

**T.C.
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Co-KATKILI ZnO İNCE FİMLERİNİN
ELEKTRİKSEL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ**

Bekir YURDUGÜZEL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR
AĞUSTOS 2011**

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Co-KATKILI ZnO İNCE FİLMLEİNİN
ELEKTRİKSEL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Bekir YURDUGÜZEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Abdullah YILDIZ

KIRŞEHİR
AĞUSTOS 2011

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü' ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK (İmza)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Muharrem GÖKÇEN (İmza)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Abdullah YILDIZ (İmza)

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

19/08/2011

(İmza Yeri)
Doç. Dr. Mustafa KURT
Enstitü Müdürü

ÖZ

Spin-coating metodu ile hazırlanan %15 ve %25 Co katkı oranlarına sahip ZnO polikristal ince filmlerin, sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik davranışı araştırıldı. Co konsantrasyonunun %15' ten %25' e değişmesi ile iletkenliğin değiştii bulundu. Artan Co konsantrasyonu ile gözlemlenen iletkenlik artışı, grain sınırı iletkenlik modeli ile açıklandı. İncelenen filmlerin sıcaklığa bağlı iletkenliği bu modelde tutarlı formüllerle analiz edildi. %25 Co katkılı ZnO için artan sıcaklık ile, kristallerin kısmi olarak tüketildiği bir bölgeden, kristallerin tamamen tüketildiği bir bölgeye 375 K civarında bir geçiş gözlemlendi. İncelenen filmler için bazı önemli elektriksel parametreler belirlendi. XRD ve XPS çalışmaları, ZnO örgüye Co' ın Co^{2+} olarak girdiğini kanıtladı. Artan Co katkısı ile örgü parametresinin (c) ve grain boyutunun (L) arttığı belirlendi. Ayrıca optik absorpsiyon ölçümlerinden filmlerin yasak enerji aralıkları belirlendi. Artan Co katkı konsantrasyonu ile yasak enerji aralığının azaldığı bulundu.

ABSTRACT

The temperature dependent conductivity behavior of 15% Co and 25% Co-doped ZnO nanocrystalline thin films prepared by spin-coating method was examined. It was found that the conductivity shows a change when the Co concentration varies from 15% to 25%. The observed increase of conductivity with increasing Co concentration was interpreted through the grain boundary conduction model. The temperature dependent of conductivity of the films was analyzed in term of formulas in consistence with grain boundary conduction model. With rising temperature for 25% Co doped ZnO, a transition from the region in which crystallites are only partially depleted to the region in which the crystallites are entirely depleted was observed around 375 K. Some important electrical parameters were determined for the films. XRD and XPS studies evidenced that Co entered in ZnO lattice as Co^{2+} . Co doping determined an increase in lattice parameter and grain size. The optical band gaps of the films have been determined by evaluating the fundamental absorption coefficient from transmittance spectra. It was found that the band gap energy of films decreases with increasing Co concentration.

TEŐEKKÜR

Bu tez alışmamda emeğini üzerimden hibir zaman eksik etmeyen değerli hocam Yrd. Do. Dr. Abdullah YILDIZ' a teőekkürü bir borç bilirim. Tez alışmamızda kullandığımız numunelerin hazırlanması ve ölçümlerinin yapılmasında buldukları katkıdan dolayı Alexandru Ioan Cuza (Romanya) Üniversitesi fizik bölümünden Prof. Dr. Felicia IACOMI' ye, Ahi Evran Üniversitesi fizik bölümünün değerli hocalarına ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarıma teőekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bana destek veren, sabır gösteren ve dualarımı eksik etmeyen annem Hatice YURDUGÜZEL' e, babam Ercan YURDUGÜZEL' e, kardeşim Olcay Türkân YURDUGÜZEL' e ve canım eşim Özlem YURDUGÜZEL' e teőekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

TABLOLAR	vii
ŞEKİLLER.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. ZnO' İN KRİSTAL YAPISI.....	3
2.2. ZnO' İN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ	4
2.3. ZnO' İN MATERYAL PARAMETRELERİ	7
2.3.1. Yasak Enerji Aralığı.....	8
2.3.2. Dielektrik Sabiti	10
2.3.3. Etkin Kütle.....	13
2.4. ZnO' İN UYGULAMALARI.....	14
3. MATERYAL VE METOT	18
3.1. SPİN COATING YÖNTEMİ	18
3.2. XRD ÖLÇÜMLERİ	20
3.3. XPS ÖLÇÜMLERİ	21
3.4. OPTİK SOĞURMA ÖLÇÜMLERİ.....	23
3.5. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ	26
3.6. POLİKRİSTALLERDE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK	30
3.6.1. Katıların Yapısı.....	30
3.6.2. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik	31
3.6.2.1. Özgün iletkenlik.....	32
3.6.2.2. Katkılı iletkenlik	34
3.6.3. Grain Sınır Elektriksel İletkenlik Modeli.....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. GİRİŞ.....	43

4.2. XRD ANALİZLERİ.....	43
4.3. XPS ANALİZLERİ.....	45
4.4. OPTİK ABSORBSİYON ANALİZLERİ	48
4.5. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ANALİZLERİ.....	49
4.5.1. Taşıyıcıların Kısmen Tüketildiği Bölge.....	52
4.5.2. Taşıyıcıların Tamamen Tüketildiği Bölge.....	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	57
6. KAYNAKLAR.....	58
EKLER	65

TABLÖLAR

- Tablo 2.1. Wurtzite yapısındaki ZnO' in özellikleri
- Tablo 2.2. Bazı malzemelerin dielektrik sabitleri
- Tablo 4.1. İncelenen filmlerin yapısal parametreleri
- Tablo 4.2. Denklem (3.20)' nin deneysel iletkenlik verilerine fit edilmesiyle bulunan parametreler
- Tablo 4.3. Co katkılı ZnO film için E_b , N_D , L_D , l_2 , N_t değerleri

ŞEKİLLER

- Şekil 2.1. Wurtzite kristal yapısı
- Şekil 2.2. ZnO' in enerji bant diyagramı
- Şekil 2.3. ZnO' in elektron mobilitesi
- Şekil 2.4. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji - bant diyagramı
- Şekil 2.5. Elektromanyetik spektrum
- Şekil 2.6. Paralel plaka kapasitör
- Şekil 2.7. ZnO LED
- Şekil 2.8. Şeffaf ince film transistör
- Şekil 2.9. Organik LED
- Şekil 2.10. ZnO gaz sensörü
- Şekil 2.11. Güneş pili
- Şekil 3.1. Spin Coating yöntemi
- Şekil 3.2. Spin coater cihazı
- Şekil 3.3. Dektak profilometre
- Şekil 3.4. Bragg yansıması
- Şekil 3.5. Shimadzu LabX XRD-6000
- Şekil 3.6. PHI Versa Probe XPS
- Şekil 3.7. X-ray fotoelektron spektroskopisi
- Şekil 3.8. Elektron ışıması
- Şekil 3.9. Shimadzu UV-3600 spektrometre cihazı
- Şekil 3.10. İki nokta tekniği ile bir çubuk malzemenin direnç ölçümü
- Şekil 3.11. Katıların kristal yapısı
- Şekil 3.12. Özgün yarıiletkenlerde elektronik konfigürasyon
- Şekil 3.13. Elektrik alanda elektron ve deşiklerin hareketi
- Şekil 3.14. *n*-tipi katkılı yarıiletkenlerde elektronik konfigürasyon
- Şekil 3.15. *n*-tipi yarıiletkenlerin atomik ölçekte gösterimi
- Şekil 3.16. *p*-tipi katkılı yarıiletkenlerde elektronik konfigürasyon
- Şekil 3.17. *p*-tipi yarıiletkenlerin atomik ölçekte gösterimi

- Şekil 3.18. $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ P katkılı *n*-tipi Si için taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağımlılığı
- Şekil 3.19. Oda sıcaklığında ZnO' in elektriksel iletkenliği
- Şekil 4.1. Co katkılı ZnO ince filmlerinin XRD örnekleri
- Şekil 4.2.a. Co katkılı ZnO ince filmlerinin Zn 2p XPS spektrumları
- Şekil 4.2.b. % 15 Co katkılı ZnO ince filmin Co 2p XPS spektrumu
- Şekil 4.2.c. % 15 Co katkılı ZnO ince filmin O 1s XPS spektrumu
- Şekil 4.3. İncelenen filmler için $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği
- Şekil 4.4. İncelenen filmler için $\ln(\sigma) - 1000/T$ (Arrhenius) grafikleri
- Şekil 4.5. İncelenen filmler için $\ln(\sigma T^{1/2}) - 1000/T$ grafikleri
- Şekil 4.6. İncelenen filmler için $\ln(\sigma T^{-1}) - 1000/T$ grafiği

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma	Açıklaması
MBE	Moleküler Işın Epitaksi
RF	Radyo Frekans
PLD	Atmalı Lazer Depolama
TCO	Geçirgen İletken Oksit
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
MOCVD	Metal-Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışınları Difraktometresi
OA	Optiksel Absorbsiyon
GB	Grain Sınırı
MIS	Metal Yalıtkan Yarıiletken
Simge	Açıklaması
a, c	Örgü sabitleri
N_{def}	Kusurların konsantrasyonu
E^f	Kusurların oluşması için gerekli enerji
k_B	Boltzmann sabiti
T	Sıcaklık
N_{site}	Mevcut yerlerde üretilen kusurların dağılımı
E_g	Yasak enerji aralığı
ϵ	Malzemenin dielektrik sabiti
ϵ_0	Boşluğun dielektrik sabiti
A	Plakaların alanı
d	Plakalar arası mesafe
ϵ_s	Statik dielektrik sabiti
ϵ_∞	Yüksek frekans dielektrik sabiti

ν_c	Dolanım frekansı
m_e^*	Elektronun etkin kütlesi
B	Kırınım pikinin FWHM' deki genişliği
n	Taşıyıcı konsantrasyonu
α	Soğurma katsayısı
$D(T)$	Diklik parametresi
J	Akım yoğunluğu
I	Akım
V	Gerilim
R	Direnç
τ	Malzemenin sabit atomları ile elektron çarpışmaları arasında geçen ortalama süre
m	Elektronun kütlesi
e	Elektronun yükü
ρ	Özdirenç
μ	Mobilite
N_D	Verici konsantrasyonu
N_A	Alıcı konsantrasyonu
E_a	Aktivasyon enerjisi
L_D	Debye perdeleme uzunluğu
L	Grain boyutu
N_D^*	Safsızlık konsantrasyonu
ν_c	Toplanma hızı
N_c	İletkenlik bandındaki etkin durumların yoğunluğu
h	Planck sabiti
E_b	Bariyer potansiyel enerjisi
λ	Dalga boyu
t	İnce film kalınlığı
$h\nu$	Foton enerjisi
R^2	Regression

l_2	Grain tüketim bölgesi genişliği
N_t	Yüzey tuzak yoğunluğu

1. GİRİŞ

Optoelektronik uygulamalar için gerekli olan hem *p*-tipi, hem de *n*-tipi çinko oksiti (ZnO) katkılama zor olduğundan, ZnO üzerine yapılan araştırmalar daha 1930' larda terk edildi. Bununla beraber gelişen teknoloji ile birlikte 1990' ların ortalarında bu materyal üzerine yapılan çalışmalar tekrar ivmelenmeye başladı ve günümüze kadar bu çalışmalar zamanla artarak, bu materyali son 10 yılın en ilginç yarıiletken materyallerinden birisi haline getirdi. ZnO ince filmleri, birçok epitaksiyel büyütme teknikleri ile elde edildi. İlk deneylerde, magnetron püskürtme [1-3] ve kimyasal buhar depolama [4] yöntemleri ile de polikristal ZnO ince filmler elde edildi.

Daha sonraları, daha kaliteli tek kristal ZnO ince filmler elde etmek için, çeşitli metotlar kullanıldı. Örneğin moleküler ışın epitaksi (MBE) [5-7], RF magnetron püskürtme [8-11], metal-organik CVD (MOCVD) [12-14] ve lazer atmalı depolama (PLD) [15-17] gibi büyütme yöntemleri kullanıldı. Ayrıca birçok araştırma grubu ZnO' in; omik kontaklar, Schottky kontaklar ve aşındırma gibi temel özelliklerini çalıştılar. Çünkü bunlar herhangi bir ZnO elektronik cihazda temel unsurlardır. Bununla beraber, *p*-tipi iletken ZnO kristalin büyütülmesi halen ZnO uygulamaları için bir sorun olarak durmaktadır. ZnO' yu *p*-tipi katkılama için çeşitli V. grup elementleri (N, P, As ve Sb) birçok grup tarafından kullanıldı fakat halen uygun ve kullanılabilir yüksek kalitede *p*-tipi iletkenlik şiddetli karşılama etkileri yüzünden elde edilebilmiş değildir [18]. Bu problemi çözmek için, *n*-tipi arka plan safsızlıklarını elde etmek ve ZnO daki fiziksel özellikleri açıkça anlamak çok önemlidir. Fakat ZnO' in bazı özellikleri halen bilinmemektedir. Örneğin katkısız ZnO, yapıdaki yerel kusurlardan ötürü genelde *n*-tipi iletkenlik sergiler. Bazı araştırmacılar bunun nedeninin, örgüdeki oksijen eksiklikleri ve Zn atomlarının fazlalıkları olduğunu, bazıları ise büyütme odasındaki hidrojen gibi kontrol edilemeyen safsızlıkların olduğunu öne sürdüler.

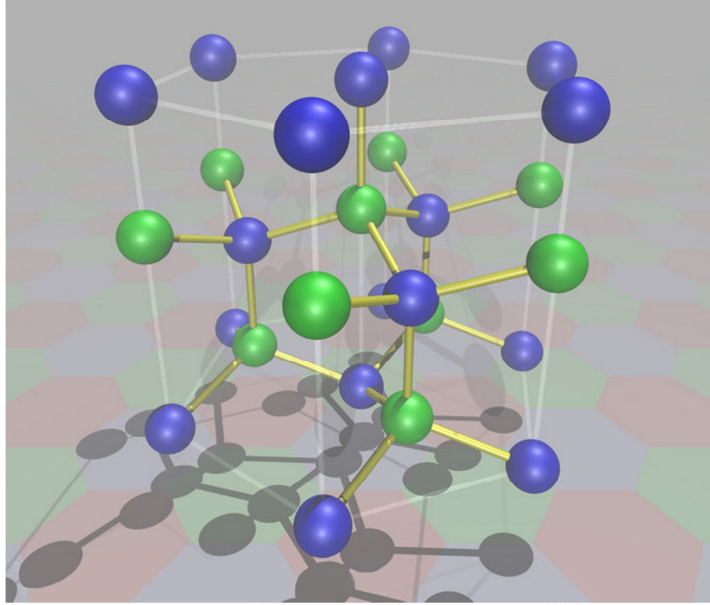
Bu çalışmada spin-coating yöntemi ile elde edilen Co katkılı ZnO polikristal ince filmlerinin elektriksel iletim mekanizmaları araştırıldı. Ayrıca, Co katkısının

ZnO' in elektriksel iletkenliği üzerine etkisi araştırıldı. Birinci bölümde giriş yapılarak, ikinci bölümde, ZnO' in temel özellikleri ve uygulamaları hakkında bilgi verildi. Üçüncü bölümde, numunelerin elde edilmeleri ve çeşitli karakterizasyon yöntemleri (X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışınları difraktometresi (XRD), optiksel absorpsiyon (OA) ve sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri) ile gerçekleştirilen deneysel ölçümlerini içeren deneysel metotlar anlatıldı. Üçüncü bölümde ayrıca, polikristal materyal için geçerli olan elektriksel iletim mekanizmaları tartışıldı. Dördüncü bölümde, XPS, XRD ve OA ölçümlerinden elde edilen sonuçlar analiz edildi ve bir önceki bölümde tartışılan iletim mekanizmaları, çalışılan numunelerin deneysel verilerine (sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik verileri) uygulandı.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. ZnO' İN KRİSTAL YAPISI

ZnO' in kimyasal bileşimi 1 mol oksijen ve 1 mol çinkodan oluşmaktadır. II-VI grubu, geniş bant aralıklı bileşik bir yarıiletkenidir. İyi transparan, yüksek elektron mobiliteli, yüksek yasak enerji aralıklı, şiddetli lümünesansa sahip bu materyal, bu özellikleri ile sıvı kristal ekranlarda, ısı geçirmeyen pencerelerde, ince film transistörlerde, ışık yayan diyotlarda tercih edilmektedir [19].



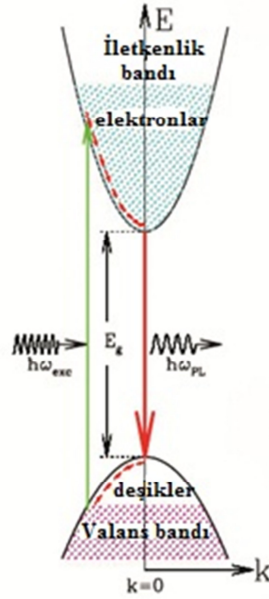
Şekil 2.1. Wurtzite kristal yapısı (Mavi: oksijen atomları, Yeşil: çinko atomları) [20]

ZnO üç kristal formunu da sergiler. Bunlar hegzagonal wurtzite, kübik ZnS ve nadiren gözlemlenen kübik NaCl yapılarıdır. Wurtzite kristal yapısı, bu yapılar içerisinde en kararlı olan yapıdır ve bu yüzden daha genel rastlanır. Kübik ZnS yapısı, ZnO' in kübik alttaşlar üzerine büyütülmesi ile kararlı hale getirilebilir. Her iki durumda da, Zn ve O merkezleri tetrahedral formdadırlar. NaCl yapıdaki ZnO' ya sadece çok yüksek basınçlar altında ulaşılabilir [19].

