
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

FARKLI YÖNELİMLİ SAFİR ALTTAŞLAR ÜZERİNE SİSLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN ZnO FİLMLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Meltem YAYLA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Meltem YAYLA

28/06/2021.

FARKLI YÖNELİMLİ SAFİR ALTTAŞLAR ÜZERİNE SİSLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN ZnO FİLMLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Meltem YAYLA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2021

ÖZET

Bu çalışmada, ZnO ince filmler c-, r- ve m- yönelimli safir alttaşlar üzerine sis kimyasal buhar biriktirme (Mist-CVD) yöntemi ile büyütülmüştür. ZnO numuneler zenginleştirilmiş ozon gazı ortamında 350℃ sıcaklıkta 30 dakika boyunca büyütülmüştür. Tüm numunelerin x-ışını kırınımı (XRD), atomik kuvvet mikroskobisi (AFM) ve taramalı elektron mikroskobisi (SEM), Raman spektroskopisi ve oda sıcaklığında Hall etkisi ölçümleri yapılmıştır. XRD sonuçlarına göre büyüyen ZnO filmlerin hekzagonal fazda olduğu belirlenmiştir. Hem AFM hem de SEM görüntüleri ile yüzeyde sürekli ve homojen film olduğu belirlenmiştir. Raman spektroskopi ölçüm sonuçlarında hekzagonal ZnO'ya ait titreşim modları görülmüştür. Elde edilen sonuçlarla sis kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile farklı yönelimli safir alttaşlar üzerine kaliteli ZnO ince filmlerin büyüdüğü görülmüştür.

Bilim Kodu : 20227
Anahtar Kelimeler : Çinko oksit, Mist-CVD, XRD, AFM, Tavlama, Raman, Hall etkisi
Sayfa Adedi : 63
Danışman : Prof. Dr. Mehmet KASAP

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS BY MIST CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD ON SAPPHIRE WITH DIFFERENT ORIENTATION

(M. Sc. Thesis)

Meltem YAYLA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2021

ABSTRACT

In this study, ZnO thin films on sapphire substrates with c-, r-, m- orientation were grown by Mist-CVD method. ZnO samples were grown under enriched ozone gas atmosphere at 350℃ temperature for 30 minutes. X-Ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM) and scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and Hall effect measurements were carried out. According to XRD results grown ZnO films have hexagonal phase. Both AFM and SEM images are shown a continues and homogenous films on the surface. The vibration modes related to hexagonal ZnO are observed by Raman spectroscopy. The XRD peaks of ZnO has become stronger after the annealing of properties of the grown samples. The obtained results indicate that ZnO thin films with quality on sapphire substrates with different orientation are grown by mist chemical vapor deposition.

Science Code : 20227
Key Words : Zinc oxide, Mist CVD, XRD, AFM, Annealing, Raman, Hall effect
Page Number : 63
Supervisor : Prof. Dr. Mehmet KASAP

TEŞEKKÜRLER

Çalışmalarım boyunca bana desteğini esirgemeyen her zaman yardımda bulunan değerli danışman hocam Prof. Dr. Mehmet KASAP'a, bilgilerini aktarmada her zaman gönüllü olan hiçbir zaman yardımını esirgemeyen hocalarım Prof. Dr. Sefer Bora LİŞESİVDİN ve Doç. Dr. Beyza SARIKAVAK LİŞESİVDİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda bana sürekli yardımcı olan, sorunum olduğunda her zaman ulaşabildiğim çalışma arkadaşlarım Ece KUTLU NARİN ve Polat NARİN'e canı gönülden teşekkür ederim.

Benim bugünlere gelmemi sağlayan, beni destekleyen, bana güvenen değerli aileme, annem Hatice YAYLA, babam Metin YAYLA ve kardeşim Erdem YAYLA'ya bu çalışmayı ithaf ediyorum.

Bu tez çalışması 116F197 nolu 'USPECVD Yöntemi ile Büyütülen MgZnO/ZnO çokluyapıların Büyüme Davranışlar ve 2DEG özelliklerinin incelenmesi' isimli TÜBİTAK proje kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

RESİMLERİN LİSTESİ xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR xiv

1. GİRİŞ 1

2. YARIİLETKENLER 3

2.1. Katkısız Yarıiletkenler 5

2.2. Katkılı Yarıiletkenler 6

2.3. ZnO Yarıiletken İnce Filmlerin Özellikleri 9

2.3.1. Giriş 9

2.3.2. ZnO'nun kristal yapısı 10

2.3.3. Örgü parametreleri 10

2.3.4. Katkılanmamış ZnO'nun elektriksel özellikleri 11

2.4. ZnO'nun Büyütülmesi 13

2.4.1. Alttaşlar 14

2.4.2. RF magnetron saçtırma yöntemi 15

2.4.3. Moleküler demet epitaksi yöntemi 16

2.4.4. Pulslu lazer biriktirme 16

2.4.5. Sprey piroliz 17

Sayfa

2.4.6. Kimyasal buhar biriktirme 17

3. DENEYSEL TEKNİKLER 21

3.1. Giriş 21

3.2. Alttaşların Hazırlanması 21

3.3. Büyütme İşlemi 22

3.4. ZnO İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu 24

3.4.1. X-ışını kırınımı (XRD) 24

3.4.2. Atomik kuvvet mikroskobu ölçümü (AFM) 27

3.4.3. Taramalı elektron mikroskobu ölçümü (SEM) 28

3.5. ZnO İnce Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu 29

3.5.1. Hall etkisi 29

3.5.2. Hall etkisi ölçümleri için kontak şekilleri 32

3.5.3. Özdirenç ölçümleri 34

3.6. ZnO Kristallerin Optik Karakterizasyonu 34

3.6.1. Raman 34

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR 39

4.1. Giriş 39

4.2. İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri 39

4.2.1. X-ışını kırınımı ölçümleri 39

4.2.2. Örgü parametrelerinin hesabı 41

4.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri 43

4.2.4. Taramalı elektron mikroskobu ölçümleri 45

4.2.5. Raman ölçümleri 47

4.3. ZnO İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri 51

Sayfa

4.3.1. Giriş 51

4.3.2. Özdirenç ölçümleri 51

4.3.3. Hall ölçümleri 51

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 55

KAYNAKLAR 56

ÖZGEÇMİŞ 63

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Değerlik ve iletim bantları arasındaki enerji aralığı 4

Çizelge 2.2. ZnO hekzagonal yapısı için örgü parametreleri 11

Çizelge 2.3. Farklı yöntemlerle büyütülmüş ZnO malzemesi için elektron hareketliliği ve taşıyıcı konsantrasyonları 13

Çizelge 2.4. Farklı alttaşlar üzerine büyütülen ZnO malzemesi için örgü parametreleri 14

Çizelge 3.1. Farklı yönelimli alttaşlar üzerine büyütülen ZnO numunelerine ait bazı büyütme parametreleri 23

Çizelge 3.2. Yedi eksen sistemi 25

Çizelge 4.1. RF138, RF139 ve RF140 kodlu numunelerin HWHM, parçacık boyutu, örgü sabitleri 42

Çizelge 4.2. RF138, RF139 ve RF140 kodlu ZnO ince filmlerin pürüzlülük değerleri 45

Çizelge 4.3. RF138, RF139 ve RF140 kodlu numunelerin özdirenç ölçümleri 51

Çizelge 4.4. RF138, RF139 ve RF140 kodlu numunelerin özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall hareketliliği 53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Bir yarıiletkende 0 K ve 300 Kde değerlikve iletkenlik bantlarının şematik gösterimi 3

Şekil 2.2. Yarıiletkenlerin çeşitli kristal örgüleri 4

Şekil 2.3. E_d verici seviyesinden iletkenlik bandına bir elektronun geçmesi 7

Şekil 2.4. Bir elektronun değerlik bandından E_a alıcı seviyesine geçmesi 8

Şekil 2.5. ZnO kristal yapıları 10

Şekil 2.6. Safirin kristal yapısı 15

Şekil 2.7. PLD sisteminin gösterimi 17

Şekil 2.8. Mist-CVD yönteminin gösterimi 19

Şekil 3.1. Büyütmenin gerçekleştiği Mist-CVD sisteminin gösterimi 22

Şekil 3.2. Ozon gazı oluşumunun gösterimi 23

Şekil 3.3. Atomik kuvvet mikroskobunun gösterimi 27

Şekil 3.4. Hall olayı 30

Şekil 3.5. Hall ölçümleri için kontak şekilleri 32

Şekil 3.6. Özdirenç ve Hall hareketliliği ölçümlerinin gösterimi 33

Şekil 3.7. Rayleigh, Anti-Stokes ve Stokes saçılmaları için elektronik geçişler 35

Şekil 3.8. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Raman piklerini gösteren Raman spektrumunun bir örneği 36

Şekil 3.9. İlk yapılan Raman spektrometresi 38

Şekil 4.1. r- yönelimli safir alttaş üzerine büyütülen ZnO ince filmlerin XRD ölçümleri 40

Şekil 4.2. m-yönelimli safir alttaş üzerine büyütülen ZnO ince filmlerin XRD ölçümleri 40

Şekil 4.3. c- yönelimli safir alttaş üzerine büyütülen ZnO ince filmlerin XRD ölçümleri 41

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.4. Saf safir alttaşın Raman spektrumları 47

Şekil 4.5. ZnO/r-Al_2O_3 yapısına ait Raman spektrumu 48

Şekil 4.6. ZnO/m-Al_2O_3 yapısına ait Raman spektrumu 49

Şekil 4.7. ZnO/c-Al_2O_3 yapısına ait Raman spektrumu 50

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 3.1. Ozon gazı oluşturmak için kullanılan jeneratör..... 22

Resim 4.1. RF138, RF139 ve RF140 ZnO ince filmlerin AFM görüntüleri..... 43

Resim 4.2. RF138, RF139 ve RF140 ZnO numunelerine ait AFM görüntüleri ve kesit gösterimi 44

Resim 4.3. RF138 ZnO numunesine ait SEM görüntüleri..... 45

Resim 4.4. RF139 ZnO numunesine ait SEM görüntüleri..... 46

Resim 4.5. RF140 ZnO numunesine ait SEM görüntüleri..... 46

Resim 4.6. Numunenin köşelerinden alınan Van der Pauw kontak yapısı 52

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
α	Örgü parametresi
Å	Angstrom
$\overrightarrow{a^*}, \overrightarrow{b^*}, \overrightarrow{c^*}$	Ters örgü vektörleri
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	Kristalin referans eksenlerini oluşturan vektörler
B1	Kaya tuzu
B3	Çinko Sülfit
B4	Hekzagonal
$\vec{B}$	Manyetik alan
c	Örgü parametresi
$\mathbf{d_{hkl}}$	Düzlemler arası mesafe
D	Tanecik boyutu
e	Birim elektron yükü
$\mathbf{E_a}$	Alıcı seviyesi
$\mathbf{E_d}$	Verici seviyesi
$\mathbf{E_H}$	Hall elektrik alanı
$\mathbf{E_g}$	Yasak enerji aralığı
$\overrightarrow{F_B}$	Manyetik kuvvet
h	Normal birim vektörü
h	Planck sabiti
h, k, l	Miller indisleri
I	Akım
J	Akım yoğunluğu
$\frac{kT}{q}$	Isıl enerji
K	Kelvin
$\mathbf{N_a}$	Alıcı maddenin konsantrasyonu
$\mathbf{N_d}$	Verici maddenin konsantrasyonu

Simgeler	Açıklamalar
O_3	Ozon gazı
n_H	Taşıyıcı yoğunluğu
R	Molar gaz sabiti
R_H	Hall katsayısı
r_H	Hall saçılma faktörü
r	Verilen bir anda çekirdekler arası uzaklık
$\vec{r}$	Konum vektörü
$\overrightarrow{r'}$	Bir örgü
S	Alan
T	Sıcaklık
u	Bağ uzunluğu
u, v, w	Tamsayı
V_H	Hall voltajı
V_p	Deşik hızı
V_0	Hacim modülü
W_p	ZnO'nun anyon p değerlik genişlikleri
q	Yük
ρ	Özdirenç
η	Elektron konsantrasyonu
μ	İndüklenmiş dipol moment
α	Kutuplanma yatkınlığı
α_e	Molekülün denge konumunda kutuplanabilirliği
Q	Titreşim koordinatı
μ_H	Hall hareketliliği
θ_B	Bragg kırınım açısı
λ	Dalga boyu
v_0	Gelen fotonun enerjisi
v_{tit}	Molekülün titreşim frekan
τ	Saçılma zamanı

Kısaltmalar	Açıklamalar
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
Al_2O_3	Safir
AlN	Alüminyum nitrür
AlSb	Alüminyum antimonit
Cd	Kadmiyum
CdS	Kadmiyum sülfür
CdSe	Kadmiyum selenid
CdTe	Kadmiyum telerid
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
EDXD	Enerji dağıtıcı x-ışını kırınımı
FWHM	Maksimum yarı genişliği
GaP	Galyum fosfür
GaAs	Galyum arsenit
GaSb	Galyum antimonit
GaN	Galyum nitrür
HWHM	Yarı maksimumda yarı genişliği
InSb	İndiyum antimonit
InAs	İndiyum arsenit
InP	İndiyum fosfit
***i*-PrOH**	İzopropanol
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
LCAO	Atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu
MBE	Moleküler demet epitaksi
Mist-CVD	Sis kimyasal buhar biriktirme
Mg	Magnezyum
MOCVD	Metal organik kimyasal buhar biriktirme
N_2O	Azot oksit
NO_2	Azot dioksit
PbS	Kurşun sülfür
PbSe	Kurşun selenid
PbTe	Kurşun telerid
PLD	Pulslu lazer biriktirme

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
RF	Radyo frekansı
Ra	Ortalama pürüzlülük
RMS	Karekök ortalama
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SiC	Silisyum karbür
SnTe	Kalay tellürid
***t*-BuOH**	Butonol
UHV	Ultra yüksek vakum
ZnO	Çinko oksit
$Zn(CH_3COO)_2H_2O$	Çinko asetat dihidrat
XRD	X-ışını kırınım

1. GİRİŞ

GaN (3,5 eV) gibi geniş bant aralığına sahip yarıiletkenler, yüksek frekanslı elektronik cihazlara, kısa dalga boylu elektronik cihazlara artan ihtiyaçlar nedeniyle ve bu yarıiletkenleri yüksek kalitede büyütebilme imkânı sunması bakımından son on yılda ön plana çıkmıştır. Öte yandan geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerden olan Çinko oksit (ZnO) (3,4 eV) muhtemelen yalnız polikristal formunun kullanışlı olduğu şeklinde algılanması sebebiyle aynı ilgiyi görmemiştir. ZnO, 3,34 eV geniş doğrudan bant aralığına sahip II-VI bileşik yarıiletkendir. Ayrıca cihazların düşük eşik voltajında çalışmasını sağlayan 60 meV enerjiye sahip yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahiptir. Elektriksel, optiksel ve diğer yarıiletken özelliklerinden dolayı ZnO ince filmler pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte son yıllarda geniş alanlı büyüme, bir kaç epitaksiyel yöntemle iyi malzeme üretimi ve Cd veya Mg alaşımıyla yapılan kuantum kuyuları ZnO; GaN ve SiC gibi yarıiletken maddelere iyi bir alternatif olabileceğini göstermektedir. ZnO yarıiletken maddenin GaN yarıiletkenine göre daha yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip olması (GaN; 21-25 meV), daha düşük sıcaklıklarda üretilme imkânı, ıslak kimyasal işleme uygun olması ve radyasyon hasarına karşı daha dirençli olması gibi avantajlara sahiptir [1].

