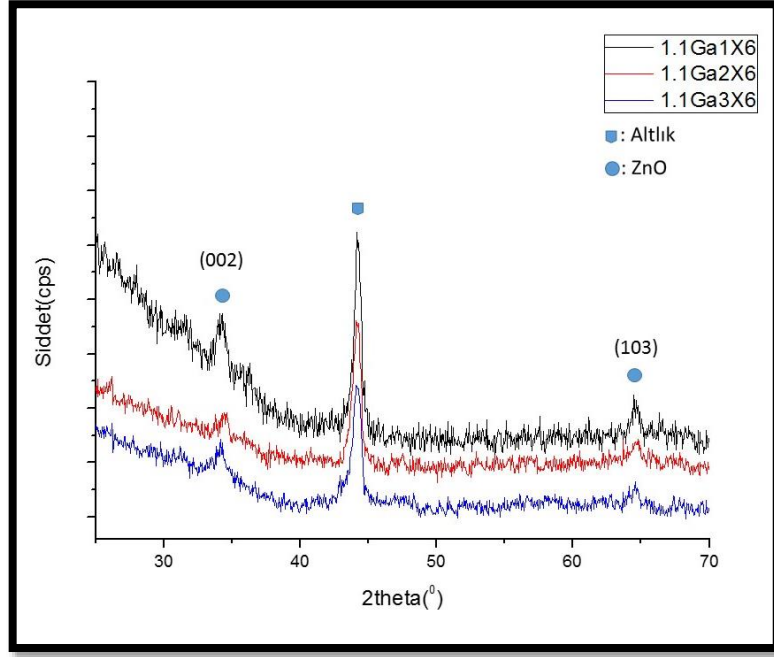
Şekil 4.37 ve 4.38’de 1:0,75 MEA, şekil 4.39 ve 4.40’de 1:1 MEA ve şekil 4.41 ve 4.42’de 1:1,25 MEA oranlarında hazırlanmış, sırası ile 6 ve 10 kat kaplama yapılmış olan hacimce %1 Al ve hacimce %1, %2, %3 Ga katkılı çinko oksit ince filmlerinin X-ışınları karakterizasyon sonuçları görülmektedir. Daha önceki sistemlerde gözlenen sonuçların aksine yapılan katkılandırma miktarının artması ile pik şiddetlerinin giderek azaldığı görülmektedir. Bu durumun Ga miktarının artması ile kristal yapının bozulma eğiliminde olduğu ve kristalleşmenin engellendiği düşünülmektedir. En yüksek şiddetteki pikler %1 Ga katkılı olan yapılarda gözlenmiştir. Genel olarak diğer sistemlerde gözlenen (002) doğrultusunda tercihli yönelmenin olduğu ve mevcut ikinci pikin (103) doğrultusunda oluştuğu tespit edilmiştir.



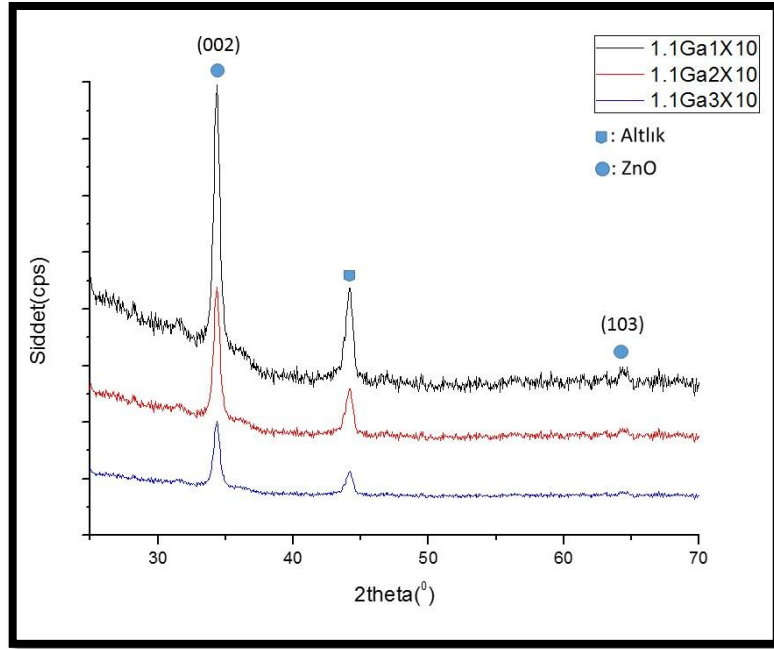
Şekil 4.37. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:0,75)



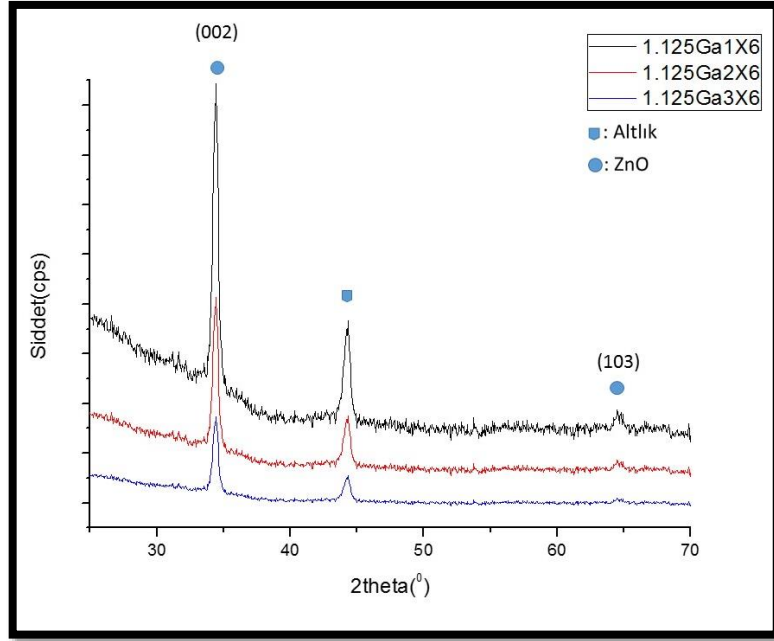
Şekil 4.38. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:0,75)



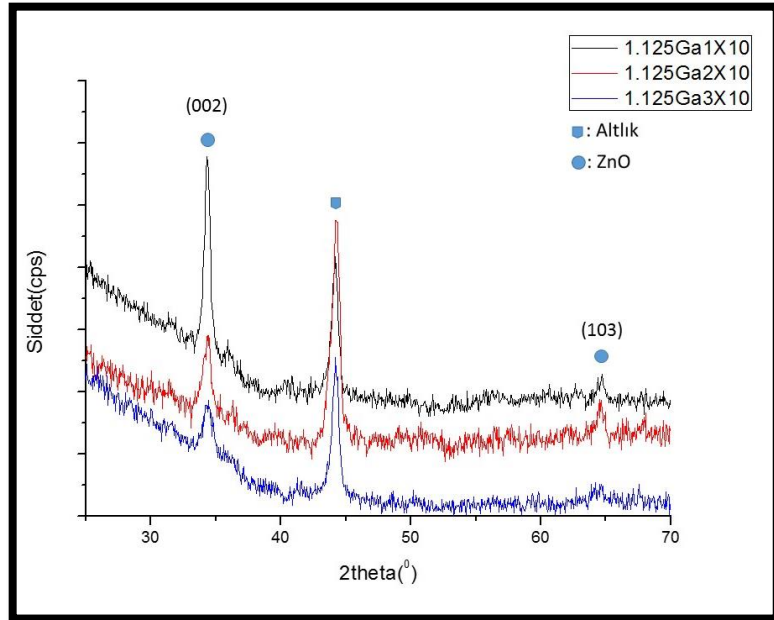
Şekil 4.39. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1)



Şekil 4.40. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1)



Şekil 4.41. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 6 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1,25)



Şekil 4.42. Hacimce %1, %2, %3 Ga ve %1 Al katkılı 10 kat kaplama yapılmış ZnO ince film X-ışınları karakterizasyon sonuçları (ZnO:MEA, 1:1,25)

Tüm kompozisyonların çinko oksit hegzagonal wurtzite yapısında olduğu JCPDS kart numarası 36-1451 ile doğrulanmaktadır. Sn ve Eu katkı miktarının artmasıyla birlikte (002) düzleminde gelen pik şiddetinin arttığı ve en şiddetli pikin hacimce %3 katkılı yapılardan geldiği tespit edilmiştir. Filmlerdeki Ga miktarının artması pik şiddetinde azalmaya neden olmaktadır ve en yüksek şiddetli pik hacimce %1 katkı yapılmış olan yapılarda gözlenmektedir.

Filmlerde difraksiyon piklerine göre Al, Sn, Eu, Ga, fazları tespit edilmemiştir. Bu da yapılan katkılandırma atomlarının çinko atomlarının yerine geçerek yapının içinde yer aldığını göstermektedir. Ayrıca, Mahdhi ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda belirttiği şekilde yüksek kristal yapıya sahip filmler elde edilmiştir [93].

Elde edilen tüm filmlerde (002) doğrultusunda yönelmeler gözlenmiştir. Bu yönelmenin sebebi şimdiye kadar net bir şekilde bilinmemekle birlikte iç gerilmelerin (internal stresses) ve yüzey enerjisinin bu olaya neden olduğu ileri sürülmektedir [99]. Yönlenmeye sahip olan yapılar elektriksel açıdan yararlı olabilirler. Çünkü yüksek kristal yönelmesinin elektriksel direnci azalttığı düşünülebilir. C-düzlemindeki taşıma mesafesinin (carrier path) kısalması ve tane sınırındaki taşıma saçılmasının azalmasıyla birlikte elektron taşıma kapasitesini artırır [94].

Kim ve arkadaşlarına göre yönelmeye etki eden bir değişken de kullanılan çözücüdür. Yapmış olduğumuz çalışmada ilk aşamada 2-ethoxyetanol kullanılırken yönelmenin daha az olduğu ve ikinci piklerin (100), (101), (103) düzlemlerinde olduğu görülmüştür (şekil 4.24). 2-methoxyethanol kullanılarak hazırlanan filmlerde (002) doğrultusunda yönelmenin arttığı hatta bazı filmlerde sadece (002) doğrultusundan pikler elde edildiği görülmektedir (şekil 4.28) [95].

Yapıdaki Ga miktarının artması filmlerin kristalleşmesini olumsuz etkilemekte olup bu olay literatürdeki sonuçlarla paralel olarak dopant ile çinko arasındaki iyon boyutu farkından kaynaklanan streslerle açıklanabilmektedir [96]. Ayrıca yüksek dopant konsantrasyonundan dolayı tane sınırındaki dopant ayrımı da neden olabilir [93].

İyi bir kristalleşme seviyesine sahip malzemenin XRD spektrumu şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde bulunan yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahiptir. Eğer zemin şiddeti yüksek, yarı pik genişlikleri geniş ve

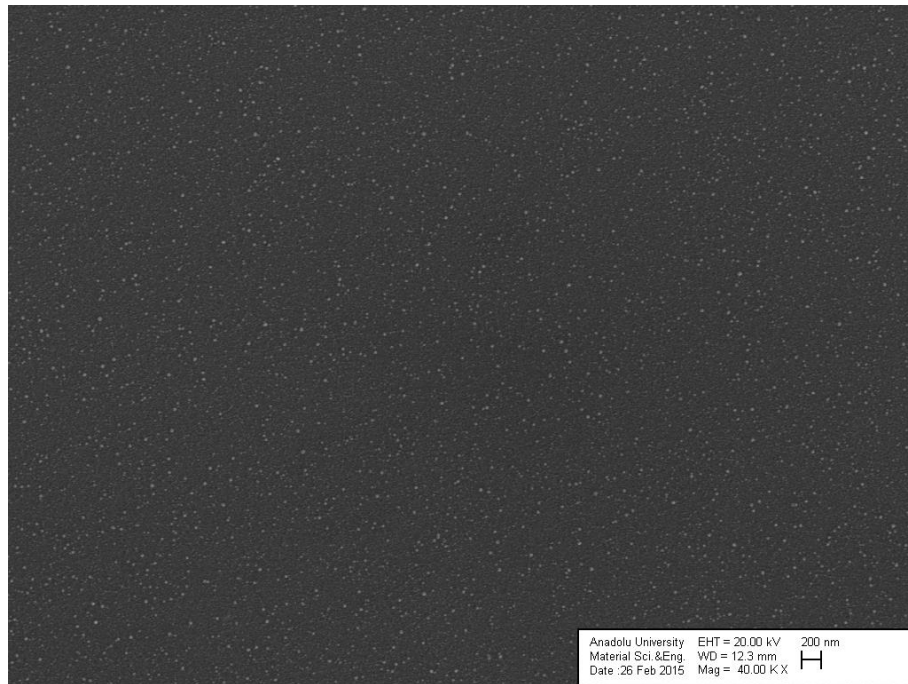
pik şiddetleri düşük ise kristalleşme seviyesinin kötü olduğu söylenebilir [69]. Buna bağlı olarak Eu ve Sn miktarının artırılmasıyla kristalleşmenin arttığı ve Ga miktarının artması kristalleşmeyi azalttığı söylenebilir.

4.3. Mikroyapısal Değerlendirme

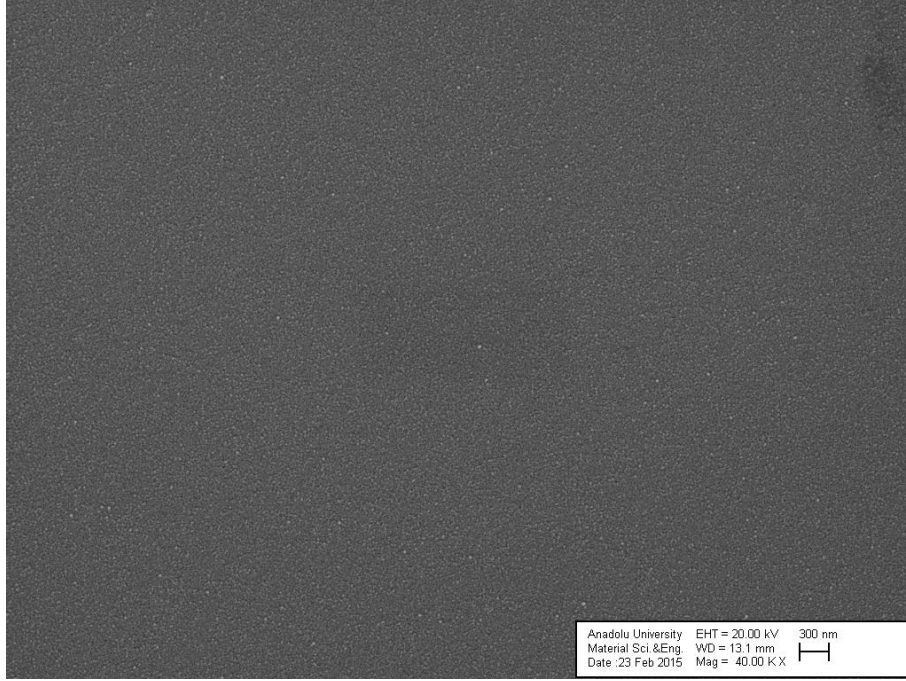
4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu bulguları

Bu bölümde hazırlanan bazı numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojisi ve yan kesiti incelenerek filmler hakkında genel bilgiler elde edilmiştir.

1:1,25 MEA oranı ile hazırlanan hacimce %1 Al-%1 Ga ve %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin SEM görüntüleri şekil 4.43 ve 4.44'deki verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde kullanılan dopant miktarının elde edilen filmlerin yüzey morfolojisinde belirgin olarak etkili olduğu görülmektedir. Dopant miktarındaki artış ile tane boyutunun küçüldüğü tespit edilmiş olup, bu sonuç literatürdeki sonuçlarla desteklenmektedir [97]. Literatürdeki sonuçlara paralel olarak, yapılan Ga ilavesi ZnO yapısına karışırken atom çekirdeği sayısını arttırmakta ve buna bağlı olarak tane yapısında küçülmeye neden olmaktadır [55,98].



Şekil 4.43. Hacimce %1 Al ve %1 Ga katkılı ZnO filminin SEM yüzey görüntüsü (1:1,25 MEA)



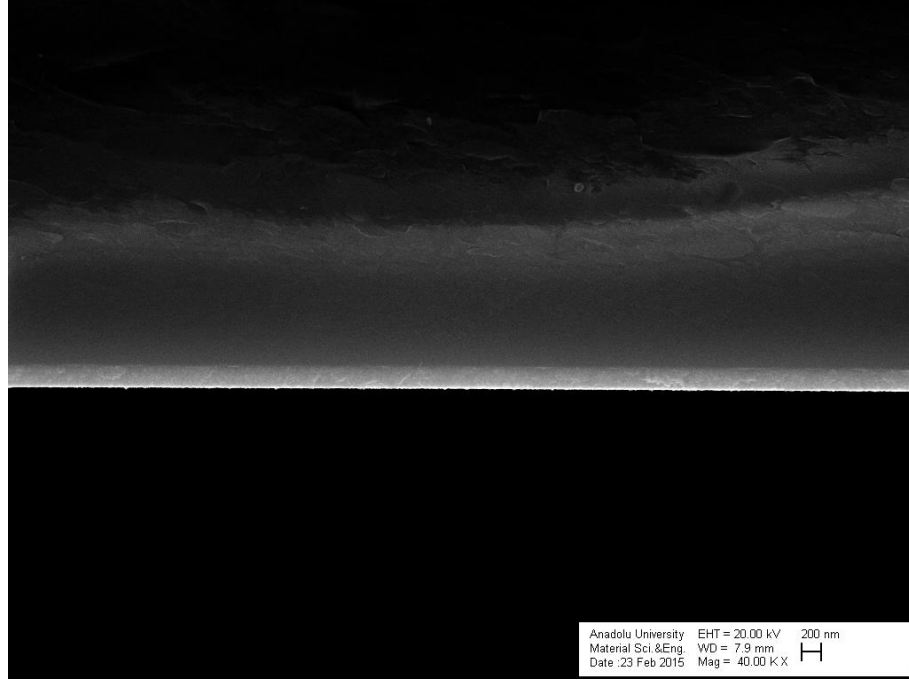
Şekil 4.44. Hacimce %1 Al ve %3 Ga katkılı ZnO filminin SEM yüzey görüntüsü (1:1,25 MEA)

Şekil 4.42'deki XRD sonuçlarına bakıldığında hacimce %1 Ga katkılı olan numunenin en şiddetli pik değerine verdiği ve (002) doğrultusunda yönelmenin en fazla olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak şekil 4.13'deki geçirgenlik grafiğindeki en yüksek değere sahip olan hacimce %3 Ga katkılı numune olduğu görülmektedir. Ga katkı miktarının artması ile tane boyutu küçülmüş yüzey saçılmaları azalarak optik geçirgenlik artmıştır. Fakat elektriksel iletkenlikler de bu değerlere bağlı olarak azalma göstermiştir. Büyük taneli yapıda iletkenliğin artmasının nedeni taşıma konsantrasyonunun arttırması tane sınır sayısının azalarak direnç değerini azalması ve tane sınırı saçılması azalmasıdır.

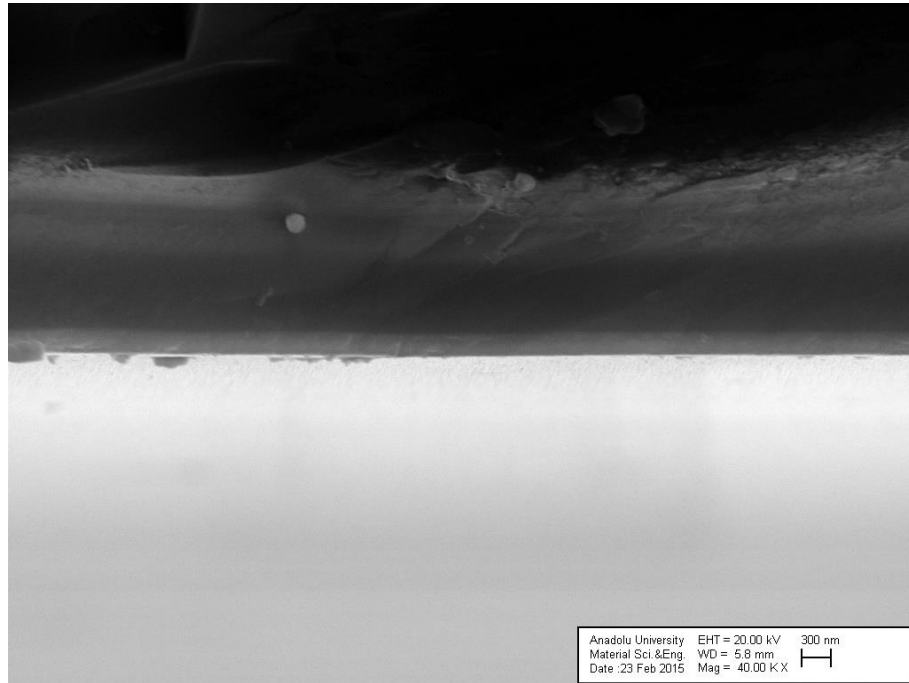
ZnO yapısına Ga iyonu katkılandırmak yapının tane boyutunda küçülme ile sonuçlanmaktadır Bunun nedeni Ga nitratlarının sol hazırlama sırasındaki hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ve buna ek olarak ZnO kümesinin çekirdeklenme ve büyümesini kontrol etmesidir [60].