ZnO' in wurtzite kristal yapısı şekil 2.1.' de gösterildi [21]. Hegzagonal wurtzite yapıdaki ZnO için örgü sabitleri $a = 3,25 \text{ \AA}$ ve $c = 5,2 \text{ \AA}$; oranları

$c/a \approx 1,60$ ' tır. Bu hegzagonal hücreler için $c/a = 1,633$ ideal değerine çok yakındır. Çoğu II-VI bileşik yarıiletkenlerde olduğu gibi, ZnO bağı iyoniktir, bu yüzden şiddetli piezoelektriksel özellik sergiler. Zn-O polar bağlar yüzünden, Zn ve O düzlemleri sırası ile pozitif ve negatif elektriksel yüklere neden olurlar. Bu yüzden elektriksel nötralliği sağlamak için, bu düzlemler çoğu materyallerde atomik seviyede tekrar inşa edilir; fakat bu ZnO' da olmaz. Bu durum günümüzde bile daha tam olarak anlaşılamadı [19].

ZnO direkt bant aralıklı bir yarı iletkenidir (Şekil 2.2.). Büyük yasak enerji aralığı ile beraber bu özelliği yakın kızıl ötesi bölgeden maviye uzanan bölgeye şiddetli bir lüminesans vermesine yol açar.



Şekil 2.2. ZnO' in enerji bant diyagramı [22].

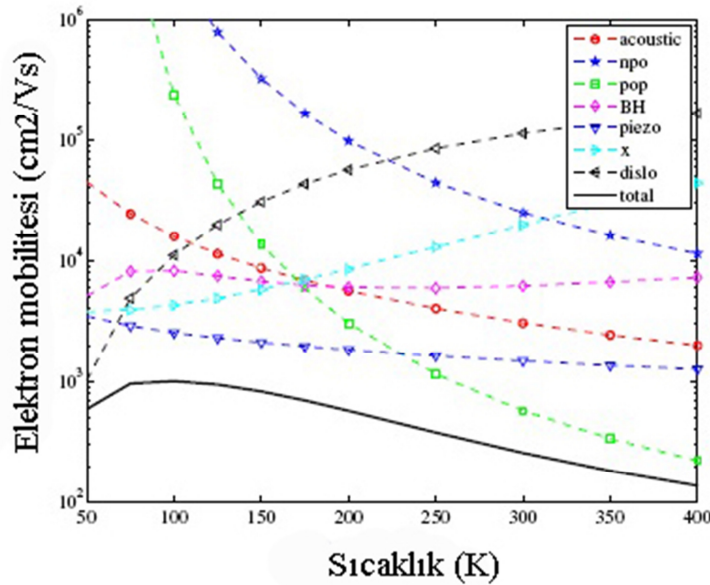
2.2. ZnO' İN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

ZnO oldukça yüksek bir yasak enerji aralığına (~3,3 eV) sahiptir. Bu durum düşük elektronik gürültü, yüksek sıcaklık ve yüksek güç gerektiren uygulamalar için avantaj sağlar [19].

ZnO' in elektron mobilitesi sıcaklıkla şiddetlice değişir. 80 K' de ~2000 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ gibi en yüksek değerine ulaşır (şekil 2.3.). Öte yandan deşik mobilitesi çok düşük olup 5–30 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ aralığındadır [19].

ZnO hiçbir katkılama olmasa bile *n*-tipi karakter sergiler. *n*-tipi karakterin nedeni stokiyometriden sapmalarla ilgilidir. III. grup elementlerini (Al, Ga, In...gibi) katkılayarak, örgüde Zn atomlarının yerine bu atomların yerleşmesi ile ya da örgüdeki O atomlarının yerine VII. grup elementlerinin (Cl, I...gibi) yerleşmesi ile *n*-tipi ZnO elde edilebilir. ZnO' i *p*-tipi katkılama çok zordur. Bunun nedeni, *p*-tipi katkıların düşük çözünürlükleridir ve *n*-tipi safsızlıkların baskın hale gelmesidir [19].

p-tipi katkılamının zor olması ZnO' in elektronik ve optoelektronik uygulamalarını kısıtlar. Bilinen *p*-tipi safsızlıklar I. grup elementleri (Li, Na, K..gibi) ve V. grup elementleridir (N, P ve As...gibi). Bununla beraber, bunların çoğu derin alıcılardır ve oda sıcaklığında dikkate değer *p*-tipi iletkenlik üretmezler [19].



Şekil 2.3. ZnO' in elektron mobilitesi. Kesikli çizgiler, farklı saçılma mekanizmalarından toplam mobiliteye gelen katkıyı göstermektedir [23]

Daha önce de belirtildiği gibi ZnO' daki yerel kusurlar, elektriksel ve optiksel özellikleri önemli derecede etkilerler. Bu kusurlar, örgüde bir atomun olması gereken

yerde olmaması ile genelde Zn ve O eksikliği ya da fazlalığı ile ortaya çıkarlar. Kusurların konsantrasyonu (N_{def}) aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$N_{def} = N_{site} \exp\left(-\frac{E^f}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

Burada E^f kusurların oluşması için gerekli enerji, k_B Boltzmann sabiti, T sıcaklık ve N_{site} mevcut yerlerde üretilen kusurların dağılımıdır. Bu denkleme göre küçük oluşma enerjisi yüksek bir kusur konsantrasyonuna ve büyük oluşma enerjisi küçük bir kusur konsantrasyonuna neden olur. Yerel kusurlar için önemli bir nokta, oluşma enerjileri yasak enerji aralığındaki Fermi seviyesinin pozisyonuna ve kimyasal potansiyele bağlıdır [24]. p -tipi katkı Fermi enerjisinin düşmesine yol açar ve bu yüzden yerel vericilerin oluşma enerjisi azalır. Bu sebeple Fermi seviyesinin hareketi, ZnO' in yasak enerji aralığında kısıtlanır ve bu ZnO' da katkılamamanın sınırlandırılmasına neden olur. Bu olay kendi kendine karşılama olarak bilinir [25].

Co katkılı ZnO materyalinin manyetik özellikler sergilediği ilk kez Ueda ve arkadaşları tarafından gözlemlendi [26]. Malzemenin başka bir ilave olmaksızın %5-%25 Co oranlarında $T \sim 280$ K' de ferromanyetik özellik gösterdiği bulundu. Mıknatıslanma farklılıkları iletkenlik farklılıklarına atfedilmiştir; daha yüksek taşıyıcı konsantrasyonu ($\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$) ile filmler, yüksek manyetik doyum değeri ve Curie sıcaklığı sergilerler ve ferromanyetik özellik gözlemlenir. Daha sonraları yapılan deneysel ve teorik bazlı çalışmalar ZnO' da ferromanyetik karakterin nedeninin Co olduğunu teyit etmiştir [29].

Schwartz ve Gamelin [27], Zn kusurlarının n -tipi iletkenliğe neden olup, iletkenlik bandının altında bir verici seviyeye yol açmasını göz önünde tutarak, örgüye Zn difüzyonunun iletkenliği düşürdüğünü ve ferromanyetizmayı oda sıcaklığında bile aktif hale getirdiğini gözlemlədiler.

Yapıyı ısıtarak Zn kusurlarının yok edilmesi ile numuneler tekrar yalıtkan duruma geçerler ve ferromanyetik karakter kaybolur. Bu tersleme durumu, Co katkılı ZnO' da serbest taşıyıcı aktif ferromanyetizmanın olduğunu gösterir [27].

2.3. ZnO' İN MATERYAL PARAMETRELERİ

Wurtzite kristal yapıdaki ZnO' in bazı önemli materyal parametreleri Tablo 2.1.' de verildi. Bu parametrelerden bazıları ve ZnO' in çeşitli uygulamaları aşağıda tartışıldı.

Tablo 2.1. Wurtzite yapısındaki ZnO' in özellikleri [28]

Parametre	Birim	Değer
Moleküler kütle		81,389
Oda sıcaklığında özgül ağırlık	g/cm^3	5,642
Elastik sabitler: C_{11}, C_{12}, C_{13} C_{33}, C_{44}	GPa	209,7 121,1 105,1 210,9 42,47
Hacim modülü	GPa	142,4
Young modülü	GPa	111,2 \pm 4,7
Shear modülü	GPa	45,5
Sertlik	GPa	4
Piezoelektrik katsayıları: e_{31}, e_{33}, e_{15}	C/m^2	-0,62 0,96 -0,37
Kendiliğinden polarizasyon	C/m^2	-0,057

Tablo 2.1. (devamı)

Elektron etkin kütlesi (m_e^*)		0,3 m_0
Ağır deşik etkin kütlesi (m_h^*)		1,8 m_0
Elektron mobilitesi (μ)	cm^2/Vs	200
Fonon mod frekansları: $A_1 - TO, E_1 - TO, A_1 - LO$ $E_1 - LO$	cm^{-1}	380(2), 409(2), 574, 587(2)
Oda sıcaklığında lineer ısıl genleşme katsayısı a-ekseni yönünde c-ekseni yönünde		4,75 2,92
Özgül ısı	cal/gm	0,125
Isıl iletkenlik	cal/cmK	0,006
573 K'de termo elektrik sabiti	mV/K	1200
Yasak enerji aralığı (E_g)	eV	3,4 ($T = 300 K$ ' de)
Statik dielektrik sabiti ϵ_s		8,75
Optik dielektrik sabiti ϵ_∞		3,75

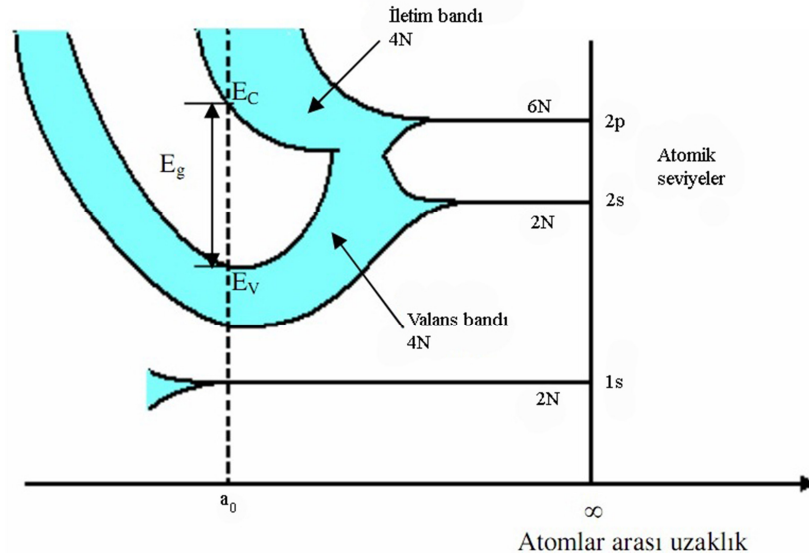
2.3.1. Yasak Enerji Aralığı

Katılardaki enerji bantları birçok atomun bir araya gelmesi sonucu oluşur. Birbirlerinden sonsuz uzaklıkta bulunan atomlar bağımsızdırlar ve her bir atomun

kendine ait bir enerji seviyesi vardır. Bu enerji seviyelerindeki elektronlar, Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler.

Örneğin karbon (C) atomunun 6 elektronu vardır. Karbon atomu için elektron konfigürasyonu; $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. En dış yörüngede s durumunda 2 tane ve p durumunda 2 tane olmak üzere 4 tane valans elektronu bulunmaktadır. Serbest haldeki atomlar kristali oluşturmak için birbirlerine yaklaştığında, en dış yörüngelerden başlayarak elektronların dalga fonksiyonları üst üste biner. Elektronlar aynı anda iki atoma birden ait olurlar. Böyle bir durum Pauli dışarlama ilkesine aykırı olduğundan elektronlardan birinin kuantum durumlarının farklı olması gerekir.

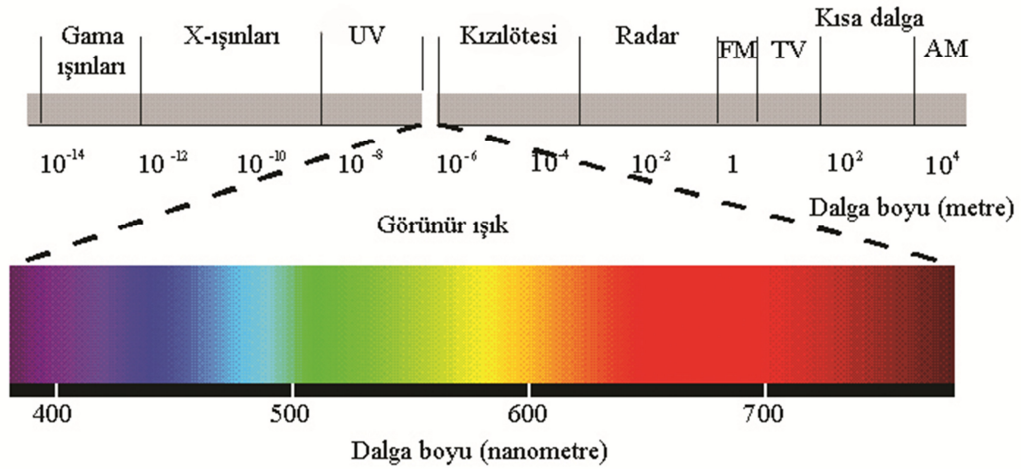
Böylece başlangıçta bağımsız olan atomların elektron enerji seviyeleri, birbirlerine yaklaştığında yarılmalara uğrarlar. Yarılmış olan enerji seviyeleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır. Bu uzaklığın çok küçük olması nedeniyle, yarılmış olan seviyelerin oluşturduğu enerji aralığı sürekli bir yapı olarak kabul edilerek enerji bandı adını alır. Elektron durumlarının enerji dağılımı, atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Yasak enerji aralığının oluşumuna bir örnek olarak şekil 2.4.' te karbon kristali için bant yapısının oluşumu gösterilmiştir [29].



Şekil 2.4. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji - bant diyagramı [29]

Bantlar oluştuktan sonra bantlar arasındaki elektron geçişleri Pauli dışarlama ilkesine göre başlar ve istatistiksel denge kuruluncaya kadar devam eder. Böylece alt bantlar üst banttaki elektronlarla doldurulur. Dolu banda “valans bandı”, üstteki boş banda ise “iletim bandı” adı verilir. İletim bandı ile valans bandı arasında elektronların bulunamadığı enerji aralığına “yasak enerji aralığı” (E_g) denir [29].

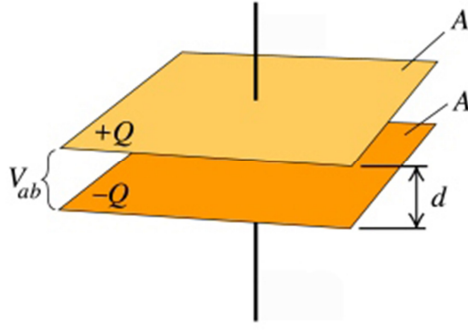
Katkısız ZnO için $E_g \sim 3,4$ eV civarındadır [21]. ZnO, yaklaşık 365 nm dalga boyu civarında, görünür bölge ve UV bölgesinde ışık yayma özelliğine sahiptir (Şekil 2.5.). Öte yandan, bu çalışmada araştırılan Co katkılı ZnO filmler için yasak enerji aralığının Co katkı yüzdesine bağlı olarak $3 \text{ eV} < E_g < 3,4 \text{ eV}$ aralığında değiştiği bulundu.



Şekil 2.5. Elektromanyetik Spektrum [30]

2.3.2. Dielektrik Sabiti

Bir malzemenin dielektrik sabiti, iki plaka arasına bu malzemenin yerleştirilmesi ile şekil 2.6.' dan da görülebileceği gibi kapasitans ölçümlerinden makroskobik olarak belirlenebilir.



Şekil 2.6. Paralel plaka kapasitör [31]

İletken aynı büyüklükte fakat farklı işaretli iki yüklü plakanın oluşturduğu sistemin kapasitansı;

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.2)$$

ile verilir. Burada; ϵ_0 boşluğun geçirgenliğini, A plakaların alanını, d ise plakalar arası mesafeyi vermektedir. Plakalar arasında dielektrik malzeme varsa bu durumda sistemin kapasitansı;

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (2.3)$$

ile verilir. Burada ϵ araya konulan malzemenin dielektrik sabitidir. Eşitlik (2.2) ve (2.3)' ten dielektrik sabiti;

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad (2.4)$$

bulunur. Dielektrik sabitinin değeri arttıkça malzemeler daha fazla yalıtımsı özellik sergiler. Dielektrik malzemelere elektrik alan uygulandığında elektronların atomlarda, negatif yükün kütle merkezi, pozitif yükün kütle merkezi ile çakışık

olmaz. Bu durumda dipol moment oluşur. Elektrik alan yokken çekirdeğin kütle merkezi ile elektronların kütle merkezi çakışıktır ve dipol moment sıfırdır. ($p = qd$, $d = 0$ olduğundan $p = 0$) Elektrik alan uygularsak elektronların kütle merkezi çekirdeğin kütle merkezi çakışık olmaz. Sonuç olarak dipol moment oluşur. Bu durumda dielektrik sabitini ikiye ayırmak uygun olur: statik dielektrik sabiti (ϵ_s) ve yüksek frekans dielektrik sabiti (ϵ_∞). Bazı malzemelerin dielektrik sabitleri tablo 2.2.' de verildi. Görüldüğü gibi çoğu malzeme için optik frekanslardaki dielektrik sabit (ϵ_∞), statik dielektrik sabitten (ϵ_s) oldukça küçüktür. Bu netice, değişen bir elektrik alanda farklı polarizasyon mekanizmalarının ne kadar hızla etki ettiği göz önünde tutularak açıklanabilir [32].

Tablo 2.2. Bazı malzemelerin dielektrik sabitleri [28,32]

Malzeme	ϵ_s	ϵ_∞
Elmas	5,68	5,66
NaCl	5,90	2,34
LiCl	11,95	2,78
TiO ₂	94	6,8
Kuvartz	3,85	2,13
ZnO	8,75	3,75

Tablo 2.2.' de görüldüğü gibi bir metal-oksit materyal olan TiO₂' nin dielektrik sabitleri, özellikle statik dielektrik sabiti tabloda verilen diğer materyallerinkinden oldukça büyüktür. Bu özelliği bu materyalin mikro-elektronikte daha küçük hacimli fakat yüksek kapasitanslı kondansatörlerin yapılmasına olanak sağlamaktadır. ZnO da TiO₂ gibi bir metal-oksit materyaldir, fakat dielektrik sabitleri daha düşüktür. TiO₂' ye nazaran daha yüksek elektriksel iletkenlik sergiler.