ZnO yarıiletken maddesi moleküler ışın epitaksisi (MBE), sulu kimyasal büyütme, buhar-sıvı-katı (VLS), metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), halojen buhar fazı epitaksisi (HBFE), sol-jel, darbeli lazer biriktirme (PLD), magnetron püskürtme gibi çeşitli yöntemlerle büyütülmektedir. 1995 yılında Malle Krunks ve Enn Mellikov sprey piroliz yöntemiyle cam alttaşlar üzerine katkısız ve In katkılı ZnO büyüterek deneyi hazırlama koşullarının ZnO ince filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerine etkisini incelemişlerdir [2]. 2008 yılında Toshiyuki Kawaharamura ve arkadaşları Mist-CVD yöntemiyle a- yönelimli safir alttaş üzerine ZnO büyütmüştür [3]. 2014 yılında Hye-Ji Jeon ve arkadaşları Mist-CVD yöntemiyle silikon alttaş üzerine nitrojen katkılı ZnO ince filmler üretmişlerdir [4].

Yukarıda kısaca özetlenen çeşitli büyütme teknikleri arasında Mist-CVD yöntemi düşük sıcaklıklarda geniş alan biriktirme imkânı, düşük enerji tüketimi, düşük maliyetli, çevre dostu, güvenli ve uygulaması kolay olması gibi imkânlardan dolayı dikkat çekmektedir.

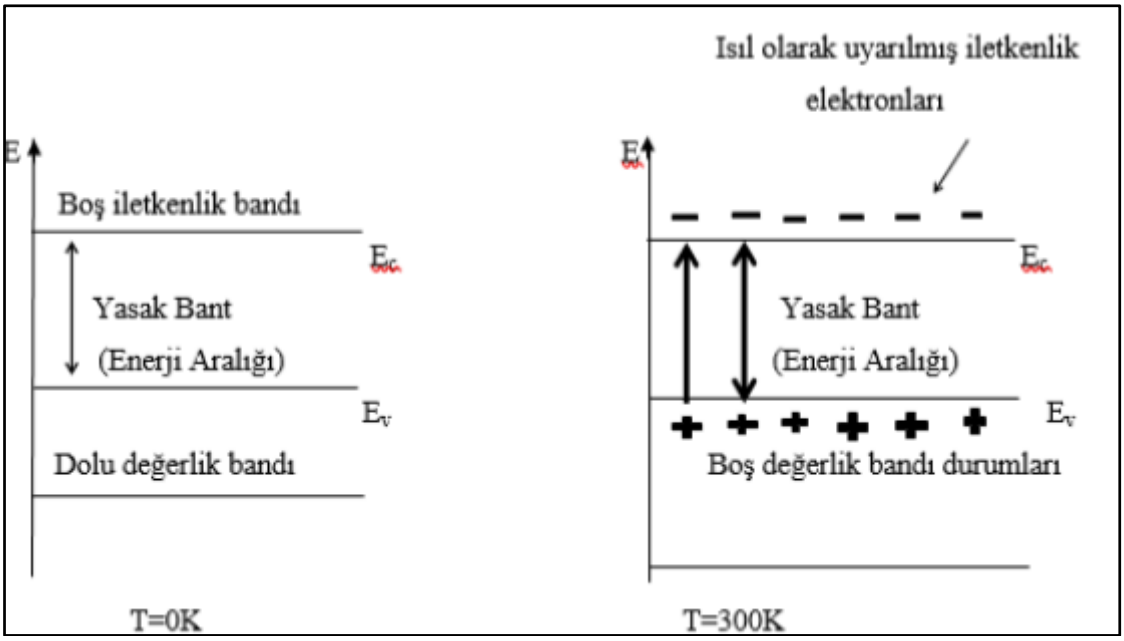
Günümüzde ZnO yapılar cam, Si ve safir (Al_2O_3) gibi alttaşlar üzerine büyütülmektedir. Safir malzeme bol miktarda bulunması ve ZnO örgü parametreleriyle uyumlu olması sebepleriyle daha çok tercih edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, ZnO ince filmler Mist-CVD yöntemiyle c-, r- ve m- yönelimli safir alttaşlar üzerine Gazi Üniversitesi Düşük Boyutlu Malzemeler ve Sistemler Laboratuarında büyütüldü. Büyütülen ZnO ince filmlerin kristal özelliklerini belirlemek için x ışını kırınımı (XRD), yüzey morfolojilerini belirlemek için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile taramalı elektron mikraskobu (SEM) görüntüleri incelendi. Elektriksel özellikleri ise Hall ölçümü tekniği ile Van der Pauw kontak geometrisi kullanılarak gerçekleştirildi. Yapısal özellikleri ise Raman ölçümleriyle incelendi.

Bu tez çalışmasında, 'Farklı yönelimli safir alttaşlar üzerine mist CVD yöntemiyle ZnO ince filmlerin büyütülmesi' konusunun seçilmesi ile, ZnO malzemenin sis CVD yöntemiyle ve farklı yönelimli safir alttaşlar üzerine büyütülmesi konusunda çok az sayıda çalışmanın bulunması etkili olmuştur.

2. YARIİLETKENLER

Yarıiletken kristaller, mutlak sıfırda (0 K) tamamen dolu elektronik bant (değerlik bandı) ve bu banda yasak enerji aralığı ile ayrılmış tamamen boş banda (iletkenlik bandı) sahiptir.



Şekil 2.1. Bir yarıiletkende 0 K ve 300 Kde değerlik ve iletkenlik bantlarının şematik gösterimi

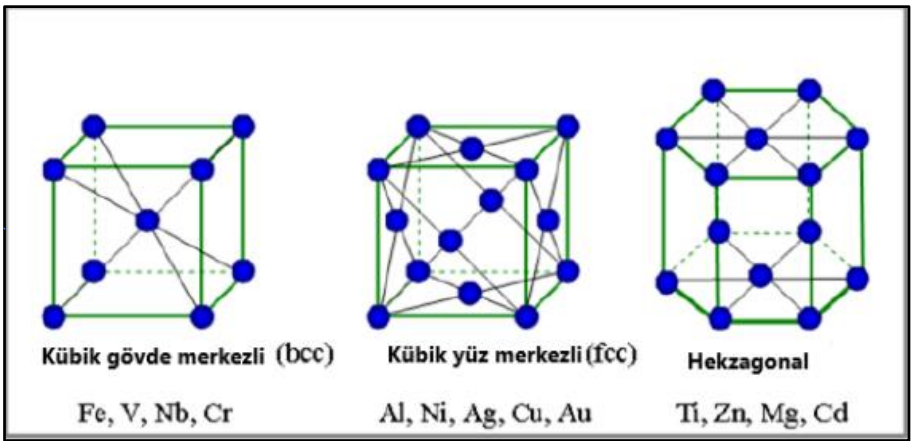
Bantların yapısı şematik olarak yukarıda gösterilmiştir. Mutlak sıfırda kısmen dolu bantlar bulunmadığından yarıiletken mükemmel bir yarıiletken davranışı sergilemektedir. Bantlar tamamen dolu veya boştur. Daha yüksek sıcaklıklarda elektronların bir kısmı değerlik bandından yasak enerji aralığını geçebilecek kadar enerji kazanarak iletim bandına geçebilmektedir. İletkenlik bandına geçen elektronlar elektriksel iletkenliğine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca iletkenliğe, iletkenlik bandına geçen elektronların değerlik bandında bıraktıkları deşiklerde katkıda bulunmaktadır. Sıcaklık arttıkça iletkenlik elektronların ve deşiklerin sayıları artacağından iletkenlikte artar [5].

Yarıiletkenlerin elektriksel özdirençleri genellikle 10^{-2} ile 10^{9} ohm-cm aralığındadır. Çoğunlukla elektriksel özdirençlerine göre sınıflandırılmaktadır. Eğer 10^{14} ohm-cm'nin üstünde özdirence sahip olarak belirtildiğinde ise, yarıiletkenin saf olduğu ve mükemmel kristali mutlak sıfırda yalıtkan gibi davranacağı söylenebilir.

Transistörler, elektrik anahtarları, diyotlar, fotovoltaik piller, dedektörler ve termistörler gibi cihazlarda yarıiletken maddeler kullanılmaktadır [6].

Çizelge 2.1. Değerlik ve iletim bantları arasındaki enerji aralığı

Kristal	E_g (eV) 300K	Kristal	E_g (eV) 300K
Si	1,11	ZnO	3,34
Ge	0,66	PbS	0,34-0,37
InSb	0,17	PbSe	0,27
InAs	0,36	PbTe	0,29
InP	1,27	CdS	2,42
GaP	2,25	CdSe	1,74
GaSb	0,68	CdTe	1,44
AlSb	1,60		



Şekil 2.2. Yarıiletkenlerin çeşitli kristal örgüleri [10]

Yarıiletkenler tekli kristal veya polikristal yapıda bulunabilirler.

2.1. Katkısız Yarıiletkenler

Saf yarıiletkenlerde iletkenlik, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçişiyle oluşur. Dışarıdan enerji (ısı, ışık) alan elektron bir üst banda geçer. Daha düşük banda geçiş yapan elektronlar ise genellikle etrafa ışık yayar. İletkenlik bandına geçen elektronlar akım taşıyıcı görevi yaparlar. Elektronlar değerlik bandında pozitif yüklü boşluk bırakır.

Elektronik devre elemanlarının birçoğu Si ve Ge yarıiletkenlerinden oluşmaktadır. Yaklaşık elli yıl önce yarıiletken temelli elektronik devre elemanlarında genellikle Ge kullanılmaktaydı. Ancak günümüzde ise çok az kullanılmaktadır. Günümüzde Ge elementinin çok tercih edilmemesinin sebebi oda sıcaklığında çok sayıda elektronlar serbest hale gelmektedir. Bu ise sızıntı akımının artmasına sebep olmaktadır. Sıcaklık arttıkça çok fazla elektron iletkenlik bandına geçerek Ge yarıiletkeni iletken gibi davranmaya başlar. Si yarıiletkeni ise oda sıcaklığında yalıtkan gibi davranır. Sıcaklık arttıkça yarıiletken özellik sergiler. Bu sebeple transistör, diyot, entegre gibi devre elemanlarının üretiminde silisyum daha çok kullanılmaktadır. Bu iki madde saflaştırılarak devre elemanlarında kullanılmaktadır.

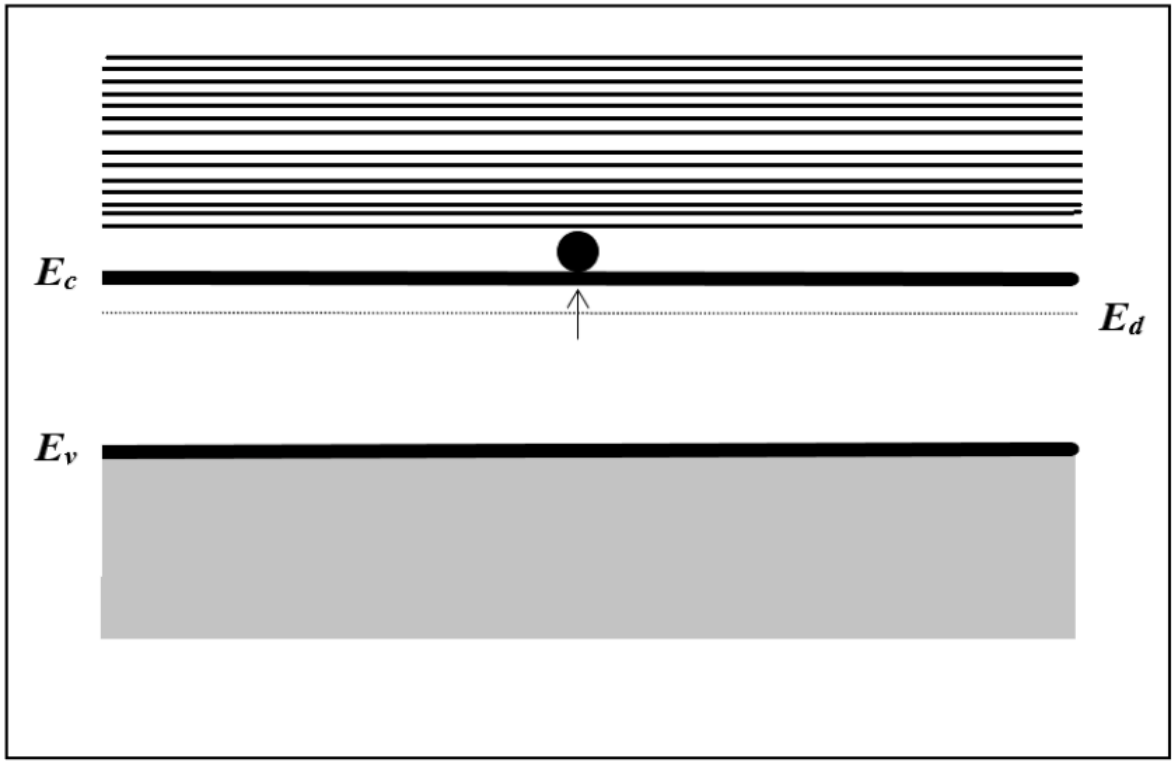
Ge ve Si, iç yapısı kübik kafes sistemi şeklindedir. Ge atomunun 32 elektronu vardır. Silisyum atomu ise 14 elektrona sahiptir. Si ve Ge yarıiletkenleri gibi kristal yapılı maddelerin değerlik elektronları çekirdek tarafından çok sıkı kuvvet tarafından çekildikleri için bulundukları yörüngeden ayrılmazlar. Bu elektronlara ortak değerlik çiftleri denir. Komşu atomlara sahip ortak değerlik bağları atomlar arasında bir çekme kuvveti oluşur. Fakat komşu atomlarında bulunan pozitif yükler arasındaki oluşan itme kuvvetleri bu çekim kuvvetine karşı koyar. Böylece kristal madde içinde elektriksel denge oluşur. Si ve Ge yarıiletkenler normalde yalıtkan gibi davrandıklarından elektrik akımı hareketini oluşturmak için dışardan bir enerji verilir.

2.2. Katkılı Yarıiletkenler

Bütünleşik devre imalatında kullanılan silisyumun saflık derecesi % 99,9999'dir. Fakat silisyuma yakın olan B, P veya As gibi elementlerinden az miktarda katılabilir. Mesela As katılırsa, As atomlar örgüdeki silisyum atomunun yerine geçer.
Değerlik bandında beş elektrona sahip olan arsenik dört elektronunu silisyum atomlarıyla dörtlü bağ yapacak şekilde paylaşır. Oda sıcaklığında kristalin ısıl enerjisi arseniğin beşinci elektronunu elektron kabuğundan uzaklaştırmaya yeterlidir. Yani bu elektron iletkenlik bandına çıkarak serbest olmaktadır. As atomları kristale elektron verdikleri için verici atomları olarak isimlendirilmektedir. Verici elektron elektriksel iletkenliğe katkıda bulunabilen elektrondur.