Şekil 4.45 ve 4.46'de 1:1,25 MEA oranı ile hazırlanan hacimce %1 Al-%1 Ga ve %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüleri verilmektedir. Ga katkılı filmlerin yan kesitleri incelendiğinde film kalınlıklarının yaklaşık olarak 230 ile 250 nm arasında olduğu görülmektedir. Bu da film geçirgenliğinin yüksek olmasına yardımcı olmaktadır.

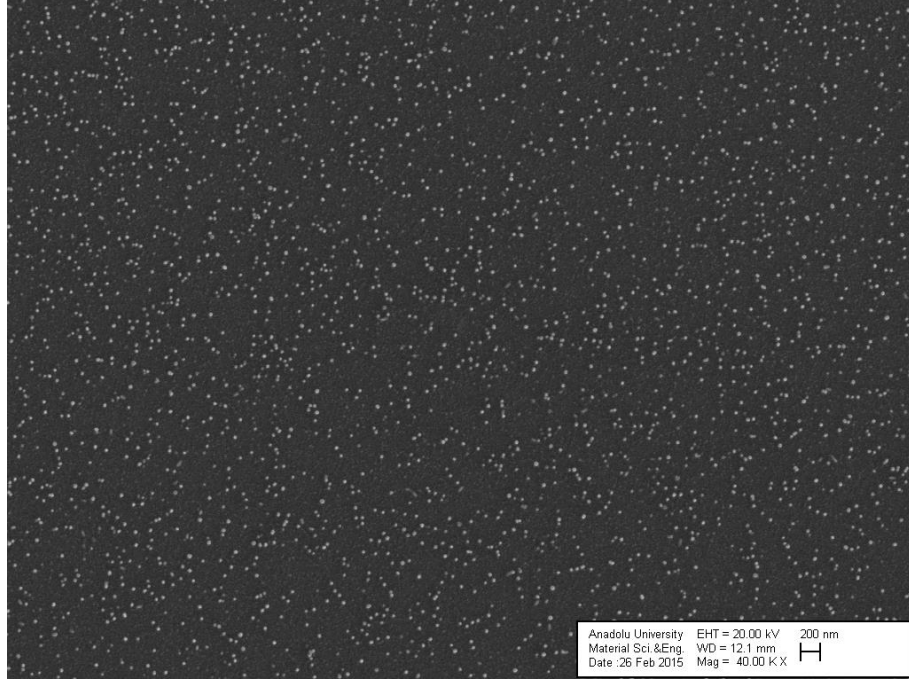
1:1,25 MEA oranı ile hazırlanan hacimce %1 Al-%1 Eu ve %1 Al-%3 Eu katkı ZnO filminin SEM görüntüleri şekil 4.47 ve 4.48'deki gibidir. Filmdeki Eu katkı miktarının artması filmin tane büyümesini arttırmaktadır. Bu tane büyümesi filmin optik özelliklerini azaltırken filmin elektriksel özelliklerini iyileştirmektedir.



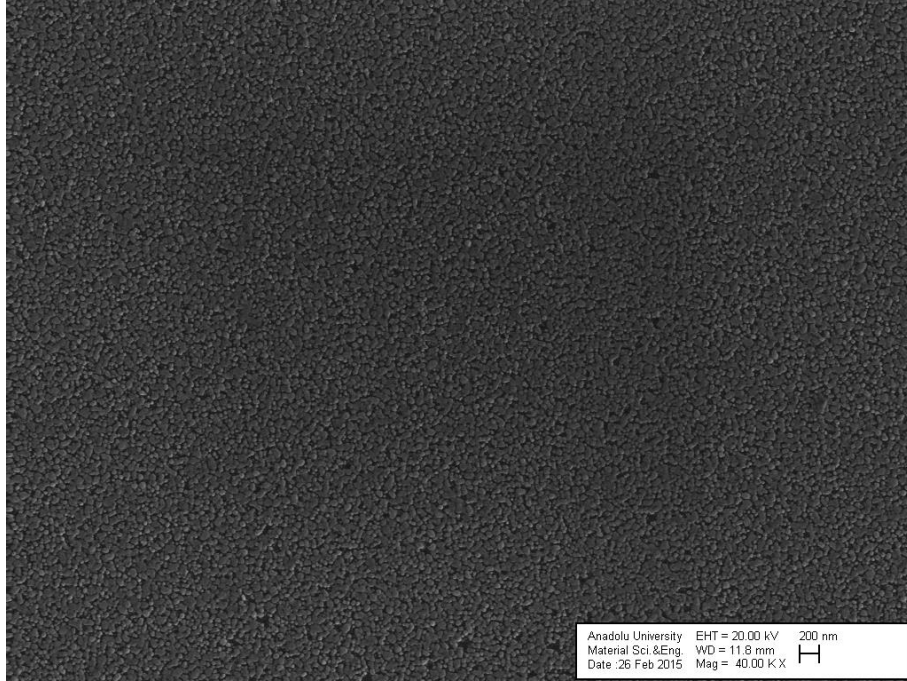
Şekil 4.45. Hacimce %1 Al ve %1 Ga katkı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüsü (1:1,25 MEA)



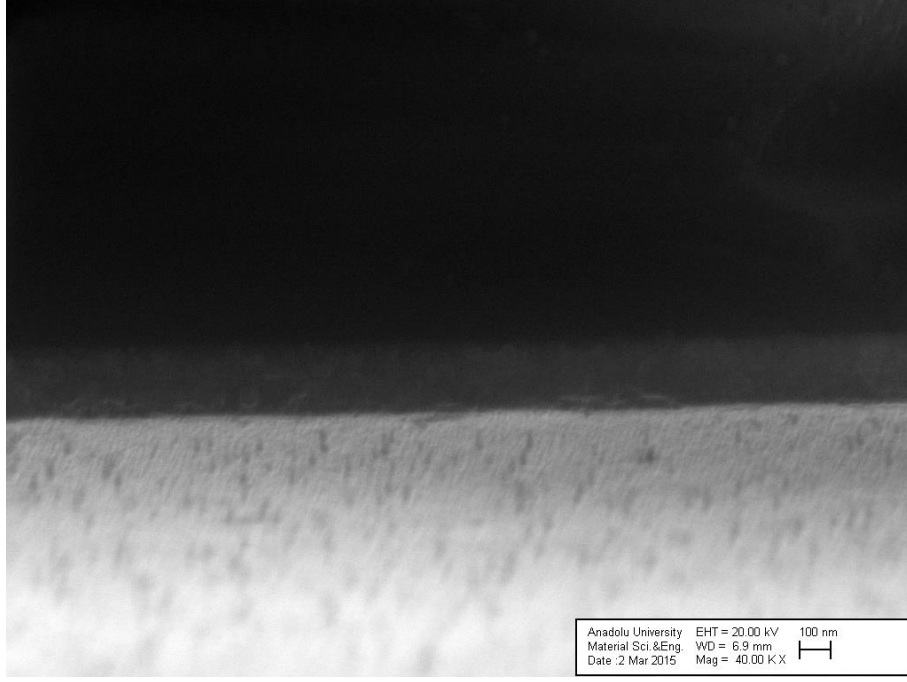
Şekil 4.46. Hacimce %1 Al ve %3 Ga katkı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüsü (1:1,25 MEA)



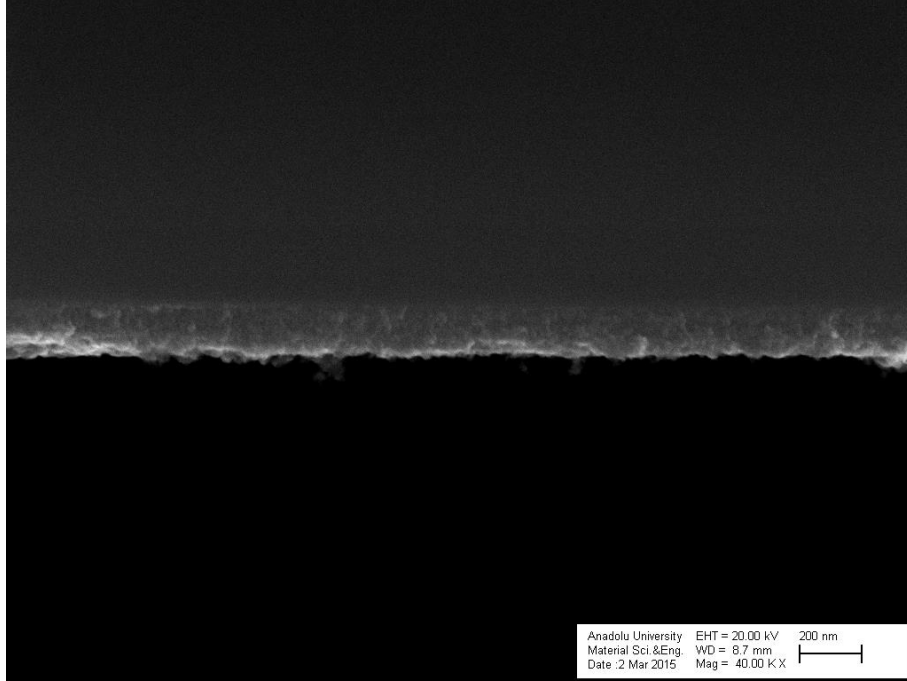
Şekil 4.47. Hacimce %1 Al ve %1 Eu katkı ZnO filminin SEM yüzey görüntüsü (1:1,25 MEA)



Şekil 4.48. Hacimce %1 Al ve %3 Eu katkı ZnO filminin SEM yüzey görüntüsü (1:1,25 MEA)



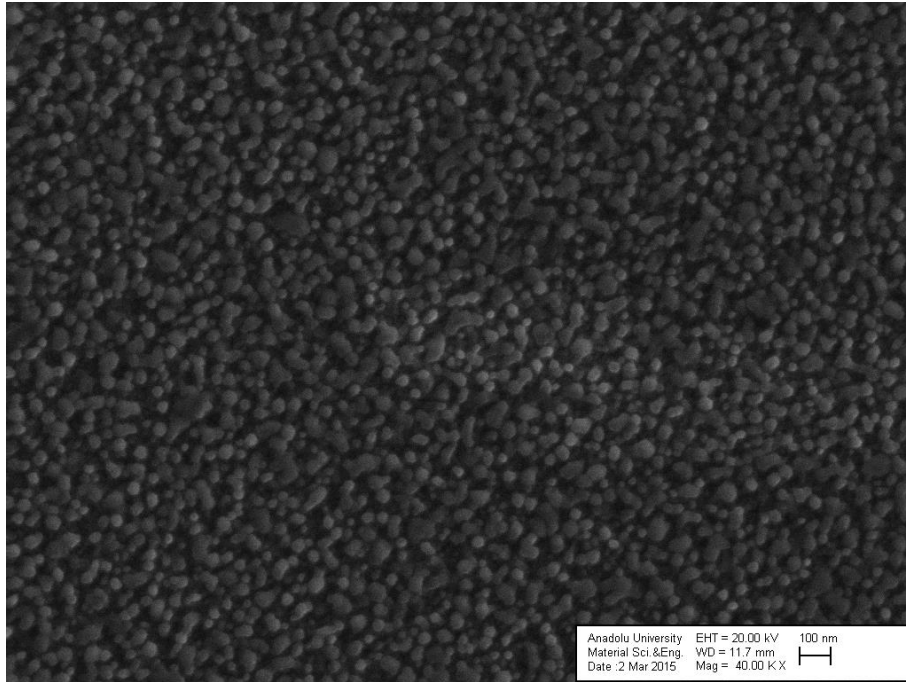
Şekil 4.49. Hacimce %1 Al ve %1 Eu katkı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüsü (1:1,25 MEA)



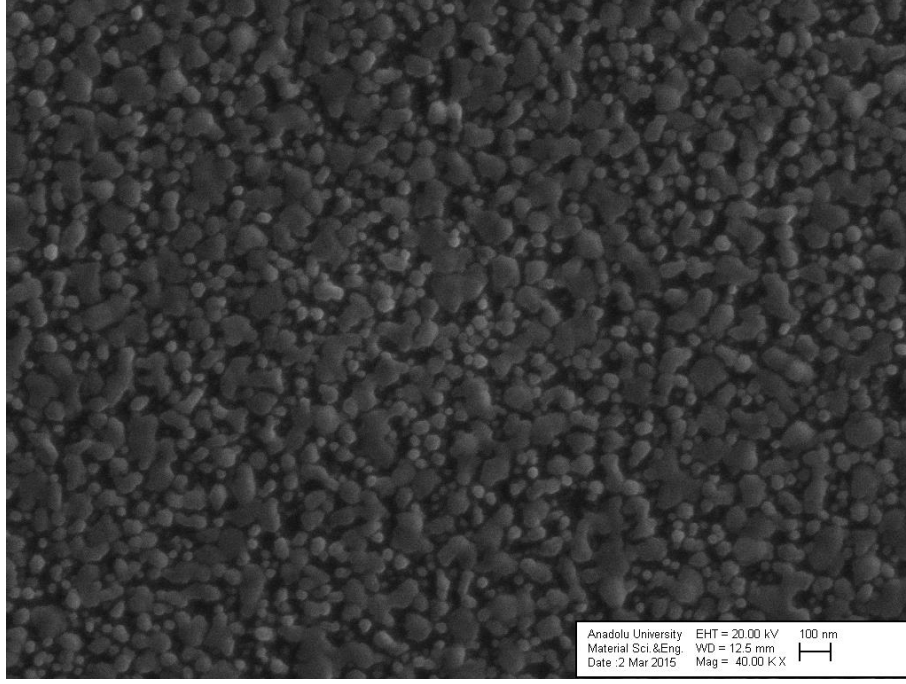
Şekil 4.50. Hacimce %1 Al ve %3 Eu katkı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüsü (1:1,25 MEA)

Eu katkıli filmlerin yan kesitlerine baktığımızda Ga katkıli filmlerde olduğu gibi film kalınlığı yaklaşık olarak 250nm civarlarında olduğu tespit edilmiştir

1:1,25 MEA oranı ile hazırlanan hacimce %1 Al-%1 Sn ve %1 Al-%3 Sn katkı ZnO filminin SEM görüntüleri şekil 4.51 ve 4.52'deki gibidir. Şekiller incelendiğinde Eu gibi Sn katkı miktarının artması ile yapıda tanelerin büyüdüğü görülmektedir. Buna ek olarak tane büyümesiyle birlikte optik geçirgenliğinin azaldığı fakat elektriksel iletkenliğinin arttığı bilinmektedir. Bu kompozisyon Ga katkıli sistemlerle paralel sonuçlar göstermektedir. Tane büyümesiyle birlikte taşıma konsantrasyonu artarak iletkenlik artmakta ve büyük tanelerden dolayı ışığın saçılımı arttığı için geçirgenlik azalmaktadır.



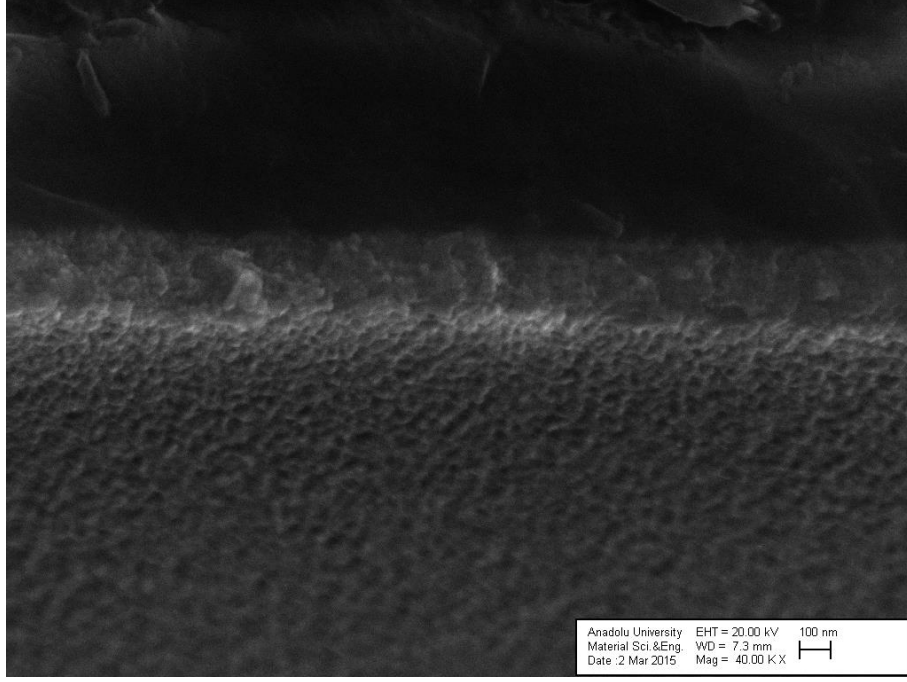
Şekil 4.51. Hacimce %1 Al ve %1 Sn katkı ZnO filminin SEM yüzey görüntüsü (1:1,25 MEA)



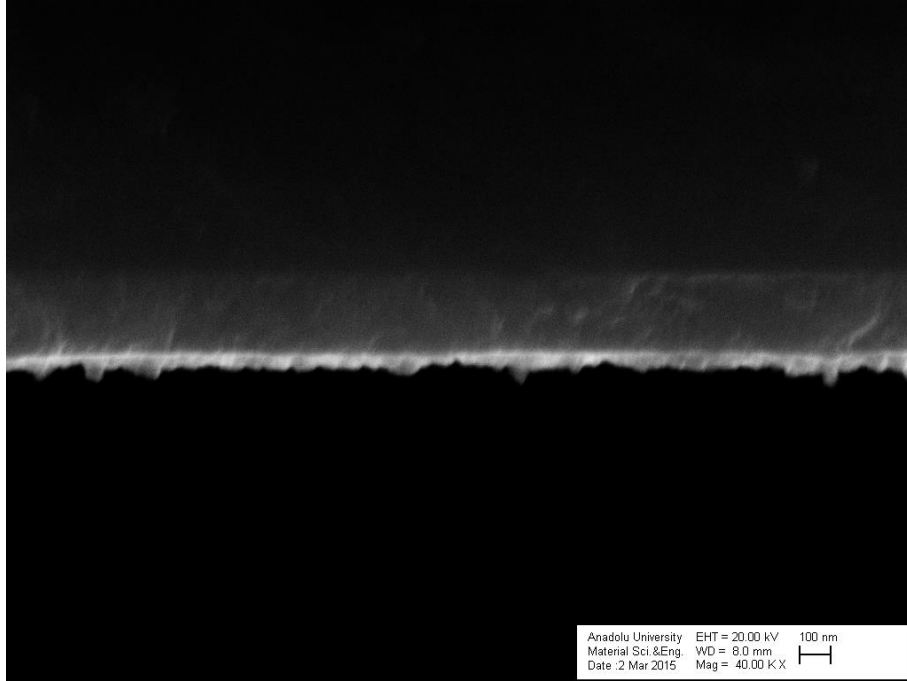
Şekil 4.52. Hacimce %1 Al ve %3 Sn katkılı ZnO filminin SEM yüzey görüntüsü (1:1,25 MEA)

Yapılan literatür incelemesinde Al ve Sn katkı miktarının artması ile tanelerde büyümeler gözükmemektedir. Üretilen filmlerde de Sn katkı miktarının artması ile birlikte tanelerde bir büyüme gözlemlenmektedir [10, 58]. Al ve Sn iyonlarının çapları Zn'den küçük olduğu için ilk başta matrisi oluşturmakta daha sonra dopant miktarının artırılmasıyla birlikte tane büyümeleri başlayarak sistem gelişir. Çinko ve alüminyum veya kalayın iyonik çapları farklı olduğu için büyüme sırasında baskı streslerinden (compression stresses) dolayı yapıyı bozarak değişik boyutlarda büyümelere neden olmaktadır ($r_{Zn^{2+}} = 0.074$ nm, $r_{Al^{3+}} = 0.054$ nm, $r_{Sn^{4+}} = 0.069$ nm) [10]. Şekil 4.51'da taneler daha yuvarlak ve aynı boyutlarda iken katkı miktarının artmasıyla birlikte şekil 4.52'de da görüldüğü gibi tane şekillerin yapısı bozulmuş ve değişik boyutlarda büyümeler görülmektedir.

Diğer katkılı filmlerde olduğu gibi Sn katkılı filmlerin yan kesitlerine bakıldığında film kalınlıklarının yine yaklaşık 230-250 nm arasında olduğu gözükmemektedir (şekil 4.53 ve 4.54).



Şekil 4.53. Hacimce %1 Al ve %1 Sn katkılı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüsü (1:1,25 MEA)



Şekil 4.54. Hacimce %1 Al ve %3 Sn katkılı ZnO filminin SEM yan kesit görüntüsü (1:1,25 MEA)

SEM görüntüleri açıkça göstermektedir ki oluşturulan filmlerin yüzey morfolojisi dopant çeşidine ve miktarına göre değişmektedir. Yapılan SEM analizleri de hazırlanan kompozisyonların iletkenliği hakkında bir ön bilgi vermektedir. Herhangi bir malzemenin SEM’de incelenebilmesi için, malzeme

yüzeyinin iletken olması gerekmektedir. Eğer yüzey iletken değilse, altın ya da paladyum gibi iyi bir iletken ile kaplanır. Kaplamaya gerek kalmadan SEM analizi yapılabilmesi, numunelerin bu inceleme için yeterince iletken olduğunu göstermektedir. Üretilen numunelerinin SEM görüntüleri bu düşünceyi doğrulamıştır.

4.3.2. Enerji dağılımlı X-ışını bulguları

1:1,25 MEA oranı ile hazırlanan hacimce %1 Al-%1 Sn ve %1 Al-%3 Sn katkılı ZnO filminin enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) sırası ile çizelge 4.11 ve 4.12’de verilmektedir. Bu analize ilişkin EDX yapılan noktaların görüntüleri ve EDX spektrumları şekil 4.55-4.60’da verilmektedir.