2.3.3. Etkin Kütle

Bir yarıiletken kristalde elektronun kütlesi muhakkak ki serbest elektronun kütlesi ile aynıdır. Fakat bazı deneyler, bize elektronların kütlesinin yarıiletken içerisinde serbest elektronun kütlesinden farklı olduğunu göstermektedir. Örneğin düzgün bir manyetik alan içerisinde elektronun hareketini göz önüne alalım. Teori bize, elektronun aşağıda verilen frekansta dairesel bir yörüngede hareket ettiğini verir.

$$v_c = \frac{Be}{2\pi m} \quad (2.5)$$

Burada v_c dolanım frekansıdır. Her ne kadar bu sonuç serbest elektron için uyarlanmış olsa da genellikle yarıiletkenlerde ölçülen dolanım frekansı eşitlik (2.5)' te verilen netice ile uyum içinde değildir. Buradaki sorun, katı içerisinde elektronun diğer kuvvetlerin etkisi altında (iyonların ve diğer valans elektronlarının etkisi) olması problemidir, dolayısıyla serbest elektronun manyetik alana gösterdiği tepkiyi gösteremez. Böylece elektronun kütlesinin kristal içerisinde serbest elektronun kütlesinden farklı olduğunu kabul edersek denklem (2.5) ile uyumlu hale getirebiliriz [32].

Kristal içerisinde elektronun kütlesi, serbest elektronun kütlesinden farklı değildir, fakat elektron farklı kütleymiş gibi davranır. Diğer bir deyişle, elektronu kristalden dışarı alırsak kütlesi diğer serbest elektronlarla aynıdır, fakat kristale bir manyetik alan uyguladığımızda kristaldeki diğer kuvvetlerle birleşen bu alanın net etkisini m_e^* ile gösterilen bir etkin kütlesinin varlığını kabul ederek tanımlayabiliriz. Benzer durum deşikler için de geçerlidir. Böylece kristal içerisinde bir elektronun dolanım frekansı;

$$v_c = \frac{Be}{2\pi m_e^*} \quad (2.6)$$

ile verilir [32].

Tablo 2.1.' den görüleceği gibi ZnO' da elektronların etkin kütlesi $\sim 0,3m_0$ civarındadır. Böyle küçük bir etkin kütle değeri, verici atomlar için etkin Bohr yarıçapının $\sim 1,5$ nm değerine sahip olmasına yol açar. ZnO büyük yasak enerji aralığı ve küçük bir Bohr yarıçapından ötürü, ancak çok yüksek sıcaklıklarda ($T > 300$ K) bant iletkenliği sergiler. Yani bir verici enerji seviyesinden elektronların iletkenlik bandına uyarılması ile elektriksel iletkenliğe katkı ancak böyle yüksek sıcaklık değerlerinde olur. Daha düşük sıcaklıklarda bu yüzden iletim özellikleri safsızlık bandı iletkenliği etkileri ile iletkenlik bandına girmeksizin elektronların iyonize bir seviyeden nötral bir seviyeye sıçraması ile gerçekleşir.

2.4. ZnO' İN UYGULAMALARI

ZnO diğer bileşik yarıiletkenlerle kıyaslandığında optik cihazlar için daha fazla çalışma olanağı sağlar [33]. ZnO, mekanik sistemlerdeki güç vericileri ve sensörler için özgül özellikleri ile daha geniş uygulamalara sahiptir [21]. Aynı zamanda, II – VI grubu olan ZnO bileşiği; akusto-elektrik, akusto-optik, elektro-optik ve foto iletken uygulamalar için çok yönlü ve kullanışlı malzemelerden biri olarak kabul edilir. Ayrıca ZnO, güneş hücreleri, varistörler ve parlak ekranlar gibi uygulamalarda da kendisine yer bulur. Buna ek olarak, büyük piezoelektrik katsayısı nedeniyle, ZnO filmlerden ses dalgası cihazları ve optik dalga kılavuzları olarak yararlanılır [34].

ZnO' in elektronik olmayan uygulamalarında ise; araba tekeri kauçuğunda katkı maddesi, beton karışımında işlem zamanı ve betonun suya karşı dayanıklılığını geliştirmek, güneş losyonunda UV koruyucu, insan ve hayvan gıdalarında katkı gibi alanlarda karşımıza çıkmaktadır. Bundan başka, ısı yalıtımlı ve enerji tasarruflu pencerelere de uygulanmaktadır [21].

Yukarıda bahsedilen uygulamalara ek olarak ZnO, ışık yayan diyot (LED), şeffaf ince film transistör (TTFT), organik ışık yayan diyot (OLED), gaz sensörleri

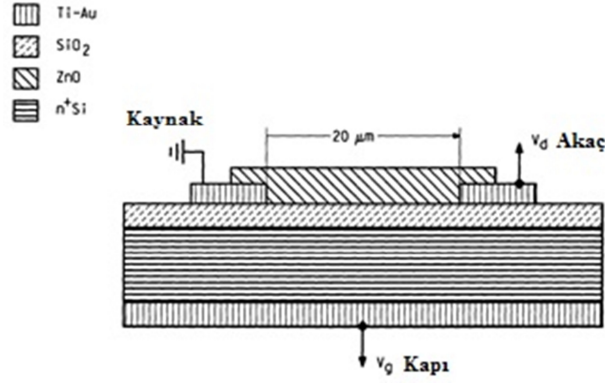
ve güneş pilleri gibi önemli cihaz uygulamalarında da kendine yer bulur. Şimdi bunlara kısaca değinelim.

Kararlı ve uygun *p*-tipi ZnO eksikliğinden dolayı, metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) ZnO diyotları üretme yoluna gidilir. *p-n* hetero eklem LED ayrıca diğer *p*-tipi materyaller (SrCu₂O₂, CuGaS₂, GaN ve AlGaN) üzerine *n*-tipi ZnO' in büyütülmesi ile de elde edilir. Sun ve arkadaşları [35] bir *n*-ZnO/MgO/TiN/*n*⁺-Si hetero yapılı LED ürettiler. Bu ZnO için MOCVD ve tampon tabaka için PLD yöntemi ile elde edildi. Bu LED' in emisyon bandınının 350 nm-850 nm arasında olduğu gözlemlendi.



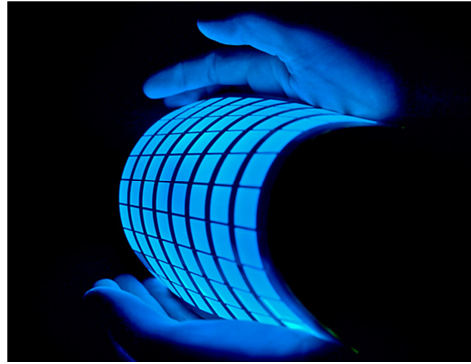
Şekil 2.7. ZnO LED [36]

Şeffaf ince film transistörlerin (TTFT) yapılmasına ilgi, *p*-tipi iletkenlikten dolayı geniş bant aralıklı materyallere tekrar rağbet olması ile arttı. Geniş bant aralıklı materyallerden yapılan TTFT' lerin karakteristikleri bir kanal tabaka olarak aktiftir bu görünür ışık altında aşınmaya uğramayacaktır. ZnO, yüksek voltaj, yüksek sıcaklık ve radyasyon toleransı gibi özellikleri sebebiyle TTFT' ler için en önemli potansiyel materyallerden biridir [21].



Şekil 2.8. ZnO bazlı TTFT [37]

Iechi ve arkadaşları *n*-tipi ZnO filmler kullanarak organik ışık yayan diyot (OLED) ile statik indüklemeli transistörün bir bileşimi olan yeni bir organik ışık yayan transistör (OLET) yaptılar [38]. Bu cihaz oldukça yüksek lüminesans gösterdi ve 1V gibi bir kapı voltajında bile kontrol altında tutulabiliyordu. Görünür bölgede %84 geçirgenlik ve %0,8 dış elektrolüminesans kuantum etkileri gösterebiliyordu [39].



Şekil 2.9. Organik LED [40]

Geniş bant aralıklı yarıiletkenler, yüksek sıcaklıkta çalıştırılması sebebiyle gaz sensörü uygulamalarında tercih edilirler. Gaz algılama mekanizması, hedef gaz molekülleri ve absorblanan oksijen arasındaki reaksiyon esnasında, yüklü taşıyıcı transferi ile oksit yüzeyinde oksijenin kimyasal absorpsiyonunu gerektirir. Bu sensör elemanın yüzey direncinde bir değişime yol açar [41]. Bu yüzden ZnO diğer geniş

bant aralıklı materyallerle kıyaslandığında daha yüksek gaz algılama özelliğine sahiptir [21].



Şekil 2.10. ZnO gaz sensörü [42]

ZnO ince filmler, ince film temelli güneş pilleri için önemli bir ilgiye sahiptirler. ZnO ince filmler genelde bir geçirgen iletken oksit (TCO) tabaka olarak ve geniş bant aralığından dolayı yarıiletken elektrot olarak kullanılırlar. Özellikle Al katkılı ZnO' in TCO olarak kullanımı ile ilgili çok sayıda çalışma yapıldı [43].

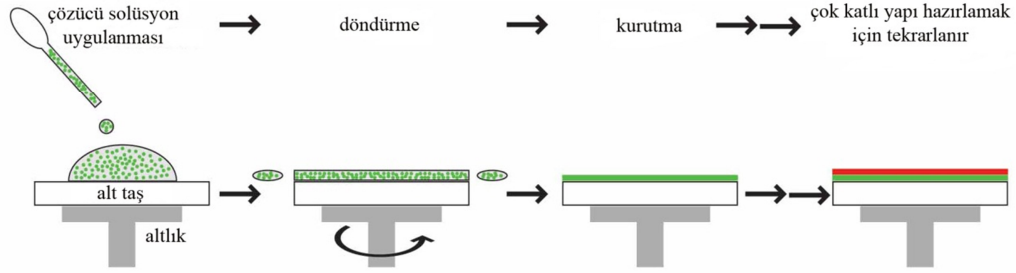


Şekil 2.11. Güneş pili [44]

3. MATERYAL VE METOT

3.1. SPİN COATING YÖNTEMİ

Döndürerek kaplama (spin coating) ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılan bir yöntemdir. Yapılan işlem, bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve altlığın yüksek dönme hızlarında (genel olarak dakikada 3000 devir) döndürülmesi esasına dayanmaktadır. Merkezi hızlandırma, fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur [45].



Şekil 3.1. Spin Coating yöntemi [46]

Kaplama işlemi, hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatılması ile başlayarak, yüksek hızda döndürme ile fazla çözücünün uzaklaşması işlemiyle devam eder. Son olarak kurutma ile çözeltinin jelleşmesiyle kaplama işlemi tamamlanır. Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler, çözelti özellikleri (viskozite, kuruma hızı, katı oranı, yüzey gerilimi) ile işlem şartlarına (devir, hızlanma) bağlıdır [47].

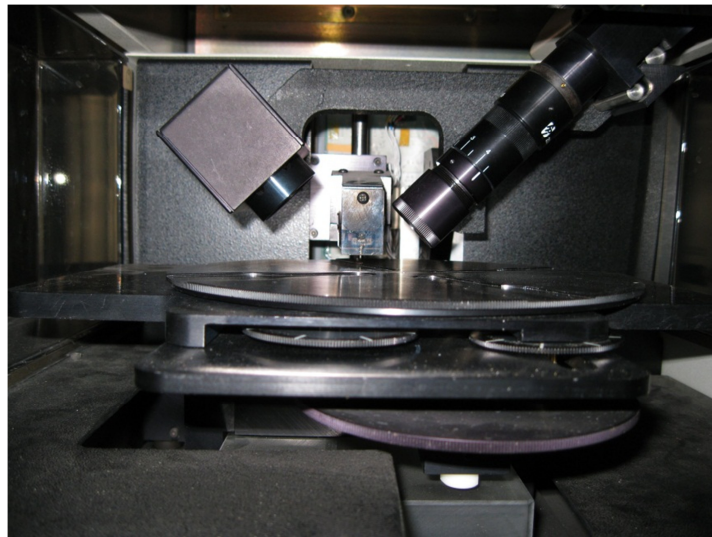
Bu çalışmada kullanılan %15 ve %25 Co katkılı ZnO ince filmler, döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi ile Alexandru Ioan Cuza (Romanya) Üniversitesinde elde edildi. Çinko asetat ve kobalt asetat çözümler, N-N-dimetilformamid içinde Co / (Co+Zn) oranının 0,15 ve 0,25 olması için karıştırılarak elde edildi. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta elde edildi. Mikroskop cam slaytlar ince film depolamaları için alttaş olarak kullanıldı. Depolama süreci cam alttaşın merkezine çözeltinin küçük bir miktarını depolamayı gerektirir. Bunun için 30 sn süre ile dönme hızı dakikada 1000 devir olmalıdır [47].

Döndürme sonrası, ince filmler 1 dakika boyunca 373 K' de tavlандılar. İşlem 10 kez tekrarlandı. Nihayet, döndürülerek elde edilen kaplanmış ince filmler, kalan çözücünün buharlaşması için 90 dakika boyunca 673 K' de tavlandı ve oksit nanokristal ince filmler elde edildi [47].



Şekil 3.2. Spin coater cihazı [48]

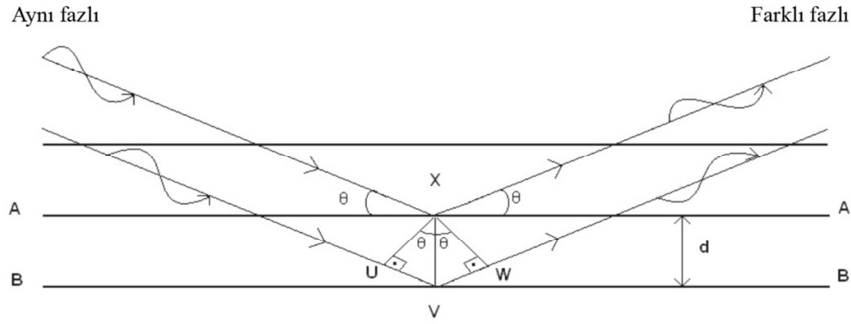
İnce film kalınlığı dektak profilometre kullanılarak ölçüldü ve her iki film için de yaklaşık 150 nm civarında bulundu. [47]



Şekil 3.3. Dektak Profilometre [49]

3.2. XRD ÖLÇÜMLERİ

Bragg, dalgaların paralel düzlemler takımı tarafından kırınımına uğramaları sonucunda basit bir formül ve geometrik bir şart öne sürmüştür. X-ışınları kristalde derinlere doğru binlerce ardışık düzlemden farklı zayıf bileşenleri ortaya çıkarmak için ilerleyebildiği için, X-ışını ve düzlem takımlarının arasındaki geliş açılarının çoğunda yıkıcı girişimin iyi tanımlanmış düzlemlerin görünürlüğü engelleyecektir. İkinci düzlemden yansımaya maruz kalan X-ışınının birinci düzlemden yansıyan ışına göre $2d \sin \theta$ 'lık fazla bir yol alacağı Şekil 3.4.' te görülmektedir [47].



Şekil 3.4. Bragg yansıması [50]

Her bir yansıyan bileşen eğer düzlemler arası mesafe dalga boyunun tam katları ise yapıcı bir girişimle birleşecektir. Sonuç olarak yansıma için verimli olan şart yani Bragg kanunu;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

şeklinde yazılır. Bragg yasası verimli bir yansıma elde etmek için gerekli olmasına rağmen, yansımayı etkileyen faktörlerden dolayı yeterli değildir. (hkl) gibi özel bir düzlemden elde edilecek olan verimli yansıma yapı faktörü ve atomik saçılma faktörü gibi parametrelerin bu yansımaya izin verip vermemesi ile de alakalıdır [50,51].

Herhangi bir başlangıç noktası vermeden, kristal içerisinde yüzeyleri veya düzlemleri belirleyen gösterim şekline (hkl) Miller indisleri denmektedir. Bu indisler,

düzlemlerin üç kristal eksenine ile kesişme noktaları belirlenerek bulunur ve kesişme noktalarının yeri, birim hücrenin ele alınan eksen için belirli olan uzunluğu indisle çarpılarak ortaya çıkar [52].

XRD taramasında, döndürme pikinin yüksekliğinin yarı genişliği (full width half maximum, FWHM), pik yüksekliği ve pik alanı literatürde yaygın olarak bilinen yüzey kalitesini gösteren özelliklerdir. FWHM değeri ne kadar küçük olursa, yapının yüzey kalitesi o kadar iyi olur [53].

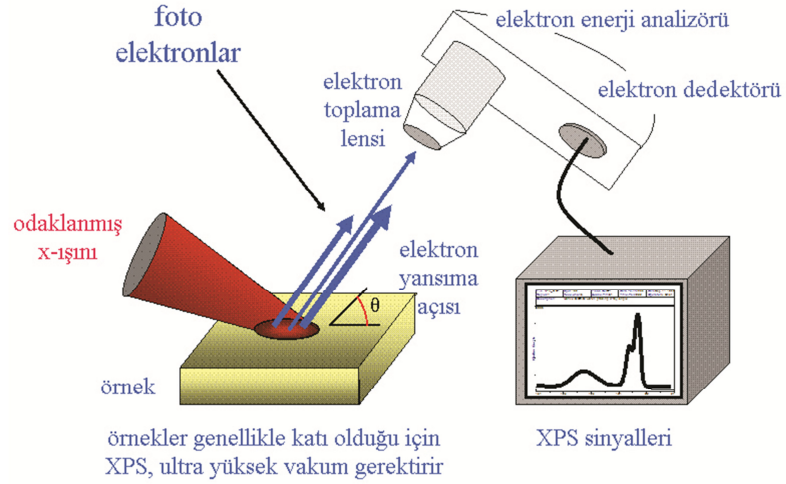
Bu çalışmada araştırılan Co katkılı ZnO ince filmlerin yapısal karakteristiklerinin belirlenmesi Cu K_α radyasyon kaynağı kullanılarak Shimadzu LabX XRD-6000 XRD ölçümleri ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) ile gerçekleştirildi (şekil 3.5.) [47].



Şekil 3.5. Shimadzu LabX XRD-6000 [54]

3.3. XPS ÖLÇÜMLERİ

Bir yüzey analiz yöntemi olan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır.