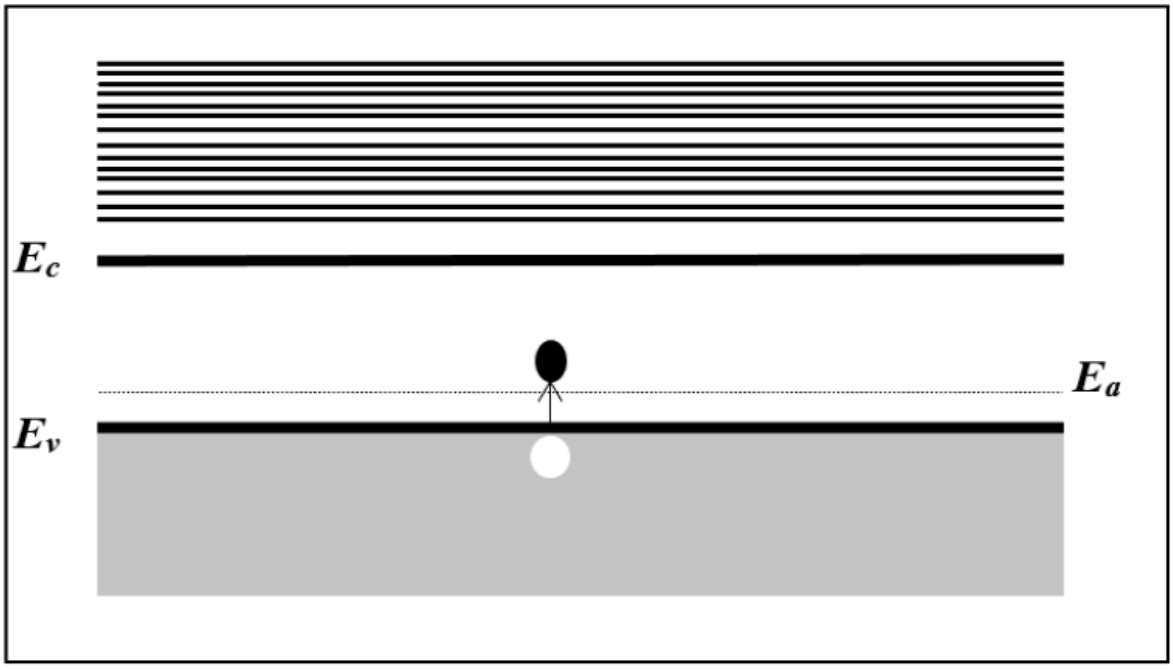
Si atomuna üçüncü grup elementlerinden B gibi bir element katkılanırsa; katkı atomları Si atomlarının yerini alır. B negatif yüklü hareketsiz bir atom haline gelir. Si atomunda ise elektron boşluğu oluşur. Yani kristalin değerlik bandında bir boşluk oluşturur. Bu oluşan boşlukta elektriksel iletkenliğe katkıda bulunabilir. Kristale katılan atomlar kristalden elektron alırsa bu elektronlara alıcı atomları denilir. Kristale katılarak kristalden elektron alan veya elektron veren atomlara katkı atomları veya safsızlık atomları ismi verilir.

Kristal yapıya P veya As gibi verici atomlarının katılması kristalin yasak enerji aralığında şekil 2.4.'de gösterilen şekilde enerji seviyesinin (E_d) oluşmasına neden olur. Bu seviye, bu seviye iletkenlik bandının birkaç meV altında yer almakta olup düşük sıcaklıklarda yabancı veya kirlilik atomları tarafından kristale verilen elektronları içermektedir. Bu elektronlar serbest olabileceği veya iletkenlik bandına geçebilecek kadar ısıl enerjiye (kT/q= 25,6 meV) sahiptir.



Şekil 2.3. E_d verici seviyesinden iletkenlik bandına bir elektronun geçmesi

B gibi alıcı atomlarının Si atomuna eklenmesiyle kristalin yasak enerji aralığında izinli enerji seviyesi oluşturur. Bu seviye ise değerlik bandının birkaç meV üzerinde yer almaktadır. Değerlik elektronları katkı atomları tarafından yakalanıp değerlik bandında boşluk oluşur ve alıcı atomu negatif yük taşır.



Şekil 2.4. Bir elektronun değerlik bandından bir E_a alıcı seviyesine geçmesi

Yarıiletkenlere katkılanan verici ve alıcı atomları yarıiletkende elektron ve deşik konsantrasyonlarını artırarak malzemenin elektriksel özelliklerini değiştirirler. Enerji seviyeleri değerlik bandının en üst noktasında veya iletkenlik bandının tabanına yakın yerlerde bulunmaktadır. Altın, demir, bakır, çinko gibi elementlerin Si atomuna katkılanmasıyla yasak enerji aralığının ortalarında bir veya birkaç tane farklı enerji seviyelerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu seviyelere derin seviyeler adı verilmektedir. Bu seviyeler yarıiletkenleri genellikle olumsuz etkilemektedir.

Verici tipi katkılama içeren yarıiletkenin yük taşıyıcıları negatif yüklü olduğundan bu tür maddeye n-tipi yarıiletken denilmektedir. Benzer şekilde alıcı tipli katkılama pozitif yük taşıyacağından p-tipi yarıiletkendir. Verici ve alıcı maddelerin konsantrasyonları sırasıyla N_d ve N_a ile gösterilip birimi genellikle cm^{-3} dür. Böylece n-tipi yarıiletkende serbest elektron daha fazlayken p-tipi malzemede serbest deşik daha fazladır [8].

2.3. ZnO Yarıiletken İnce Filmlerin Özellikleri

2.3.1. Giriş

Hem optik geçirgen hem de elektriksel iletken özelliklere sahip olmasından dolayı ZnO, indiyum kalay oksit (ITO), kadmiyum oksit (CdO) gibi kristaller endüstriyel ve bilimsel araştırmalar gibi çok geniş uygulamalarda kullanabilme olanaklarına sahip olup yoğun ilgi görmektedir [9]. Ayrıca bir çok yöntemle ve farklı morfolojilerde hazırlanabilme olanağına sahip olması bu yoğun ilginin önemli sebeplerindendir.

Son zamanlarda ZnO ince filmler, optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı umut verici oksit malzemelerden biri haline gelmiştir. ZnO yarıiletkeninin iletkenliği ısıl işlem uygulanmasıyla veya yeterli miktarda katkılama ile kontrol edilebildiği gibi 60 meV gibi yüksek eksiton bağlanma enerjisine ve 3,34 eV geniş bant aralığına sahip kendiliğinden n-tipi malzemedir [10].

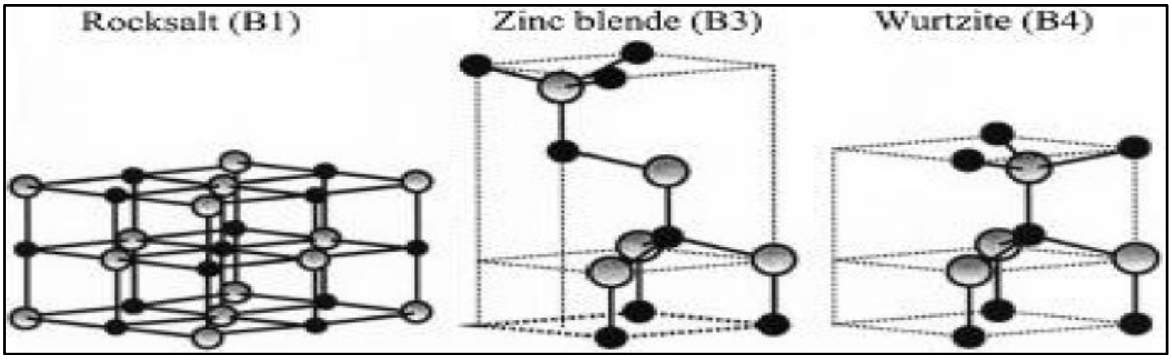
ZnO büyük eksiton bağlanma enerjisine sahip olmasından dolayı GaN gibi malzemelere göre daha avantajlıdır. ZnO'yu 700°C'den daha düşük sıcaklıklarda büyütebilme imkanı sağlamaktadır.

ZnO yarıiletkeni üzerindeki çalışmalar yeni olmayıp ilk olarak 1935 yılında Bunn tarafından örgü parametreleri üzerindeki çalışmalara dayanmaktadır [47]. 1954 yılında Mollwo tarafından yapılan ayrıntılı optik çalışmaları [48], 1966 yılında Damen ve arkadaşlarının Raman saçılımı tekniğiyle ZnO kristalinin titreşim özelliklerinin belirlenmesi [49] ve devamında 1970 yılında Gallive Coker tarafından gerçekleşen kimyasal buhar taşıma yöntemiyle ZnO büyütme ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır [50]].

Bu bölümde ZnO yarıiletkenin temel yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri ile bu ZnO'nun büyütme yöntemlerinden bahsedilecektir.

2.3.2. ZnO'nun kristal yapısı

ZnO altıgen hekzagonal yapıda her anyon her bir tetrahedronun köşelerinde dört katyon tarafından çevrilerek kristalize olduğu bilinmektedir. Bu tetrahedron iyonik bağa sahip iken aynı zamanda tipik kovalent bağa sahiptir [9]. ZnO iyonikliği iyonikle kovalent yarıiletkenler arasında olan II-VI bileşik yarıiletkendir. ZnO'nun kristal yapısı şekil 2.6 da da gösterildiği gibi hekzagonal (B4), çinko sülfit (B3) ve kaya tuzu (B1) olabilir. ZnO ortam koşullarında ısıl olarak kararlı faz hekzagonal yapıdır. ZnO'in çinko sülfit ZnO yapısı sadece kübik alttaşlar üzerine büyüme ile kararlı olurken kaya tuzu yapısı nispeten daha yüksek basınçlarda elde edilebilir [9].



Şekil 2.5. ZnO kristal yapıları a) kübik kaya tuzu (B1) yapı, b) kübik çinko sülfit (B3) yapı, c) hekzagonal (B4) yapı (Siyah küreler O, gri küreler Zn atomlarını temsil etmektedir.) [9]

2.3.3. Örgü parametreleri

Bir yarıiletkenin örgü parametreleri şu faktörlere bağlıdır:

- İletim bandında bulunan serbest elektronların deformasyon potansiyeli yoluyla hareket eden serbest elektron konsantrasyonu
- Yabancı atomların ve kusurların konsantrasyonu
- Dış gerilmeler (Alttaş tarafından indüklenenler gibi)
- Sıcaklık

Kristal malzemenin örgü parametreleri, simetrik ve asimetrik yansıma için yüksek çözünürlüklü x-ışını kırınımı (HRXRD) yaygın ve en doğru şekilde hesaplanabilir.

Çizelge 2.2. ZnO hekzagonal yapısı için örgü parametreleri ve u parametresi [1]

Yöntem	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a
X-ışını Kırınımı	3,2496	5,2042	1,6018
LCAO Gauss tipi	3,2860	5,2410	1,5950
EDXD	3,2498	5,2066	1,6021

ZnO yarıiletkeninin hekzagonal yapısının, çeşitli teorik hesaplamalarla elde edilen örgü parametreleri deneysel ölçümlerle uyum içindedir. İletim bandının deformasyon potansiyeli ve taşıyıcı yoğunluğu ile orantılı yığın modülü ile ters orantılı olan serbest yük örgüyü genişleten temel faktördür. a parametresi 3,2475 ile 3,2501 Å aralığında değişmektedir. c parametresi 5,2042 ile 5,2075 Å aralığında değişmektedir.

2.3.4. Katkılanmamış ZnO'nun elektriksel özellikleri

Doğrudan ve geniş bant aralığına sahip malzeme olan ZnO, farklı elektronik ve optoelektronik uygulamaların kullanımında ilgi görmektedir. Geniş bant aralığına sahip olmasından dolayı büyük elektrik alanı sürdürebilme yeteneği, daha az gürültü oluşumu, yüksek sıcaklıkta ve güçte çalışabilme kabiliyetine sahiptir.

Düşük alan iletimi

İletim özelliklerini ölçmek ve epitaksiyel tabakaların kalitesini sorgulamak için Hall etkisi en çok tercih edilen yöntemdir. Hall etkisi yöntemiyle yarıiletken malzemelerin taşıyıcı konsantrasyonu, tipi ve taşıyıcı hareketliği belirlenebilir. Daha özel olarak deneysel verilerin geniş sıcaklık aralığında malzemelerin safsızlıkları, kusurları, saçılma mekanizmaları hakkında bilgi verir.

Hall etkisi ölçümlerinde; Hall katsayısı ve öz direnç (ρ) değeri deneysel olarak belirlenmektedir. Serbest elektron konsantrasyonu (η), birim elektron yükü (e), Hall saçılma faktörü (r_H), Hall hareketlilik (μ_H); $\mu_H = \frac{R_H}{\rho}$ $R_H = \frac{r_H}{n_e}$ ile (n-tipi malzeme için) denklemleri sayesinde elektriksel parametrelerle ilişkilendirilebilir.

Sürüklenme hareketliliği, sıfır elektrik alanı sınırında birim elektrik alanı başına ortalama hız olarak verilir. Yukarıdaki ifadeye göre Hall saçılma faktörü sürüklenme hızını sınırlayan saçılma mekanizmasına bağlıdır. m^* elektronun etkin kütlesi, q elektron yükü, τ saçılma zamanı olup hareketlilik $\mu = \frac{q<\tau>}{m^*}$ saçılma zamanına bağlıdır. Toplam saçılma zamanı ise Matthiessen's ifadesiyle tanımlanır.

$$\frac{1}{\tau_T} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \tag{2.1}$$

i, her bir saçılma yöntemini göstermektedir.

Genellikle III-V grubu yarıiletkenlerde elektron taşınmasını belirleyen saçılma mekanizmaları ZnO malzemesi içinde geçerli olup aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

a) İyonize olmuş safsızlık saçılması, kusurların ya da katkılanmış safsızlıkların sebep olduğu yüklü merkezlerin uzun mesafeli Coulomb potansiyeli aracılığıyla serbest taşıyıcıların sapmasına bağlıdır. Bu elektron hareketini etkileyen bant kenarının yerel bir pertürbasyonu olarak ifade edilebilir.

b) Polar LO-fonon saçılması, hareketli bir yükün polar yarıiletkendeki bağların iyonik doğası sebebiyle örgü titreşimiyle alakalı elektrik polarizasyonunu aracılığıyla indüklenmiş bir elektrik alanla hareketli bir yükün etkileşimiyle oluşur.

c) Deformasyon potansiyelinin sebep olduğu akustik-fonon saçılması, fononların dalga vektörüyle saçılma davranışlarının arttığı akustik fononlarla alakalı gerilme aracılığıyla indüklenmiş bant kenarlarındaki enerji değişmelerinden oluşmaktadır.

d) Piezoelektrik saçılma, ters simetri olmadan kristaldeki fononlarla alakalı gerilme aracılığıyla üretilen elektrik alandan oluşur.

e) Dislokasyon saçılması, bir yarıiletkende dislokasyonların yoğunluğu ve doğal kusurlar yüksekse, dislokasyon saçılması etkin saçılma mekanizması olarak kabul edilebilir. Dislokasyon saçılması, alıcı merkezlerinin n-tipi yarıiletkende iletim bandından yakalanan elektronları dislokasyon çizgileri sınırına girmesine bağlıdır.

Dislokasyon çizgileri negatif yüklü hale gelip hareket eden elektronları dağıtıp hareketliliği azaltan bir uzay yükü bölgesi oluşturur.

Çizelge 2.3. Farklı yöntemlerle büyütülmüş ZnO malzemesi için elektron hareketliliği ve ona karşılık gelen taşıyıcı konsantrasyonları

Numune	XRD rocking eğrilerinin FWHM (arcsec)	Taşıyıcı konsantrasyonu (cm^{-3})	Elektron Mobilitesi ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	Ref.
Buhar fazında taşıma yöntemiyle büyütülmüş ZnO		$6,0x10^{16}$	205	[11]
Basınçlı eritme yöntemiyle büyütülmüş ZnO	49 (0002)	$5,05x10^{17}$ (296K) $3,64x10^{16}$ (77K)	131 (296 K) 298 (77 K)	[12]
Hidrotermal yöntemiyle büyütülmüş ZnO	18 (0002)	$8x10^{13}$	200	[13]
PLD yöntemiyle c-yönelimli safir alttaş üzerine büyütülen ZnO ince filmler	151 (0002)	$2,0x10^{16}$	155	[14]
MBE yöntemiyle c-yönelimli safir alttaş üzerine büyütülen ZnO ince filmler	42 (0002)	$1,2x10^{17}$	130	[15]
MBE yöntemiyle a-yönelimli safir alttaş üzerine büyütülen ZnO ince filmler		$7,0x10^{16}$	120	[16]

2.4. ZnO'nun Büyütülmesi

Farklı alttaşlar üzerine büyütülen çinko oksit (ZnO) ince filmler, kuvvetli (0001) yönelim ve piezoelektrik özelliklerinden dolayı akustik ve optik cihaz uygulamaları için önemli bir materyal olup, ZnO ince filmler genellikle cam [18], safir [19] ve elmas [20] gibi farklı alttaşlar üzerine büyütülebilmektedir. İlk ZnO ince film üretimi üzerine ilk çalışmalar magnetron saçtırma [20, 21] ve kimyasal buhar biriktirme [22-24] yöntemleridir.