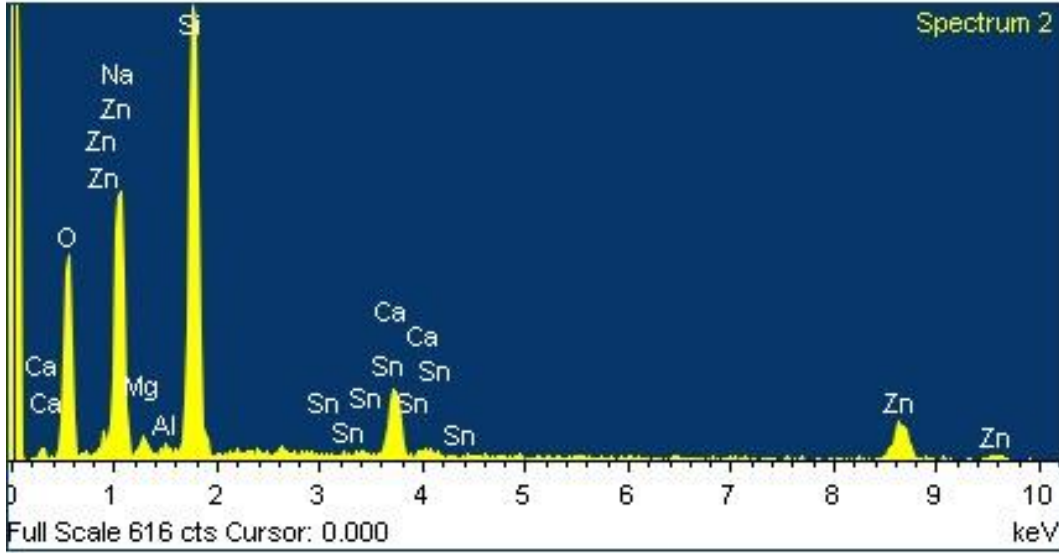
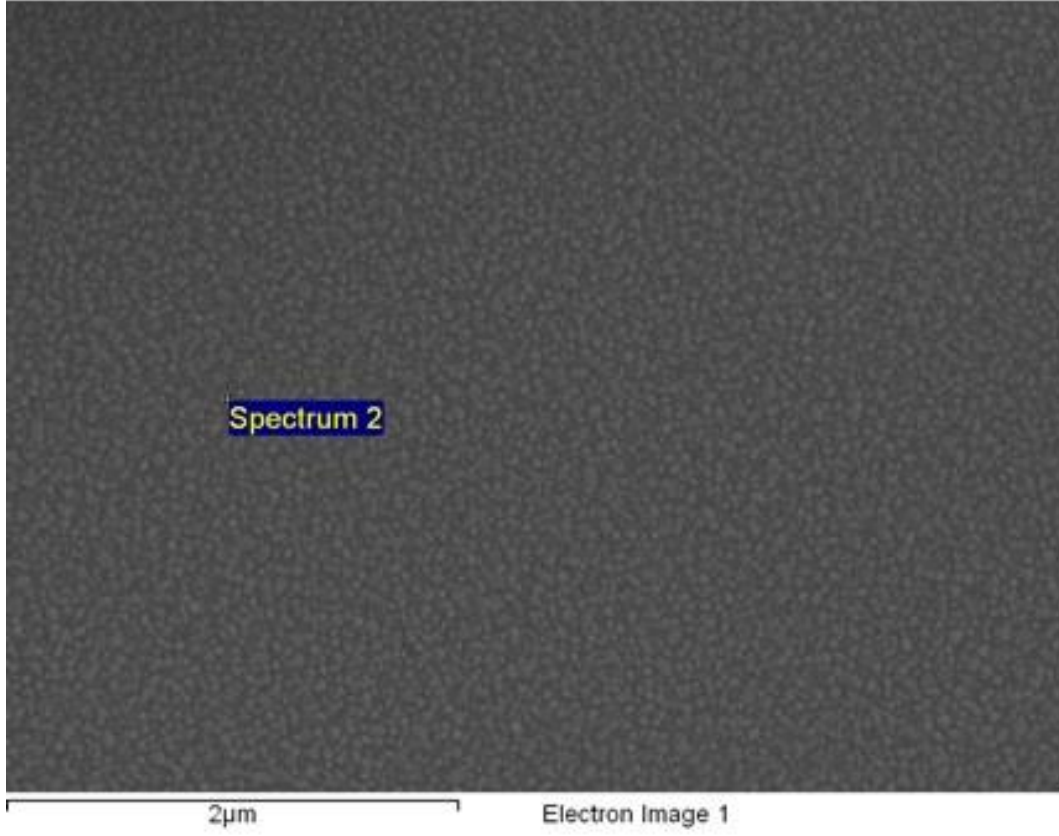
Çizelge 4.11 incelendiğinde açık renkli noktada Sn katkısı bulunmadığı görülmektedir. Fakat çizelge 4.12 incelendiğinde açık renkli noktada ağırlıkça % 1,8 Sn bulunduğu görülmektedir. Bunun nedenin Sn katkısının homojen olarak dağılmadığından kaynaklanıyor olabileceği var sayılmaktadır. Koyu renkli noktalar incelendiğinde Sn katkısının her ikisini içinde var olduğu görülmektedir. Çizelge 4.11 ve 4.12 ‘de açık ve koyu noktalar Al katkısı açısından incelendiğinde her iki bölgede Al katkı miktarına rastlanmaktadır. Hacimce %1 Sn ve %3 Sn katkılı her iki yapıya Hacimce %1 Al ilave edilmesine rağmen bölgesel olarak Al miktarı değişmektedir. Açık renkli olan noktalar Al miktarının daha fazla olduğu gözlemlenmektedir. Al ve Sn katkısı tane büyümesine neden olduğu ve irileşmiş olan beyaz taneler de daha fazla Al ve Sn biriktiği söylenebilir. Çizelgelerde Alan dağılımlarına bakıldığında Sn ve Al katkılarına rastlanmaktadır. Dağılım oranları kısmen homojen dağıldığını bazı bölgesel birikmeler olabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.10. %1 Al-%1 Sn katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi

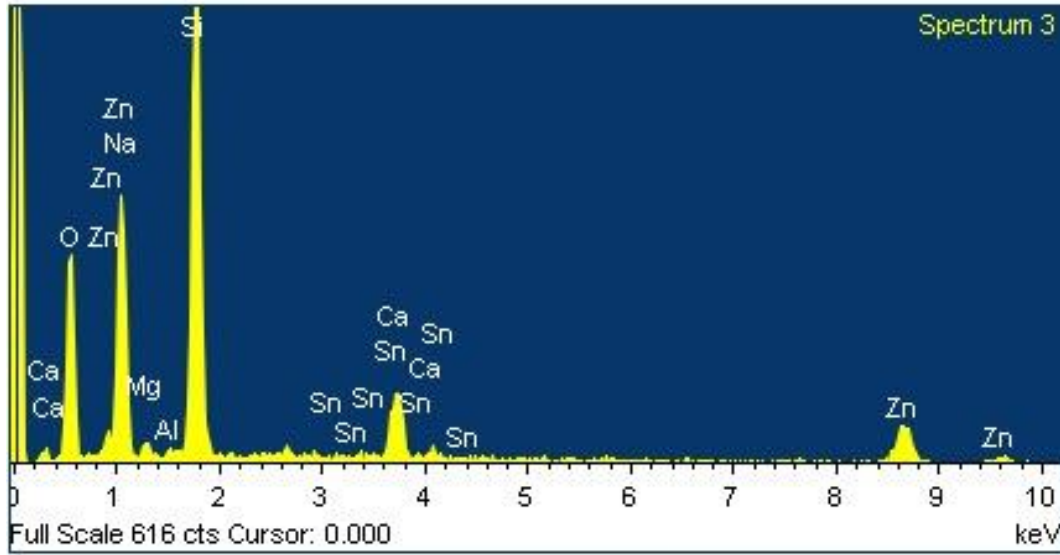
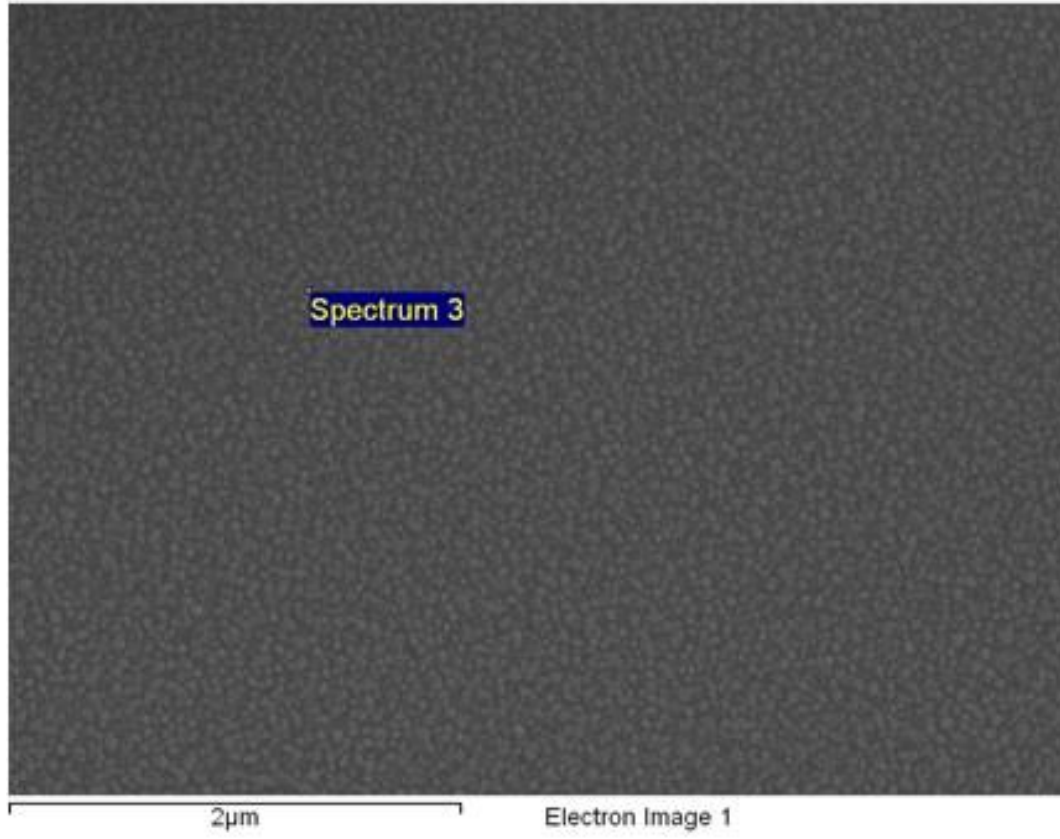
Açık Renkli Nokta		
Element	Ağırlıkça %	Atomal %
Na K	9.56	14.22
Mg K	2.31	3.26
Al K	0.72	0.91
Si K	47.04	57.28
Ca K	9.75	8.32
Zn K	30.62	16.02
Sn L	0.00	0.00
Koyu Renkli Nokta		
Element	Ağırlıkça %	Atomal %
Na K	8.43	12.75
Mg K	2.16	3.08
Al K	0.34	0.44
Si K	47.64	58.97
Ca K	9.24	8.01
Zn K	30.64	16.30
Sn L	1.55	0.45
Alan		
Element	Ağırlıkça %	Atomal %
Na K	10.67	15.84
Mg K	2.36	3.31
Al K	0.62	0.78
Si K	46.59	56.62
Ca K	8.93	7.61
Zn K	29.72	15.52
Sn L	1.12	0.32

Çizelge 4.11. %1 Al-%3 Sn katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi

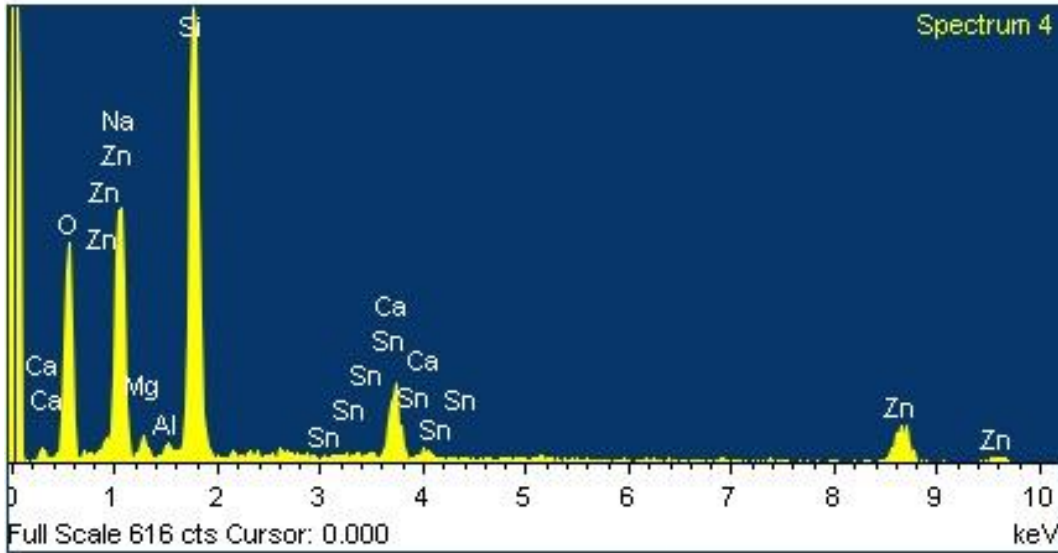
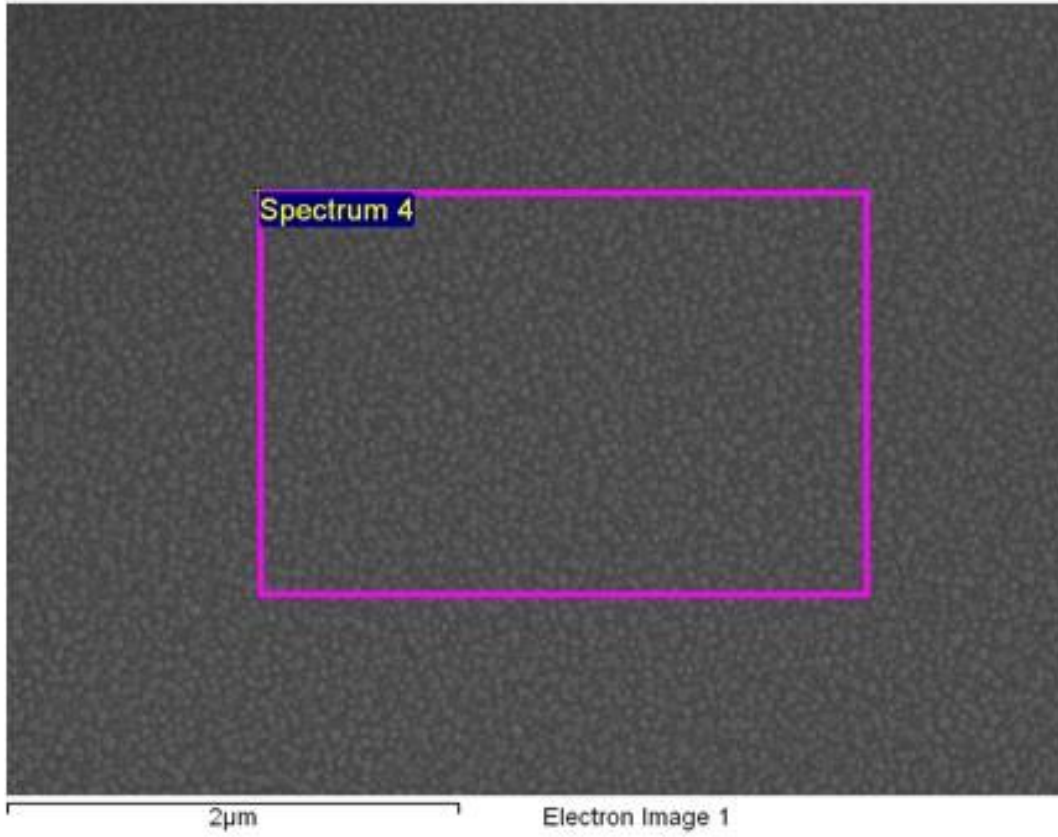
Açık Renkli Nokta		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	9.21	14.15
Mg K	1.63	2.37
Al K	1.03	1.34
Si K	44.07	55.38
Ca K	10.01	8.82
Zn K	32.25	17.41
Sn L	1.80	0.54
Koyu Renkli Nokta		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	11.63	17.85
Mg K	1.17	1.70
Al K	0.45	0.59
Si K	42.37	53.25
Ca K	8.48	7.47
Zn K	34.89	18.84
Sn L	1.01	0.30
Alan		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	9.35	14.44
Mg K	2.52	3.69
Al K	0,75	0.99
Si K	43.01	54.41
Ca K	8.41	7.46
Zn K	33.77	18.35
Sn L	2.19	0.66



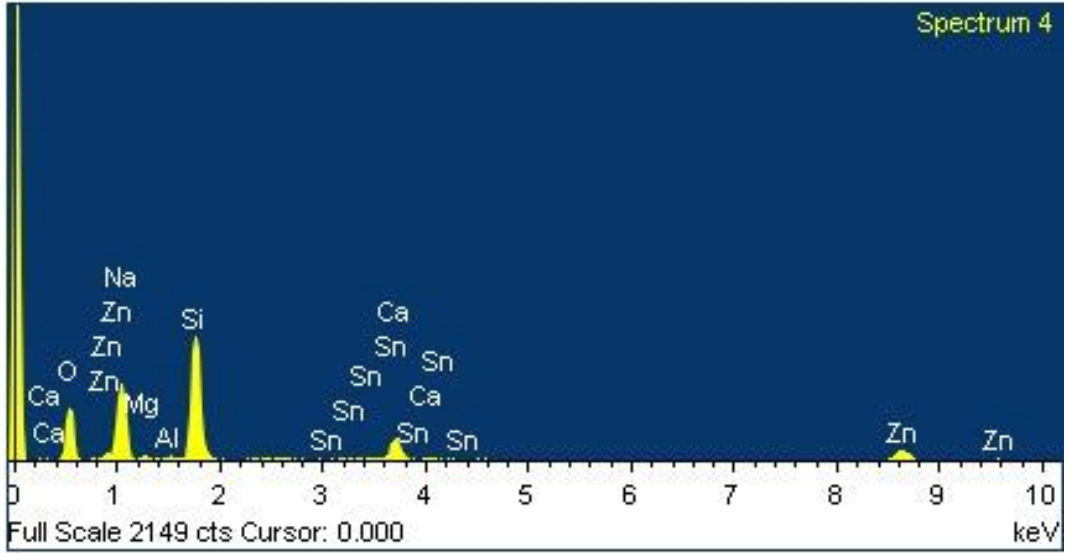
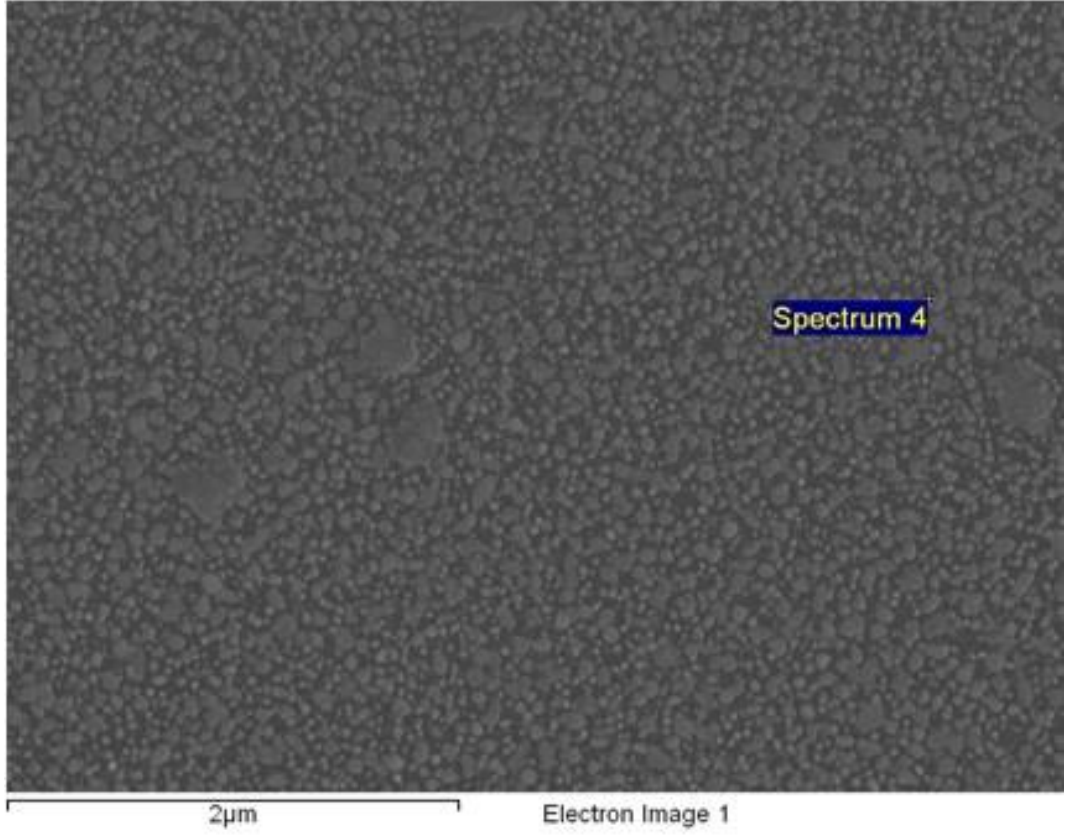
Şekil 4.55. %1 Al-%1 Sn katkı ZnO filminin açık renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu



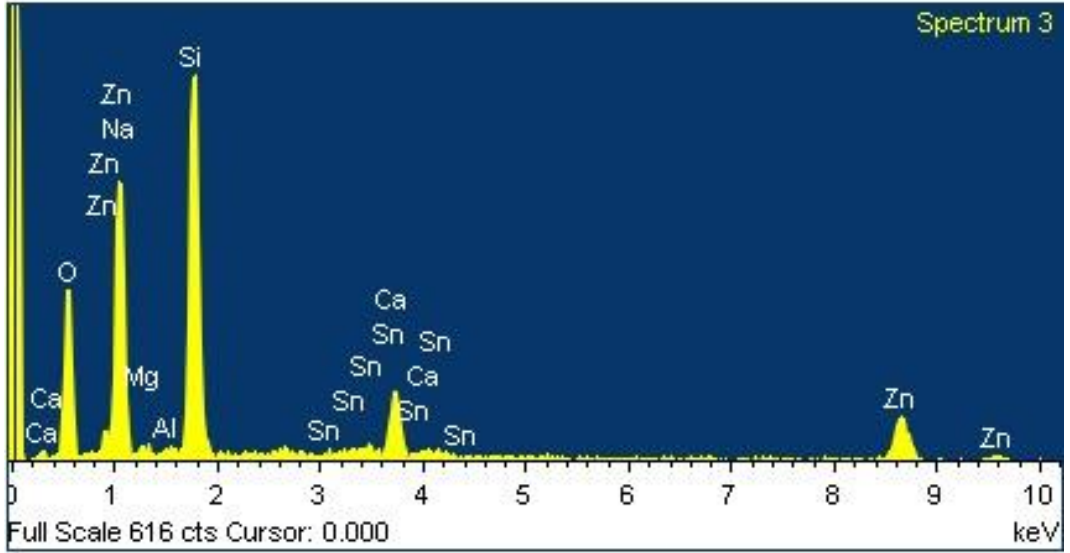
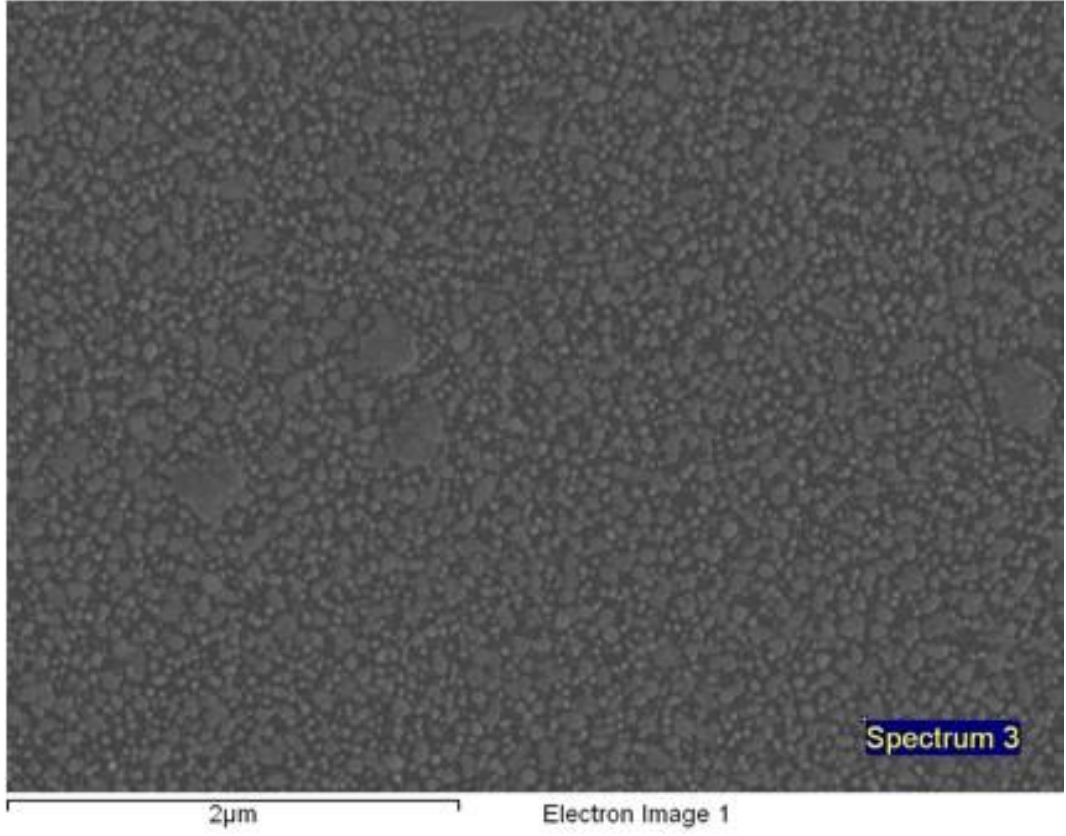
Şekil 4.56. %1 Al-%1 Sn katkılı ZnO filminin koyu renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu



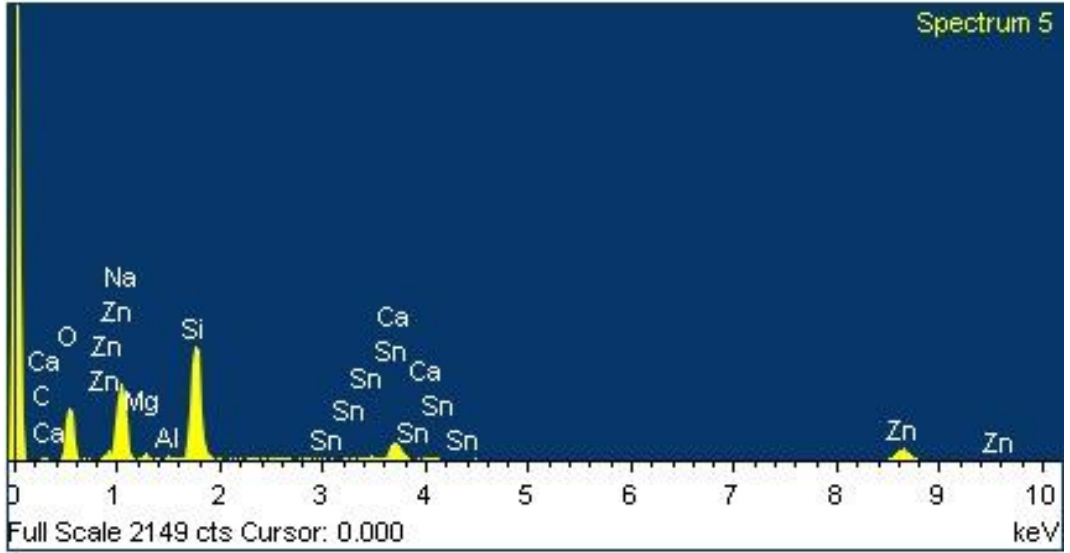
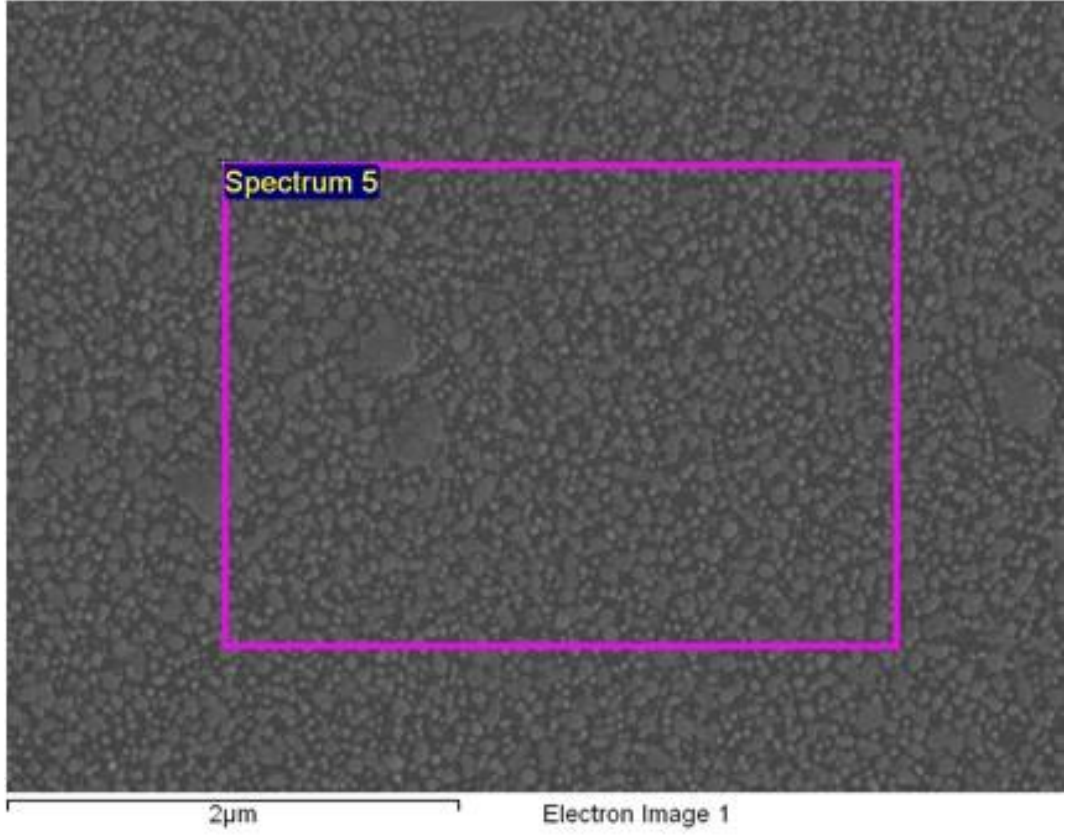
Şekil 4.57. %1 Al-%1 Sn katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu



Şekil 4.58. %1 Al-%3 Sn katkılı ZnO filminin açık renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu



Şekil 4.59. %1 Al-%3 Sn katkılı ZnO filminin koyu renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu



Şekil 4.60. %1 Al-%3 Sn katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu

1:1,25 MEA oranı ile hazırlanan hacimce %1 Al-%1 Eu ve %1 Al-%3 Eu katkılı ZnO filminin enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) sırası ile çizelge 4.13 ve 4.14'de verilmektedir. Bu analize ilişkin EDX yapılan noktaların görüntüleri ve EDX spektrumları şekil 4.61-4.66'da verilmektedir.

Çizelge 4.13 ve 4.14 incelendiğinde açık renkli noktalarda ilave edilen Eu ve Al katkılarına rastlanmaktadır. Fakat çizelge 4.13'de koyu renkli noktadan alınan EDX analizinde Eu elementine rastlanırken çizelge 4.14'de Eu elementine rastlanmamaktadır. Bunun sebebinin Eu elementinin homojen olarak dağılmamış ve bölgesel birikmeler olduğunu düşünülmektedir. Bu durumu destekleyen bir örnek de çizelgeler de alan dağılımı incelendiğinde, çizelge 4.13'de yani hacimce % 1 Eu katkılı filmde ağırlıkça % 1,33 Eu elementine rastlanırken çizelge 4.14'de hacimce % 3 Eu katkılı filmde ağırlıkça % 1,28 Eu elementine rastlanmaktadır bu da Eu elementinin bölgesel birikmeler yaparak ölçüm alınan bölgede az bulunduğunu ve Eu katkısının homojen olarak dağılmadığını göstermektedir.

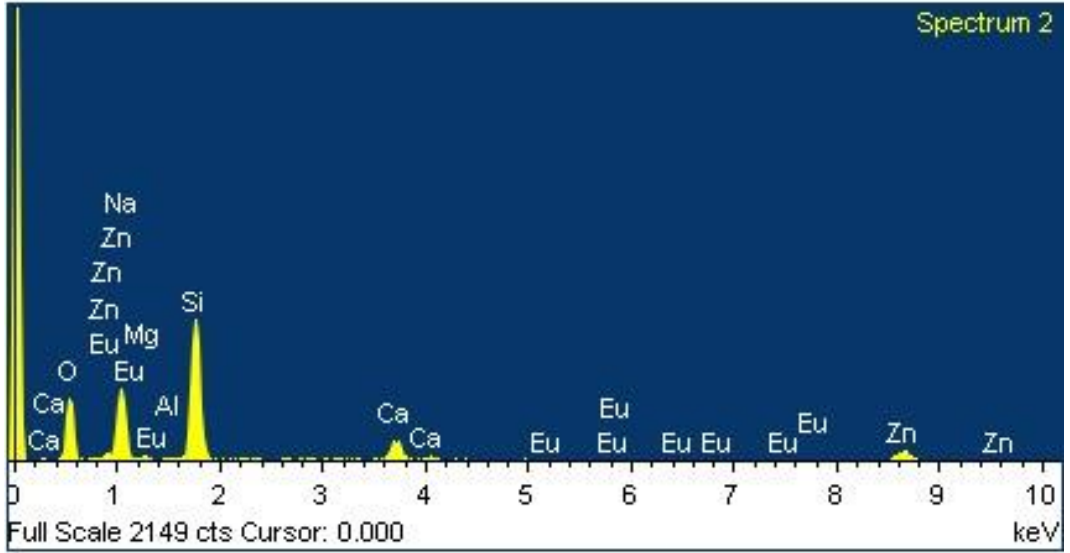
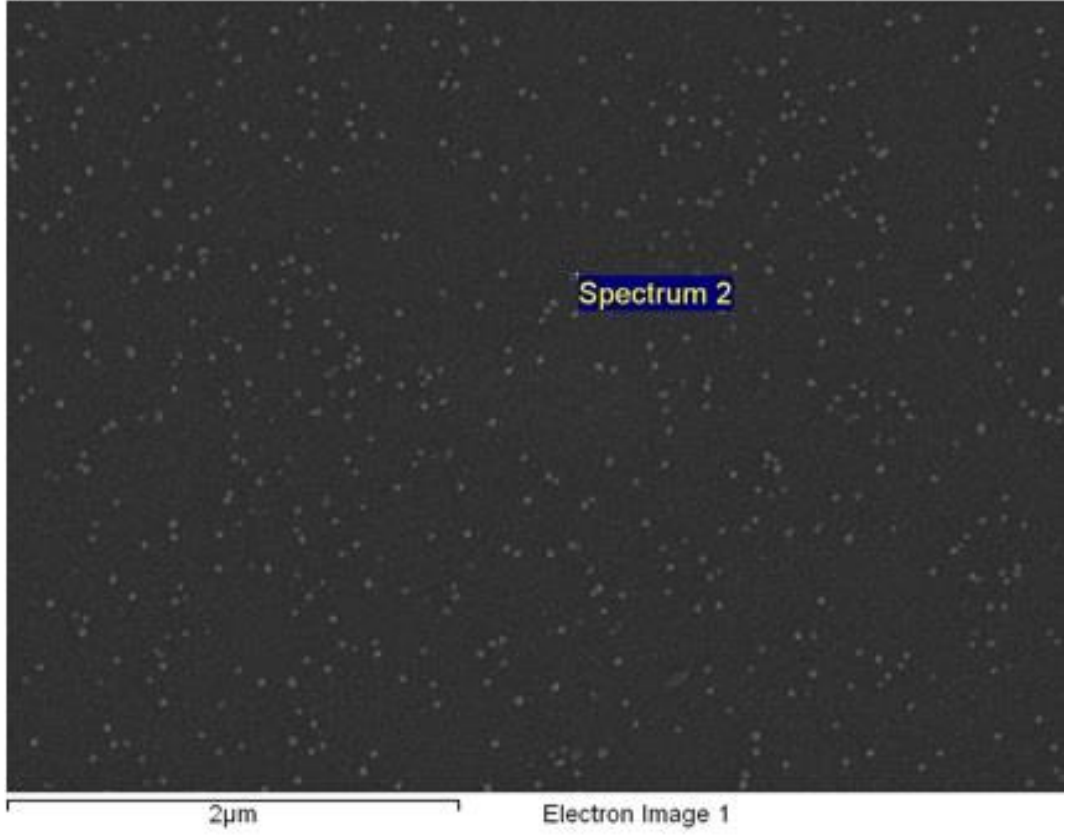
Diğer katkı elementi olan Al'nin her bölge içerisinde ağırlıkça aynı yüzdelerde bulunması ve onun daha kararlı bir şekilde homojen dağıldığını göstermektedir.

Çizelge 4.12. %1 Al-%1 Eu katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi

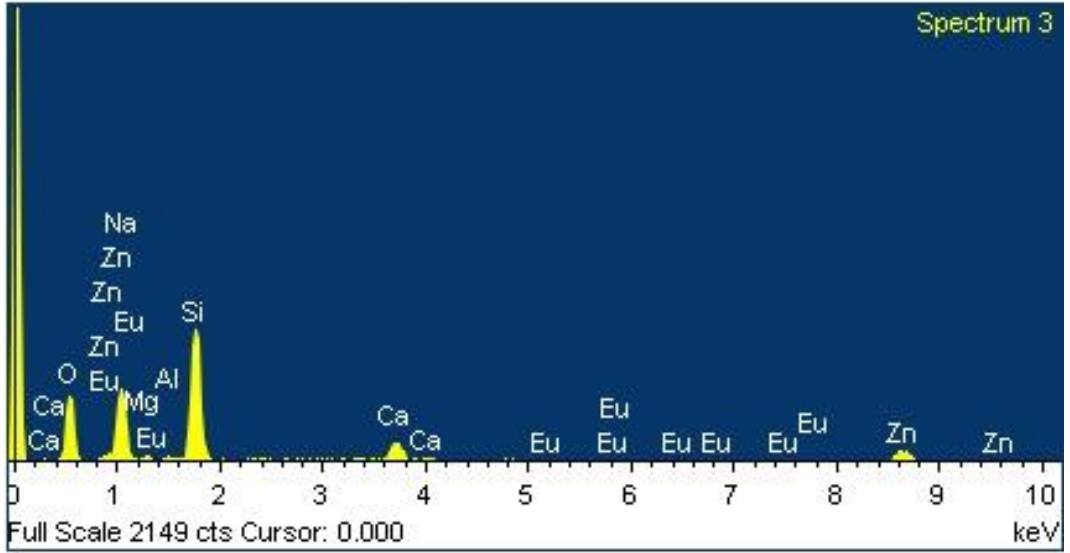
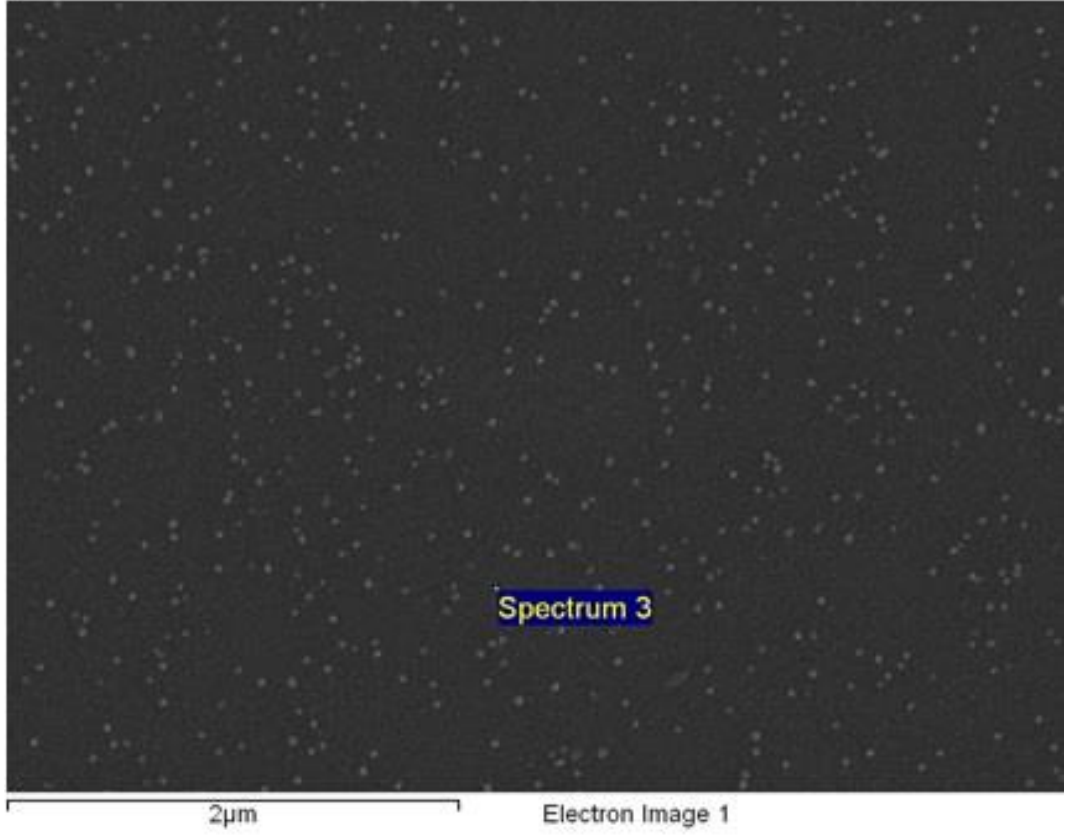
Açık Renkli Nokta		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	9.75	14.49
Mg K	2.64	3.71
Al K	0.35	0.45
Si K	47.69	57.97
Ca K	9.65	8.22
Zn K	28.38	14.83
Eu L	1.54	0.34
Koyu Renkli Nokta		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	9.00	13.45
Mg K	2.41	3.41
Al K	0.50	0.63
Si K	48.06	58.76
Ca K	9.43	8.08
Zn K	29.26	15.37
Eu L	1.34	0.30
Alan		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	11.72	17.09
Mg K	2.34	3.22
Al K	0.68	0.85
Si K	47.73	56.95
Ca K	9.39	7.85
Zn K	26.81	13.74
Eu L	1.33	0.29