Şekil 3.6. X-ray fotoelektron spektroskopisi [56]

Bu seviyelerden uyarılan ve fotoelektron adı verilen elektronların kinetik enerjilerinden yola çıkarak Einstein prensibince bağlanma enerjileri hesaplanabilir ve bu enerji değerleri karşılığı spektrumlar elde edilebilir. Şekil 3.6. XPS spektroskopisinin çalışma prensibini göstermektedir.



Şekil 3.7. PHI Versa Probe XPS [55]

Bağlanma enerjisi gerek çevresel etkenlere gerekse karakteristik özelliklere bağlı olduğu için, XPS sayesinde numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilebilir. Elde edilen spektrumdaki piklerin enerjileri tespit edilerek numunenin hangi atomları içerdiği bulunabilir. Hatta farklı değerliklere sahip atomların dahi

ayrılması mümkündür. Ayrıca, pik alanları karşılaştırılarak nicel bilgi elde etmek de mümkündür [57].

Bu çalışmada araştırılan filmlerin yüzeylerinin kompozisyon analizleri, PHI VERSA PROBE 5000, (Al K_α (1486,6 eV) kaynağı) XPS kullanılarak gerçekleştirildi (şekil 3.7.) [47].

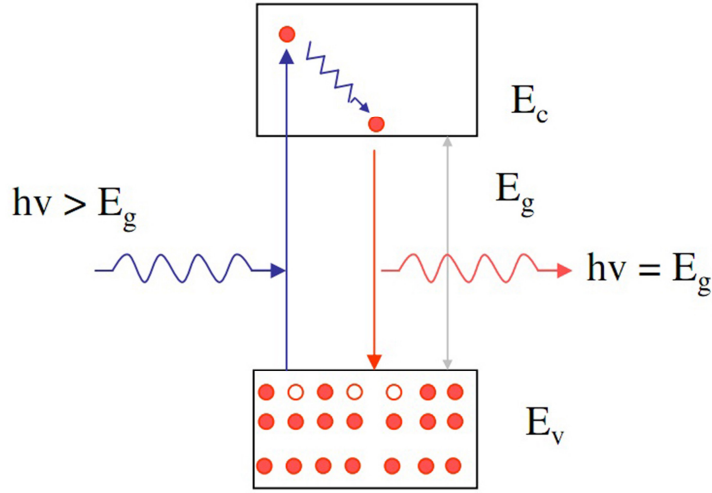
3.4. OPTİK SOĞURMA ÖLÇÜMLERİ

Isıl dengede iletim ve değerlik bandındaki taşıyıcı yoğunluğu, sıcaklığın ve yasak bant enerjisinin fonksiyonudur [58].

$$n \propto \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad (3.2)$$

Burada n taşıyıcı konsantrasyonu, E_g yasak enerji aralığı, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. Dış bir etki ile (örneğin ışık) uyarılma yapıldığında iletim ve değerlik bandında fazlalık taşıyıcılar (elektron ve deşik) oluşur. Fazlalık taşıyıcılar ısı dengede olmadıkları için, dış etkinin kalkması ile tekrardan birleşerek denge durumundaki değerlerine gelmeye çalışırlar [58].

Eğer yarıiletken üzerine düşen ışığın enerjisi bant enerjisinden daha büyük ise uyarılan elektronlar iletim bandında yüksek bir enerji seviyesine çıkarıldıktan sonra enerjilerini kristale verir ve ardından iletim bandından değerlik bandına geçerek ışımaya yapar [58].



Şekil 3.8. Elektron ışıması [58]

Işığın yarıiletken içinde ne kadar soğrulacağı malzemenin soğurma katsayısı (α) ve kalınlığına (t) bağlıdır [58].

$$I_t = I_0 e^{-\alpha t} \quad (3.3)$$

Burada; I_0 gelen ışığın şiddeti, I_t geçen ışığın şiddeti, α ise soğurma katsayısıdır.

ZnO' in iletkenlik bandının dibi ile valans bandının tepesi aynı doğrultuda olduğundan yani, ZnO direk bant aralıklı bir yarıiletken olduğundan soğurma katsayısı;

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.4)$$

şeklinde verilir [58]. Araştırılan filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenebilmesi için her bir filmin ayrı ayrı $(\alpha h\nu)^2$, nin $h\nu$ ' ye göre değişim grafikleri çizilmiştir.

Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultusunun $h\nu$ eksenini, $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ' da kestiği noktanın enerji değerleri filmlerin yasak enerji aralıkları olarak ölçülmüştür [59].

Soğurma katsayısı belirli bir sıcaklıkta foton enerjisinin üstel bir fonksiyonudur ve deneysel olarak **[60,61]**,

$$\alpha(E,T) = \alpha_0 \exp\left[\frac{D(T)}{k_B T}(E - E_0)\right] \quad (3.5)$$

ifadesiyle verilir. Burada E foton enerjisidir. α_0 ve $E_0 \ln \alpha(T)$ eğrilerinin lineer kısım ekstrapolasyonlarının ara kesim noktasını tanımlayan malzemeye bağlı karakteristik parametreler, $D(T)$ ise diklik parametresidir. Bu denklem, temel soğurma kıyısından daha düşük enerjilerde $\ln(\alpha) - E$ grafiklerinin lineer olduklarını ve genellikle farklı sıcaklıklarda, bu lineer kısımların ekstrapolasyonlarının birleşim noktası adı verilen bir noktada (E_0, α_0) birleşimini ifade eder **[60]**.

Bu deneysel kural, ilk olarak Urbach (1953) tarafından geliştirilmiştir. Bu nedenle, soğurma kıyısının foton enerjisine üstel bağımlılığı Urbach kuralı olarak isimlendirilir **[60]**. Soğurma katsayısı α ile optiksel bant genişliği E_g arasında;

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.6)$$

genel bağıntısı mevcuttur **[62]**. Burada A sabittir. İzinli direkt geçişler için $n = \frac{1}{2}$, yasaklı direkt geçişler için $n = \frac{3}{2}$, izinli indirekt geçişler için $n = 2$, yasaklı indirekt geçişler için $n = 3$ tür **[62]**. Bu çalışmada araştırılan filmlerin optiksel yasak enerji aralığı $\lambda = 3,4 - 17$ nm UV-Vis-NIR transmittance ölçümleri ile Shimadzu UV-3600 spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi (şekil 3.9.).



Şekil 3.9. Shimadzu UV-3600 spektrometre cihazı [63]

3.5. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

İnce filmlerin elektriksel iletkenleri Van-Der Pauw, dört kontak ve iki kontak gibi yöntemlerle ölçülür. Bu çalışmada iki kontak yöntemi kullanılarak araştırılan filmlerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri ölçüldü. İki nokta ölçüm tekniği aşağıda detaylı olarak açıklandı.

Bir malzemenin özdirenci farklı sıcaklıklarda büyük ölçüde değişebilir. Genellikle metallerin özdirenci sıcaklık arttıkça artar, yarıiletkenlerin özdirenci ise genellikle sıcaklık arttıkça azalır. Bir malzemenin özdirenci uygulanan manyetik alana da bağlı olabilir [64].

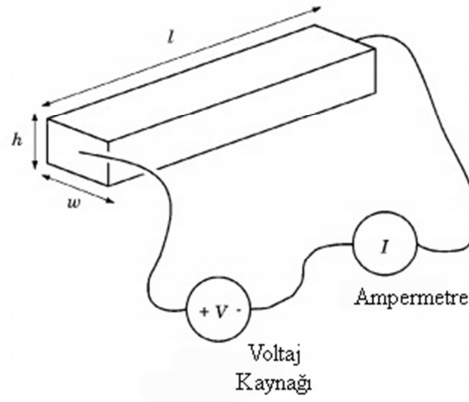
Genelde malzemenin homojen ve izotropik olduğu göz önünde tutulur. Homojen malzeme, özelliklerinin numunenin her yerinde aynı olduğu anlamına gelir. İzotropik malzeme ise, özelliklerinin tüm yönlerde aynı olduğu anlamına gelir. Bu her zaman geçerli bir varsayım değildir. Daha kesin bir özdirenç tanımı için, ilgili orantı katsayısı ρ ve uygulanan yerel bir elektrik alan ile ortaya çıkan akım yoğunluğu [64];

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \quad (3.7)$$

Burada \vec{E} elektrik alan, \vec{J} akım yoğunluğu ve ρ bir orantı katsayısıdır. Denklem (3.7) Ohm kanununun farklı bir formudur. \vec{E} ve \vec{J} ' nin vektör olduğunu

ve ρ ' nun ise genel olarak bir tensör olduğunu unutmamak gerekir. Bu da göstermektedir ki akım yönü, uygulanan elektrik alanının yönü ile aynı olmak zorunda değildir [64]. Şekil 3.10.' da gösterildiği gibi çubuk şeklinde bir örnek düşünelim. Elektrik alan, uygulanan voltajın (V) mesafeye (l) oranıdır.

$$E = \frac{V}{l} \quad (3.8)$$



Şekil 3.10. İki nokta tekniği ile bir çubuk malzemenin direnç ölçümü [64]

Akım yoğunluğu J , A kesit alanı ve verilen I akımı ile şu şekilde ifade edilir [64];

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.9)$$

burada A şekil 3.10.' dan alanı verir ve genişlik (w) ile yükseklik (h)' ın çarpımına eşittir. (3.7), (3.8) ve (3.9) denklemleri yeniden düzenlenerek birleştirilirse [64];

$$V = \frac{I\rho l}{A} \quad (3.10)$$

elde edilir. Şimdi R direnci olarak adlandırılan yeni bir tanımlama yapalım [64];

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (3.11)$$

Denklem (3.10) ve (3.11)' i birleştirirsek [64];

$$I = \frac{V}{R} \quad (3.12)$$

elde edilir. I örnek içinden akan akım, V örnek üzerine uygulanan gerilim ve R örneğın direnci. Denklem (3.12) Ohm kanununun başka bir formudur [64]. Özdirenç;

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (3.13)$$

formülü ile verilir. Burada m elektronun kütlesi, e elektronun yükü ve τ malzemenin sabit atomları ile elektron çarpışmaları arasında geçen ortalama süredir. Bir malzemenin özdirenci, direnci ve malzemenin fiziksel boyutları ölçerek Şekil 3.10.' da gösterildiği gibi elde edilebilir. Bu durumda, dikdörtgen çubuk şeklindeki malzemenin, uzunluğu l , yüksekliği h ve genişliği w olur. Bakır tel, çubuğun her iki ucuna bağlıdır. Teller iki noktada malzemeye bağlı olduğundan bu “iki nokta tekniği” olarak adlandırılır. Bir gerilim kaynağı çubuğun üzerinde V gerilimi uygulayarak çubuk üzerinden bir akım akmasına neden olur. ubuk üzerinden akan I akımı miktarı ampermetre ile ölçülür. Ampermetre, ubuk ve gerilim kaynağına seri bağlıdır. Ampermetre üzerindeki gerilim düşümü ihmal edilebilir. Denklem (3.14) ile ubuğun R direnci şu şekilde verilir [64];

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.14)$$

burada R direnç, V voltaj ve I akımdır. Fiziksel boyutları uygun bir araç ile ölçülür. Malzemenin iki nokta özdirenci şu şekilde ifade edilir [64];

$$\rho = \frac{Rwh}{l} \quad (3.15)$$

burada, ρ öz direnç, R ölçülen direnç ve w , h , ve l örnek çubuğun metre cinsinden ölçülen fiziksel boyutlarıdır [64].

İki nokta tekniği ile öz direnç ölçerken bazı problemlerle karşılaşılabilir. Problemlerden birincisi, kontak telleri ile ilgilidir. Genellikle kontak telleri ve malzeme arasında veya ölçüm cihazlarının kendi içinde bazı ek direnç değerleri görülür. Bu ek dirençler, malzemenin öz direnç ölçümünü olduğundan daha büyük yapmaktadır. İkinci bir olası sorun ise uygulanan akım nedeniyle numunenin öz direncinin modülasyonudur. Bu genellikle yarıiletken malzemeler için olası bir durumdur. Üçüncü problem ise ölçülecek yarıiletken numune ile metal elektrotlar arasındaki temas, numunenin gerçek öz direncinin yanlış belirlenmesine yol açar [64].

Yüzey direnç ölçümleri genellikle ince filmlerin, levhaların veya çeşitli malzemelerin öz dirençlerini ölçmek için gereklidir. Eğer materyal dikdörtgen bir formda ise, şekil 3.10.'daki örneğe benzer şekilde öz direnci ölçülebilir [64];

$$\rho = \frac{Vwh}{Il} \quad (3.16)$$

burada, ρ örneğin öz direnci, V voltmetre ile ölçülen gerilimdir. Bir kare filmin özel durum için, genişliği w ve uzunluğu l birbirine eşittir. Denklem (3.17) şu şekilde olur [64];

$$\rho(\text{kare film}) = \frac{Vh}{I} \quad (3.17)$$

Bir kare film malzemenin öz direnci, malzemenin "yüzey öz direnci" olarak adlandırılır ve genellikle ρ_s sembolü tarafından temsil edilir. Levha direnci R_s ise şu şekilde tanımlanır [64];

$$R_s = R(\text{kare film}) = \frac{V}{I} \quad (3.18)$$

V voltmetre ile ölçülen gerilim, I ampermetre ile ölçülen örnek üzerinden akan akımdır. Kare bir malzemede ölçülen direnç, levha direncine sayısal olarak eşittir. Ölçülen levha direncinin karenin büyüklüğünden bağımsız olduğunu unutmamak gerekir ve levha direncini ölçmek için film kalınlığını bilmek gerekli değildir [64].

Bu çalışmada araştırılan filmlerin elektriksel özdirençleri (iletkenlikleri) yukarıdaki süreç takip edilerek gerçekleştirildi. Deneysel ölçümler 300-425 K sıcaklık aralığında 5 K'lık sıcaklık adımlarında 27 farklı sıcaklık noktasındaki değerler ölçülerek yapıldı. Her bir sıcaklık adımında voltaj sabit tutularak bir ampermetre yardımıyla değişen akım değerleri ölçüldü. Böylece $I - T$ değerleri elde edildi. Denklem (3.16) kullanılarak w , h , l ve V değerlerinden her bir sıcaklık akımı için belirlenen I değeri yerine yazılarak $\rho - T$ ($\sigma - T$) grafikleri elde edildi.

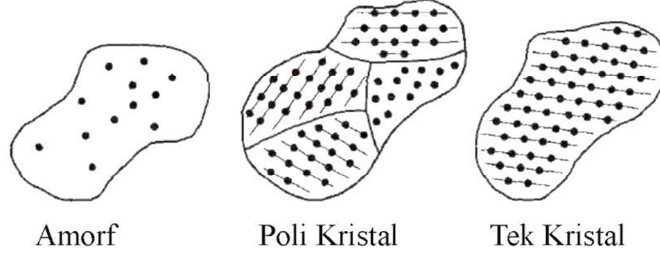
3.6. POLİKRIŞTALLERDE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

3.6.1. Katıların Yapısı

Katıların genel üç tipi amorf, polikristal ve tek kristaldir. Bunlar materyal içerisindeki düzenli bir bölgenin büyüklüğü ile karakterize edilirler. Düzenli bir bölge, atom veya moleküllerin düzenli bir geometrik düzene veya periyodikliğe sahip oldukları uzaysal bir hacimdir. Amorf materyaller yalnızca birkaç atomik veya molekül boyutlarında düzene sahiptirler. Bunun aksine polikristal materyaller çok sayıda atomik veya molekül boyutlarda yüksek derecede bir düzene sahiptirler. Bu düzenli bölgelere (tek kristal bölgelere) grain denir. Bu bölgeler birbirine göre doğrultu ve büyüklükte farklılık sergilerler. Bu tek kristal bölgeler yani grainler birbirlerinden grain sınırları ile ayrılırlar [65].

Tek kristal materyaller ideal olarak materyalin tüm hacminde düzenli geometrik periyodikliğe veya yüksek derecede düzenliliğe sahip materyallerdir.

Tek kristal materyallerin elektriksel özellikleri tek kristal olmayan materyallerinkinden (amorft ve polikristal) daha iyidir. Çünkü grain sınırları elektriksel karakteristikleri düşürme eğilimindedirler. Amorf, polikristal ve tek kristal materyallerin iki boyutlu temsili şekil 3.11.' de gösterildi [65].



Şekil 3.11. Katıların kristal yapısı [66]

3.6.2. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik

Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Bir maddenin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük taşıyıcıların sayısı (n) ve bunların hareket yetenekleriyle (μ) yakından ilişkilidir. Bu ilişki, e elektron yükünü göstermek üzere;

$$\sigma = n\mu e \tag{3.19}$$

şeklinde verilir. Elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanda, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle şu şekilde verilir [67];

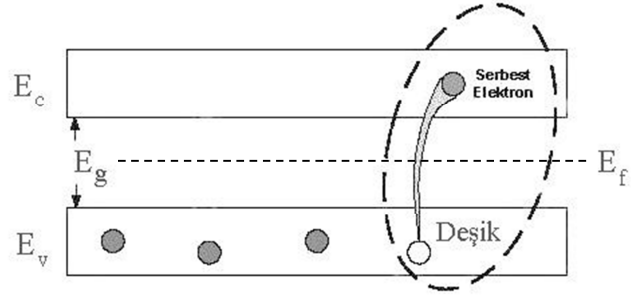
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \tag{3.20}$$

Yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda $T = 0\text{ K}$ ' de valans bandı tamamen dolu olup, bir yasak enerji aralığı ile (E_g) boş olan iletkenlik bandından ayrılır. Elektriksel iletkenlik için bir elektrik alanda elektronlar enerji kazanmalıdır. Bu durum bu materyallerde olası değildir çünkü elektronlar yasak enerji aralığı içerisinde yükselemezler. $E_g > 3\text{ eV}$ olan materyaller yalıtkan, $E_g < 3\text{ eV}$ olan materyaller ise yarıiletken olarak kabul edilirler. Yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda elektronlar Fermi enerjisinin üzerindeki iletim seviyelerini yani iletkenlik bandı içerisine yasak enerji aralığını geçerek uyarılmaları gerekir. Uyarma için gerekli olan enerji sıcaklık ile veya ışımaya ile sağlanır. Yarıiletkenlerle yalıtkanlar arasındaki fark, yarıiletkenlerde elektronlar belli sıcaklıklarda yasak enerji aralığını aşır iletkenlik bandına ulaşırken yalıtkanlarda bu durum söz konusu değildir [68].