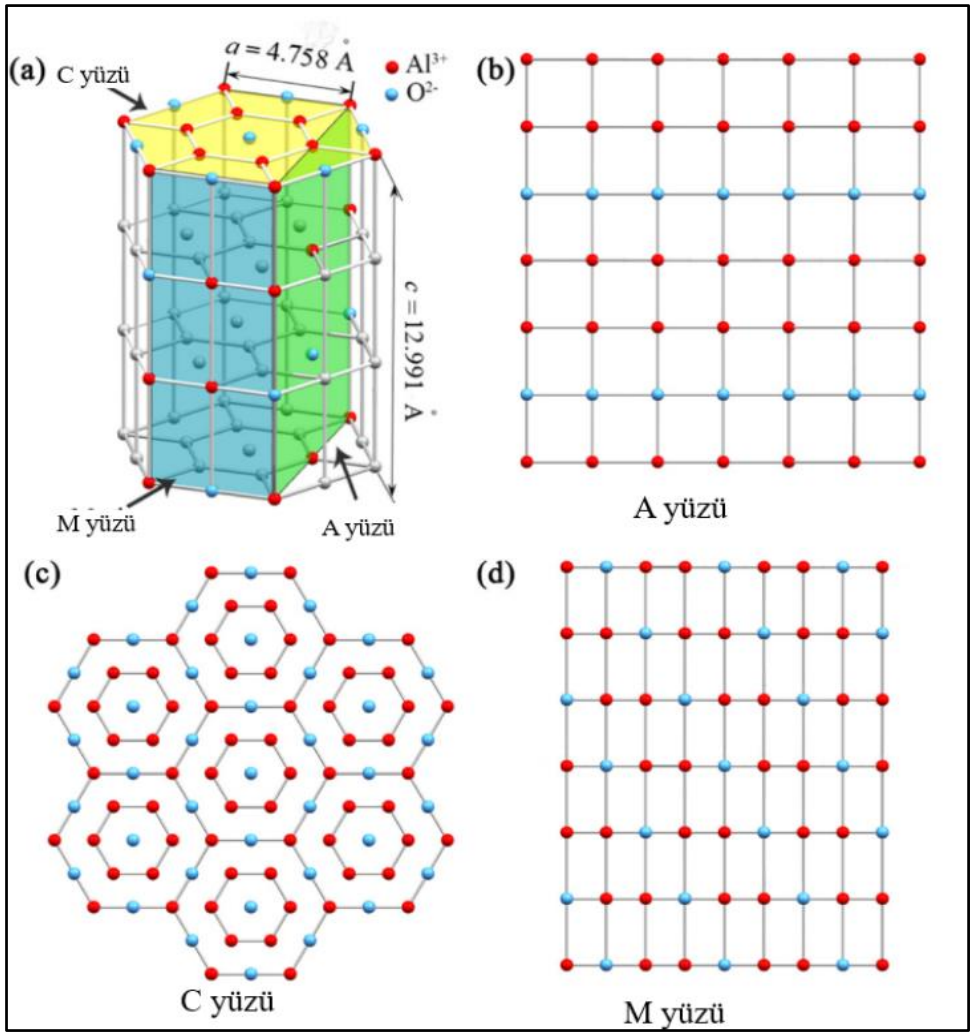
Daha sonraki çalışmalar; RF (Radio Frequency) magnetron saçtırma [25] ve moleküler ışın epitaksisi (MBE, Molecular Beam Epitaxy) [26,27] gibi tekniklerdir. Bunların dışında atmalı lazer depolama (PLD, Pulsed Laser Deposition) [28], metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD, Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [29] gibi iyi kontrol sağlayabilen çeşitli tekniklerle iyi kalitede ZnO tek kristal ince filmler üretilebilmektedir.

2.4.1. Alttaşlar

Epitaksiyel ZnO ve diğer filmlerdeki kusur yoğunluğu ve gerilmeleri azaltabilmek için büyütülen malzemeyle örgü uyumlu alttaş tercih edilir. ZnO büyütmelrinde alttaş olarak (0001) ve $(11\bar{2}0)$ yönelimli safir alttaş kullanılır. Ayrıca ZnO ile ilgili oksitler Si [30], SiC [31] ve GaAs [32] üzerine de büyütülebilir.

Çizelge 2.4. Farklı alttaşlar üzerine büyütülen ZnO malzemesi için örgü parametreleri [9].

Malzeme	Kristal yapı	Örgü parametreleri $a(\text{Å}), c(\text{Å})$	Örgü uyumsuzluğu (%)	Genleşme katsayısı $\alpha(K^{-1})$ $\alpha_a(\times 10^6)$ $\alpha_c(\times 10^6)$
ZnO	Hekzagonal	3,252 5,213	_	2,9 4,75
GaN	Hekzagonal	3,189 5,185	1,8	5,17 4,55
AlN	Hekzagonal	3,112 4,980	4,5	5,3 4,2
$\alpha-Al_2O_3$	Hekzagonal	4,757 12,983	Düzlemde 30° dönme sonrası % 18,4	7,3 8,1
Si	Kübik	5,430	40,1	3,59
GaAs	Kübik	5,652	42,4	6,0



Şekil 2.6. Safirin kristal yapısı (a) Al^{+3} ve O^{2-} iyonlarının genişletilmiş 2D düzenlemesi, (b) A yüzü, (c) C yüzü, (d) M yüzü gösterilen safir yüzeyleri [9].

2.4.2. RF magnetron saçtırma yöntemi

ZnO büyütme tekniklerinden en popüler olan tekniklerdendir (DC saçtırma, RF magnetron saçtırma ve reaktif saçtırma). Magnetron saçtırma yöntemi, sol jel ve kimyasal buhar biriktirme metotlarıyla [24, 34] karşılaştırıldığında ekonomik, kolay, ve düşük çalışma sıcaklığı gibi sebepleriyle tercih edilen yöntemlerinden biridir [33]. Kaplanacak malzemenin hedef yüzeyine çok yakın yerde oluşan plazma bulutundan sökülen iyonlarla ya da yüksek enerjili parçacıklarla saçtırma işlemidir. Magnetron saçtırma yönteminin avantajları, geniş alan üzerinde tek düze film elde edebilme [35], uygulaması kolay olması, yüksek birikim hızı, düşük alt tabaka sıcaklığı, şeffaflık ve yoğun tabaka oluşumudur [36]. Sürecin yavaş ilerlemesi ise olumsuz yönlerindendir.

2.4.3. Moleküler demet epitaksi yöntemi (MBE)

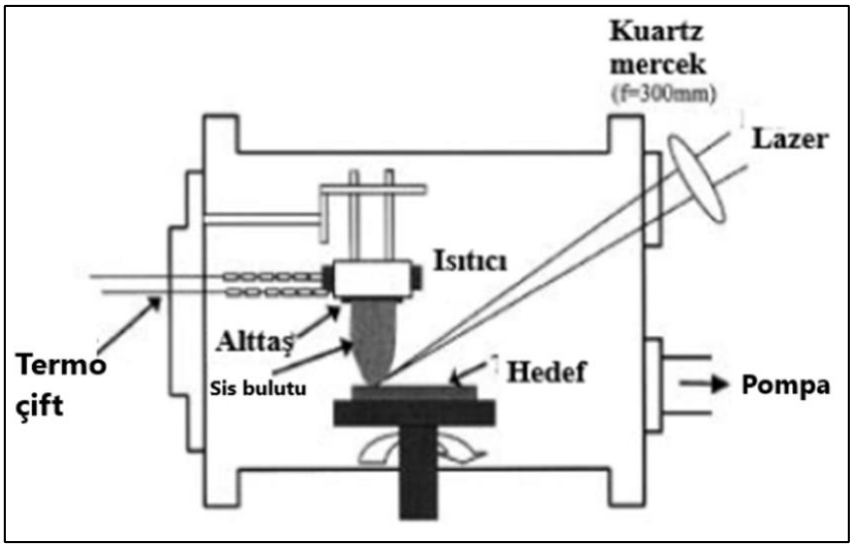
Moleküler ışın epitaksisinin (MBE) temel avantajları, biriktirme parametrelerini hassas şekilde kontrol edebilme ve en iyi yapılar istenilen şekilde elde edilebilmesidir. Ayrıca bir atomik tabakaya geçişi oldukça keskindir. Bu yöntemle istenilen örgü uyumu, tabaka kalınlığı, katkı yoğunlukları yakalamak mümkün olup bu yöntemle üretilen filmlerin elektriksel optik özellikleri de istenilen seviyededir.

MBE, bir alttaşın üzerinde büyüyen kristalin yüzeyine bileşenlerin bir kaynağını sağlamak için UHV ortamında yerel atom veya molekül akısı kullanır. Akı, büyütme için yeterli ısıl enerjiyi sağlayacak sıcaklıkta tutulan kristal üzerine atom ya da molekül olarak gönderilir. Ultra yüksek vakum ortamın kirlenmesinin en aza indirir. Yarıiletkenlerin ince film büyüme sürecinin atomik kontrolünü ve özelliklerini incelemek için MBE yöntemi geliştirilmiştir [37].

Bu yöntemin olumsuz yönleri ise yüksek vakum ortamı gerektirmesi, uygulama sürecinin karmaşık olması, uygulaması pahalı bir sistem içermesi, sınırlı sayıda uygulamaya sahip olmasıdır.

2.4.4. Pulslu lazer biriktirme (PLD)

Pulslu lazer biriktirme yönteminde, güçlü lazer darbeleri malzemenin hedef yüzeyini buharlaştırmak için kullanılır. Malzemenin stokiyometresi korunur. Böylece süpersonik bir parçacık şuası hedef yüzeye dik olarak yönlendirilir. Şua farklı parçacıkların hız dağılımına güçlü şekilde ileriye yönlenmesiyle hedeften atılır. Çıkarılan numuneler hedefin tersi yöndeki alttaşa odaklanır. Tipik bir PLD sisteminin şematik gösterimi şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2.7. PLD sisteminin gösterimi [38]

PLD yönteminin olumlu yanları; Sistemin kolay olması, yüksek enerjili kaynak parçacıkları oluşturabilme, 200-800 ℃ sıcaklıklar arasında düşük alttaş sıcaklığında kaliteli ince filmler üretebilme, 10^{-5} ile 10^{-1} Torr basınç aralığında çalışmasıdır.

2.4.5. Sprey piroliz

Sprey piroliz yöntemi, sistemin kolay, düşük maliyetli, güvenli olması bakımından ilgi çekici bir yöntemdir. Bu yöntemde, sprey damlacıkları ince filmi oluşturan pirolitik reaksiyonun olduğu yüzeye direkt çarpar. Yalnız bu şekilde üretilen filmlerin kalitesi, homojenlikten ve mikro gözeneklilikten yoksundur. Bu yöntemle üretilen filmleri her cihazda uygulamak imkansızdır [41].

2.4.6. Kimyasal buhar biriktirme

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri yüksek kalitede filmler üretebilme imkanı sağlamanın yanı sıra büyük ölçekte film üretebilme imkanı da sunması bakımından dikkat çekicidir. Bu yöntem, çeşitli GaN-temelli optoelektronik aygıtlarda kullanılan epitaksiyel filmlerin üretiminde ve ZnO malzemenin uygulamalarında kullanılmaktadır.

Kullanılan öncülere bağlı olarak kimyasal buhar biriktirme yöntemi çeşitli türlere sahiptir.

Bunlar, atmosfer basınçlı CVD (APCVD), düşük basınçlı CVD (LPCVD), metal-organik CVD (MOCVD), sis CVD (Mist-CVD), ışık yardımlı CVD (PHCVD), lazerle indüklenen CVD (PCVD), elektron yardımlı CVD gibi yöntemlerdir.

CVD yöntemi, öncelikle gaz fazı ve katı-gaz reaksiyonlarına dayanır. Katı bir malzemenin normal şekilde ısıtılmış alttaş yüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimeyle buhar yardımıyla biriktirme sürecidir [40]. Alttaş üzerindeki malzeme birikimi, taşıyıcı gaz aracılığıyla büyüme bölümüne iletilen buhar fazı öncüllerinin kimyasal tepkimesi sonucu olur. Tepkimeler, gaz akışı için gerekli sıcaklık profilinin meydana geldiği bir reaktörde gerçekleşir. Meydana gelen katı malzeme ince bir film, toz veya kristal şeklindedir.

Bu yöntemle büyütülen ZnO filmleri oldukça yüksek kristal kalitesi, elektriksel ve optik özelliklerine sahiptir [39]. CVD yöntemlerinin temel avantajı üretilen filmlerin yüksek büyüme oranına sahip olmasıdır. Ayrıca süreci kontrol edebilme, uygulamalar da büyük ölçeklendirme imkanı sağlamaktadır. Bu metodun karakteristik özelliği karmaşık şekilli alt tabakalar üzerinde bile tek tip kalınlıkta ve az kusura sahip filmlerin üretilmesini sağlar [40]. Çok tabakalı yapıların üretimi için esnek bir yöntemdir.

VI- bileşik öncüsü için, izopropanol, ($i-PrOH$), üçüncül butanol ($t-BuOH$), aseton, N_2O, NO_2 gibi çeşitli oksijen bileşikleri kullanılabilir.

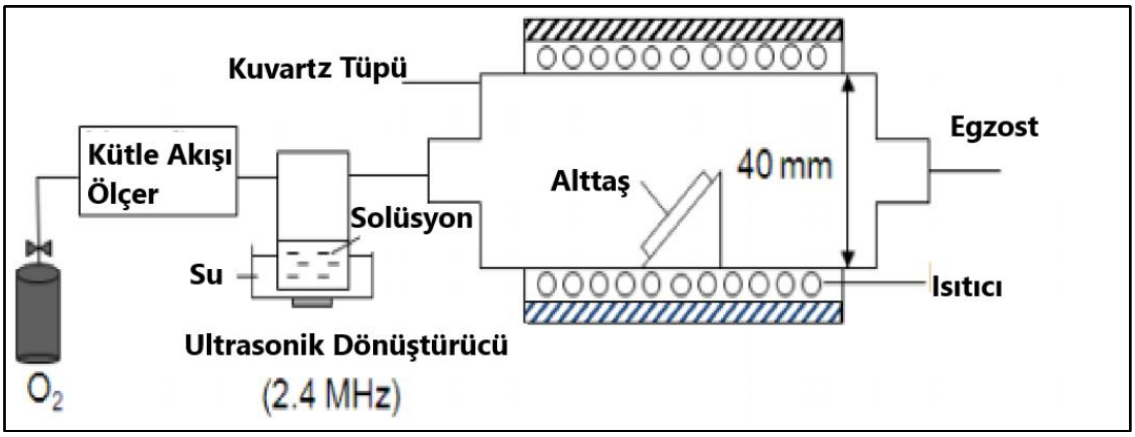
Düşük sıcaklıklarda büyüme oranını yüzey soğurması belirlerken yüksek sıcaklıklarda büyüme oranını yüzeyde doğru veya yüzeyden dışarı doğru olan difüzyon belirlemektedir. Difüzyonun sıcaklığa bağlılığı azdır.

Metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD)

MOCVD yöntemi geniş alan biriktirebilme bu sayede kaliteli film üretebilme ve çok sayıda üretim kapasitesi sunması bakımından cazip bir yöntem gibi görünse de sistemin karmaşık ve pahalıdır.

Mist kimyasal buhar biriktirme (Mist-CVD)

Mist CVD yöntemi, çözücü damlacıklardan oluşan aerosollar ince filmleri oluşturur. Bu yöntem sprey piroliz ile kimyasal buhar biriktirmenin birleşimidir. Çözeltiler ultrasonik olarak atomize edilerek aerosol veya sis parçacıkları üretir. İnce filmlerin büyümesi için sis partikülleri taşıyıcı gazla reaktöre aktarılır. Reaktöre aktarılan sis parçacıkları ısı enerjisiyle alt tabaka üzerinde ayrıştırılır. Ayrışan parçacıklar metal okside oksitlenerek burada ince bir tabaka halinde birikir [41].



Şekil 2.8. Mist-CVD yönteminin gösterimi [52]

Düşük sıcaklıklarda geniş alan biriktirebilme olanağı sağlaması, kaliteli film üretimi, düşük enerji tüketimi, düşük maliyetli olması, çevre dostu, uygulama sürecinin güvenli ve kolay olması bakımından sis CVD yöntemi diğer yöntemlerin olumsuz yönlerine karşı alternatif bir yöntemdir.

3. DENEYSEL TEKNİKLER

3.1. Giriş

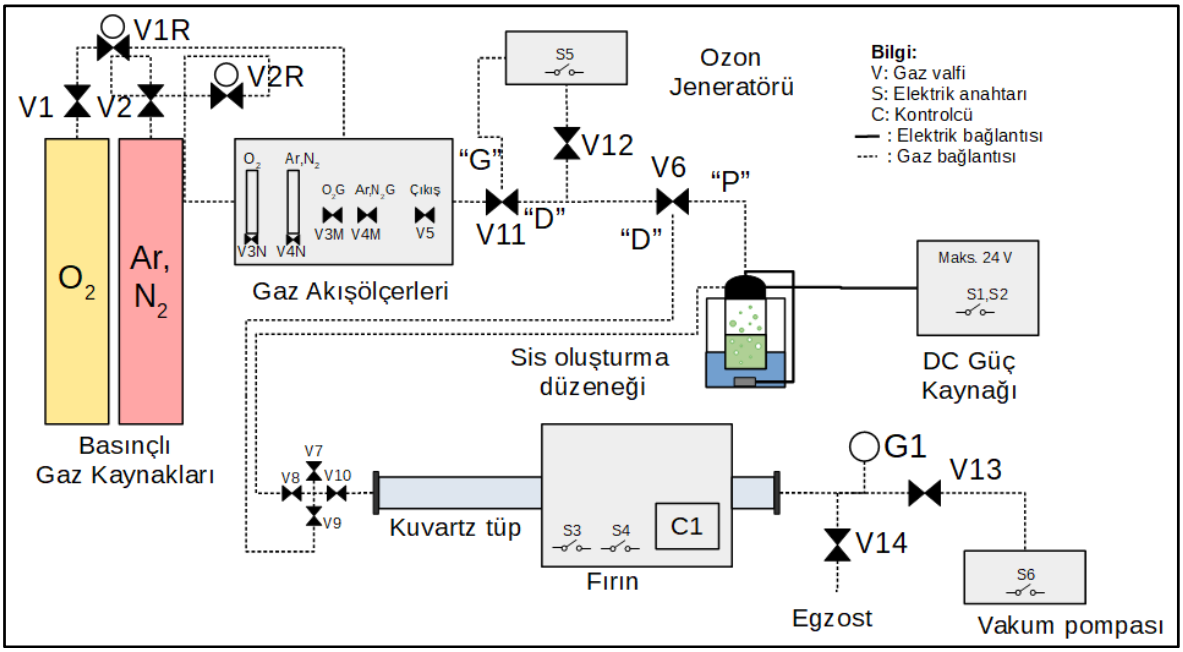
Yarıiletkenler özelliklerine göre çeşitli metotlarla büyütülebilir. Bu çalışmada Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Düşük Boyutlu Malzemeler ve Sistemler laboratuvarında bulunan Mist-CVD kristal büyütme sistemi kullanılarak RF138, RF139 ve RF140 kodlu ZnO ince filmler büyütüldü. Üretilen ince filmlerin XRD ile malzemenin kristal yapısı belirlenip örgü parametrelerini hesaplandı. AFM ve SEM ile yüzey morfolojileri incelendi. Numunelerin elektriksel Van der Pauw geometrisi ile Hall ölçümleri, optik özellikleri Raman ölçümleri yapılarak incelendi.

3.2. Alttaşların Hazırlanması

İyi kalitede ince filmler üretebilmek için alttaşları toz taneciklerinden arındırmak gerekir. Böylece alttaş yüzeyine ZnO kristalleri daha iyi birikir. Büyütme sürecinde r yönelimli $(1\bar{1}02)$, c yönelimli (0001) ve m yönelimli $(1\bar{1}00)$ safir (Al_2O_3) alttaşlar büyütme öncesi temizlendi. Büyütme öncesi hazırlanan her bir numune 5'er dakika süre ile aseton, asetik asit, etanol, deiyonize su ile ultrasonik temizleyici kullanarak temizlendi. Mekanik kirden temizlenen numuneler kaplanmaya hazır hale geldi.

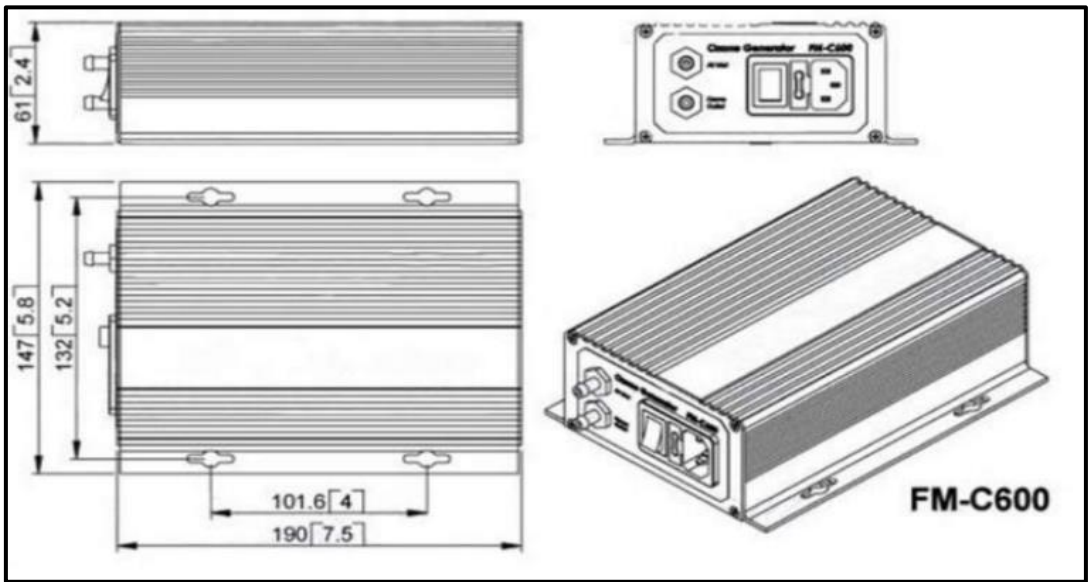
Hacimce %75 deiyonize su ile %25 asetik asit kullanıldı. 0,05 M öncü çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$) çözeltisi hazırlandı. Daha sonra 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda homojen ve berrak görünüm haline gelene kadar karıştırıldı. Artık numune hazırlık aşaması bittiğinden büyütme aşamasına geçildi.

3.3. Büyütme İşlemi



Şekil 3.1. Büyütmenin gerçekleştiği Mist-CVD sisteminin gösterimi

Büyütme işlemleri 21,5℃ sıcaklıkta, %33 nem oranına sahip laboratuvar ortamında gerçekleşti. Hazırlanan alttaş, kuartz küvete dikey olarak yerleştirildi. Hazırlanan çözelti sisteme oksijen kaynağı olarak oksijen ile zenginleştirilmiş ozon (O_3) ile taşındı. Büyütme esnasında kullanılan ozon gazını oluşturmak için jeneratör kullanılmıştır.



Resim 3.1. Ozon gazı oluşturmak için kullanılan jeneratör



Şekil 3.2. Ozon gazı oluşumunun gösterimi

Resim 3.1 de görülen jeneratör ile oksijen gazı ozona çevrilebilmektedir. Saf oksijen gazı ile 3000 mg/h'lik ozon oranında sistem çalıştırılmıştır. Şekil 3.2'de atmosferik basınçta çalışan korona deşarjı ile O_3 elde edebilme imkanı sağlayan bir gösterim bulunmaktadır. Çalışma prensibini kısaca açıklamak gerekirse, plakalara yüksek bir gerilim uygulandığında aralarından geçen gaz molekülleri iyonize hale gelmektedir. Ozon jeneratörü ile O_3 gazı üretilmiş ve büyütmeler esnasında O_3 ile zenginleştirilmiş O_2 gazı kullanılmıştır.

Her bir numune 350°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca büyütüldü. Büyütme süresi tamamlandıktan sonra soğutma işlemine çözelti taşıması kesilip, reaktöre argon gazı sürülerek başlandı.

Çizelge 3.1. Farklı yönelimli alttaşlar üzerine büyütülen ZnO numunelerine ait bazı büyütme parametreleri

Numune kodu	Alttaş	Büyütme sıcaklığı (°C)	Büyütme süresi (dk.)
RF138	r-[1-102]-Al_2O_3	350	30
RF139	m-[1-100]- Al_2O_3	350	30
RF140	c-[0001]- Al_2O_3	350	30

3.4. ZnO İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu

3.4.1. X-ışını kırınımı (XRD)

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün şekilde tekrarlanan atomik yapıya sahiptir. Böylece, katıların kristal yapısı yapısında bulunan atom ve moleküllerin düzgün bir geometri düzeninde bir arada bulunmasıyla meydana gelir. Bir numunenin atomik yapısını görüntülemek için yüksek çözünürlüklü farklı sayıda elektron mikroskopları kullanmak mümkündür. Ama kristal yapısı bilinmeyen maddeleri bilebilmek veya yapısal parametreleri analiz edebilmek için kırınım teknikleri kullanılır. Katıların kristal yapısını araştırmak için en çok tercih edilen yöntem X-ışını kırınımı yöntemidir.

Kristallerde x-ışını kırınımı ile şu bilgilere ulaşılabilir; Kristal yönelimleri belirlenebilir, kristalin mükemmelliği veya fazın saflığı belirlenebilir, kristalin doğrultuları belirlenebilir ve kristalin örgü parametreleri belirlenebilir.

Kristallerin yapısı örgü ile tanımlanabilmektedir. Bir örgü, $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ gibi üç vektörle tanımlanır. $\vec{r}$ konum vektörü olmak üzere;

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \tag{3.1}$$

Burada, u, v, w tamsayı olup $\vec{r}'$ bir örgüyü temsil etmektedir. $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vektörleri kristalin referans eksenlerini oluşturup bu vektörler birbirine dik olabileceği gibi aralarında α, β, γ gibi farklı açılarda olabilir. Bu açılar kristalin örgü parametreleri olup kristalin özelliklerini belirleyen parametrelerdir. Bu vektörler ve aralarındaki açılarla uyumlu 14 farklı örgü çeşidine Bravais örgüleri denilmiştir. Kristaller aralarındaki açı ve uzaklıklarına göre kübik, tetragonal, hekzagonal, trigonal, rombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi eksen yapısı vardır [42].

Çizelge 3.2. Yedi eksen sistemi

Örgü tipi	Eksen ilişkisi	Açı ilişkisi	İlgili farklı örgü sayısı
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	3
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	2
Hekzagonal (altıgen)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	1
Trigonal (rombohedral)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120°, \neq 90°$	1
Rombik (ortorombik)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	4
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	2
Triklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1

Düzlemler arası uzaklık hesaplayabilmek için, birim hücredeki normallerle a, b, c eksenler arası ilişki incelenmelidir. Birim hücrenin hacmi taban alanı ile o tabana ait yüksekliğin çarpımıdır. S arka ve ön yüzün alanıdır. d_{100}, S ye diktir [43].

$$V = S.d_{100} \tag{3.2}$$

$$\sigma_{100} = \frac{1}{d_{100}} = \frac{S}{V} \tag{3.3}$$

d doğrultusundaki normal birim vektör h ile gösterilsin. $\vec{S} = \vec{b}x\vec{c},\ V = \vec{a}.(\vec{b}x\vec{c})$

$$\vec{\sigma}_{100} = \frac{1}{d_{100}} = \frac{\vec{b}x\vec{c}}{\vec{a}.(\vec{b}x\vec{c})} \tag{3.4}$$

$\vec{\sigma}_{010}, \vec{\sigma}_{001}$ için benzer ifadeler bulunur. Bu üç vektörse ters örgüdür. Ve $\vec{a}^*,\ \vec{b}^*, \vec{c}^*$ olarak gösterilmektedir.

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b}x\vec{c}}{\vec{a}.(\vec{b}x\vec{c})},\ \vec{b}^* = \frac{\vec{c}x\vec{a}}{\vec{a}.(\vec{b}x\vec{c})}, \vec{c}^* = \frac{\vec{a}x\vec{b}}{\vec{a}.(\vec{b}x\vec{c})} \tag{3.5}$$

Komşu iki düzlem arası mesafe (d_{hkl}), ters örgü yardımıyla bulunabilir. Hekzagonal yapı için;

$$\vec{\sigma}_{hkl}.\vec{\sigma}_{hkl} = \left(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*\right).\left(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*\right) \quad (3.6)$$

$$\sigma_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*cos\gamma^* + 2hla^*c^*cos\beta^*$$

$$+2klb^*c^*cos\alpha^* \quad (3.7)$$

Hekzagonal yapı için, $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$ *değerleri* ters örgü denklemlerinde yerine yazılırsa;

$$a^* = \frac{b.c.sin90°}{a.b.c.sin°} = \frac{1}{a}\ , b^* = \frac{c.a.sin90°}{a.b.c.sin90°} = \frac{1}{b}\ , c^* = \frac{a.b.\sin(90°+30°)}{a.b.c.sin90°} = \frac{cos30°}{c}$$

değerleri bulunur.