Çizelge 4.13. %1 Al-%3 Eu katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi

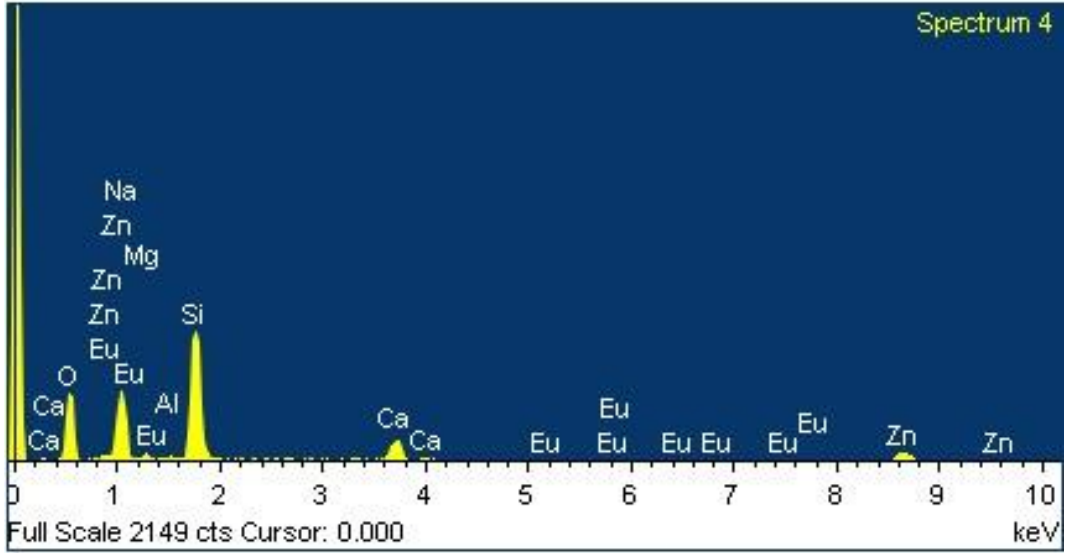
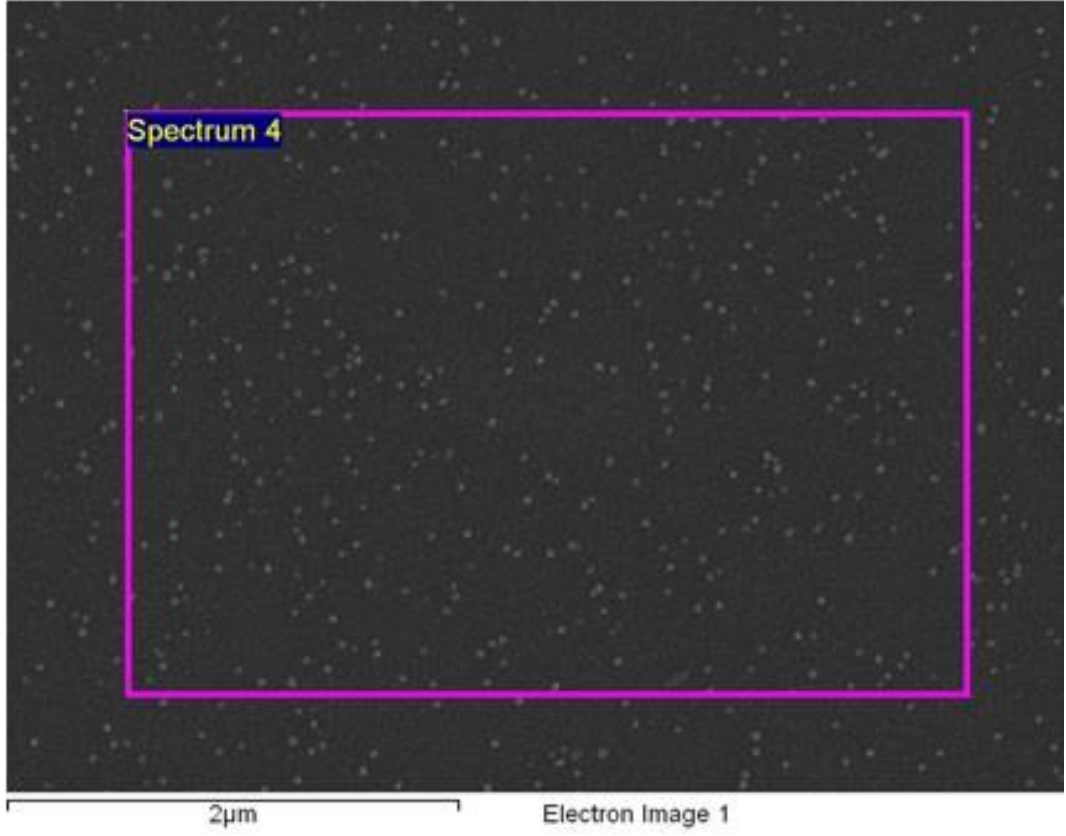
Açık Renkli Nokta		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	11.47	16.03
Mg K	3.20	4.23
Al K	0.88	1.05
Si K	52.91	60.48
Ca K	10.03	8.04
Zn K	20.12	9.88
Eu L	1.38	0.29
Koyu Renkli Nokta		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	10.54	14.60
Mg K	3.46	4.54
Al K	0.89	1.06
Si K	54.37	61.65
Ca K	10.35	8.22
Zn K	20.39	9.93
Eu L	0.00	0.00
Alan		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	11.14	15.54
Mg K	2.46	3.25
Al K	0.99	1.18
Si K	54.26	61.95
Ca K	10.22	8.18
Zn K	19.65	9.64
Eu L	1.28	0.27



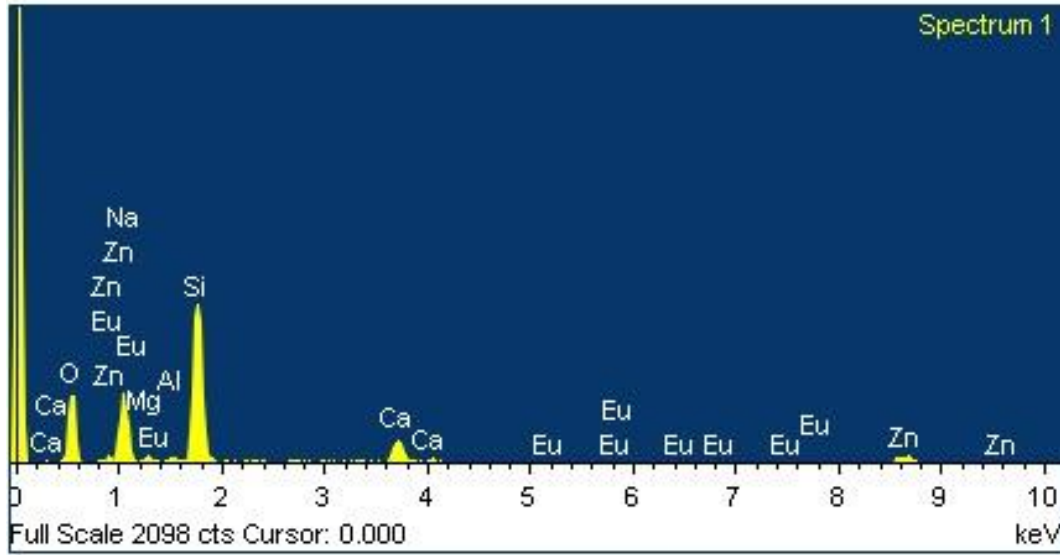
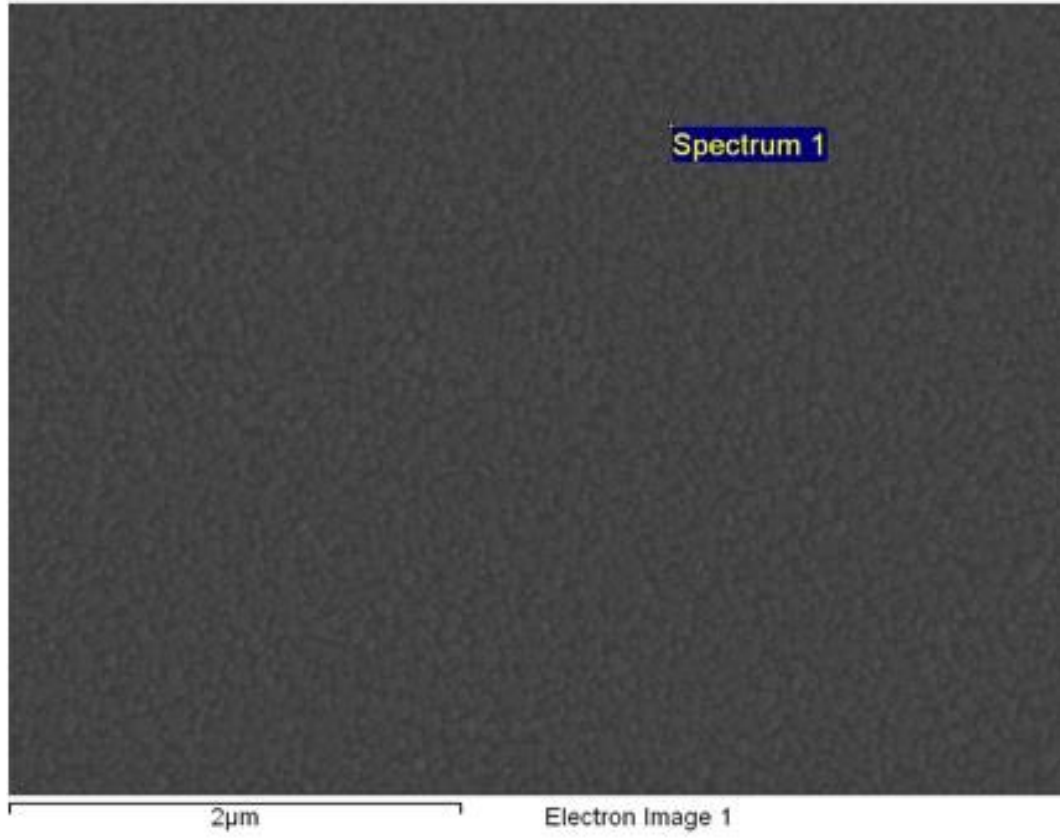
Şekil 4.61. %1 Al-%1 Eu katkı ZnO filminin açık renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu



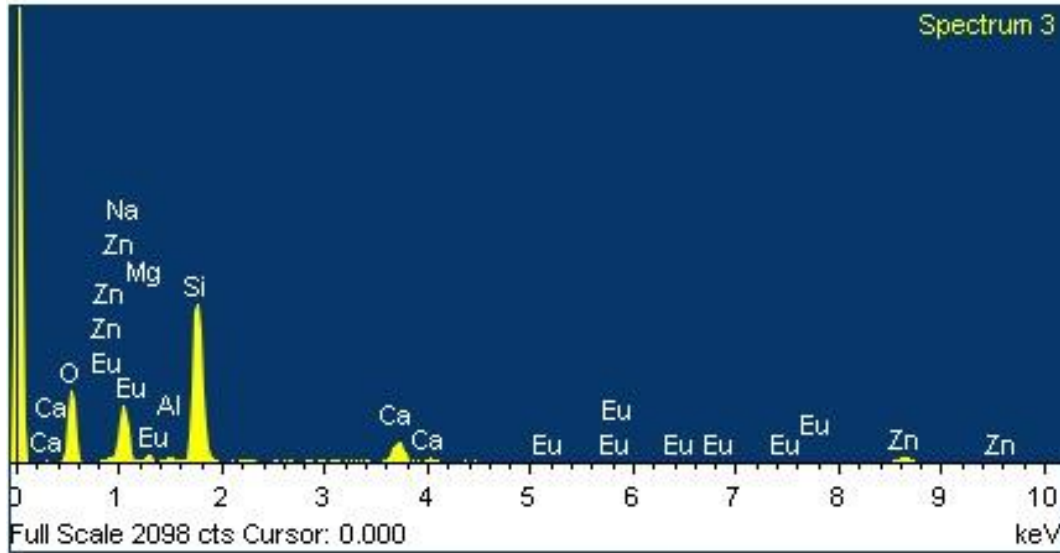
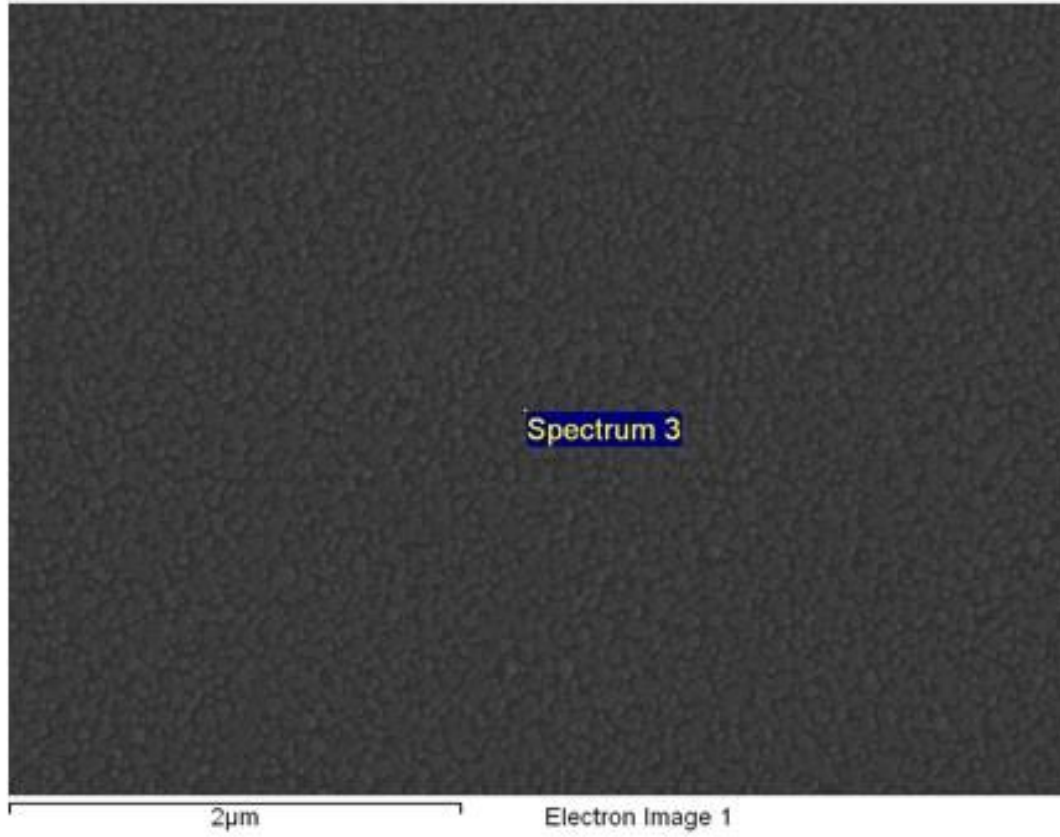
Şekil 4.62. %1 Al-%1 Eu katkı ZnO filminin koyu renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu



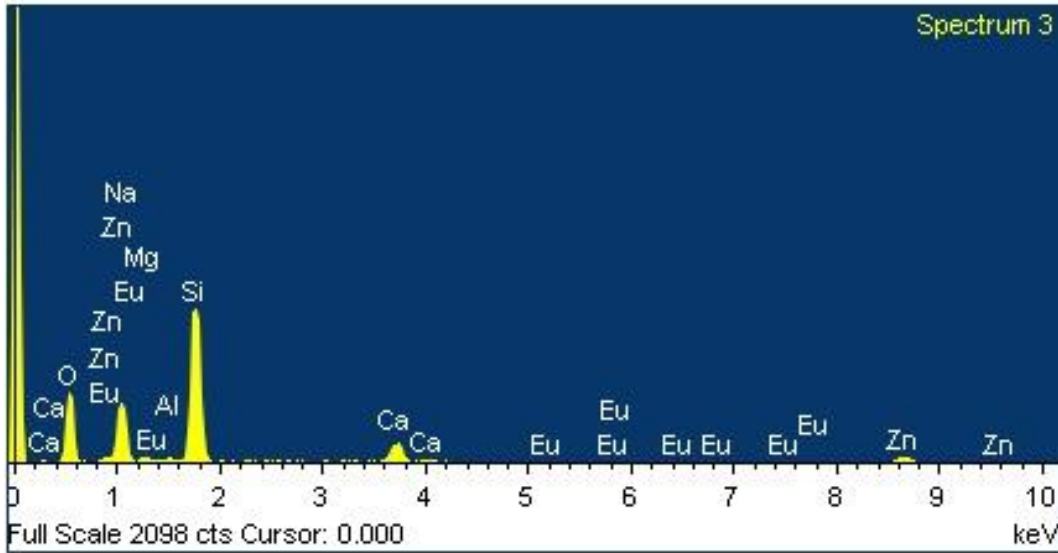
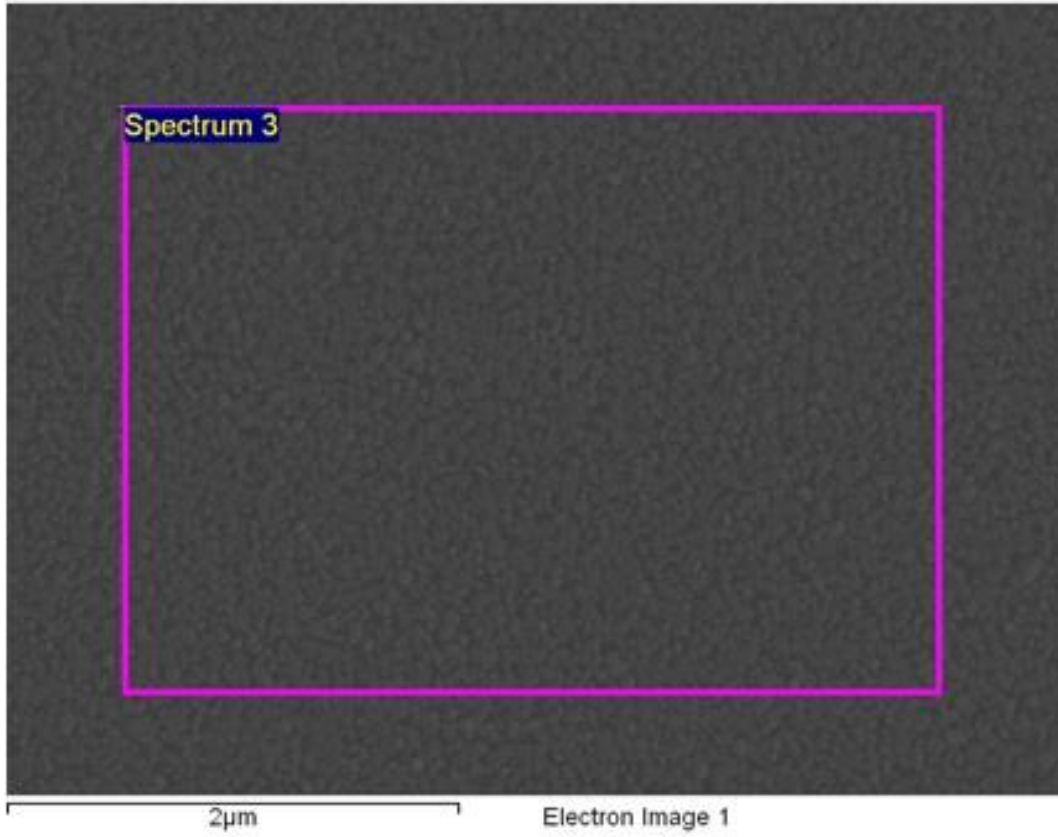
Şekil 4.63. %1 Al-%1 Eu katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu



Şekil 4.64. %1 Al-%3 Eu katkılı ZnO filminin açık renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu



Şekil 4.65. %1 Al-%3 Eu katkılı ZnO filminin koyu renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu



Şekil 4.66. %1 Al-%3 Eu katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu

1:1,25 MEA oranı ile hazırlanan hacimce %1 Al-%1 Ga ve %1 Al-%3 Ga katkı ZnO filminin enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) sırası ile çizelge 4.15 ve 4.16'da verilmektedir. Bu analize ilişkin EDX yapılan noktaların görüntüleri ve EDX spektrumları şekil 4.67-4.72'da verilmektedir.