Yarıiletkenleri katkı durumlarına göre özgül veya katkılı olarak iki kategoride incelemek mümkündür. Elektronlar bant içindeki enerji düzeylerini Pauli dışarlama ilkesine göre doldururlar. $T = 0\text{ K}$ ' de dolu olan en yüksek enerji düzeyine Fermi Enerji düzeyi denir [69].

3.6.2.1. Özgül iletkenlik

Katkısız yarıiletkenler ya da çok düşük katkılı yarıiletkenler, özgül iletkenliği sergilerler. Artan sıcaklıkla beraber termal enerji ($k_B T$), E_g ' ye eşit veya büyük olduğunda valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına uyarılabilirler. İletkenlik bandına ulaşan elektronun olasılığı $\exp(-E_g/2k_B T)$ ile orantılıdır. Bu durum "özgül iletim" olarak bilinir. Şekil 3.12. özgül yarıiletkenlerde elektron iletimini temsil etmektedir [68].



Şekil 3.12. Özgün yarıiletkenlerde elektronik konfigurasyon [70]

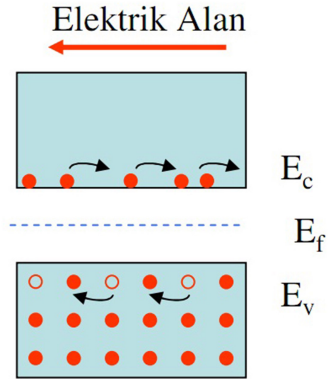
Bu durumda sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik Arrhenius formülü ile tanımlanır.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2k_B T) \quad (3.21)$$

İletkenlik bandındaki elektronların sayısı sıcaklık ile exponansiyel artar,

$$n = CT^{3/2} \exp(-E_g/2k_B T) \quad (3.22)$$

ile orantılıdır. Burada C materyale bağlı bir sabittir. Valans bandından iletkenlik bandına uyarılan bir elektron, geride valans bandında bir deşik bırakır. Uygulanan bir elektrik alanda elektronlar ve deşikler zıt yönde hareket ederler ve elektriksel iletkenliğe katkı sağlarlar (şekil 3.13.) [68].



Şekil 3.13. Elektrik alanda elektron ve deşiklerin hareketi [71]

Çünkü hem elektronlar hem de deşikler özgül bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliğine katkı sağladıklarından iletkenlik:

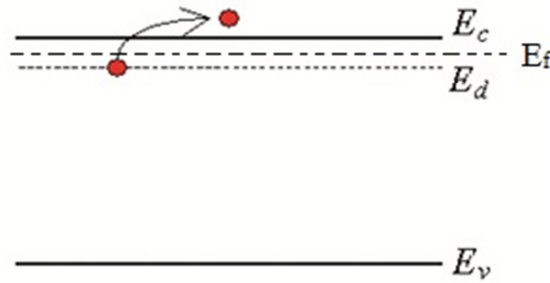
$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h \quad (3.23)$$

ile verilir. Burada n iletkenlik bandındaki elektron konsantrasyonu, p valans bandındaki deşik konsantrasyonu, e elektronun yükü, μ_e elektronların mobilitesi ve μ_h deşiklerin mobilitesidir [68].

Özgün bir yarıiletkende, iletkenlik bandına uyarılan her elektron geride bir deşik bıraktığından $n = p$ ' dir. Bir özgün yarıiletkende E_g , kovalent bağı kırmak için gerekli olan enerjidir ve bu enerji eV mertebesindedir [68].

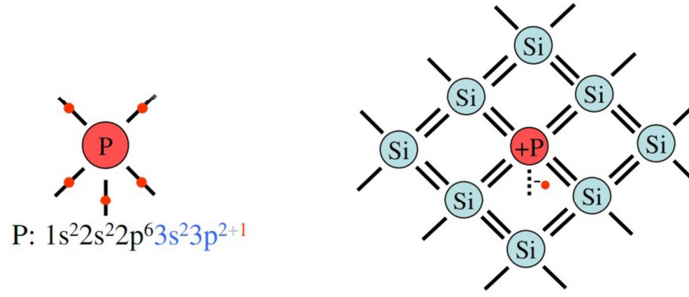
3.6.2.2. Katkılı iletkenlik

Bir yarıiletken istenerek veya istenmeden yabancı atomlarla katkılandığında “katkılı iletkenlik” denilen başka bir iletkenlik mekanizmasını sergiler. Katkılama daha elektronegatif veya daha elektropozitif atomlarla yapılır. Böylece ana kristalde taşıyıcı elektronlar ya da pozitif deşikler oluşturulur [68,69].



Şekil 3.14. n -tipi katkılı yarıiletkenlerde elektronik konfigürasyon [72]

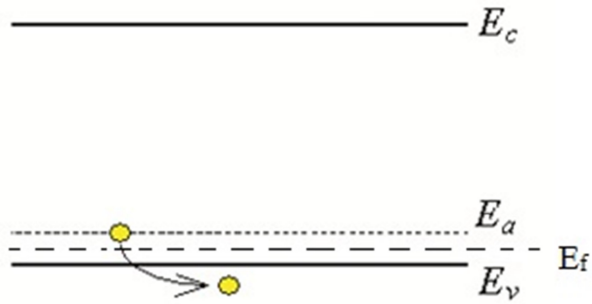
n -tipi yarıiletkende, Fermi seviyesi iletim bandının alt kenarına yakın yerden geçer (şekil 3.14.). Bu durum Arrhenius formülünde $E_a = E_d$ durumu ile ifade edilir. Örnek olarak Fosfat (P) atomlarının Silisyum (Si) kristali içine katkılındığını varsayalım. Her bir P atomundan ilave bir elektron gelecektir. Katkılama işleminde P atomu Si atomunun yerine geçmektedir (şekil 3.15.).



Şekil 3.15. n -tipi yarıiletkenin atomik gösterimi [71]

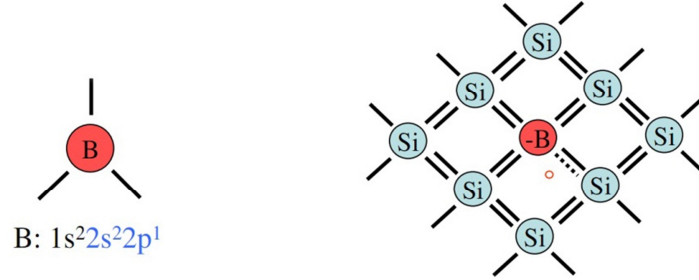
P atomları (verici atomları) iletkenlik bandına yakın çok dar bir bant oluştururlar. Buna verici bandı denir. Katkılama sonrası $T > 0K$ ' de elektronlar verici bandından iletkenlik bandına uyarılacaktır. Yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlar olduğundan bu tip yarıiletkenlere n -tipi yarıiletken denir [69].

p -tipi yarıiletkende ise Fermi seviyesi valans bandının üst kenarına yakın yerden geçmektedir (şekil 3.16.) [73]. Bu durum Arrhenius formülü ile ifade edilir.



Şekil 3.16. p -tipi katkılı yarıiletkenlerde elektronik konfigürasyonu [72]

Yukarıda verilen örneğin aksine, Bor (B) gibi daha az elektrona sahip atomlarla da katkılama yapılabilir. Bu tip katkılamalar katıda etkili pozitif boşluklar oluşturur. Bu atomlar çok dar boş alıcı bandını oluşturur (şekil 3.17.).



Şekil 3.17. *p*-tipi yarıiletkenin atomik gösterimi [71]

$T > 0\text{K}$ ' de termal uyarma bu kez değerlik bandından alıcı bandına doğrudur. Bu durumda yük taşıyıcılar pozitif boşluklar olduğundan bu tür yarıiletkenlere *p*-tipi yarıiletken denir [69].

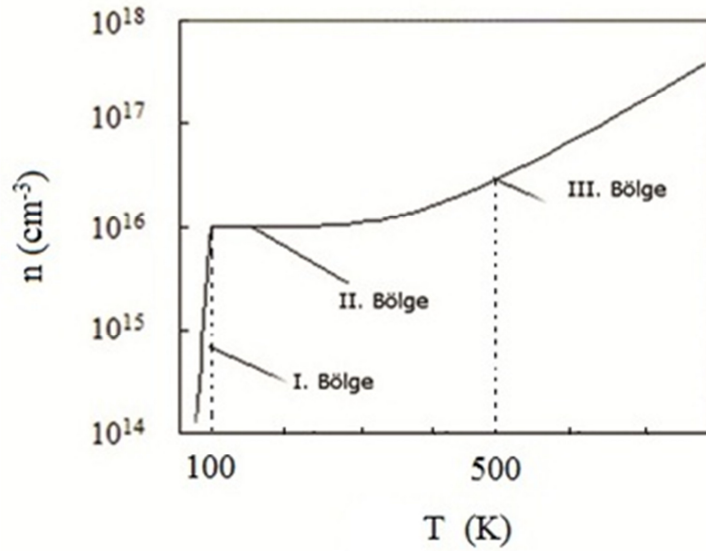
Katkılı yarıiletken durumunda $n \neq p$ ' dir. Eğer yarıiletken *n*-tipi ise; $n > p$, eğer yarıiletken *p*-tipi ise; $p > n$ ' dir. Katkılı yarıiletkenlerde iletkenlik, katkılanan yabancı atomların miktarına bağımlılık gösterir. Genelde katkılama difüzyon ve iyon-implantasyon yöntemleri ile yapılır [68].

n-tipi bir yarıiletken için $\sigma \cong n|e|\mu_e \cong N_D|e|\mu_e$ söylenebilir. Burada N_D katkılanan verici konsantrasyonudur. *p*-tipi bir yarıiletken için $\sigma \cong p|e|\mu_h \cong N_A|e|\mu_h$ söylenebilir. Burada N_A katkılanan alıcı konsantrasyonudur [68].

Katkılı yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı taşıyıcı konsantrasyonunun (*n* veya *p*) sıcaklığa bağımlılığına uygun olarak üç bölgede incelenir [68].

Şekil 3.18., P katkılı n -tipi Si' un taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağımlılığını temsil etmektedir. Bu şekilde gözlemlenen üç bölgede elektriksel iletkenlik farklı davranışlar sergiler.

I. bölge : Bu bölge “donma bölgesi” olarak bilinir. Artan sıcaklık ile verici seviyesinden iletkenlik bandına uyarılan elektronların konsantrasyonu artar. Bu artış exponansiyel bir artıştır [68]. Bu yüzden bu bölgede elektriksel iletkenlik sıcaklıkla exponansiyel artar.



Şekil 3.18. $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ P katkılı n -tipi Si için taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağımlılığı [72]

II. bölge : Bu bölge “katkılı bölge” olarak bilinir. I. bölgedeki artan sıcaklık ile verici seviyesinden iletkenlik bandına uyarılan elektron konsantrasyonu N_D ’ ye eşit olduğu anda n sıcaklıktan bağımsız bir davranış sergiler. Çünkü elektronları valans bandından iletkenlik bandına uyaracak termal enerjiye bu sıcaklık bölgesinde ulaşamaz [68]. Bu bölgede elektriksel iletkenlik, kristalde olası olan saçılma mekanizmalarından dolayı saçılma mekanizmasının türüne bağlı olarak sıcaklığa bağımlılık sergileyen mobilitenin değişimine bağlıdır. Genellikle bu bölgede artan sıcaklık ile fononların sayısı artacağından yani fonon titreşimleri

baskın olduğundan mobilite artan sıcaklık ile azalır. Dolayısıyla elektriksel iletkenlikte tıpkı bir metaldeki gibi artan sıcaklık ile azalır.

III. bölge : Bu bölge “özgün bölge” olarak bilinir. Yüksek sıcaklık bölgesidir. Bu durumda elektronları valans bandından iletkenlik bandına uyararak için gerekli olan termal enerji sağlanır. Bu yüzden artan sıcaklık ile n artar. Yukarıda bahsedilen $n-T$ ilişkisine paralel olarak $\sigma-T$ benzer bir ilişkiye sahiptir. I. bölgede artan sıcaklık ile iletkenlik artar. Bu bölgede elektriksel iletkenlik [68];

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (3.24)$$

formülü ile verilir. Burada E_a , elektronları donör seviyesinden iletkenlik bandına aktarmak için gerekli olan aktivasyon enerjisidir. III. bölgede, iletkenlik özgün iletkenlik formülü ile ($\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/2k_B T)$) verilir. Artan sıcaklık ile exponansiyel artar [68].

3.6.3. Grain Sınır Elektriksel İletkenlik Modeli

Bir polikristal materyal grain sınırlarında yüzeyde çok küçük kristallerden oluşur. Bu yüzden polikristal materyallerin elektriksel iletkenlikleri grain sınırları civarında oluşan potansiyel bariyerleri ile ilişkilidir. Grain sınır (GB) iletkenlik modeline göre bir polikristal filmde grain sınır bölgesi çok sayıda kusuru içerir. Bu kusurlar taşıyıcıları tuzaklarlar. Grain sınır bölgesindeki tuzak bölgeleri dolduruldukça, kristalde bir tüketim bölgesi ve ara yüzeyde bir potansiyel bariyeri meydana gelir.

Grain sınır bölgesindeki çok sayıda kusurların varlığı, taşıyıcıları tuzaklayan tuzak seviyelerinin oluşmasına yol açar. Bu durum elektriksel iletkenlik için mevcut olan serbest taşıyıcıların sayısını azaltır. Hareketli taşıyıcıların tuzaklanmasından sonra, tuzaklar elektriksel olarak yüklü bir potansiyel enerji bariyeri oluştururlar. Bu

bariyer, taşıyıcıların hareketini engeller ve bu yüzden taşıyıcıların mobilitesi azalır. Sonuç olarak, grain sınır bölgesinde tuzak seviyeleri olduğunda polikristal materyalin elektriksel iletkenliği serbest taşıyıcıların yakalanması yüzünden değişir. Grain boyutlarındaki azalmanın bir sonucu olarak grain sınır bölgesi artar. Bu yüzden, grain sınırları polikristal materyallerin elektriksel iletkenlik sürecinde önemli bir rol oynar. Grain boyutlarındaki küçülme, elektriksel iletkenliğin azalmasına yol açar [74].

Hausman ve Teuerle' ye göre katkılı ZnO' in elektriksel iletkenliği, oda sıcaklığının altında üç farklı tipte olabilir. Bu durum vericiler arasındaki mesafenin (r), etkin Bohr yarıçapı ile (a^*) kıyaslanmasıyla belirlenir. Burada (r) ve (a^*) şöyle tanımlanır [75];

$$r = (4\pi N_D/3)^{-1/3} \quad (3.25)$$

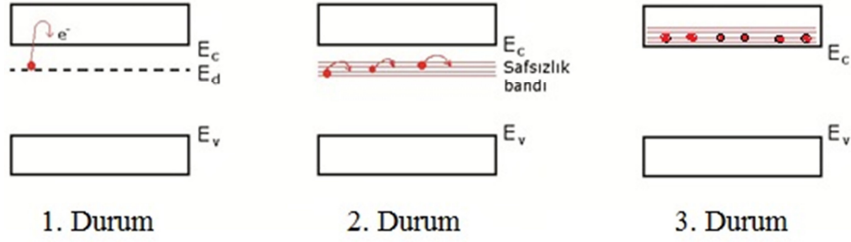
$$a^* = 0,53\varepsilon_s m/m^* \quad (3.26)$$

Burada N_D donör konsantrasyonu, m serbest elektronun kütlesi, m^* elektronun etkin kütlesi ve ε_s statik dielektrik sabitidir.

1. $r/a^* > 5$ durumu: Bu durumda safsızlık (n -tipi için) konsantrasyonu düşüktür ve safsızlık seviyeleri birbirinden izoledir. Bu durumda elektriksel iletkenlik, iletkenlik bandındaki yüklü bir taşıyıcının iletimi ile açıklanır. Bu durum Arrhenius davranışına karşılık gelir. Burada $E_a = E_d$ katkılı durumda tanımlandığı gibi verici seviyesi ile iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesine karşılık gelmektedir.

2. $2 < r/a^* < 5$ durumu: Bu bölgeye orta katkılı bölge denir ve vericiler arasındaki dalga fonksiyonunun overlap olması ile bir safsızlık bandı oluşur. Bu durumda iletkenlik safsızlık bandındaki lokalize seviyeler arasında bir sıçrama (hopping) iletimidir.

3. $r/a^* < 2$ durumu: Bu bölge yüksek safsızlık konsantrasyon bölgesi olarak bilinir. Ve iletkenlik bandı ile safsızlık bandının overlap olmasından dolayı metalik iletkenlik gözlenir [76]. Şekil 3.19. yukarıda bahsedilen üç durumda elektron iletimini temsil etmektedir.



Şekil 3.19. Oda sıcaklığı altında ZnO' in elektriksel iletkenliği

Bir polikristalde, grain sınırı modelinin geçerli olup olmadığı Debye perdeleme uzunluğu (L_D) denilen bir parametrenin grain boyutlarıyla (L) kıyaslanmasıyla belirlenir.

$$L_D = (\epsilon\epsilon_0 kT / e^2 N_D)^{1/2} \quad (3.27)$$

Eğer $L_D < L/2$ ise, grain sınır bölgesinde potansiyel bariyerleri vardır ve elektriksel iletkenlik GB iletimi ile açıklanır. Bununla beraber eğer $L_D > L/2$ ise, iletkenlik bandı potansiyel bariyersizdir. Yani, GB iletkenlik modeli geçerli değildir. Böyle bir durumda ZnO' in katkı konsantrasyonunun mertebesine bağlı olarak yukarıda verilen üç iletkenlik modelinden birisi geçerlidir.

Verilen bir grain boyutu (L) için bir polikristal materyalde olası iki durum vardır. Birincisi, tüketim bölgesi tamamen grainler içerisine girdiğinde grainlerin hepsi tükenir. İkincisi, tüketim bölgeleri grainlerin yalnızca bir kısmına yayıldığında grainler kısmi olarak tüketilir [77-79].