Bu değerler 3.7 denkleminde yerine yazılırsa; hekzagonal yapılar için düzlemler arası uzaklık bulunur.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{3}{4}\frac{l^2}{c^2} + \frac{hk}{a^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.8)$$

Kübik yapılar için : $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$ (3.9)

Tetragonal yapılar için : $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ (3.10)

Ortorombik yapılar için : $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$ (3.11)

X-ışını kırınımı yöntemiyle malzemenin örgü parametreleri ölçümleri difraktometre aracılıyla yapılmaktadır. Kırınım desenindeki maksimum piklere karşılık gelen açı değerleri alınarak Bragg yasasından tabaka arası uzaklık bulunabilir. X-ışını kırınım deseninden faydalanarak tanecik boyutu da hesaplanabilir. Tanecik boyut değeri arttıkça

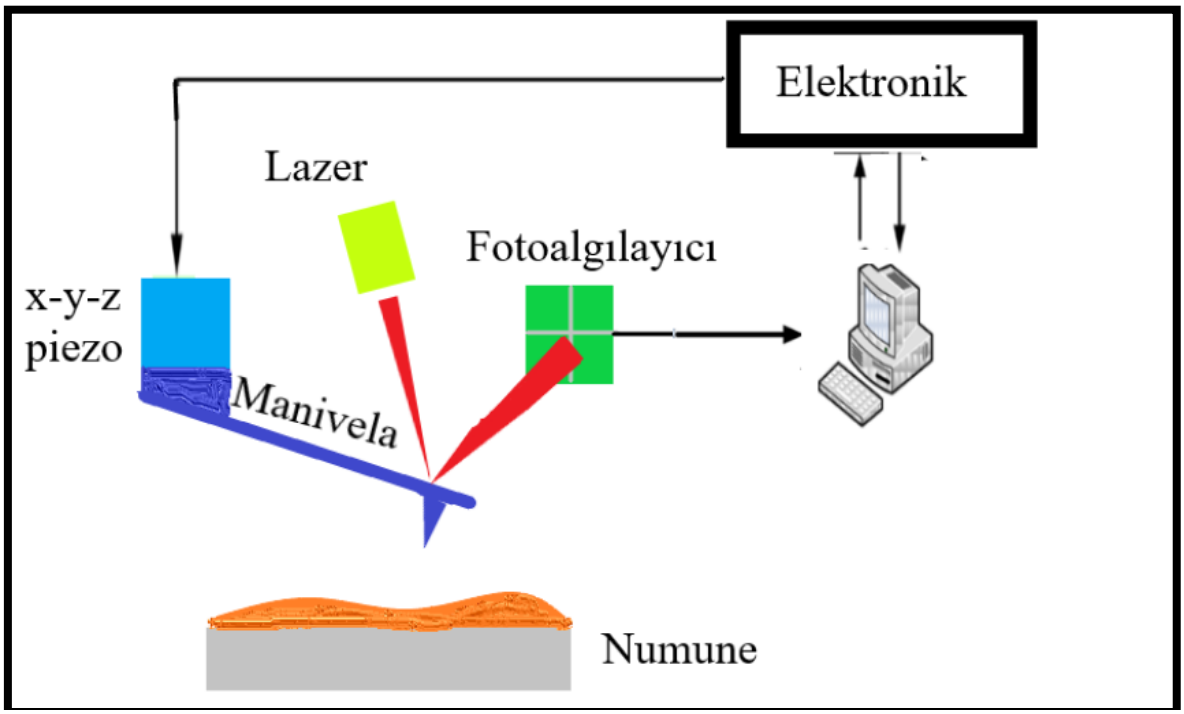
kırınım desenindeki yansıyan ışınların şiddetini gösteren piklerin de daraldığı gözlenebilir. Küresel olarak kabul edilen tanecik boyutu şu şekilde hesaplanır:

$$D = \frac{0{,}89\lambda}{\beta(radyan)\cos(\theta_B)} \tag{3.12}$$

λ, x-ışınlarının dalga boyu olup hesaplamalarda 0,154 nm olarak alınmıştır. D tanecik çapı, β hesaplanan pikin maksimum yarı genişliği (FWHM), θ_B hesaplanan pikin Bragg kırınım açısıdır [7].

3.4.2. Atomik kuvvet mikroskobu ölçümü (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), malzemenin yüzeyinin üç boyutlu topografik görüntüsünü yüzeyi ince bir uç yardımıyla tarayarak yüzeyin yapısı ve pürüzlülüğü hakkında bilgi verir. Farklı katı yapılar için (yarıiletken, seramik, metal, polimer, kompozit, cam vb.) çeşitli yüzey özellikleri (yüzey morfolojisi, pürüzlülüğü vb.) hakkında bilgi sunup aynı zamanda düşük boyutlu nano yapıların yüzey özelliklerinin belirlenmesinde de yararlanılır.



Şekil 3.3. Atomik kuvvet mikroskobunun gösterimi

Manivela sistemi, örnek yüzeyinde piezoelektrik malzeme sayesinde tarama yapar. Tarama piezoelektriğe verilen voltajla meydana gelir. Manivela sisteminde oluşan sapmalar optik veya elektriksel yöntemlerle belirlenebilir. Daha sonra geri besleme mekanizmasına gönderilerek görüntü elde edilir.

Çalışma prensibi, Manivelanın ucu ile numune yüzeyi arasında meydana gelen atomik etkileşim kuvvetlerine dayanmaktadır. Uç ile yüzey taranır. Uç ile yüzey arasında meydana gelen atomik etkileşimden dolayı manivela sapmaya uğrar ve sapma sensör tarafından kaydedilip yüzeyin haritası çıkarılır. Bu sayede numune yüzeyindeki pürüzlülüğü, kusur tipleri ve kusur yoğunluğu hakkında bilgi alınabilir. Ayrıca elektriksel yük, manyetik özellikler, nanomekanik özellikler (aşınma, adezyon, sürtünme, pürüzlendirme) gibi parametreler de ölçülebilir. Bu ölçümler hemen kullanılabilir bilgi olmadığından yükseklik ölçümleri yapılmalıdır. Bu işlem için farklı modlar vardır.

1- Kontak: Uç yüzeye direkt temas ettiğinden ölçüm hızlı olur. Gezici uçla numune arasındaki itme kuvveti sabittir.

2- Non-Kontak: Kolun eğilmesiyle numuneye temas etmeden görüntü oluşur. Uç numuneden az miktarda uzak tutulur. Birbirine uzak oldukları için bu iki araç arasında Van Der Vals kuvveti etkili olur. Manivela saniyede 100 000 defa titreşim yaparak yüzey ile etkileşir.

3- Yarı Kontak: Geri beslem genlik modülasyonuna dayanır.

3.4.3. Taramalı elektron mikroskobu ölçümü (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, bir çok dalda Ar-ge çalışmalarında kullanımı yanında, sanayinin çeşitli dallarında olmak üzere analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal alanlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk taramalı elektron mikroskobu 1965 yılında kullanılıp bu tarihten günümüze kadarki süreçte teknik gelişmelerle güncel halini almıştır.

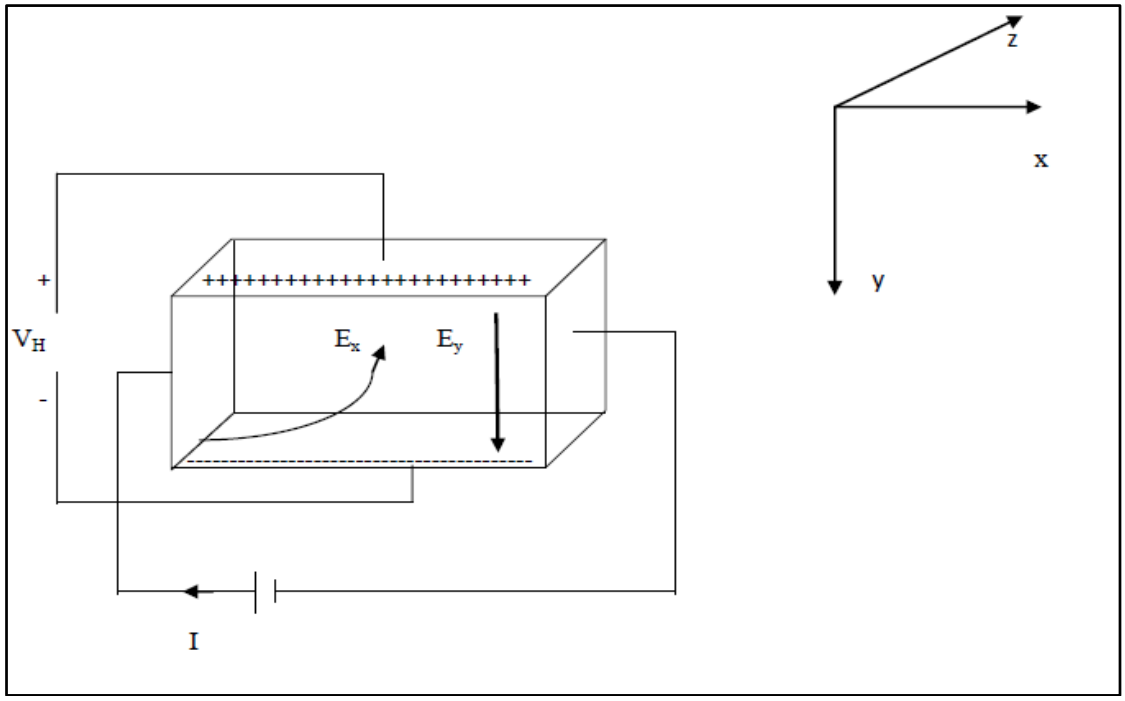
SEM görüntüsü, yüksek gerilimle ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanıp, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılmasıyla elektron ve yapı atomları arasında oluşan çok sayıda farklı etkileşim neticesinde oluşan etkinin algılayıcılarda toplanıp sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra katot demet tüpünün ekranına yansıtılmasıyla oluşur. Günümüzdeki sistemlerde ise algılayıcıdan gelen sinyaller dijital sinyallere dönüştürülerek PC ekranına verilir. Ayrım gücü, odaklama derinliği yüksek, görüntü ve analizi entegre edebilme özelliği sayesinde bir çok alanda kullanılmaktadır.

Çalışma prensibi, SEM optik kolon, yapı hücresi ve görüntüleme sistemi olarak üç böümden oluşmaktadır. Optik kolon kısmında, elektron tabancası (elektron demetini oluşturur), anot plakası (elektronları yapıya doğru hızlandırmak amacıyla yüksek bir voltaj uygulanır), yoğunlaştırıcı mercekler (ince yapıda elektron demeti elde etmek için), objektif merceği (demeti yapı üzerine odaklamak amacıyla) ve tarama bobinleri (elektron demetinin yapı yüzeyini taraması amacıyla) bulunmaktadır. Optik kolon ve malzeme üzerine 10^{-7}-10^{-8} torr luk bir vakum etki etmektedir. Görüntüleme mekanizmasında, elektron demeti ile malzeme etkileşimi sonucunda meydana gelen farklı sayıda elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve malzeme yüzeyinde elektron demetini görüntüleme ekranı ile uyumlu şekilde tarayan manyetik bobinler vardır. SEM'in yukarıda bahsi geçen avantajlarının yanı sıra yüksek vakum gerektirme, çalışılacak numunenin iletken olma zorunluluğu, bakım masraflarının yüksek olması, pahalı bir cihaz olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

3.5. ZnO İnce Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu

3.5.1. Hall etkisi

Üretilen bir yarıiletkenin istenilen elektriksel özellikleri karşılayıp karşılamadığının ölçülebilmesi gerekir. Hall ölçümleri taşıyıcı tipinin belirlenmesi, taşıyıcı yoğunluğu ve özdirenç doğrudan ölçümü ve dolaylı olarak da hareketliliğin ölçülmesi için yapılır. Hall etkisi, akım taşıyan bir iletken bir manyetik alana koyulduğunda hem akıma hem de manyetik alana dik doğrultuda bir potansiyel fark oluşur. Bu olaya Hall etkisi denir. Hall etkisi sonucunda, yük taşıyıcıları manyetik kuvvetin sebep olduğu iletken numunenin bir tarafına doğru saparlar.



Şekil 3.4. Hall olayı [45]

Şekil 3.4'de görüldüğü gibi x doğrultusunda akım taşıyan bir p-tipi yarıiletkene y doğrultusunda düzgün bir manyetik alan etkisiyle, doğrultusunda hareket eden pozitif yüklere z doğrultusunda bir manyetik kuvvet ($\overrightarrow{F_B}$) etkir. Bu kuvvettin etkisiyle yük taşıyıcıları, geride negatif yüklü atomlarını bırakarak z ekseni doğrultusunda saparlar ve numunenin üst yüzeyini pozitif yüklü, alt yüzeyini ise negatif yüklü hale geçmesini sağlarlar. Dolayısıyla, numunenin üst yüzeyi ile alt yüzeyi arasında doğrultusunda bir elektrik alanı oluşur ve bu alana Hall elektrik alanı denir.
Yük ayrımının oluşturduğu potansiyel fark hassas bir voltmetre ile ölçülebilir. Bu oluşan potansiyel farka Hall gerilimi adı verilir. Yük ayrımından kaynaklanan doğrultusundaki elektrostatik kuvvet ile doğrultusundaki manyetik kuvvet birbirini dengeler.

Hall gerilimi (V_H), p-tipi yarıiletken için numune kalınlığı d, E_H Hall elektrik alanı olmak üzere;

$$V_H = E_y.d \tag{3.13}$$

İle verilir.

Yarıiletken maddenin içindeki taşıyıcının hızı x- doğrultusundadır ve V_s olacaktır.

Bu hız;

$J_p=q.p.V_p$ (3.14)

olarak verilir. Yarıiletken madde içindeki pozitif yüklü taşıyıcıları uygulanan manyetik alan ve elektrik alan nedeniyle Lorentz kuvveti;

$$\vec{F} = q\vec{v_s} \times \vec{B} = qv_s\vec{\imath} \times B\vec{k} = -qv_sB\vec{\jmath}$$ (3.15)

Elektrostatik kuvvetle Lorentz kuvveti denge halinde olacağından;

$$qv_sB_x\vec{\jmath} = qE_y\vec{\jmath}$$ (3.16)

$E_y= \upsilon_s . B_z$ (3.17)

Eşitlik 3.14 denkleminde hız ifadesi 3.15 denkleminde yerine yazılırsa,

$$E_y = \left(\frac{J_p}{qp}\right) B_z = R_H J_p B_z$$ (3.18)

$$R_H = \frac{1}{qp}$$ (3.19)

3.18 denklemi elde edilir ve burada R_H Hall Katsayısıdır. Eğer yarıiletken malzeme n-tipi ise Hall katsayısı (-) negatif olur. Yukarıdaki denklemler aracılığıyla Hall hareketliliği, taşıyıcı yoğunluğu ifadeleri elde edilir. Hall gerilimi (V_H) ve yarıiletken numuneye uygulanan akımın değerlerinin bilinmesiyle eşitlik 3.14 kullanımıyla ölçülebilir nicelikler cinsinden $J_p= I / A$ akım yoğunluğu ifadesi kullanılarak eşitlik 3.16 ve 3.18 kullanımıyla taşıyıcı yoğunluğu ifadesi elde edilir.