Çizelge 4.14. %1 Al-%1 Ga katkı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi

Açık Renkli Nokta		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	9.78	14.36
Mg K	1.88	2.60
Al K	1.04	1.30
Si K	48.69	58.49
Ca K	10.20	8.59
Zn K	28.41	14.66
Ga K	0.00	0.00
Koyu Renkli Nokta		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	8.94	12.94
Mg K	2.81	3.84
Al K	0.76	0.93
Si K	50.66	60.04
Ca K	10.87	9.03
Zn K	25.97	13.22
Ga K	0.00	0.00
Alan		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	10.79	15.64
Mg K	2.22	3.05
Al K	0.59	0.73
Si K	49.18	58.36
Ca K	10.32	8.58
Zn K	24.57	12.52
Ga K	2.32	1.11

Çizelge 4.15 ve 4.16 incelendiğinde ilave ettiğimiz Al elementine yine homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Fakat Ga elementine açık ve koyu renkli noktalarda rastlanmamaktadır. Çizelge 4.15' de hacimce %1 Ga ilaveli filmde alan taramasında ağırlıkça % 2,32 Ga elementine rastlanmaktadır. Daha küçük büyütmelelerde yapılan alan taramasında yani daha geniş alan tarandığında hacimce

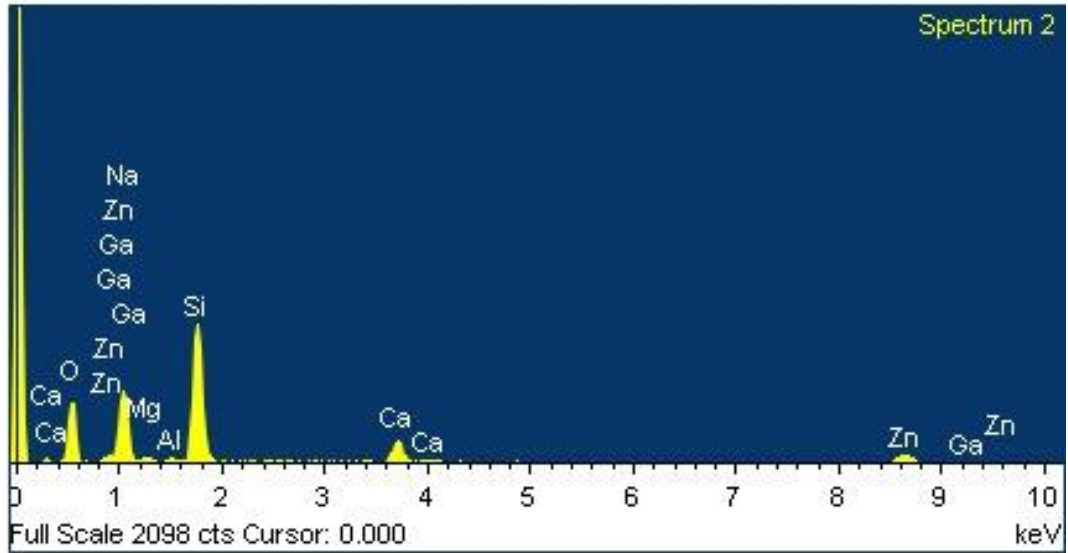
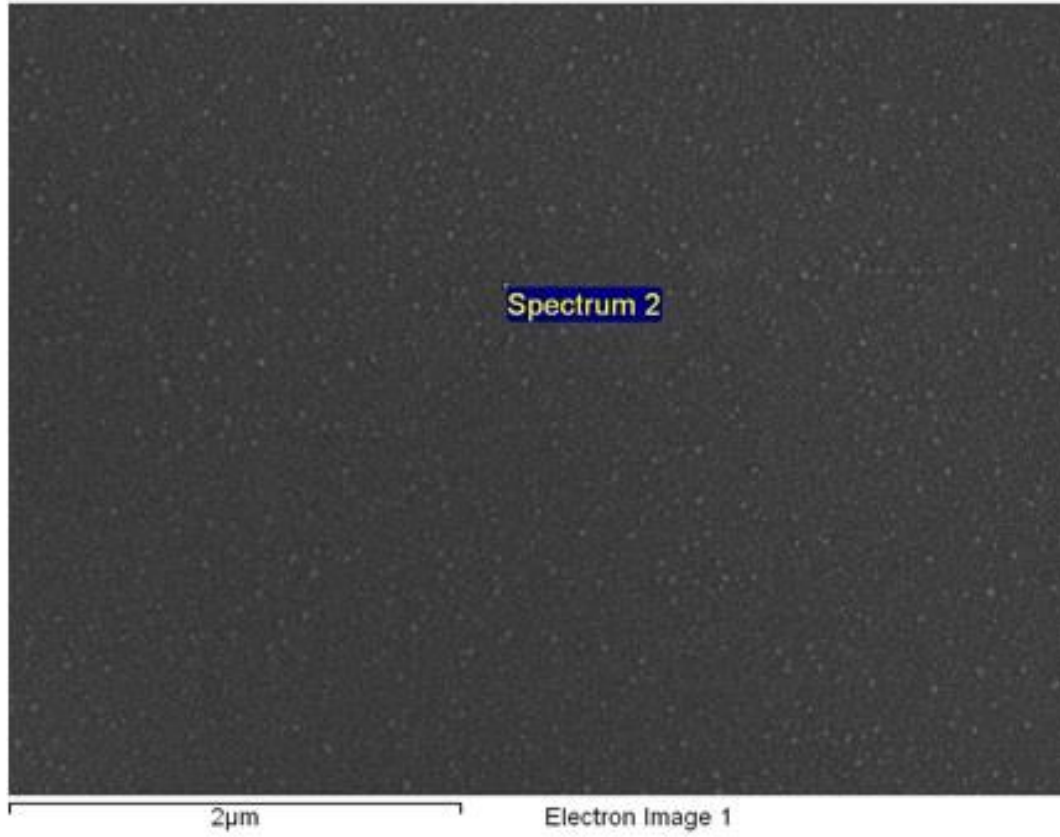
% 3 Ga ilaveli filmlerde de ağırlıkça % 1,80 Ga elementine rastlanmıştır (çizelge 4.17). Bu da Ga elementinin homojen olarak dağılmadığını bölgesel birikmeler de bulunduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.15. %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi

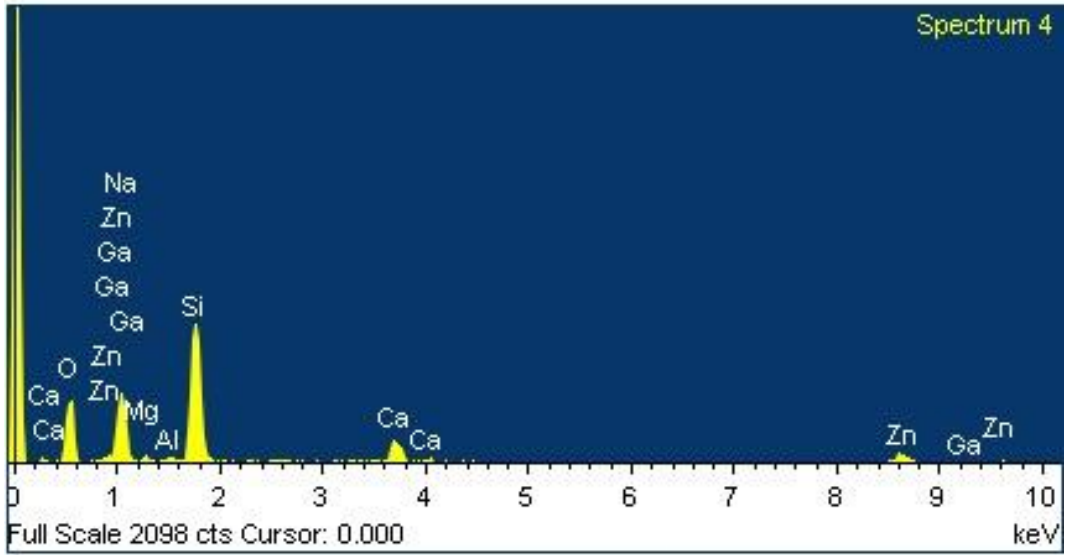
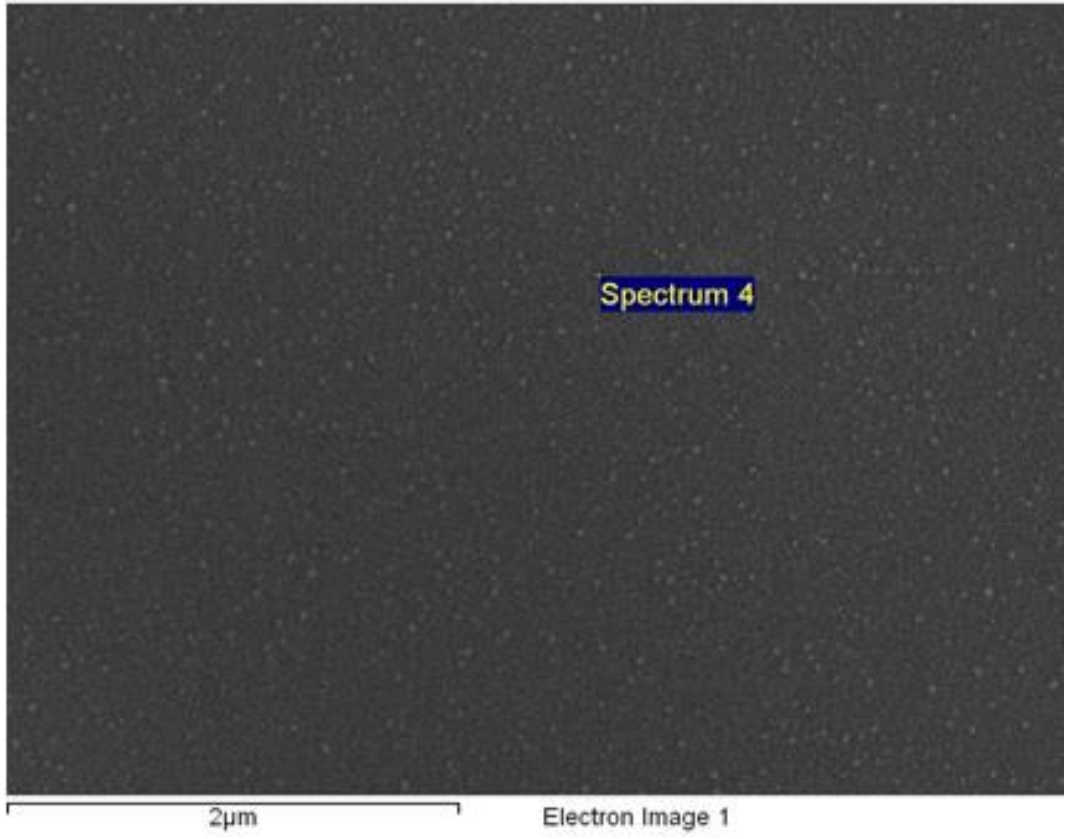
Açık Renkli Nokta		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	10.79	15.78
Mg K	2.06	2.85
Al K	0.67	0.83
Si K	48.24	57.74
Ca K	9.65	8.09
Zn K	28.59	14.70
Ga K	0.00	0.00
Koyu Renkli Nokta		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	11.51	16.80
Mg K	1.95	2.69
Al K	0.96	1.20
Si K	47.44	56.69
Ca K	9.37	7.85
Zn K	28.77	14.77
Ga K	0.00	0.00
Alan		
Element	Ağırlıkça %	Atomsal %
Na K	12.67	18.35
Mg K	2.06	2.82
Al K	0.79	0.97
Si K	47.33	56.12
Ca K	8.71	7.24
Zn K	28.45	14.49
Ga K	0.00	0.00

Çizelge 4.16. %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin Enerji dağılımlı X-ışını analizi (100x büyütme)

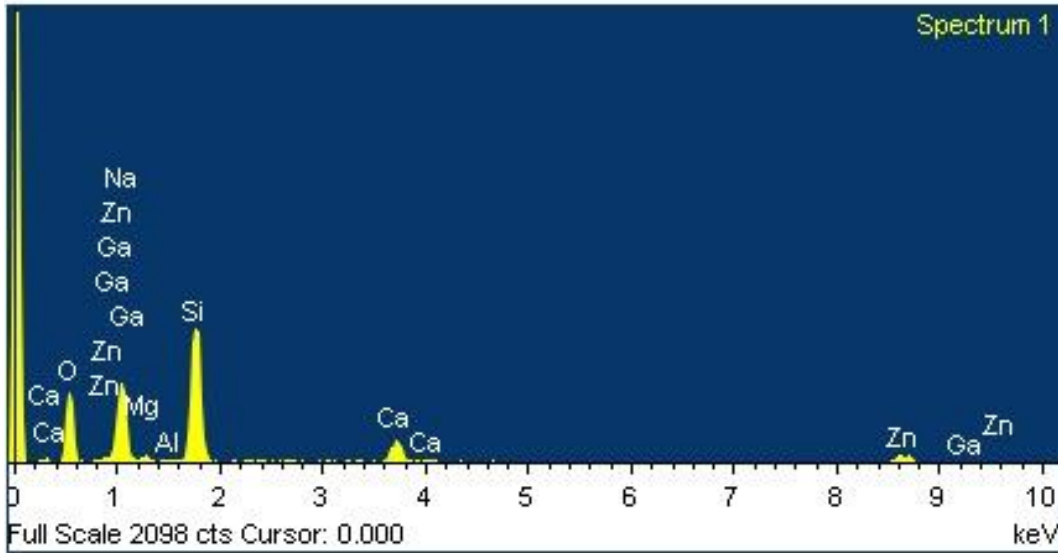
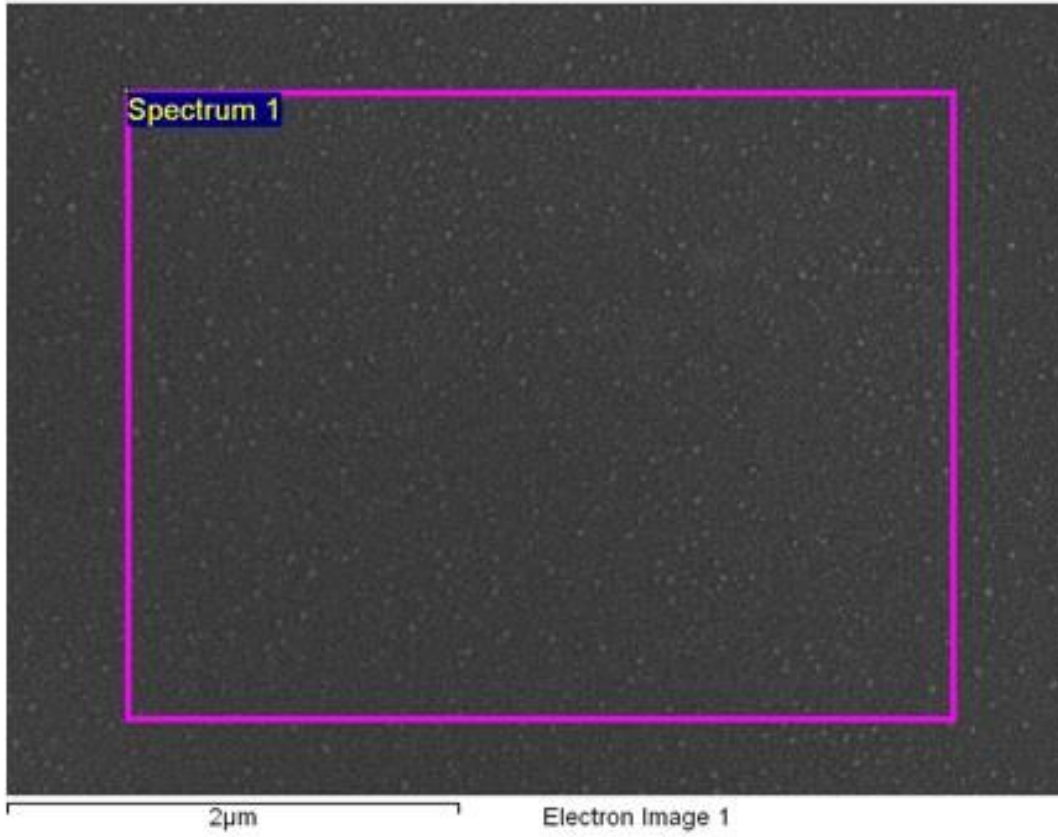
Alan		
Element	Ağırlıkça %	Atomal %
Na K	12.38	17.96
Mg K	1.50	2.06
Al K	0.49	0.61
Si K	48.01	57.01
Ca K	10.02	8.33
Zn K	25.81	13.17
Ga K	1.80	0.86



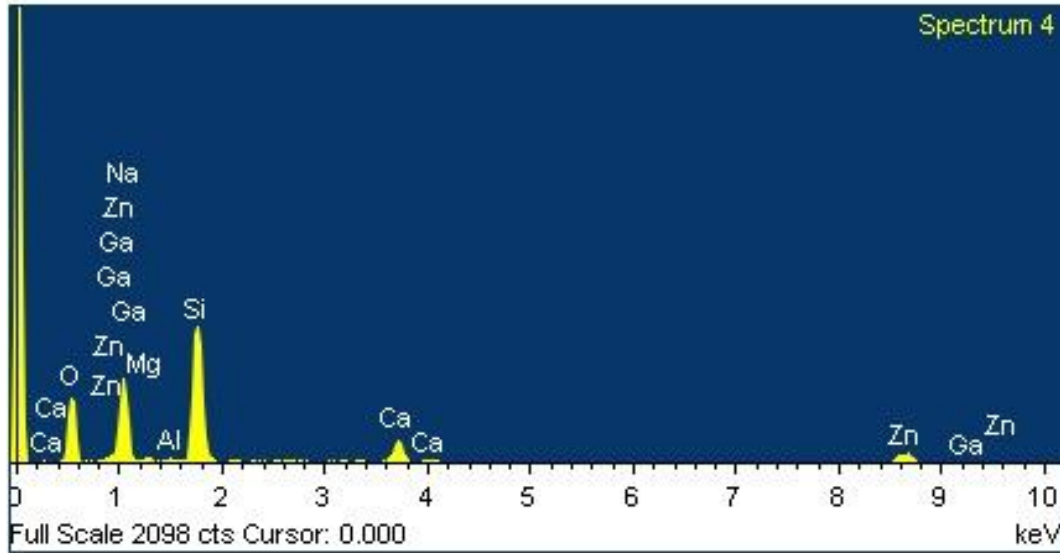
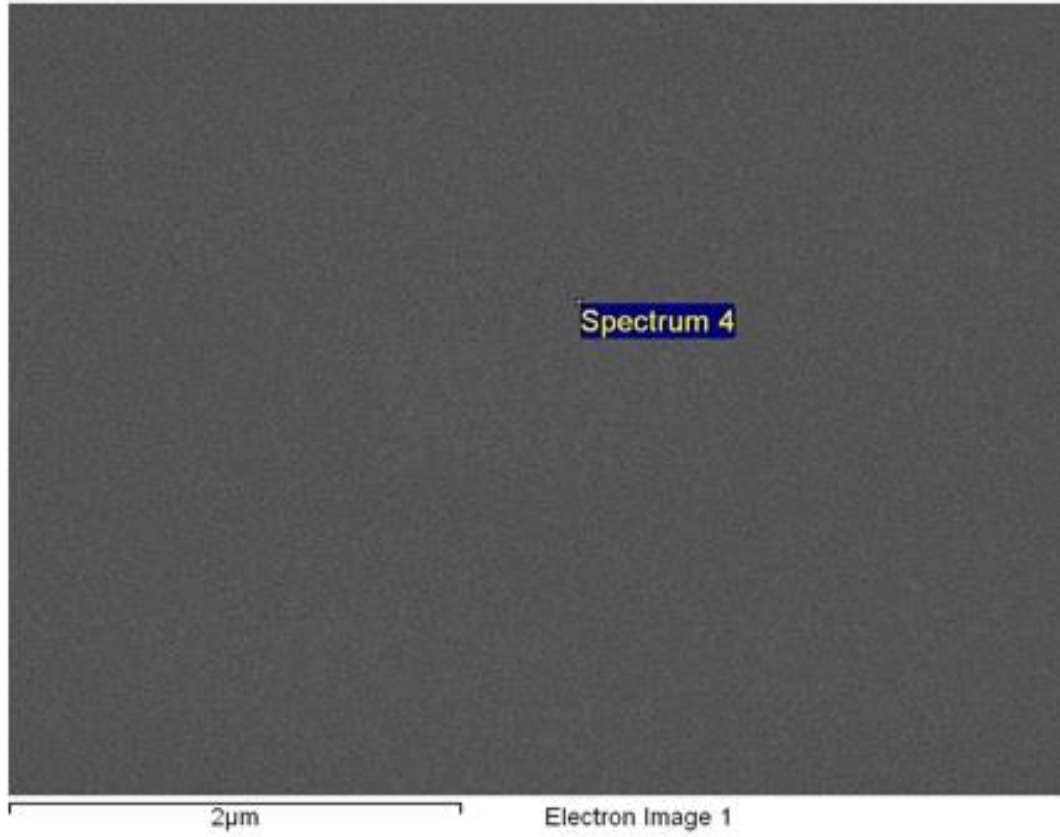
Şekil 4.67. %1 Al-%1 Ga katkılı ZnO filminin açık renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu



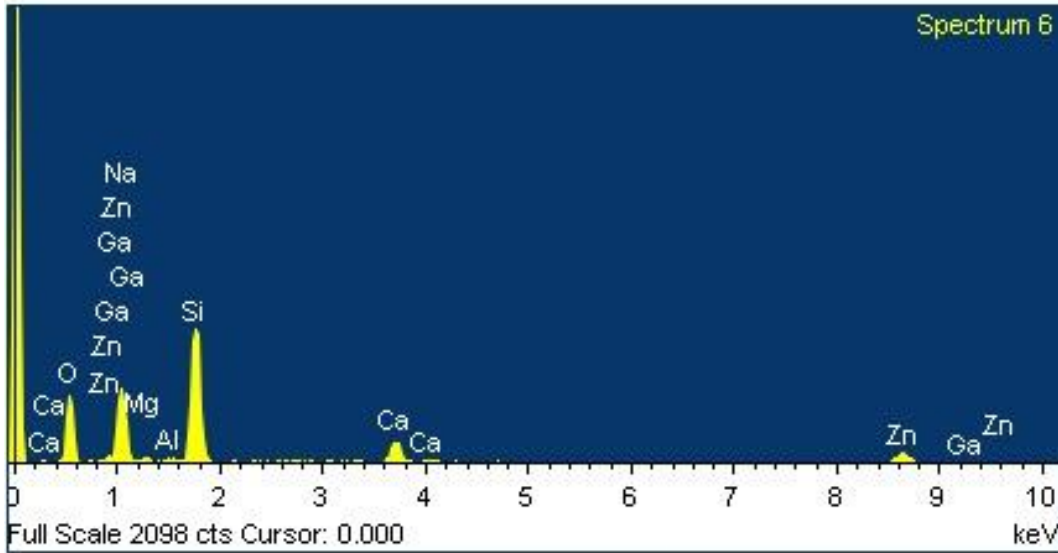
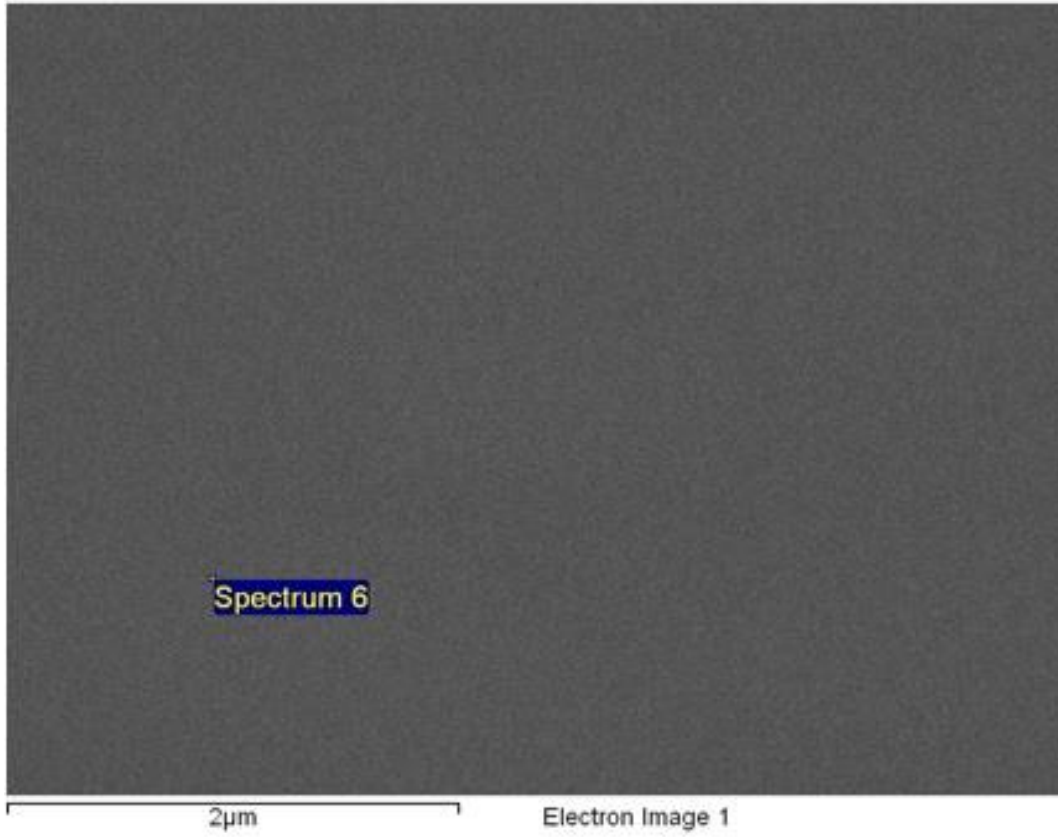
Şekil 4.68. %1 Al-%1 Ga katkılı ZnO filminin koyu renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu



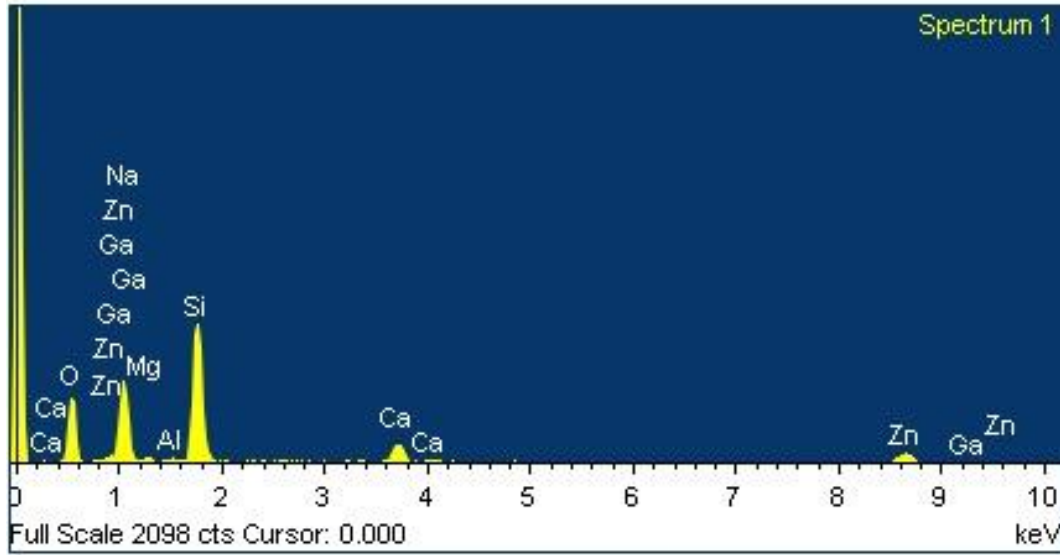
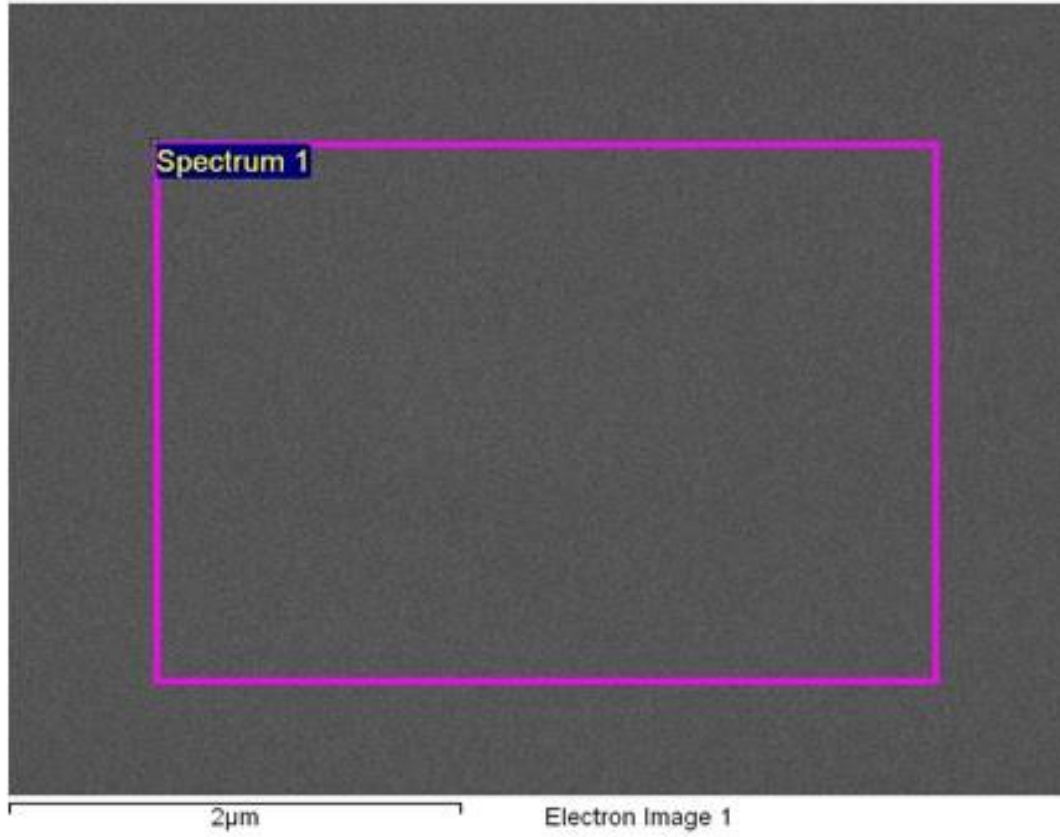
Şekil 4.69. %1 Al-%1 Ga katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu



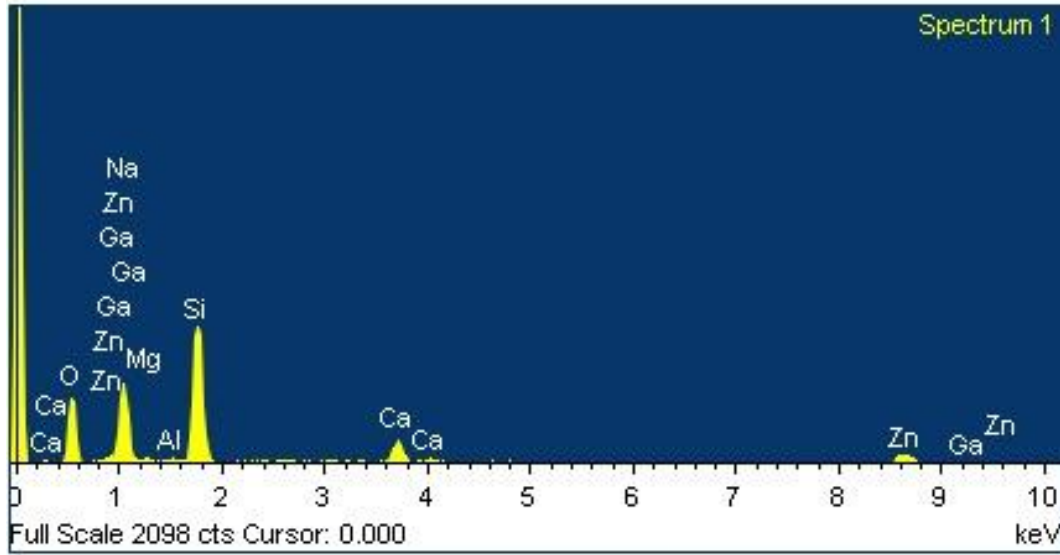
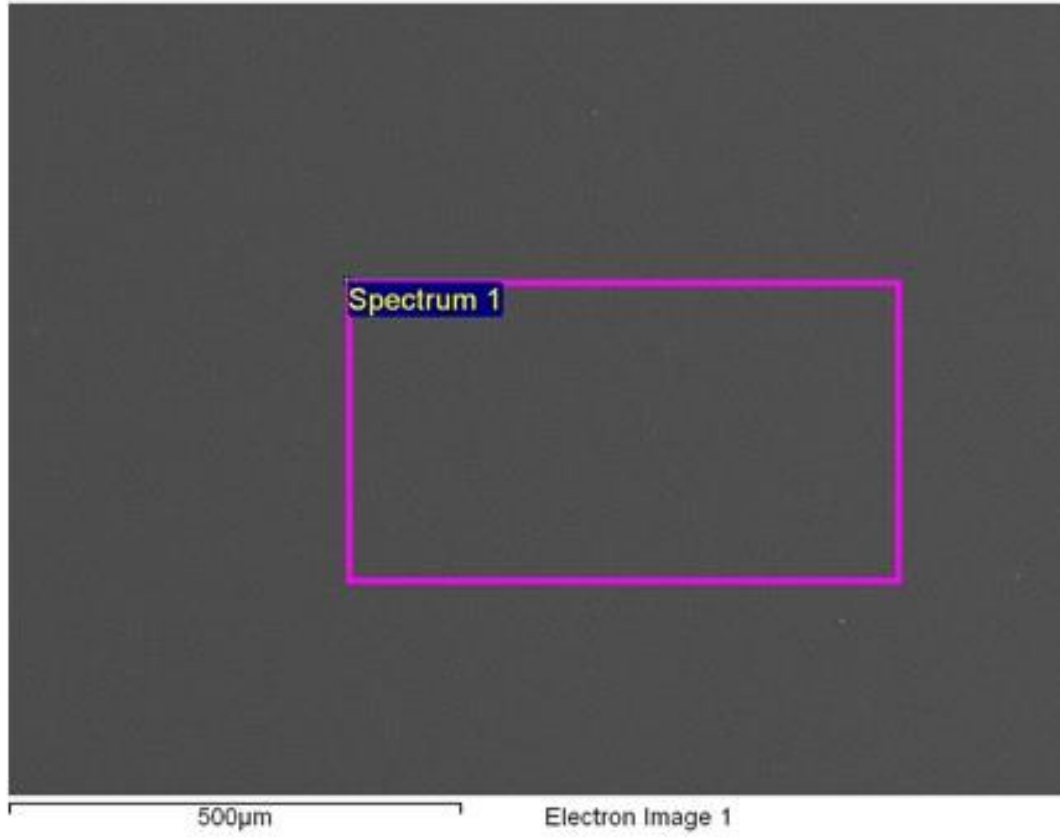
Şekil 4.70. %1 Al-%3 Ga katkı ZnO filminin açık renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu



Şekil 4.71. %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin koyu renkli nokta EDX görüntüsü ve spektrumu



Şekil 4.72. %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu



Şekil 4.73. %1 Al-%3 Ga katkılı ZnO filminin alan EDX görüntüsü ve spektrumu (100x)

EDX analizi sonucunda filmlerde bölgesel birikmeler olduğu gözlemlenmektedir. Bu birikmelerin nedeninin birkaç sebebi olabileceği düşünülmektedir. Bunlar kaplama yapılırken merkez kaç kuvvetinden yararlanılmasından dolayı altlığın kenarlarında daha fazla birikmeler olabileceği, EDX için numune hazırlama sırasında altlıklar kırılarak hazırlanmaktadır ve en düzgün kırılan parçalar seçilmektedir. Seçilen bu parçaların numunenin kenara yakın kısmana ait olabileceği düşünülmektedir. Bu yüzden katkı elementlerinin bazen yüksek orandan bazen de düşük oranda gözükmektedir. Fakat filmler homojen bir şekilde dağılmış dopantlara sahip olmadığı görülmektedir.

4.4. Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi

Elektriksel ölçümler Keithley marka enerji kaynağı ile 2-nokta prob yöntemi ile yapılmıştır. Bu teknikte film yüzeyine voltaj verilerek akım değeri okunmuş ve direnci hesaplanmıştır. Çizelge 4.18’de bazı filmlerin direnç değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.17. Katkılı çinko oksit filmin direnç değerleri

Numune Kodu	Direnç(Ω)
AZO	6,20E+06
1.125Sn1X10	5,53E+08
1.125Sn2X10	3,95E+07
1.125Sn3X10	2,15E+07
1.125Eu1X10	1,13E+08
1.125Eu2X10	8,15E+07
1.125Eu3X10	2,09E+07
1.125Ga1X10	1,71E+06
1.125Ga2X10	4,43E+06
1.125Ga3X10	9,65E+06

Sn katkı miktarının artması ile birlikte elektrik direnç azalmaktadır. Bunun nedeninin Al^{3+} ve Sn^{4+} iyonlarının Zn^{2+} yapısı içerisine girerek yapıya fazladan 3 elektron sağlamasıdır. Bu da yapının taşıma konsantrasyon artmasının yanı sıra XRD ve SEM görüntüleri incelendiğinde katkı miktarı ile birlikte daha iyi kristalleşmenin olduğu ve tane büyümesi ile birlikte daha yoğun bir yapı oluşmasının sağlanması ile açıklanabilir. Gözlenen bu sonuçlar literatürden Pan ve arkadaşlarının bulmuş olduğu değerlerle paralellik göstermektedir [58].

Eu katkı miktarının artmasıyla birlikte elektriksel iletkenlik artmaktadır. Bunun nedeninin Sn katkılı yapılarda olduğu gibi Al^{3+} ve Eu^{3+} iyonlarının Zn^{2+} sitesine girerek yapıya fazla elektron sağlama olmasıdır. Buna ek olarak daha önce bahsedilen tane büyümesi ve yapının iyi kristalleşmiş olması iletkenlikte büyük katkı sağlamaktadır.

Ga ve Al katkılı filmlerde Ga miktarının artması elektriksel iletkenliği azaltmaktadır. İlk önce direnç azalmaktadır daha sonra katkı miktarının artması ile birlikte direnç artmaya başlamaktadır. Al^{3+} ve Ga^{3+} iyonları Zn^{2+} sitesine girerek yapıya fazladan elektron sağlamaktadır bu elektronlar da taşıma konsantrasyonunu arttırarak iletkenliği arttırmaktadır. Taşıma konsantrasyonu tane sınırları saçılmaları, yapı hataları ile direkt olarak ilişkilidir. Ga katkı miktarının artması ile tane küçülmesi ve tane sayısının arttığı SEM sonuçlarında görülmektedir. Bunun da tane sınırları saçılmasına neden olduğu ve taşıma konsantrasyonunu azalttığı literatür sonuçları ile desteklenmektedir. [93]

Sonuçlar incelendiğinde yönlenmenin daha fazla olduğu numunelerde direnç değerinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum Ohyama ve ark. bahsettiği yönlenme ile birlikte C-düzlemindeki taşıma mesafesinin kısalması ve tane sınırındaki taşıma saçılmasının azalmasıyla birlikte elektron taşıma kapasitesini artması ile açıklanabilmektedir [94].

Bu tarz filmlerde direnç ölçümü yapılırken en doğru sonuç almak için Van der Pauw yöntemi kullanılır ve 4 noktalı propla ölçüm alınır. Elde edilen bu sonuçlar sadece numunelerin katkı miktarı ile elektriksel dirençlerinin nasıl değiştiğini gösterebilmek adına yapılmıştır. Kullanılan güç kaynağı yeterli gelmediği için van der Pauw yöntemi denenememiştir. Fakat numunelerin direnç değerlerinin bu kadar yüksek olmadığı düşünülmektedir. Referans numune olan

AZO film daha önce 4 noktalı propla yapılan ölçümlerde direnç değerinin 1,2-8,6 Ω .cm arasında değiştiği bilinmektedir.

Genel olarak filmlerin elektriksel iletkenliğinin düşük olmasının nedeni film yüzeylerinde olan boşluklardan kaynaklandığı ve bu boşlukların elektron hareketini kısıtladığı gözlenmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Genel olarak bu tez kapsamında ve literatürde yapılan çalışmalar sonucunda TCO filmlerde kullanılan dopant çeşidi ve miktarına göre üretilen filmin morfolojik ve karakteristik özelliklerinin değiştiği gözlenmiştir. Bu nedenle sistemlerin kullanım alanı ve uygulamaya göre gerekli özellikleri içeren şekilde tasarlanmasında dopant seçimi önem kazanmaktadır. Genel olarak bu alanda tek dopant katkılı çinko oksit filmler yaygın olarak kullanılmaktadır. Son günlerde bu filmlerin hem optik hem de iletkenlik özelliklerini geliştirmek için ikinci bir dopant ilavesi ilgi çeken çalışmalar arasında yer almaktadır. Yapılan bu tez çalışmasında da bu amaçla tek ve çift dopant katkılı çinko oksit filmleri tasarlanarak hazırlanmıştır. Bu filmler sol-jel ile döndürmeli kaplama yöntemi yardımıyla üretilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında SnO₂/ZnO filmi elde edilmiş daha sonra SnO₂/ZnO filminden elde edilen verilerden yola çıkılarak çift dopant katkılı (Al-Sn, Al-Ga ve Al-Eu) ZnO filmler tasarlanmıştır. Elde edilen bu filmlerin optik yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Üretilen tüm filmlerin görünür bölgedeki (400-700nm) optik geçirgenlikleri ölçülmüştür. Tek dopant katkılı çinko oksit filmde Sn miktarının artması optik geçirgenliği azalttığı tespit edilmiştir. %20 at. Sn katkılı film %5 optik geçirgenlik ile en düşük geçirgenliğe sahipken öte yandan %2 at. Sn katkılı film ise yaklaşık %80 geçirgenlik ile en yüksek geçirgenliğe sahiptir. *Al-Eu çift dopant* katkılı çinko oksit filmlerde kaplama sayısının 6 kattan 10 kata çıkartılmasıyla optik geçirgenliğin azaldığı tespit edilmiştir. *Al-Eu* katkılı filmler incelendiğinde tüm MEA oranlarında en yüksek geçirgenliğe hacimce %1 Al- %2Eu katkılı filmlerin sahip olduğu görülmektedir. Bu etki Burstein-Moss etkisi ile açıklanmaktadır. *Al-Ga çift dopant* katkılı çinko oksit filmlerde de benzer şekilde kaplama sayısının artması kaplama kalınlığını arttırarak optik geçirgenliğini azaltmaktadır. Ga katkı miktarının artması ise tane boyutunun küçülmesine neden olarak optik geçirgenliği arttırmaktadır. Hacimce %3 Ga katkılı filmlerde en yüksek optik geçirgenliğe ulaşıldığı tespit edilmiştir. *Al-Sn çift dopant* katkılı çinko oksit filmlerde de kaplama sayısının artmasıyla optik geçirgenliğin azalma eğilimi devam etmektedir. Sn katkı miktarının artması tane boyutunun büyümesine ve tercihli yönlenmenin artmasına neden olduğu için optik geçirgenliği azaltmıştır. MEA oranının arttırılması *Al-Eu*

katkılı filmlerde optik geçirgenliği açıkça görülür şekilde azaltırken *Al-Ga* ve *Al-Sn* katkılı filmler üzerinde büyük bir etkisi olmadığı düşünülmektedir.