GB iletkenlik modeli şu varsayımlarda bulunur;

- i. Kristaller aynı büyüklük ve şekle sahiptirler.
- ii. Yüzey tuzak yoğunluğu N_t olan yalnızca tek tip tuzak seviyeleri vardır.
- iii. Bu seviyeler kristal içerisinde düzgün dağılırlar.
- iv. Tuzaklar önce nötraldir. Sonra serbest bir taşıyıcının tuzaklanmasıyla serbest hale geçerler.
- v. Kristal sınırının kalınlığı, kristal boyutunun yanında ihmal edilebilir.

n -tipi bir yarıiletkende donör konsantrasyonu N_D olmak üzere bir kritik safsızlık konsantrasyon değeri (N_D^*) tanımlanır. GB modeline göre eğer $N_D < N_D^*$ ise, kristaller tamamen tüketilmiştir. Bu bölgede elektriksel iletkenlik [77-79];

$$\sigma = \left[\frac{L^2 e^2 N_c N_D v_c}{2k_B T (N_t - LN_D)} \right] \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.28)$$

ile verilir. Burada v_c toplanma hızıdır ve;

$$v_c = \left(\frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \quad (3.29)$$

formülü ile verilir. Bu formülde N_c iletkenlik bandındaki etkin durumların yoğunluğudur ve;

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.30)$$

ile tanımlanır. Burada h Planck sabitidir. Öte yandan eğer $N_D > N_D^*$ ise, kristaller kısmi olarak tüketilirler. Bu durumda elektriksel iletkenlik [77-79];

$$\sigma = \left(\frac{Le^2 n v_c}{k_B T} \right) \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T} \right) \quad (3.31)$$

ile tanımlanır. Burada E_b , bariyer potansiyel enerjisidir. GB modeline göre sıcaklık arttıkça taşıyıcı konsantrasyonu azalır. Çünkü elektriksel iletkenliğe kristallerin katkısı artar. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda $N_D < N_D^*$ olur. Ve grainler tamamen tüketilir. Bu durumda elektriksel iletkenlik için (3.28) denklemi kullanılır. Düşük sıcaklıklarda $N_D > N_D^*$ olur. Ve grainler kısmi olarak tüketilirler. Bu durumda (3.31) denklemi kullanılır.

Polikristal materyallerde Arrhenius formülü kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a), GB modelinde tanımlanan bariyer potansiyeline (E_b) karşılık gelir. Burada E_b ;

$$E_b = \frac{L^2 e^2 N_D}{8\epsilon} \quad (3.32)$$

ile verilir.

GB iletkenlik modeli deneysel iletkenlik verilerine uygulanırken denklem (3.28) ve (3.31) sırası ile yüksek ve düşük sıcaklıklarda göz önünde tutularak $\ln(\sigma T^{-1}) - 10^3/T$ ve $\ln(\sigma T^{1/2}) - 10^3/T$ grafikleri çizilir. Bu grafiklerin lineer olup olmaması araştırılan sıcaklık bölgesinde bu durumların geçerli olup olmadığını gösterir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. GİRİŞ

ZnO geniş yasak enerji aralığı ile ($E_g > 3eV$) LED' ler, güneş pilleri ve gaz sensörleri gibi uygulamalarda kullanılan mükemmel bir yarıiletken materyaldir [80-82]. Metal oksitler arasında ZnO zengin fiziksel özelliklerinden dolayı geçmişte yaygınca çalışıldı. Bu çalışmalarda Co, Ni, Mn gibi geçiş metallerinin katkılanmasının ZnO' in fiziksel özelliklerine etkisi araştırıldı [83]. Ayrıca ZnO' in elektriksel iletkenliği Co katkısının etkisini bulmak için önemli derecede gayretler sarf edildi [83-85]. Bununla beraber bugüne kadar Co katkılı ZnO' in elektriksel iletkenliğini araştırmak için yapılan girişimler ancak sınırlı sayıdadır [85].

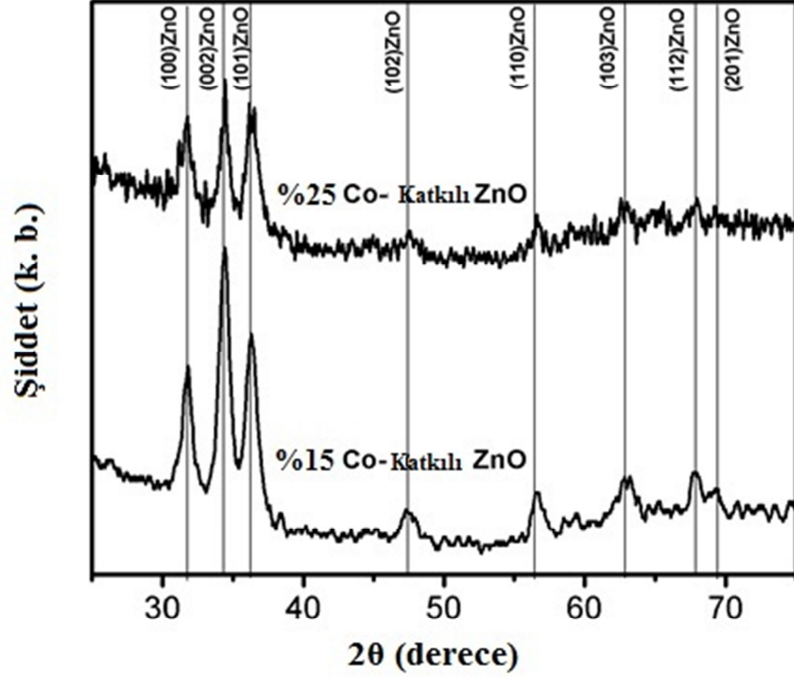
ZnO' te elektriksel iletkenliği açıklayan çalışmaların eksikliğini gidermek için, elektriksel iletkenlik mekanizmasının doğru bir şekilde belirlenmesi gerekir. Ayrıca bu materyalin çeşitli uygulamaları için daha iyi materyaller bulmak için elektriksel iletkenliği düzenlemek gerekir. ZnO' in polikristal formunda grain sınırlarında hareketli taşıyıcıların tuzaklanmasından dolayı grain sınır iletkenliğinin meydana gelmesi bu çalışmada detaylıca araştırıldı. Böylece, tek kristal ince film materyallere karşı polikristal materyallerin önemli özellikleri ortaya konuldu.

Yukarıda bahsedilen eksiklikleri gidermek için bu tez çalışmasında spin coating yöntemi ile elde edilen polikristal yapıdaki %15 ve %25 Co katkılı ZnO ince filmlerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik davranışları araştırıldı.

4.2. XRD ANALİZLERİ

Araştırılan filmlerin yapısal özellikleri öncelikle X-ışınları kırınım tekniği ile ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) Shimadzu LabX XRD-6000 cihazı kullanılarak belirlendi. Şekil 4.1. araştırılan Co katkılı ZnO filmlerin XRD ölçüm sonuçlarını göstermektedir.

Bu sonuçlara göre filmler polikristal yapıdadırlar ve (100), (002) ve (101) piklerini sergilerler. Bu piklerin şiddeti Co katkı konsantrasyonu ile değişir. Tablo 4.1.' den görüldüğü gibi I_{100}/I_{002} ve I_{101}/I_{002} X-ışınları şiddeti oranları, artan Co konsantrasyonu ile artar. Artan Co konsantrasyonu ile (002) XRD pik pozisyonu hafifçe büyük açılara doğru kayar. Bu hafifçe kaymanın nedeni şöyle anlaşılır: Co^{2+} 'nın etkin iyonik yarıçapı tetrahedral konfigürasyonda 0,058 nm olup Zn^{2+} 'nın yarıçapına (0,06 nm) yakın olduğundan Co konsantrasyonu ile (002) kırınım pikinin pozisyonundaki değişimin küçük olması doğaldır.



Şekil 4.1. Co katkılı ZnO ince filmlerinin XRD örnekleri

Tablo 4.1. Araştırılan filmlerin yapısal parametreleri

<i>Co</i> konsantrasyonu (%)	<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	I_{100}/I_{002}	I_{101}/I_{002}	<i>L</i> (nm)
15,0	0,3249	0,5204	0,44	0,70	11,44
25,0	0,3245	0,5212	0,92	1,00	14,32

“XLAT-Cell Parameter Refinement” yazılım programı kullanılarak, filmlerin örgü sabitleri (*a* ve *c*) belirlendi. Tablo 4.1.’ den görüldüğü gibi ZnO örgü içerisine Co iyonlarının girmesini “*a*” parametresindeki küçük bir azalma ve “*c*” parametresindeki küçük bir artış destekler. Bu durum ayrıca bu kompozisyon bölgesinde (%15 - %25 Co) Co atomlarının ZnO içerisine girdiğini destekler [86,87].

Araştırılan filmlerin grain boyutları (*L*), Scherrer formülü kullanılarak (002) XRD pikinin yarı yükseklikteki genişliğinden (FWHM) aşağıdaki formül kullanılarak belirlendi;

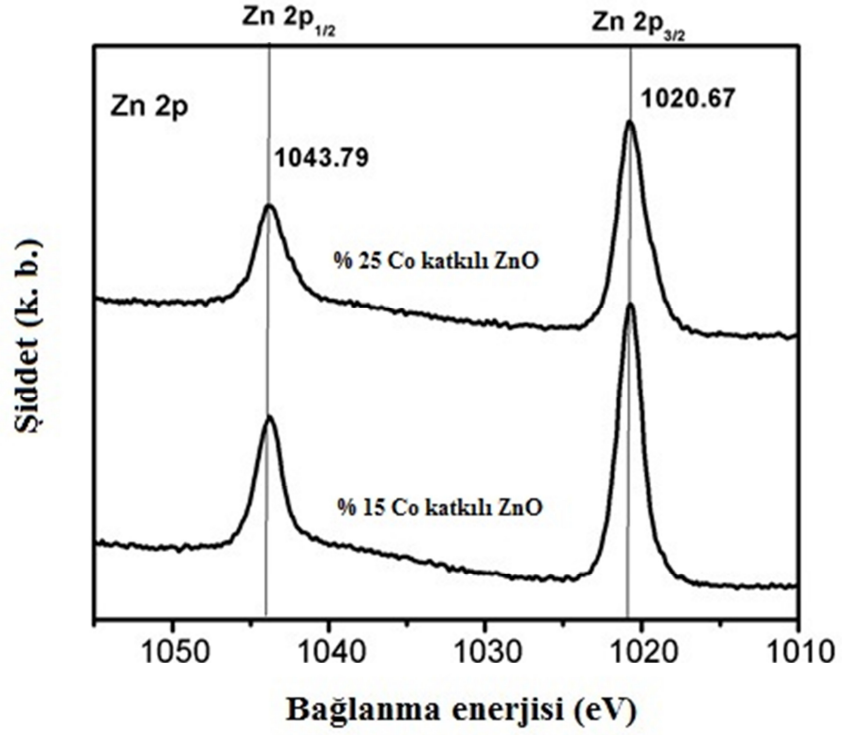
$$L = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.1)$$

burada *B*, (002) kırınım pikinin FWHM’ deki genişliği θ , Bragg açısı ve λ , X-ışınlarının dalga boyudur. Filmler için hesaplanan *L* değerleri tablo 4.1.’ de verildi. Gözlemlenen *L* değerleri filmlerin nanokristal yapıda olduklarını gösterir.

4.3. XPS ANALİZLERİ

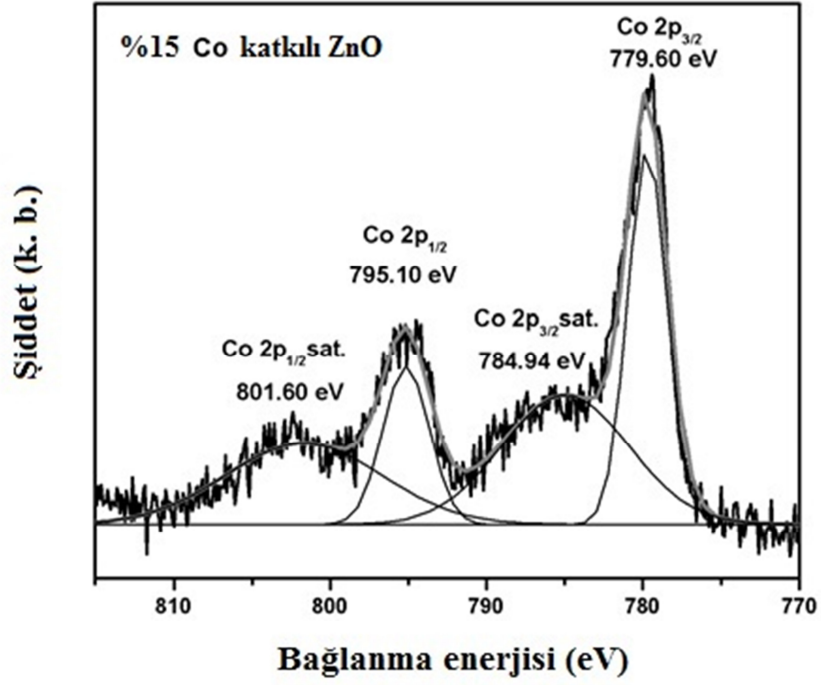
Araştırılan filmlerin kompozisyon analizleri X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS PHI VERSA PROBE 5000, Al K_{α} Kaynak, 1486,6 eV) kullanılarak gerçekleştirildi. XPS spektra analizi Co katkılı ZnO filmlerin yüzeyinde Co konsantrasyonunun %15 ve %25 değerlerine çok yakın olduğunu gösterir. XPS

araştırmaları, Zn' nun 2+ valans seviyesinde olduğunu ve Zn 2p spektrasının bağlanma enerji pozisyonunun ZnO' in standart verilerine yakın olduğunu gösterir [88,89]. Zn 2p piklerinin şiddeti, artan Co katkı konsantrasyonu ile azalır (şekil 4.2.a.).



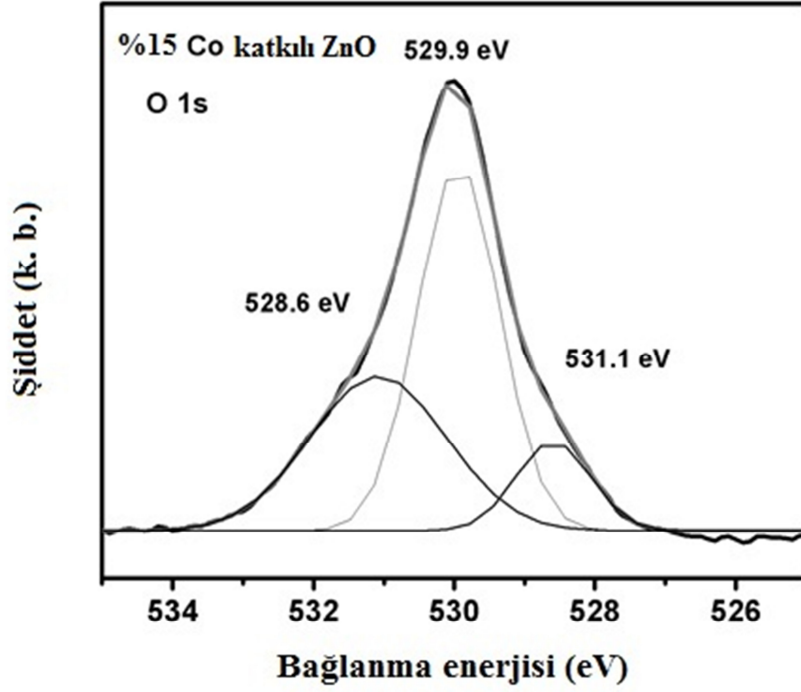
şekil 4.2.a. Co katkı ZnO ince filmlerinin Zn 2p XPS spektrumları

şekil 4.2.b., %15 Co katkı ZnO filmin Co 2p XPS spektrumunu göstermektedir. $2p_{3/2}$ ve $2p_{1/2}$ seviyeleri arasındaki bağlanma enerjisi farkı $15,5 \pm 0,1$ eV' dir. Bu Co^{2+} için tetrahedral oksijen ile çevrelenmiş homojen duruma karşılık gelir.



Şekil 4.2.b. % 15 Co katkılı ZnO ince filmin Co 2p XPS spektrumu

Filmlerin O 1s XPS spektrası şekil 4.2.c.' deki gibidir. Burada gözlemlenen pik, 528,6 eV, 529,9 eV ve 531,1 eV' deki bağlanma enerji pozisyonlarına sahip üç XPS pikinin üst üste binmesinin bir sonucudur. Birinci O 1s piki hexagonal yapıda Zn atomlarınca çevrelenmiş O^{2-} iyonları olarak, ikinci O 1s piki ZnO örgüsündeki oksijen eksik bölgelerdeki O^{2-} olarak ve üçüncü O 1s piki filmlerin yüzeyinden hidroksil grubu veya oksijen türü bağların eksikliği olarak yorumlanır.