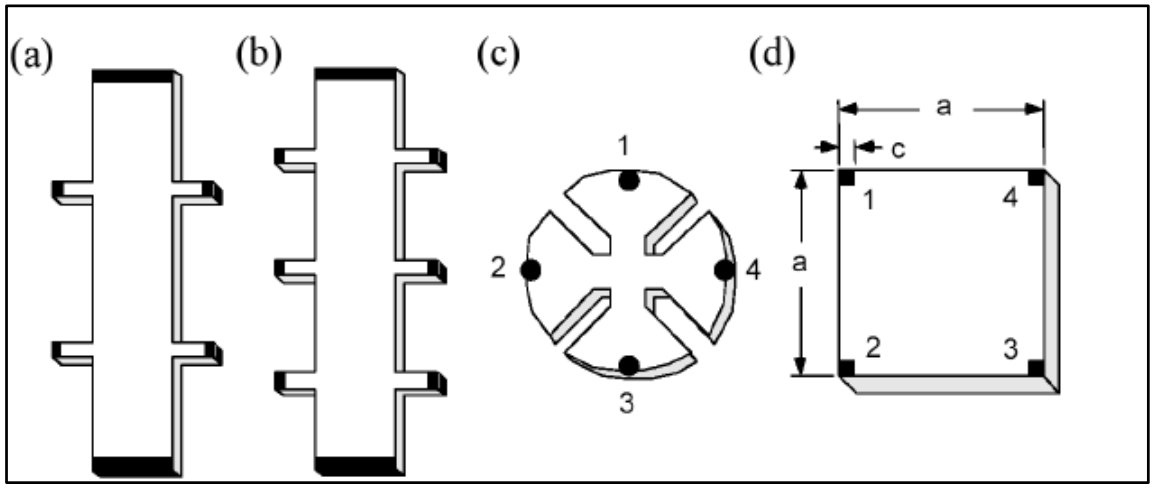
$$p = \frac{IB_zd}{qV_HA}$$ (3.20)

$$\sigma = qp\mu \tag{3.21}$$

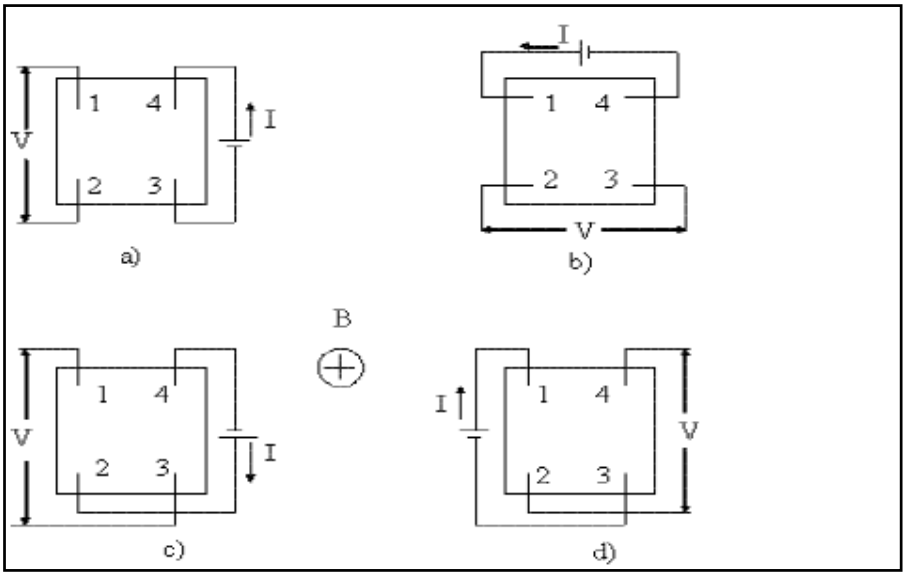
$$\mu_p = |R_H|\sigma \tag{3.22}$$

3.5.2. Hall etkisi ölçümleri için kontak şekilleri

Bölüm 3.5.1. de bir yığın numune için Hall etkisi ölçümleri tartışıldı. Bu bölümde numuneler için kısa Hall etkisi ölçümleri verildi. Hall Etkisi ölçümleri için numune kontak yöntemleri genel olarak Hall bar ve Van der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Şekil 3.4'de kontak türleri görülmektedir. Bu tez çalışmasında Hall ölçümleri için alınan kontak türü Van der Pauw yöntemi olarak bilinen Şekil 3.4 d ile gösterilen kare kontak metodudur. Ölçüm alınabilmesi için bu kontaklar küçük ve simetrik olmalıdır.



Şekil 3.5. Hall ölçümleri için kontak şekilleri a) Hall bar altı kontak, b) Hall bar sekiz kontak, c) Van der Pauw dört kontak yonca şeklinde, d) Van der Pauw dört kontak [45]



Şekil 3.6. Özdirenç ve Hall hareketliliği ölçümlerinin gösterimi [45]

Hall katsayısı (teorik olarak) ;

$$R_H = 10^8 \left[\frac{d\Delta R_{13,24}}{B}\right] cm^3 C^{-1} \tag{3.23}$$

Hall hareketliliği;

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \frac{cm^2}{V.s} \tag{3.24}$$

Hall taşıyıcı yoğunluğu;

$$n_H = \frac{1}{eR_H} cm^{-3} \tag{3.25}$$

olarak hesaplanır.

3.5.3. Özdirenç ölçümleri

Bu çalışmada özdirenç ölçümlerinde Van der Pauw metodu kullanıldı. Bu metot bir kontak çiftinden bir akım uygulanıp ve karşı kontak çiftinden potansiyel ölçmeye dayanır. Şekil 3.6 a ve b de verildiği gibi numune üzerinden en az iki ölçüm almak gereklidir. Bu metotta deneysel özdirenç;

$$\rho = \frac{\pi d}{ln2}\left[\frac{R_{12,34}+R_{23,41}}{2}\right] f\left(\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}\right) \Omega.cm \tag{3.26}$$

ile verilir. Burada 1 ve 2 numaralı kontaklardan akım uygulandığında, 3 ve 4 numaralı kontaklardan gerilim ölçülmektedir [45].

3.6. ZnO Kristallerin Optik Karakterizasyonu

3.6.1. Raman Ölçümü

Raman spektrometresinde saçılan ışık incelenir. Kaynak olarak görünür ve mor-üstü bölgede monokromatik bir elektromanyetik dalga kullanılır [55].

Kuantum olarak açıklama;

Fotonlar numune üzerine düşerek esnek (Rayleigh saçılması) ya da esnek olmayan (Raman saçılması) şekilde saçılır [54]. Esnek çarpışma sonucu saçılan foton hv_0 enerjisine sahiptir. Esnek olmayan çarpışma da molekülle foton arasında enerji alışverişi vardır ve saçılan fotonun enerjisi $h(v_0 \pm v_{tit})$ olarak ifade edilir [55].

Rayleigh saçılması ilk defa 1871 yılında Lord Rayleigh tarafından gözlenmiştir. Raman spektroskopisi ilk olarak 1928 yılında Raman ve Krishnan tarafından kullanılmıştır. 1960 yılına kadar çok fazla incelenmemiştir. 1960 yıllarında lazer ve optik spektrometrenin buluşu sayesinde yöntem değerine kavuşmuştur. Daha sonraki Raman spektroskopisiyle ilgili 1978 yılında Hayes ve Loudon teorik olarak çalışmışlardır [51].

Rayleigh saçılmasında saçılan foton ile gelen fotonun enerjileri aynıdır. Raman saçılmasında ise, saçılan ve gelen fotonların enerjileri farklıdır [54]. Molekül başlangıçta taban titreşim enerji seviyesinde ise, fotondan belli sayıda enerji soğurularak uyarılmış duruma geçer ve saçılan fotonun enerjisi $h(v_0 - v_{tit})$ dir. Eğer başlangıçta molekül uyarılmış durumda iken fotona enerji aktarılarak taban duruma geçtiğinde, saçılan fotonun enerjisi $h(v_0 + v_{tit})$ dir. v_0 , molekülün titreşim frekansı olup, molekül için karakteristik frekanstır.

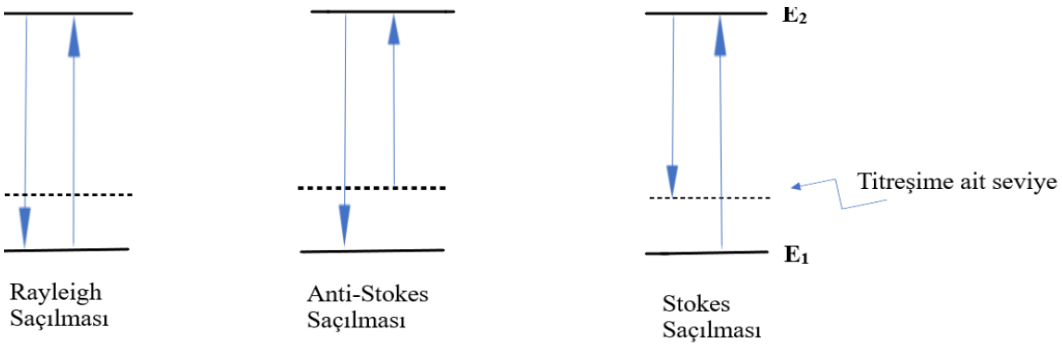
Saçılmalarda oluşan enerji,

hv_0 (esnek çarpışma) ⟶ Rayleigh saçılması

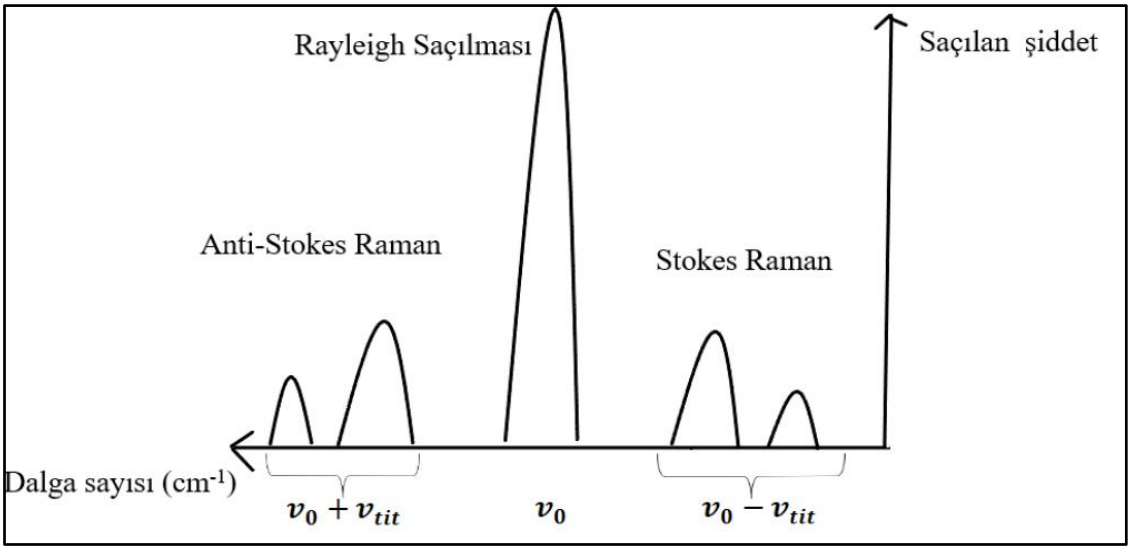
$h(v_0 - v_{tit})$ ⟶ Stokes saçılması

$h(v_0 + v_{tit})$ ⟶ Anti-Stokes saçılması

ile ifade edilir. Stokes ve anti Stokes saçılmaları Raman saçılmaları olarak bilinmektedir. Şekil 3.6 ve şekil 3.7 de enerji değişiminin gösterimi verilmiştir [55].



Şekil 3.7. Rayleigh, Anti-Stokes ve Stokes saçılmaları için elektronik geçişler (Gelen foton enerjileri sağ taraftaki oklarla gösterilmiştir)



Şekil 3.8. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Raman piklerini gösteren bir Raman spektrumunun bir örneği (υ_0'dan ayrılma molekülün titreşim frekansını verir)

Taban durumda daha fazla molekül olduğundan Stokes çizgileri anti-Stokes çizgilerinden daha kuvvetlidir [55].

Klasik olarak açıklama;

Numune yüzeyine v_0 frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile molekülün pozitif ve negatif yükleri etkileşecektir. Dipol momenti olmayan molekülün, bir alan sayesinde (+) ve (-) yükleri biribirinden ayrılarak dipol momenti oluşur. Eğer dipol moment varsa bu dipol moment uygulanan elektrik alan etkisiyle değişir [55].

Bu etkileşim;

$$\vec{\mu} = \alpha\vec{E} \tag{3.28}$$

ile verilir. Burada μ indüklenmiş dipol moment, α kutuplanma yatkınlığıdır. Kutuplanma yatkınlığı Taylor serisiyle açılırsa;

$$\alpha = \alpha_e + (\frac{\partial\alpha}{\partial Q})_0 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2})_0 Q^2 + \cdots \tag{3.29}$$

α_e molekülün denge konumunda kutuplanabilirliği, $Q \equiv r - r_e$ olarak verilip titreşim koordinatıdır. r değeri ise verilen bir anda çekirdekler arası uzaklıktır.
Molekül v_{tit} frekansıyla titreşiyorsa Q'nun kendisi zaman fonksiyonu olmalıdır.

$$Q = Q_0 \sin(2\pi v_{tit} t) \tag{3.30}$$

3.29 denkleminde ilk iki terim alınıp 3.30 de kullanılırsa,

$$\alpha = \alpha_e + (\frac{\partial \alpha}{\partial Q})_0 Q_0 \sin(2\pi v_{tit} t) \tag{3.31}$$

denklemi elde edilir. Bu ifade 3.28 denkleminde yerine yazılılıp, $E = E_0 \sin(2\pi v_0 t)$ alınırsa,

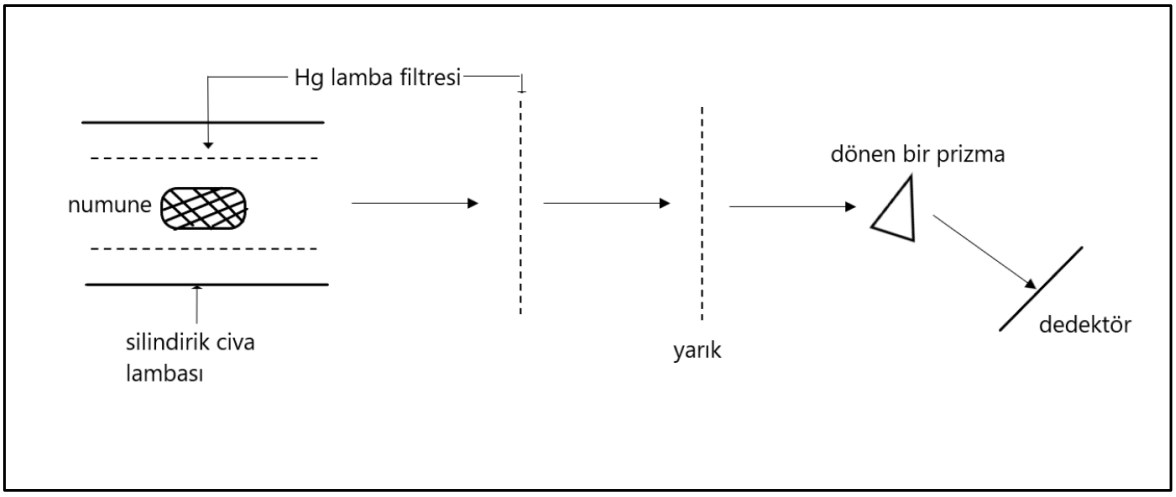
$$\mu = E_0 \alpha_e \sin(2\pi v_0 t) + E_0 (\frac{\partial \alpha}{\partial Q})_0 Q_0 [\sin(2\pi v_0 t) \,.\, \sin(2\pi v_{tit} t)] \tag{3.32}$$

Bu ifade trigonometri kullanılıp tekrar düzenlenirse,

$$\mu = E_0 \alpha_e \sin(2\pi v_0 t) + \frac{1}{2} E_0 Q_0 (\frac{\partial \alpha}{\partial Q})_0 [cos2\pi(v_{tit} - v_0)t - cos2\pi(v_{tit} + v_0)t] \tag{3.33}$$

ifadesi elde edilir.

Burada ilk terim Rayleigh saçılması, ikinci terim Stokes saçılması ve son terim anti-Stokes saçılmasıdır. Molekülün titreşimi sırasında α değeri değişiyorsa bu titreşim Raman spektroskopisinde gözlenebilmektedir. Buna Raman aktiflik şartı adı verilmektedir [55].



Şekil 3.9. İlk yapılan Raman spektrometresi

Günümüzde Raman spektrometresinde uyarıcı kaynak olarak lazer kullanıldı. Lazerler, ayarlanabilir olduğundan birden fazla ışınım vermektedir. Örneğin He-Ne lazer, 623,8 nm dalga boyunda Ar^+ lazer, 514,5 nm veya 488 nm dalga boyunda radyasyon verir [55].