Elde edilen tüm filmlerde geçirgenlik yaklaşık 400 nm dalga boylarından itibaren hızlı bir düşüş göstermektedir. Bunun sebebinin fotonların enerjilerinin elde edilen yarı iletken filmlerin yasak enerji aralığına eşit veya büyük olduğu durumlarda malzemenin absorplama özelliğinin olduğu, küçük olduğu durumlarda ise absorplama yapmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tüm filmlerinin X-ışını kırınım desenleri incelenerek, elde edilen filmlerin polikristal ve hekzagonal wurtzite yapıda oldukları JCPDS kart numarası 36-1451 ile doğrulanmaktadır. Yalnız %20 at Sn. ilaveli ZnO ince filmin de çinko oksite ait olan hekzagonal wurtzite yapısının kalay oksite ait olan tetragonal rutil yapısına doğru kayma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Tüm filmlerin X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde bütün tercihli yönelmelerin (002) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeninin iç gerilmeler ve yüzey enerjisinin neden olduğu düşünülmektedir. *Al-Eu* ve *Al-Sn katkılı* filmlerinin katkı miktarının artırılması (002) yönünde yönelmenin arttığı ve *Al-Ga katkılı* filmlerinin katkı miktarının artırılması ile yönelmenin azalttığı görülmüştür. Buna bağlı olarak *Eu* ve *Sn* miktarının artırılması kristalleşmeyi artırırken *Ga* miktarının artırılması azaltmaktadır. MEA oranının değiştirilmesi kristalleşmeye çok katkı sağlandığı söylenemez.

Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelenerek yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinilmiştir. Filmlerin yüzey morfolojileri kullanılan dopant çeşidine ve miktarına göre değişiklik gösterdiği görülmüştür. *Al-Ga katkılı* filmlerde *Ga* katkı miktarının artırılması çekirdeklenmeyi artırarak tanelerin küçülmesine neden olmaktadır. *Al-Sn* ve *Al-Eu katkılı* filmlerde *Sn* ve *Eu* katkı miktarının artırılmasının tanelerin büyümelerine neden olduğu yapılan SEM incelemesi sonucunda tespit edilmiştir. Filmlerin kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu yardımıyla yaklaşık olarak 230-250 nm olarak tespit edilmiştir.

Sol-jel döndürmeli kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerinin oda sıcaklığında 2-prop tekniği kullanarak direnç değerleri hesaplanmıştır. Daha fazla yönelmeye sahip olan numunelerin dirençlerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu olay, yüksek kristal yönelmesinin elektriksel direnci azaltması olarak açıklanmaktadır C-düzlemindeki taşıma mesafesinin (carrier path) kısalması

ve tane sınırındaki taşıma saçılmasının azalmasıyla birlikte elektron taşıma kapasitesini artırır. *Al-Ga katkı* filmlerde %1 Ga ilavesi (en yüksek yönlenebilirliğe sahip olan örnek) ile en düşük direnç değeri elde edilmiştir. Al^{3+} ve Ga^{3+} iyonları Zn^{2+} sitesi içerisine girerek yapıya fazladan elektron sağlamaktadırlar ve bu elektronlar da taşıma konsantrasyonunu artırarak iletkenliği arttırmaktadır. *Al-Sn ve Al-Eu katkı* filmlerde %3 Sn ve %3 Eu ilavesi (en yüksek yönlenebilirliğe sahip olan örnekler) en düşük direnç değeri elde edilmiştir. Benzer şekilde Al^{3+} , Sn^{4+} , Eu^{3+} iyonlarının Zn^{2+} sitesi içerisine girerek yapıya fazladan elektron sağlamaktadırlar bu da yapının taşıma konsantrasyonunun artmasına ve direnç değerinin azalmasına katkı sağlamaktadır.

Genel olarak tüm filmler göz önünde bulundurulduğunda tane büyümesinin optik geçirgenlikleri azalttığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra büyüyen tanelerin ve yönlenebilirliğin artması ile taşıma mesafesinin azalmasına ve tane sınırlarındaki taşıma saçılmalarını azaltarak iletkenliğe katkıda bulunduğu tespit edilmiştir.

Üretilen filmlerin optik ve elektriksel özelliklerini daha da iyileştirebilmek için film yüzeylerinde oluşan porozitelerin azaltılması gerekmektedir. Bunun için vizkozite kontrollü sol hazırlanması önerilmektedir. Ayrıca, elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi adına daha büyük tane boyutlu ve daha kalın filmler hazırlanabilir. Bunun için tavlama süresini uzatarak daha büyük taneli filmler oluşturabilir ve kaplama sayısını artırarak veya daha vizkoz sol hazırlanarak film kalınlıkları değiştirilebilir. Bunun yanı sıra döner kaplayıcının dönme süresini veya dönme hızı azaltılarak daha kalın filmler oluşturulabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Hartnagel, H.L., Dawar, A.L., Jain, A.K. ve Jagadish, C., *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [2] Znaidi, L., Illia, G.J.A.A.S., Benyahia, S., Sanchez, C. ve Kanaev, A.V., “Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application”, *Thin Solid Films*, **428**, 257–262, 2003.
- [3] Oral, M., “Güneş Pilleri,” Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, 1979.
- [4] Köse, S., *Spray Pyrolysis Metodu ile Elde Edilen Cd_{1-x}Zn_xS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir 1993.
- [5] Carballeda-Galicia, D.M., Castanedo-Perez, R., Jimenez-Sandoval, O., Jimenez-Sandoval, S., Torres-Delgado, G. ve Zuniga-Romero, C.I., “High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method”, *Thin Solid Films*, **371**, 105-108, 2000.
- [6] Durose, K., Edwards, P.R. and Halliday, D.P., “Materials aspects of CdTe/CdS solar cells”, *Journal of Crystal Growth*, **197**, 733-742 1999.
- [7] Zhao, Z., Morel, D.L. and Ferekides, C.S., “Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition”, *Thin Solid Films*, **413**, 203-211, 2002.
- [8] P. J. Kelly, J. Hisek, Y. Zhou, R. D. Pilkington and R. D. Arnell, “Advanced Coatings Through Pulsed Magnetron Sputtering”, *Surface Engineering*, **55**, 157-162, 2004.
- [9] Li, X., Gessert, T., Dehart, C., Barnes, T., Moutinho, H., Yan, Y., Young, D., Young, M., Perkins, J. and Coutts, T., “A comparison of composite transparent conducting oxides based on the binary compounds CdO and SnO₂”, Conference paper, To be presented at the NCPV Program Review Meeting Lakewood, Colorado 14-17, 2001.
- [10] Lee, J.H. ve Park, B.O., “Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method”, *Thin Solid Films*, **426**, 94–99, 2003.

- [11] Kuo, S.Y., Chen, W.C. ve Cheng, C.P., “Investigation of annealing-treatment on the optical and electrical properties of sol-gel-derived zinc oxide thin films”, *Superlattices and Microstructures*, **39**, 162–170, 2006.
- [12] Chang, J.F., Wang, H.L. ve Hon, M.H., “*Studying of transparent conductive ZnO:Al thin films by RF reactive magnetron sputtering*”, *Journal of Crystal Growth*, **211**, 93–97, 2000.
- [13] Song, D., Widenborg, P., Chin, W. ve Aberle, A.G., “*Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **73**, 1–20, 2002.
- [14] Jiménez-González, A.E., Urueta, J.A.S. ve Suárez-Parra, R., “Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by sol-gel technique”, *Journal of Crystal Growth*, **192**, 430–438, 1998.
- [15] Schuler, T. ve Aegerter, M.A., “Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings”, *Thin Solid Films*, **351**, 125–131, 1999.
- [16] Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R.C.C. ve Vilarinho, P., “Al-doped ZnO thin films by sol-gel method”, *Surface and Coatings Technology*, **180**, 659–662, 2004.
- [17] Madelung, O. “Semiconductors-basic data”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 313, 1996.
- [18] Lin Y.J. and Wu, C.J., “The properties of antimony-doped tin oxide thin films from the sol-gel process”, *Surface and Coatings Technology*, **88**, 239–247, 1996.
- [19] Mol, A. M. B. V., “Chemical vapour deposition of tin oxide thin films” Eindhoven Üniversitesi, Doktora Tezi, 2006.
- [20] Racheva, T.M., and Cnitchlow, G.W., “SnO₂ thin films prepared by the sol-gel process”, *Thin Solid Films*, **292**, 299–302, 1997.
- [21] Terrier, C., Chatelon, J.P. and Roger, J.A., “Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method”, *Thin Solid Films*, **295**, 95–100, 1997.
- [22] Fay, S., Kroll, U., Bucher, C., Vallat-Sauvain, E. and Shah, A., “Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: temperature-

- induced morphological changes”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **86**, 385–397, 2005.
- [23] Chen, X.L., Xu, B.H., Xue, J.M., Zhao, Y., Wei, C.C., Sun, J., Wang, Y., Zhang, X.D. ve Geng, X.H., “Boron-doped zinc oxide thin films for large area solar cells grown by metal organic chemical vapor deposition”, *Thin Solid Films*, **515**, 3753–3759, 2007.
- [24] Ayouchi, R., Martin, F., Leinen, D. ve Ramos-Barrado, J.R., “Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon”, *Journal of Crystal Growth*, **247**, 497–504, 2003.
- [25] Olvera, M.L., Gomez, H. ve Maldonado, A., “Doping, vacuum annealing, and thickness effect on the physical properties of zinc oxide films deposited by spray pyrolysis”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 1449–1453, 2007.
- [26] Heluani, S.P., Braunstein, G., Villafuerte, M., Simonelli, G. ve Duhalde, S., “Electrical conductivity mechanisms in zinc oxide thin films deposited by pulsed laser deposition using different growth environments”, *Thin Solid Films*, **515**, 2379–2386, 2006.
- [27] Villanueva, Y.Y., Liu, D.R. ve Cheng, P.T., “Pulsed laser deposition of zinc oxide”, *Thin Solid Films*, **501**, 366–369, 2006.
- [28] Chang, J.F., Wang, H.L. ve Hon, M.H., “Studying of transparent conductive ZnO:Al thin films by RF reactive magnetron sputtering”, *Journal of Crystal Growth*, **211**, 93–97, 2000.
- [29] Song, D., Widenborg, P., Chin, W. ve Aberle, A.G., “Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **73**, 1–20, 2002.
- [30] Jiménez-González, A.E., Urueta, J.A.S. ve Suárez-Parra, R., “Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by solgel technique”, *Journal of Crystal Growth*, **192**, 430–438, 1998.
- [31] Schuler, T. ve Aegerter, M.A., “Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings”, *Thin Solid Films*, **351**, 125–131, 1999.

- [32] Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R.C.C. ve Vilarinho, P., “Al-doped ZnO thin films by sol-gel method”, *Surface and Coatings Technology*, **180**, 659–662, 2004.
- [33] Silva, R.F. ve Zaniquelli, M.E.D., “Aluminium-doped zinc oxide films prepared by an inorganic sol-gel route”, *Thin Solid Films*, **449**, 86–93, 2004.
- [34] Valle, G.G., Hammer, P., Pulcinelli, S.H. ve Santilli, C.V., “Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating”, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 1009–1013, 2004.
- [35] Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E. ve Monteiro, R.C.C., “Effect of post-heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO:Al thin films”, *Thin Solid Films*, **502**, 219–222, 2006.
- [36] Sagar, P., Kumar, M. ve Mehra, R.M., “Influence of hydrogen incorporation in sol-gel derived aluminum doped ZnO thin films”, *Thin Solid Films*, **489**, 94–98, 2005.
- [37] Tahar, R.B.H., “Structural and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by sol-gel process”, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 3301–3306, 2005.
- [38] Kuo, S.Y., Chen, W.C., Lai, F.I., Cheng, C.P., Kuo, H.C., Wang, S.C. ve Hsieh, W.F., “Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films”, *Journal of Crystal Growth*, **287**, 78–84, 2006.
- [39] Xu, Z.Q., Deng, H., Li, Y., Guo, Q.H. ve Li, Y.R., “Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol-gel method”, *Materials Research Bulletin*, **41**, 354–358, 2006.
- [40] Xu, Z.Q., Deng, H., Xie, J., Li, Y. ve Zu, X.T., “Ultraviolet photoconductive detector based on Al doped ZnO films prepared by sol-gel method”, *Applied Surface Science*, **253**, 476–479, 2006.
- [41] Fathollahi, V. ve Amini, M.M., “Sol-gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films”, *Materials Letters*, **50**, 235–239, 2001.
- [42] Paul, G.K. ve Sen, S.K., “Sol-gel preparation, characterization and studies on electrical and thermoelectrical properties of gallium doped zinc oxide films”, *Materials Letters*, **57**, 742–746, 2002.

- [43] Paul, G.K. ve Sen, S.K., “Optical properties of some sol-gel-derived gallium-doped ZnO films”, *Materials Letters*, **57**, 959–963, 2002.
- [44] Lee, S.Y. ve Park, B.O., “Electrical and optical properties of In₂O₃-ZnO thin films prepared by sol-gel method”, *Thin Solid Films*, **484**, 184–187, 2005.
- [45] Arredondo, E.J.L., Maldonado, A., Asomoza, R., Acosta, D.R., Lira, M.A.M. ve de la L. Olvera, M., “Indium-doped ZnO thin films deposited by the sol-gel technique”, *Thin Solid Films*, **490**, 132–136, 2005.
- [46] Fujihara, S., Sasaki, C. ve Kimura, T., “Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol-gel-derived ZnO:Li thin films on glass substrates”, *Applied Surface Science*, **180**, 341–350, 2001.
- [47] Liu, J., Weng, W., Ding, W., Cheng, K., Du, P., Shen, G. ve Han, G., “Sol-gel derived (Li, Mg): ZnO films with high c-axis orientation and electrical resistivity”, *Surface and Coatings Technology*, **198**, 274–277, 2005.
- [48] Zhao, D., Liu, Y., Shen, D., Zhang, J., Lu, Y. ve Fan, X., “The dependence of emission spectra of rare earth ion on the band-gap energy of Mg_xZn_{1-x}O alloy”, *Journal of Crystal Growth*, **249**, 163–166, 2003.
- [49] Paul, G.K., Bandyopadhyay, S., Sen, S.K. ve Sen, S., “Structural, optical and electrical studies on sol-gel deposited Zr doped ZnO films”, *Materials Chemistry and Physics*, **79**, 71–75, 2003.
- [50] Fukudome, T., Kaminaka, A., Isshiki, H., Saito, R., Yugo, S. ve Kimura, T., “Optical characterization of Er-implanted ZnO films formed by sol-gel method”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **206**, 287–290, 2003.
- [51] Bahsi, Z.B. ve Oral, A.Y., “Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films”, *Optical Materials*, **29**, 672–678, 2007.
- [52] Lee, J.H. ve Park, B.O., “Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method”, *Thin Solid Films*, **426**, 94–99, 2003.
- [53] Minami T., Sato H., Nanto H., Takata S, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L781 1985.
- [54] Assunção V., Fortunato E., Marques A., Gonçalves A., Ferreira I., Águas H., Martins R., “New challenges on gallium-doped zinc oxide films prepared by r.f. magnetron sputtering” *Thin Solid Films* **442**, 102-106, 2003.

- [55] Cheong K.Y., Muti N., Ramanan S.R., “Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol–gel technique”, *Thin Solid Film*, **410**, 142-146, 2002.
- [56] Kirby S.D, Van Dover R.B., “Improved conductivity of ZnO through codoping with In and Al”, *Thin Solid Films*, **517**, 1958–1960, 2009.
- [57] Suzuki S., Miyata T., Ishii M., Minami T., “Transparent conducting V-codoped AZO thin films prepared by magnetron sputtering”, *Thin Solid Films* **434**, 14–19, 2003.
- [58] Pan Z., Tian X., Wu S., “Investigation of structural, optical and electronic properties in Al–Sn co-doped ZnO thin films”, *Applied Surface Science*, **265**, 870-877, 2013.
- [59] Pan Z., Tian X., Wu S, Hu G., Xiao C., Wei Z., Li Z., Deng J., “Investigation of optical and electronic properties in Al-Sn Co-doped ZnO thin film”, *Mat. Sci. In Semiconductur Processing*, **16**, 587-592, 2013.
- [60] Ebrahimifard R., Golobostanfard M., Abdizadeh H., “Sol–gel derived Al and Ga co-doped ZnO thin films: An optoelectronic study”, *Applied Surface Science*, **290**, 252-259, 2014.
- [61] Pan Z., Tian X., Wu S, Hu G., Xiao C., Wei Z., Li Z., Deng J., “Effects of Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films”, *Supperlattices And Microstructures*, **54**, 107-117, 2013.
- [62] Ashcroft, N.W. ve Mermin, N.D., “*Solid State Physics*”, W.B. Saunders Company, Orlando, ABD, 1976.
- [63] Caferov, T., “*Yarı iletken Fiziği*”, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul, 1998.
- [64] Kittel, C., “*Katıhal Fiziğine Giriş*”, (Çev. B. KARAOĞLU), Güven, İstanbul, Türkiye, 1996.
- [65] McKelvey, J.P., Harper and Row, *Solid state and semiconductor physics*, London, U.K., 1966.
- [66] Gündüz, E., *Modern Fiziğe Giriş*, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:100, İzmir, Türkiye, 1999.
- [67] Sarı, H. *Ankara Üniversitesi, Yarı iletken Ders Notları*, Ankara, 2008.

- [68] Uzun, Ş., *Sol-gel yöntemiyle büyütülen indiyum katkılı çinko oksit filmlerin elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 72, 2012.
- [69] Askeland, D.R., “*Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri*”, (Çev. M. Erdogan), Cilt 2, *Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Sti.*, Ankara, 712, 1998.
- [70] Omar M.A., *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*, Addison- Wesley Publishing Company, USA, 669, 1993.
- [71] Nadeem M.Y., ve Ahmed W., “*Optical Properties of ZnS Thin Films*”, *Turk J. Phy.*, **24**, 651- 659, 2000.
- [72] Cullity B.D., “*X-ışınlarının Difraksiyonu*”, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye, 664. 1996.
- [73] Natsume Y., ve Sakata H., “*Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating*”, *Thin Solid Films*, **372**, 30–36, 2000.
- [74] Bedeaux D., ve Vlieger, J., *Optical properties of Surfaces*, World Scientific Publishing, USA, 444 , 2001.
- [75] Mott N.F., ve Davis E.A., *Electronic process in non-crystalline materials*, Clarendon Press, London, 438, 1971.
- [76] Subramanyam T.K., Naidu B.S, ve Uthanna S., “*Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films*”, *Optical Materials*, **13**, 239–247, 1998.
- [77] Smith W.F., *Principles of materials science and engineering*, McGraw-Hill, Inc., USA, 864, 1990.
- [78] Wasa, K. ve Hayakava, S., *Handbook of Sputtering Deposition Technology*, Noyes publication, 1992.
- [79] Demirci, B., *İndiyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, yük.lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- [80] Volmer, M., and Weber, A., *Z. Phys. Chem.* **119**, p. 277, 1926.
- [81] Frank, F. C., and Van der Merwe, J. H., “*Proc. R. Soc. London*” Ser. A **198**, p. 205, 1949.
- [82] Stranski, J. N., and Krastanov, L., “*Ber. Akad. Wiss*”, *Wien* **146**, p. 797, 1938.
- [83] Şahin, D., *Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Na Katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2012.

- [84] Blees, M. H., Winkelman, G. B., Balkenende, A. R., Toonder, J. M. J., “*The effect of friction on scratch adhesion testing: application to a sol–gel coating on polypropylene*”, *Thin Solid Films*, **359**, 1-1, 2000.
- [85] Bayramođlu G., *Pleksiglas Türü Malzemelerin UV Işınları ile Ertlesebilen Sol-Jel Tekniği Kullanılarak Yüzey Özelliklerinin Modifiye Edilmesi*, Yük. Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, İstanbul, 2005.
- [86] Evcin, A., “*Sol-jel sunumları*”, www.kimmuh.com/evcin, 2009.
- [87] Şam, E.D., *Saf ve katkılı TiO₂ Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri*, Doktora Tezi, I.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2006.
- [88] Şener, D., *Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2006.
- [89] Sam, E.D. *Saf ve katkılı TiO₂ filmlerin optik, yapısal ve fotoaktivite özellikleri*, Doktora Tezi, I.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul, 2006.
- [90] Zayim, E.O., *Tungsten oksit ve katkılı tungsten oksit ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, I.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.
- [91] Brinker, C.J. ve Scherer, G.W., “*Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”, *Academic Press Inc.*, San Diego, 1990.
- [92] Zhou H., Yi D., Xiao L., Li J., “*preparation of aluminium doped zinc oxide films and study of their mic. elec and optical properties*”, *Thin Solid Films*, **515**, 6909-14, 2007.
- [93] Mahdhi H., Ayadi Z., Alaya S., Gauffier J., Djessas K., *Superlattices and Microstructures*, **72**, 60-71, 2014.
- [94] Ohyama M Kozuka H Yoko T J. *Am. Ceram. Soc.* **81**, 1622-32 1998.
- [95] Kim Y., Tai W., *Applied Surface science* **253**, 4911-16, 2007.
- [96] Nishino J., Ohshio S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3469, 1992.
- [97] Tsay C., Wu C., Lei C., Chen F., Lin C., “*Microstructural and optical properties of Ga-doped ZnO semiconductor thin films prepared by sol–gel process*”, *Thin Solid Film*, **519**, 1516-1520, 2010.
- [98] Hu J. and Gordon R. G., “*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Gallium Doped Zinc Oxide Thin Films from Diethyl Zinc, Water, and Triethyl Gallium,*” *Journal of Applied Physics*, **72**, 5381-5392, 1992.

- [99] Bao D., Gu H, Kuang A., “*Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films*”, *Thin Solid Film*, **312**, 37-39, 1998.