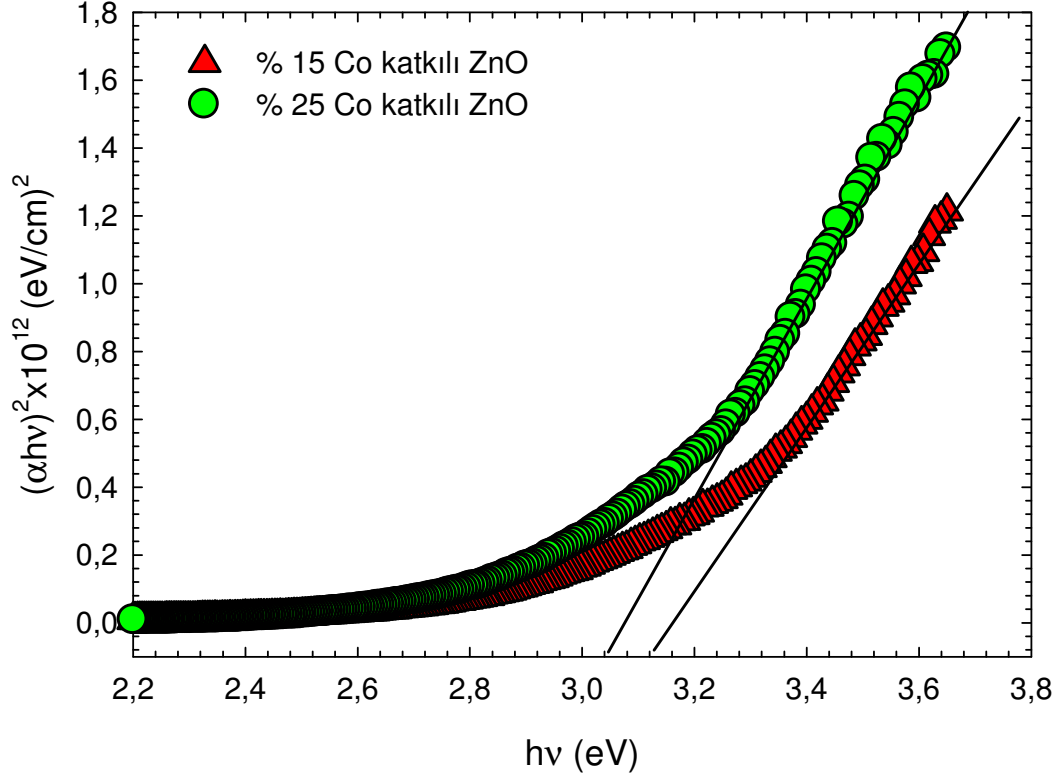


Şekil 4.2.c. % 15 Co katkılı ZnO ince filmin O 1s XPS spektrumu

4.4. OPTİK ABSORBSİYON ANALİZLERİ

Araştırılan filmlerin yasak enerji aralıkları E_g transmittans spektrasında $\alpha = (\ln T^{-1})/t$ formülü ile hesaplanan absorpsiyon katsayısı (α) kullanılarak belirlendi. Burada T transmittans ve t film kalınlığıdır. Direk bant aralıklı yarıiletkenlerde izinli durumda (α) ve (E_g) arasındaki ilişki denklem (3.6) ile verilir. ZnO direk bant aralıklı bir yarıiletken olduğu için bu formülde $n = 1/2$ alınır. Burada $h\nu$ foton enerjisi, E_g optiksel yasak enerji aralığı ve A bir sabittir. Araştırılan filmlerde $(\alpha h\nu)^2$ ' nin $h\nu$ ' ye göre grafiği şekil 4.3.' teki gibidir. α^2 ' nin $h\nu$ ile değişiminin lineer olması filmlerin direk geçiş tipi yarıiletken olduğunu destekler. Şekil 4.3.' te $\alpha = 0$ ' a göre çizilen kısım enerji ekseninde $E_g = 3,12$ eV

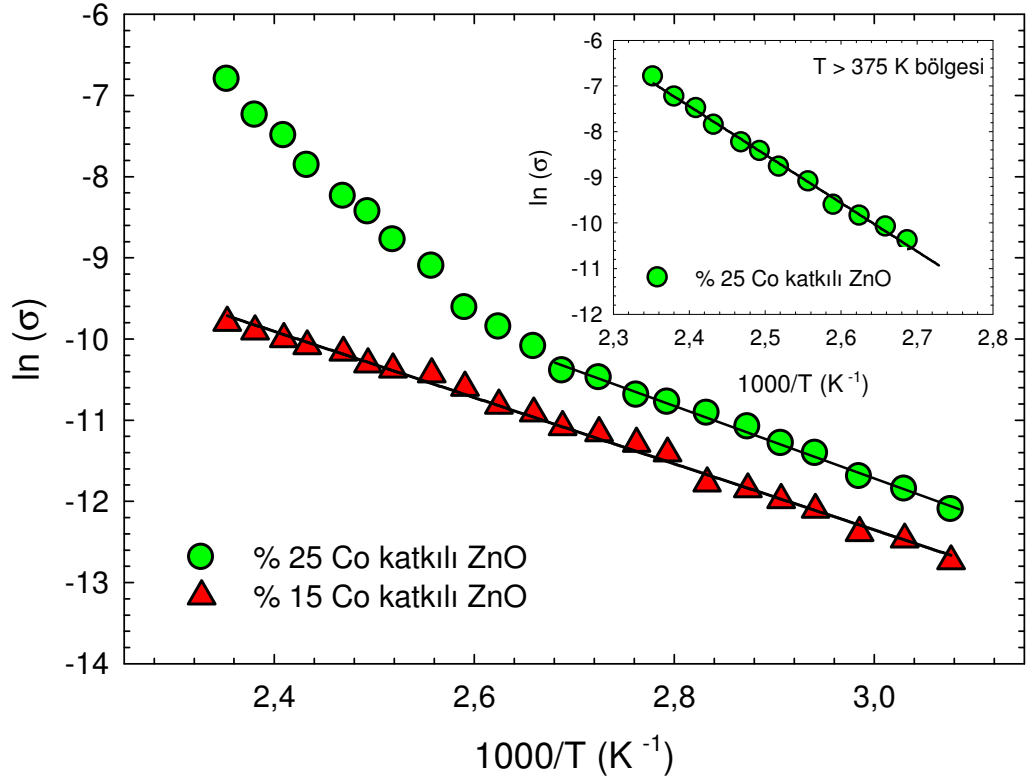
(%15 Co için) ve $E_g = 3,04 \text{ eV}$ (%25 Co için) değerlerini verir. Bu değerler literatürde verilen değerler ile uyumluluk gösterir [90]. Artan Co konsantrasyonu ile E_g değeri artar.



Şekil 4.3. $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafiği

4.5. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ANALİZLERİ

Şekil 4.4. araştırılan filmlerin 300 – 425 K sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliklerini göstermektedir. Burada semboller ölçülen deneysel iletkenlik değerlerine, çizgiler ise bu deneysel verilere Arrhenius formülü (denklem 3.20) uygulanarak yapılan fiti göstermektedir.



Şekil 4.4. Araştırılan filmler için $\ln(\sigma) - 1000/T$ (Arrhenius) grafikleri. Semboller deneysel değerleri, çizgiler ise (3.20) denklemi ile yapılan fitleri göstermektedir. Şekil 4.4.'ün içindeki grafik %25 Co katkılı film için $T > 375$ K bölgesinde (3.20) denklemi ile yapılan fiti temsil etmektedir

Artan Co konsantrasyonu ile ZnO' in elektriksel iletkenliğinin arttığı gözlemlendi. 325 K' de %15 Co katkılı için $2,94 \times 10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$ ve %25 Co katkılı için $5,56 \times 10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$ iletkenlik değerleri gözlemlendi. Arrhenius formülünden belirlenen aktivasyon enerji değerleri (E_a) ve fitlerdeki standart sapma değerleri (R^2) tablo 4.2.' de verildi.

Tablo 4.2. Denklem (3.20)' nin deneysel iletkenlik verilerine fit edilmesiyle bulunan parametreler

Co konsantrasyonu (%)	E_a (eV)	R^2	ΔT (K)
15,0	0,351	0,9746	325 - 425
25,0	0,915	0,9545	375 - 425
25,0	0,393	0,9543	325 - 375

Verici aktivasyon enerjileri 0,394 eV (%15 Co için) ve 0,513 eV (%25 Co için) olarak şekil 4.4.' ün fitlerinden belirlendi. Bulunan E_a değerleri literatürde ZnO için bulunan değerler ile uyumludur [91]. Bununla beraber regression katsayısı (R^2) değerleri 0,97 (%15 Co için) ve 0,95 (%25 Co için) olarak bulundu. Bu değerler Arrhenius fitinin zayıf olduğunun bir göstergesidir.

XRD ölçümleri, araştırılan filmlerin polikristal yapıda olduğunu gösterdiğinden deneysel elektriksel iletkenlik verilerinde GB iletkenlik modelinin uygulanabileceğini söyleyebiliriz. Şekil 5.5. (GB iletkenlik modeli göz önünde tutularak) araştırılan filmlerin iletkenlik-sıcaklık grafiklerini göstermektedir [89-91].

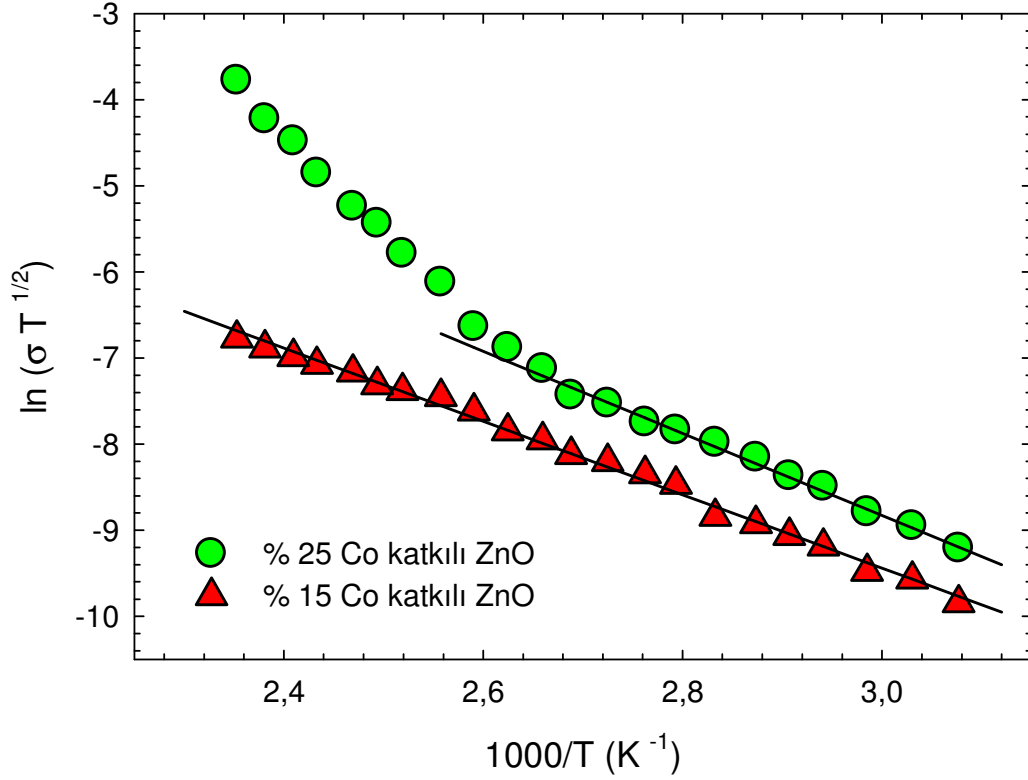
Şekil 4.5.' ten görüldüğü gibi filmler farklı iletkenlik-sıcaklık davranışı sergilerler. Şekil 4.5.' teki trend %25 Co katkılı film için farklı sıcaklık bölgelerinde iletkenliğe katkı sağlayan iki mekanizma olduğunu destekler. Bununla beraber %15 Co katkılı film için gözlemlenen iletkenlik grafiği bu numune için sadece bir iletkenlik mekanizmasının olduğunu gösterir.

Polikristal materyallerde elektriksel iletkenlik grain sınırları arasında elektron hareketleri ile kontrol edilir. GB iletkenlik modeline göre elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı grainlerin tamamen veya kısmen taşıyıcıları tüketmelerine bağlıdır. Co katkılı ZnO filmler n -tipi iletkenlik sergilediklerinden N_D verici

konsantrasyonu göz önünde tutulur. Kısım 3.6.3.' te GB iletkenlik modeline göre elektriksel iletkenlik, bu iki bölgede tanımlanmıştır. Burada hesaplamalarda ZnO için statik dielektrik sabiti ($\epsilon = 8,5$) ve etkin kütle ($m^* = 0,3m_0$) olarak alındı.

4.5.1. Taşıyıcıların Kısmen Tüketildiği Bölge

Şekil 4.5.' ten görüldüğü gibi %25 Co katkılı film 375 K civarında bir iletkenlik mekanizmasından başka bir iletkenlik mekanizmasına geçiş yaparken, %15 Co katkılı film araştırılan sıcaklık bölgesinde sadece bir iletkenlik mekanizması tarafından kontrol edilir.



Şekil 4.5. Araştırılan filmler için $\ln(\sigma T^{1/2})-1000/T$ grafikleri. Semboller deneysel değerleri, çizgiler ise (3.31) denklemi ile yapılan fitleri göstermektedir

Bu yüzden öncelikle %15 Co katkılı filmin tüm sıcaklık bölgesini %25 Co katkılı filmin ise düşük sıcaklık ($T < 375$ K) bölgesini göz önünde tutarız. Bu sıcaklık bölgelerinde filmlerin deneysel iletkenlik verilerine denklem (3.31) uygulanır. GB iletkenlik modeline göre azalan sıcaklık ile taşıyıcı konsantrasyonu artar. Çünkü kristallerin iletkenliğe katkıları azalır. %15 Co katkılı filmin sıcaklığa bağlı iletkenlik verileri tamamen tüketilmiş bölgenin varlığı için herhangi bir kanıt göstermediğinden bu film için bu etki göz önünde tutulmaz.

Şekil 4.5.' ten görüldüğü gibi %15 Co katkılı filmin iletkenliği tüm sıcaklık bölgesinde $\ln(\sigma T^{1/2}) - 1000/T$ ile orantılı bir davranış sergiler. Bu açıkça %15 Co katkılı film için elektriksel iletkenliğin, yüklü taşıyıcıların kısmi olarak tüketilmesi ile kontrol edildiğini gösterir. %15 Co katkılı film için gözlenen bu durum, %25 Co katkılı filmin düşük sıcaklık bölgesinde de geçerlidir.

Şekil 4.5.' teki eğimlerden her iki film için araştırılan sıcaklık bölgelerinde enerji bariyeri (E_b) denklem (3.31)' den belirlendi ve değerleri tablo 4.3.' te verildi.

Tablo 4.3. Co katkılı ZnO film için E_b, N_D, L_D, l_2, N_t değerleri

Co konsantrasyonu (%)	E_b (eV)	N_D (cm^{-3})	L_D (nm)	l_2 (nm)	N_t (cm^{-2})	R^2	ΔT (K)
15,0	0,368	$1,06 \times 10^{19}$	1,24	4,04	$1,21 \times 10^{13}$	0,9953	325 – 425
25,0	-	-	-	-	$7,57 \times 10^{12}$	0,9943	375 – 425
25,0	0,319	$5,85 \times 10^{18}$	1,66	5,06	$8,37 \times 10^{12}$	0,9945	325 - 375

Bulunan bu E_b değerleri polikristal materyaller için bulunan değerler ile uyumludur [77-79]. Bu bariyer potansiyel enerjileri filmlerde GB iletiminin baskın mekanizma olduğunu gösterir. Artan Co konsantrasyonu ile filmlerin grain boyutları artar ve E_b azaldığından dolayı hareketli elektronların tuzaklanması azalır. Co

konsantrasyonundaki artış ile artan iletkenlikten bu olay sorumludur. %15 Co katkıli filmin E_b ' si aynı şartlar altında büyütülen %25 Co katkıli filmin E_b ' sinden daha büyüktür. Ve bu yüzden %15 Co katkıli filmde tuzak merkezlerinin sayısı artar. N_D değerleri denklem (3.32) kullanılarak belirlendi.

Polikristal materyallerde grainler kısmi olarak tüketildiklerinde tüketim bölgesinin genişliği (l_2), L ' den küçük olmalıdır. l_2 (4.2) eşitliğinde şu şekilde verilmiştir;

$$l_2 = L_D \sqrt{E_b / k_B T} \quad (4.2)$$

Burada L_D Debye perdeleme uzunluğudur ve (3.27) eşitliğiyle verilir.

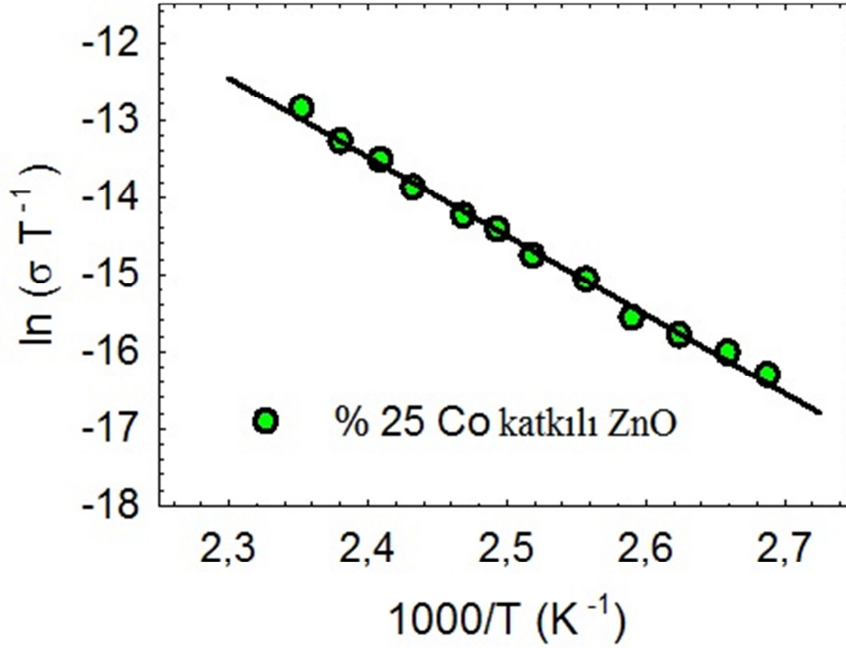
Eğer $L_D < L/2$ ise grain sınır bölgelerinde ara yüzey tuzak seviyelerinden dolayı potansiyel bariyerleri vardır [77]. Bu çalışmadaki filmler $L_D < L/2$ ve $l_2 < L$ şartlarını sağlarlar (tablo 4.1. ve tablo 4.3.). Bilinen E_b ne N_D değerlerini kullanarak denklem (3.32)' ten N_t değerleri belirlenebilir.

$l_2 < L$ olduğunda N_t , (4.14) denklemi ile verilir. Araştırılan filmler için hesaplanan N_t değerleri tablo 4.3.' te verildi.

4.5.2. Taşıyıcıların Tamamen Tüketildiği Bölge

%25 Co katkıli filmde $T > 375$ K bölgesi için denklem (3.28) ile verilen tamamen tüketilmiş bölgedeki model geçerlidir. Yüksek sıcaklık bölgesinde ($T > 375$ K) %25 Co katkıli filmin elektriksel iletkenliği grainlerin tamamen tüketildiği GB iletkenliği ile kontrol altındadır. Denklem (3.28)' i %25 Co katkıli

filmin yüksek sıcaklık bölgesine uyguladığımızda, $\ln(\sigma T^{-1})-1000/T$ grafiğini elde ederiz. Bu grafik şekil 4.6.' da verildi.



Şekil 4.6. Araştırılan filmler için $\ln(\sigma T^{-1})-1000/T$ grafiği. Semboller deneysel değerleri, çizgiler ise (3.28) denklemi ile yapılan fitleri göstermektedir

Bu grafikten görüldüğü gibi araştırılan sıcaklık bölgesinde bu film için denklem (3.28) iyi bir fit verir. Bu, araştırılan sıcaklık bölgesinde grainlerin tamamen tüketildiğinin bir göstergesidir. Bu grafiğin eğiminden E_a ve N_t değerleri sırasıyla 0,88 eV ve $7,57 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ olarak bulundu. %25 Co katkılı film için bu bölgede bulunan N_t değeri kısmi tüketim bölgesinde bulunan N_t değerine ($N_t = 8,37 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) çok yakın bir değerdedir. Ayrıca GB iletkenlik modeli göz önünde tutularak araştırılan filmler için bulunan N_t değerleri literatürde çeşitli polikristal materyaller için bulunan değerlerle uyumludur [77-79, 86, 92]. Bu araştırılan filmlerde GB iletkenlik mekanizmasının, baskın iletim mekanizması olduğunu destekler.

Sonuç olarak araştırılan filmlerin elektriksel iletkenliğinin düşük ve yüksek sıcaklıklarda GB iletkenlik modeli ile açıklanabileceği önceki kısımlarda yapılan analizlerle ortaya konuldu. Şimdi bu modeli göz önünde tutarak artan Co konsantrasyonu ile niçin elektriksel iletkenliğin arttığını açıklayabiliriz. Co konsantrasyonu arttıkça tablo 4.1. ve tablo 4.3.' ten görüldüğü gibi grain boyutları artar ve bu grain sınırlarındaki tuzak seviyelerinin azalmasına yol açar. Bu tuzak seviyeleri elektriksel iletkenliğe katkı sağlayan serbest taşıyıcıları tuzaklamaya muktedirdir. Bunun bir sonucu olarak tuzaklama seviyeleri azaldıkça daha fazla serbest taşıyıcı hareketli hale gelir. İşte bu yüzden araştırılan filmlerde Co konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenlik artar.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, spin-coating metodu ile hazırlanan %15 ve %25 Co katkı ZnO polikristal ince filmlerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik davranışları araştırıldı. XRD ve XPS çalışmaları ZnO örgüyle Co' nun Co^{2+} olarak girdiğini kanıtladı. Ayrıca Co katkısının “c” örgü parametresinde ve grain boyutlarında küçük bir artışa neden olduğu bulundu.

Araştırılan filmlerin elektriksel iletkenliği 325-425 K sıcaklık bölgesinde ölçüldü. Filmlerde GB iletkenlik mekanizmasının baskın olduğu bulundu. Sıcaklığa bağlı iletkenlik verilerindeki trendler %25 Co katkı film için iki farklı sıcaklık bölgesinde iletkenliğe katkı sağlayan iki farklı iletkenlik mekanizmasının olduğunu bununla beraber %15 Co katkı film için tüm sıcaklık bölgesinde tek bir iletkenlik mekanizmasının baskın olduğunu gösterdi.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Co katkı ZnO polikristal ince filmlerin elektriksel iletim özelliklerinin, Co konsantrasyonuna ve grain boyutuna şiddetlice bağlı olduğunu gösterir. Elektriksel iletkenlik analizi sonuçları, Co konsantrasyonu arttıkça taşıyıcı tuzaklama sürecinin azaldığını ve elektriksel iletkenliğin arttığını gösterdi.

Bu çalışma sonucunda %15 ve %25 Co katkı ZnO polikristal ince filmler için çok önemli elektriksel parametreler (tuzak yoğunluğu (N_t), tüketim bölgesi genişliği (l_2), donör konsantrasyonu (N_D), bariyer potansiyel yüksekliği (E_b)... gibi) deneysel iletkenlik verilerine uygulanan GB iletkenlik modeli ile belirlendi. Bulunan bu parametrelerin Co katkı ZnO' in özellikle gaz sensörü uygulamaları için gerekli olduğu bilinmektedir. Bu yüzden bu tez çalışmasının bu alanda bir katkı sağlaması beklenmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. M. Buchanan, J. B. Webb, and D. F. Williams, *Applied Physics Letters* 37,213-215 (1980).
2. J. B. Webb, D. F. Williams, and M. Buchanan, *Applied Physics Letters* 39, 640-642 (1981).
3. J. B. Webb and D. F. Williams, *Journal of Vacuum Science & Technology* 20, 467-468 (1982).
4. D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, *Solid State Communications* 105, 399-401 (1998).
5. M. A. L. Johnson, S. Fujita, W. H. Rowland, W. C. Hughes, J. W. Cook, and J. F. Schetzina, *Journal of Electronic Materials* 25, 855-862 (1996).
6. X. J. Wang, I. A. Buyanova, W. M. Chen, C. J. Pan, and C. W. Tu, *Journal of Applied Physics* 103 (2008).
7. A. Bakin, A. El-Shaer, A. C. Mofor, M. Kreye, A. Waag, F. Bertram, J. Christen, M. Heuken, and J. Stoimenos, *Journal of Crystal Growth* 287, 7-11 (2006).
8. R. Navamathavan, C. K. Choi, E. J. Yang, J. H. Lim, D. K. Hwang, and S. J. Park, *Solid-State Electronics* 52, 813-816 (2008).
9. T. Minami, H. Nanto, H. Sato, and S. Takata, *Thin Solid Films* 164, 275-279 (1988).
10. T. Aeugle, H. Bialas, K. Heneka, and W. Pleyer, *Thin Solid Films* 201, 293-304 (1991).
11. S. Takada, *Journal of Applied Physics* 73, 4739-4742 (1993).
12. Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, and M. Wraback, *Journal of Electronic Materials* 29, 69-74 (2000).
13. D. Park, Y. Tak, and K. Yong, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8, 623-627 (2008).
14. Y. F. Lu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, H. P. He, L. P. Zhu, and B. H. Zhao, *Chemical Vapor Deposition* 13, 295-+ (2007).

15. F. K. Shan, B. C. Shin, S. W. Jang, and Y. S. Yu, *Journal of the European Ceramic Society* 24, 1015-1018 (2004).
16. S. L. King, J. G. E. Gardeniers, and I. W. Boyd, *Applied Surface Science* 96,8, 811-818 (1996).
17. Y. Zhao, Y. J. Jiang, and Y. Fang, *Journal of Crystal Growth* 307, 278-282 (2007).
18. N. Izyumskaya, V. Avrutin, U. Ozgur, Y. I. Alivov, and H. Morkoc, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* 244, 1439-1450 (2007).
19. Erişim: http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
20. Erişim:
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c9/Wurtzite.jpg>
[erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
21. Ting-Fang Yen, *ZnO thin film deposition, characterization, and its applications*, UMI Number: 3391101, Sep 23, 2009.
22. Erişim: <http://ned.ipac.caltech.edu/level5/Sept03/Li/Li4.html> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
23. F. Bertazzi, e. Bellotti, e. Furno, and M. Goano, *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, 38 (2009) 1677.
24. S. B. Zhang and J. E. Northrup, *Physical Review Letters* 67, 2339 (1991).
25. W. Walukiewicz, *Physica B: Condensed Matter* 302,303, 123-134 (2001).
26. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, "Magnetic and electric properties of transition-metal-doped zno films," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 7, pp. 988, 2001
27. D. A. Schwartz and D. R. Gamelin, "Reversible 300 K Ferromagnetic Ordering In A Diluted Magnetic Semiconductor," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 23, pp. 2115–2119, 2004.

28. Kuzucu A., *Eriyik ve Buhar Tekniği İle Büyütölen Yüksek Kalite ZnO Kristallerinin Optiksel Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi , Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 67, **2007**.
29. Ders Notu, Erişim:
iys.inonu.edu.tr/webpanel/dosyalar/1259/file/yarinot-2.pdf
30. Erişim: <http://aydantademir.blogspot.com/2010/12/goruntu-isleme-1-2-3-bolum-ozeti.html> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
31. Erişim:
<http://www.bilimfeneri.gen.tr/phpBB2/viewtopic.php?f=23&t=6414>
[erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
32. Zeybek, N. M., Araştırma Projesi, Ahi Evran Üniversitesi, Fizik, **2010**.
33. Arnold L. Allenic, Structural, *Electrical And Optical Properties Of P-Type Zno Epitaxial Films*, UMI Number: 3304914, **2008**.
34. Pan, Hsueh-Cheng, Ph.D., *Defect Structure of Undoped and Doped ZnO Thin Films*, Order Number:9031974, **1990**.
35. X. W. Sun, J. L. Zhao, S. T. Tan, L. H. Tan, C. H. Tung, G. Q. Lo, D. L. Kwong, Y. W. Zhang, X. M. Li, and K. L. Teo, *Applied Physics Letters* 92, 3 (**2008**).
36. Erişim: http://nextbigfuture.com/2009_02_22_archive.html [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
37. Erişim: <http://www.freepatentsonline.com/7067843.html> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
38. H. Iechi, M. Sakai, K. Nakamura, M. Iizuka, M. Nakamura, and K. Kudo, *Synthetic Metals* 154, 149-152 (**2005**).
39. H. Kim, J. S. Horwitz, W. H. Kim, S. B. Qadri, and Z. H. Kafafi, *Applied Physics Letters* 83, 3809-3811 (**2003**).
40. Erişim: <http://www.pclabs.com.tr/2008/10/27/oled-nedir-nasil-calisir/>
[erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
41. P. Esser and W. Göpel, *Surface Science* 97, 309-318 (**1980**).
42. Erişim: <http://www.robotus.net/sensor.asp> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]

43. B. Rech and H. Wagner, Applied Physics a-Materials Science & Processing 69, 155-167 (1999).
44. Erişim : <http://www.bildirgec.org/etiket/g%C3%BCne%C5%9F-pili> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
45. Yrd. Doç. Dr. Atilla Evcin Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi *Kaplama Teknikleri Ders Notları* 2006. Erişim: www.kimmuh.com/evcin/coating/coating8.pdf [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
46. Erişim: http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
47. A. Yildiz, B. Yurduguzel, B. Kayhan, G. Calin, M. Dobromir and F. Iacomì. *Grain-size dependent electrical conduction of Co-doped ZnO nanocrystalline thin films*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, DOI: 10.1007/s10854-011-0498-3. **2011**.
48. Erişim: http://www.alibaba.com/product-free/109189784/WS_650_23NPP_Spin_Coater.html
49. Erişim: <http://mmrc.caltech.edu/Profilometer/profilometer.html> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
50. Kundakçı, M. *In₂S₃, Cds Ve In_{1-x}cd_xS Yarıiletken İnce Filmlerinin Sılar Metodu İle Büyütülmesi Ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 112, **2007**.
51. Blakemore J.S., 1985. Band Shapes in Real Semiconductors. *Solid State Physics, 2nd ed.*, Cambridge University Press, Cambridge, 362-377.
52. Ders Notu. Erişim: www.fizikevreni.com/katihalfizigi1.pdf
53. Dinç, Y., *Algan İnce Filminin Isıl İşlem Sonrası Yapısal Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 69, **2007**.
54. Erişim: <http://www.unn.ru/chem/xtt.php> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]

55. Erişim: <http://www.phl.com/surface-analysis-products/versaprobe/overview.html> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
56. Erişim: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:System2.gif> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
57. Erişim: <http://baybul.com/kimya/254373-x-isini-fotoelektron-spektroskopisi-xps.html> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
58. Ders Notu, Erişim:
http://www.acikders.org.tr/pluginfile.php/1074/mod_resource/content/2/Bolum-13.pdf [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
59. Kılınç, T. *Zn_{1-x}Fe_x İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 46, **2006**.
60. Bostancı, H. *Amorf İnter Yariletken Malzemesinin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 72, **2006**.
61. Güder, H.S. *GaTe, GaTe:Er ve GaTe:Cu Yariletkenlerinin Büyütülmesi, Elektriksel ve Optik Karakterizasyonu*, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
62. Gündoğmuş, H., *Fosfinli Metal Komplekslerin Optik Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 50, **2006**.
63. Erişim:
http://www.sps.aero/SPS_Industry_Services/Industry_Services_Analytical.htm [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
64. Heaney, M. B., *Electrical Conductivity and Resistivity*. Erişim: dsp-book.narod.ru/MISH/CH43.PDF [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
65. Neuman, D.A., *Semi Conductor Physics & Devices, second edition*, The McGraw-Hill Companies, Inc. **1997**, USA.
66. iys.inonu.edu.tr/webpanel/dosyalar/1259/file/Ders-1yariiletkenler.pdf [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
67. Handan, A. *Potasyum Persülfat Yükseltgeni Kullanılarak İletken Polipirol/Poliakrilonitril Kompozit Lif Hazırlanması Ve*

- Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 107, **2008**.
68. Y. Natsume, H. Sakata, *Thin Solid Films* 372 (2000)30.
69. Ders notu. Erişim:
<http://www.deu.edu.tr/userweb/mehmet.kartal/dosyalar/KatilardaBaglanma.pdf> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
70. Erişim: <http://www.picproje.org/index.php?topic=10206.0> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
71. Yarıiletken Fiziği, *Elektronik ve Optik Özellikler* Ders Notu. Erişim:
<http://80.251.40.59/eng.ankara.edu.tr/hsari/bolum-11-yariiletkenler-1.pdf> [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
72. Erişim:
http://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter2/ch2_6.htm?pagewanted=all#2_6_2 [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
73. İstanbul Kültür Üniversitesi, Yıldırım, Ders Notu. Erişim:
web.iku.edu.tr/~oyildirim/Analog/YARI-ILET.doc [erişim zamanı: 20 Ağustos 2011]
74. J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5247, J. W. Orton, M. J. Powel, *Rep. Prog. Phys.* 43 (1980) 1263, G. Baccarani, B. Ricco, G. Spandini, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 5565.
75. A. Hausmann, W. Teuerle, *Z. Phys.* 257 (1972) 299.
76. N.F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* 1 (1968) 1.
77. J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5247.
78. J. W. Orton, M. J. Powel, *Rep. Prog. Phys.* 43 (1980) 1263.
79. G. Baccarani, B. Ricco, G. Spandini, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 5565.
80. S-H. Nam, M-H. Kim, D. G. Yoo, S. H. Jeong, D. Y. Kim, N-E. Lee, J-H. Boo, *Surf. Rev. Lett.* 1 (2010) 121.
81. Y. Hamesa, Z. Alpaslan, A. Kösemen, S. E. San, Y. Yerli, *Solar Energy* 84 (2010) 426.
82. R. Khan, H.-W. Ra, J.T. Kim, W.S. Jang, D. Sharma, Y.H. Im, *Sensors and Actuators B: Chemical* 150 (2010) 389.
83. S. Singh, M. S. R. Rao, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 045210.

84. R. Kumara, N. Khare, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1302.
85. K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S. Kim, *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 246.
86. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Reading, MA, Addison-Wesley, 1978.
87. T.A. Schaedler, A.S. Gandhi, M. Saito, M. Ruhle, R. Gambino, C.G. Levi, *J. Mater. Res.* 21, (2006) 791.
88. B. Pandey, S.Ghosh, P.Srivastava, D.Kabiraj, T.Shripati, N.P.Lalla, *Physica E* 41 (2009) 1164.
89. S. Ghosh, P. Srivastava, P.M. Saurav, P. Bharadwaj, D.K. Avasthi, D. Kabiraj, S.M. Shivaprasad, *Appl. Phys. A* 90 (2008) 765.
90. Xue-Chao Liu, Er-Wei Shi, Zhi-Zhan Chen, Hua-Wei Zhang, Li-Xin Song, Huan Wang, Shu-De Yao *Journal of Crystal Growth* 296 (2006) 135.
91. S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 293.
92. G.Harbeke, *Polycrystalline Semiconductors: Physical Properties and Applications*, Springer, Berlin, 1985.

EKLER

1. Bu tez çalışmasından üretilen SCI makaleler ve uluslararası posterler:
 - 1.1. SCI makaleler:
 - A. Yildiz, B. Yurduguzel, B. Kayhan, G. Calin, M. Dobromir and F. Iacomi, *Grain-size dependent electrical conduction of Co-doped ZnO nanocrystalline thin films*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, DOI: 10.1007/s10854-011-0498-3.
 - 1.2. Uluslararası posterler:
 - B. Yurduguzel, B. Kayhan, A. Yildiz, G. Calin and F. Iacomi, *Grain boundary conduction in Co-doped ZnO nanocrystalline thin films*, Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi Eylül,2011.
 - B. Yurduguzel, B. Kayhan, A. Yildiz, G. Calin and F. Iacomi, *The changes of optical band gap and activation energy dependent of Co concentration in ZnO nanocrystalline thin films*, Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi Eylül,2011.
2. Bu tez çalışması dışında üretilen SCI makaleler ve uluslararası posterler:
 - 2.1. SCI makaleler:
 - A. Yildiz, B. Kayhan, B. Yurduguzel, A. P. Rambu, F. Iacomi, S. Simon, *Ni doping effect on electrical conductivity of ZnO nanocrystalline thin films*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, DOI 10.1007/s10854-011-0332-y.
 - 2.2. Uluslararası posterler:
 - B. Kayhan, B. Yurduguzel, A. Yildiz, A. P. Rambu and F. Iacomi, *Decrease of electrical conductivity with Ni doping in ZnO nanocrystalline thin films*, Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi Eylül,2011.
 - B. Kayhan, B. Yurduguzel, A. Yildiz, A. P. Rambu and F. Iacomi, *Effect of heat treatment on the electrical conductivity of Ni-doped in ZnO nanocrystalline thin films*, Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi Eylül,2011.