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

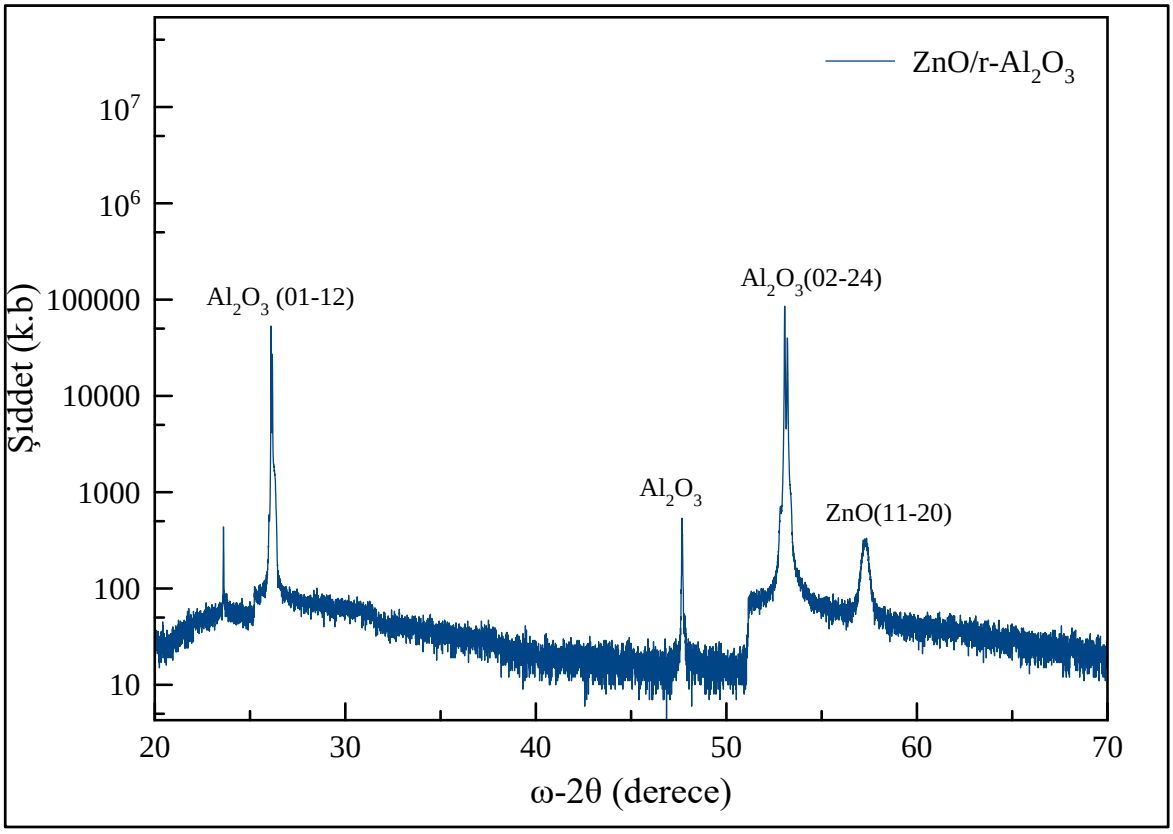
4.1. Giriş

Bu tez çalışmasında, c- [0001], r- [$1\bar{1}02$] ve m- [$1\bar{1}00$] yönelimli safir (c-Al_2O_3) alttaşlar üzerine mist-CVD yöntemiyle ZnO ince filmler üretildi. Üretilen bu ince filmlerin XRD, AFM ve SEM yöntemleriyle yapısal özellikleri incelendi. XRD verilerinden örgü parametreleri ve parçacık boyutu hesaplanmıştır. Büyütülen numunelerin dörtlü kare kontak Van der Pauw kontak şeması, taşıyıcı mobilitesi, özdirençleri, taşıyıcı yoğunlukları hesaplanarak, elektriksel özellikleri incelendi. Ayrıca Raman saçılımı yöntemiyle numunelerin bazı yapısal özellikleri de incelendi.

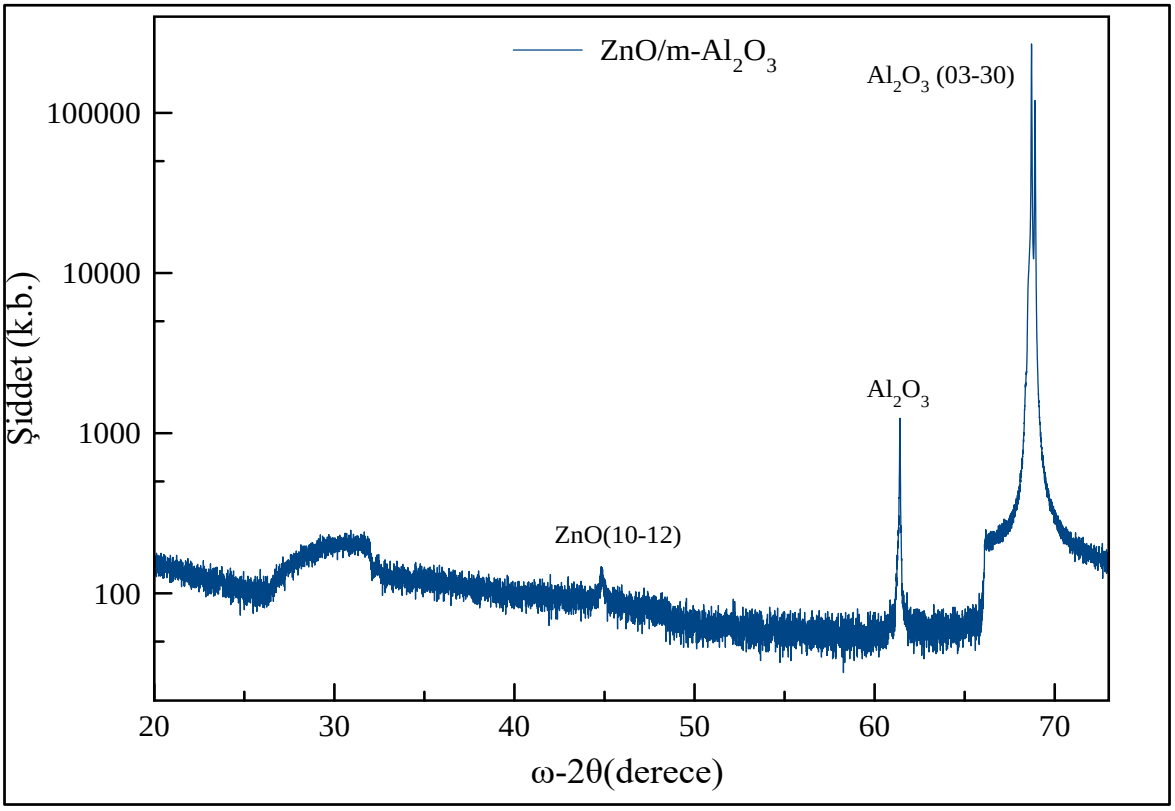
4.2. İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

4.2.1. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri

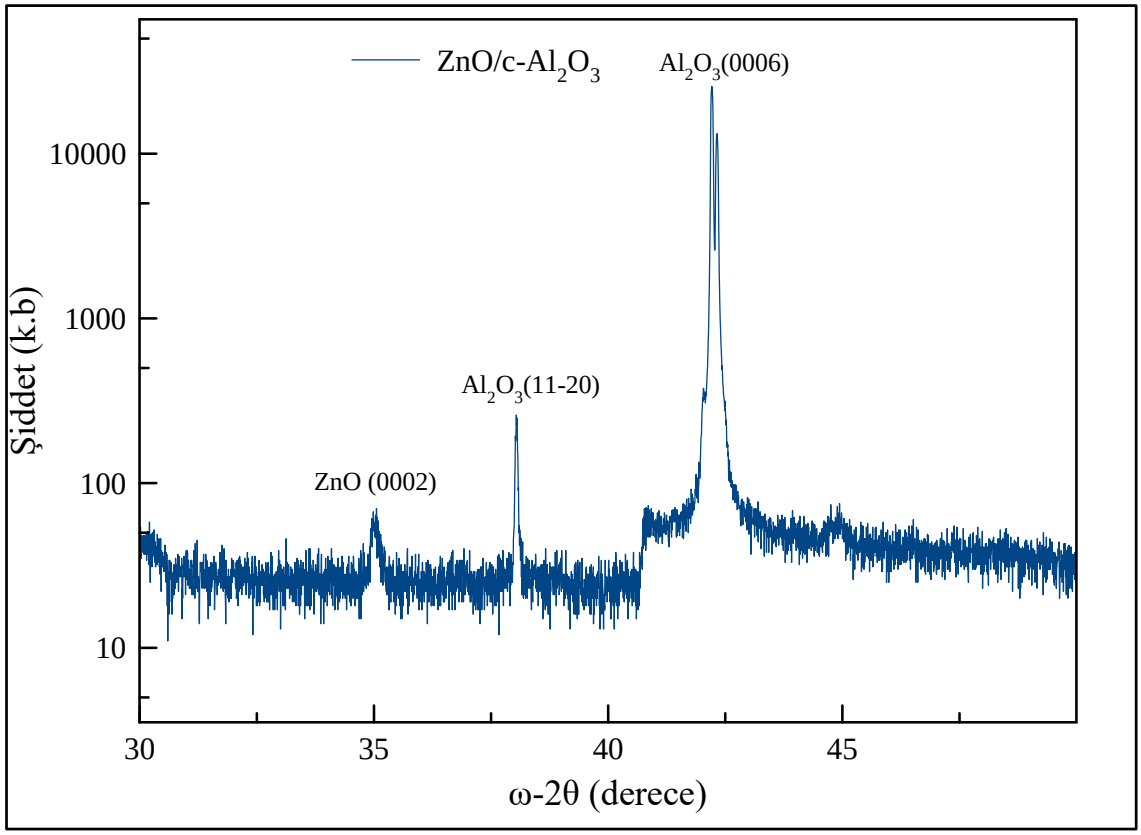
Mist-CVD yöntemiyle c- [0001], r- [$1\bar{1}02$] ve m- [$1\bar{1}00$] yönelimli safir alttaşlar üzerine büyütülen ZnO ince filmlerin x- ışını kırınım analizleri yapıldı. Dalga boyu (λ) 0,154 nm olan Cu-$K\alpha 1$ x-ışını kaynağı kullanıldı. Numunelerin XRD analizleri şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.1. r- yönelimli safir alttaş üzerine büyütülen ZnO ince filmlerin ait XRD ölçümleri



Şekil 4.2. m- yönelimli safir alttaş üzerine büyütülen ZnO filmlerin XRD ölçümleri



Şekil 4.3. c- yönelimli safir alttaş üzerine büyütülen ZnO ince filmlerin XRD ölçümleri

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'e bakıldığında ZnO kristaline ait (0002), $(10\bar{1}2)$ ve $(11\bar{2}0)$ kırınım pikleri tespit edilmiştir. ZnO'in karakteristik özelliği olan (0002) piki c-yönelimli numunede gözlemlenip yalnız r- ve m- yönelimli numunelerde gözlemlenilemedi. Bu XRD analizlerine göre tüm filmlerde kristal bir yapı oluştuğu gözlemlendi. Bu nedenle büyütülen tüm ZnO ince filmlerin hekzagonal yapıya sahip olduğu sonucuna varıldı.

4.2.2. Örgü parametrelerinin hesabı

X- ışını kırınım desenlerinden, parçacık boyutu düzlemler arası uzaklık, örgü parametreleri gibi hesaplamalar yapılabilir. Bir önceki bölümde verilen örgü parametre formülasyonlarına göre hesaplamalar gerçekleştirildi.

Çizelge 4.1. RF138, RF139 ve RF140 kodlu numunelerin HWHM, parçacık boyutu, örgü sabiti

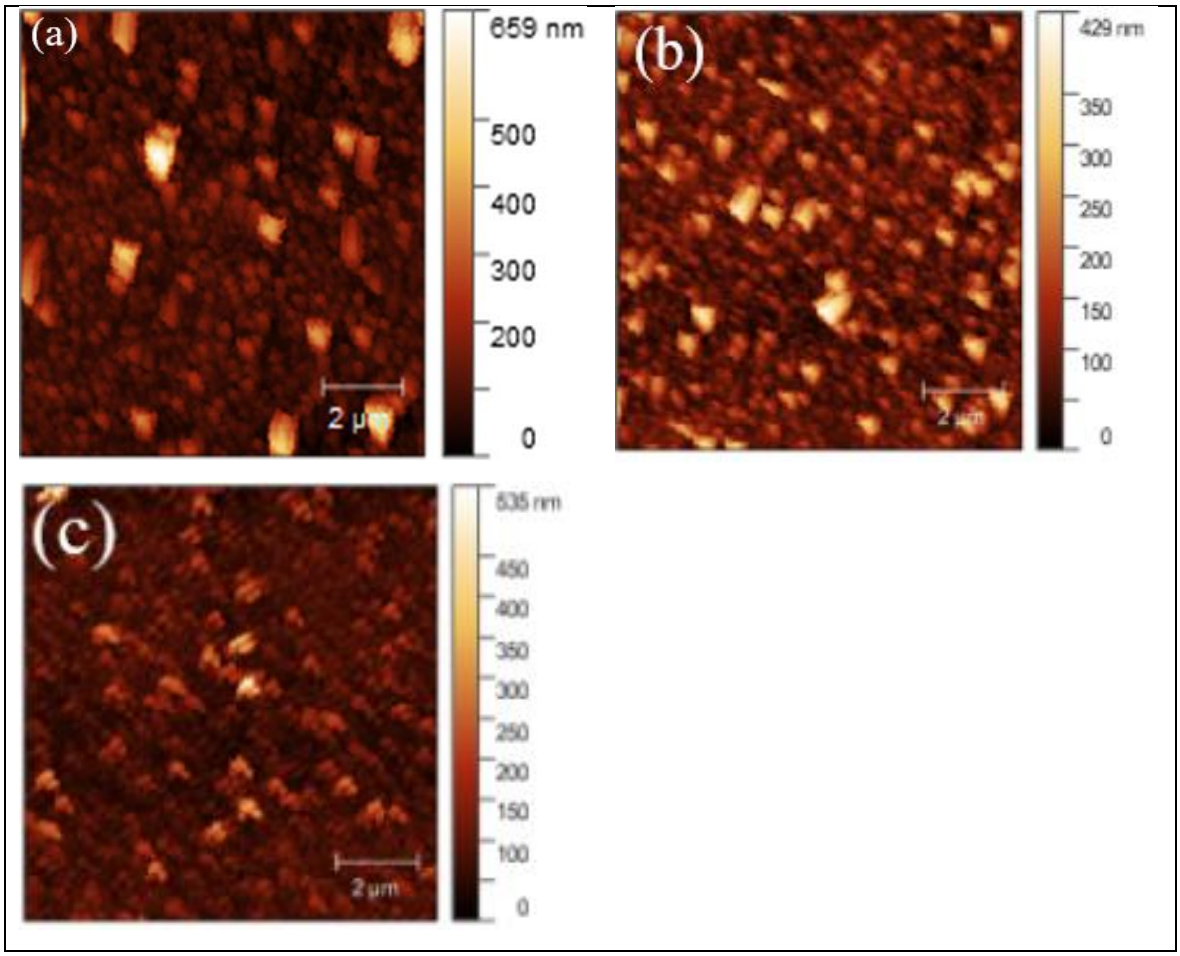
Numune ismi	HWHM (Derece)	Parçacık boyutu (nm)	Örgü sabiti c (nm)	Örgü sabiti a (nm)
RF138 (r-Al_2O_3/ZnO)	0,2165	37,4		0,3321
RF139 (m-Al_2O_3/ZnO)	0,1474	54,3		
RF140 (c-Al_2O_3/ZnO)	0,1123	75,8	0,5352	
Teorik			0,5210	0,3250

Çizelge 4.1'ye göre hesaplanan örgü sabitleri (a ve c değerleri) ZnO'nun teorik olarak hesaplanan a ve c değerleriyle uyumludur.

Parçacık büyüklükleri kıyaslandığında parçacık boyutu en küçük olan numune r yönelimli numuneye aittir. c yönelimli numunenin parçacık büyüklüğü ise en büyüktür.

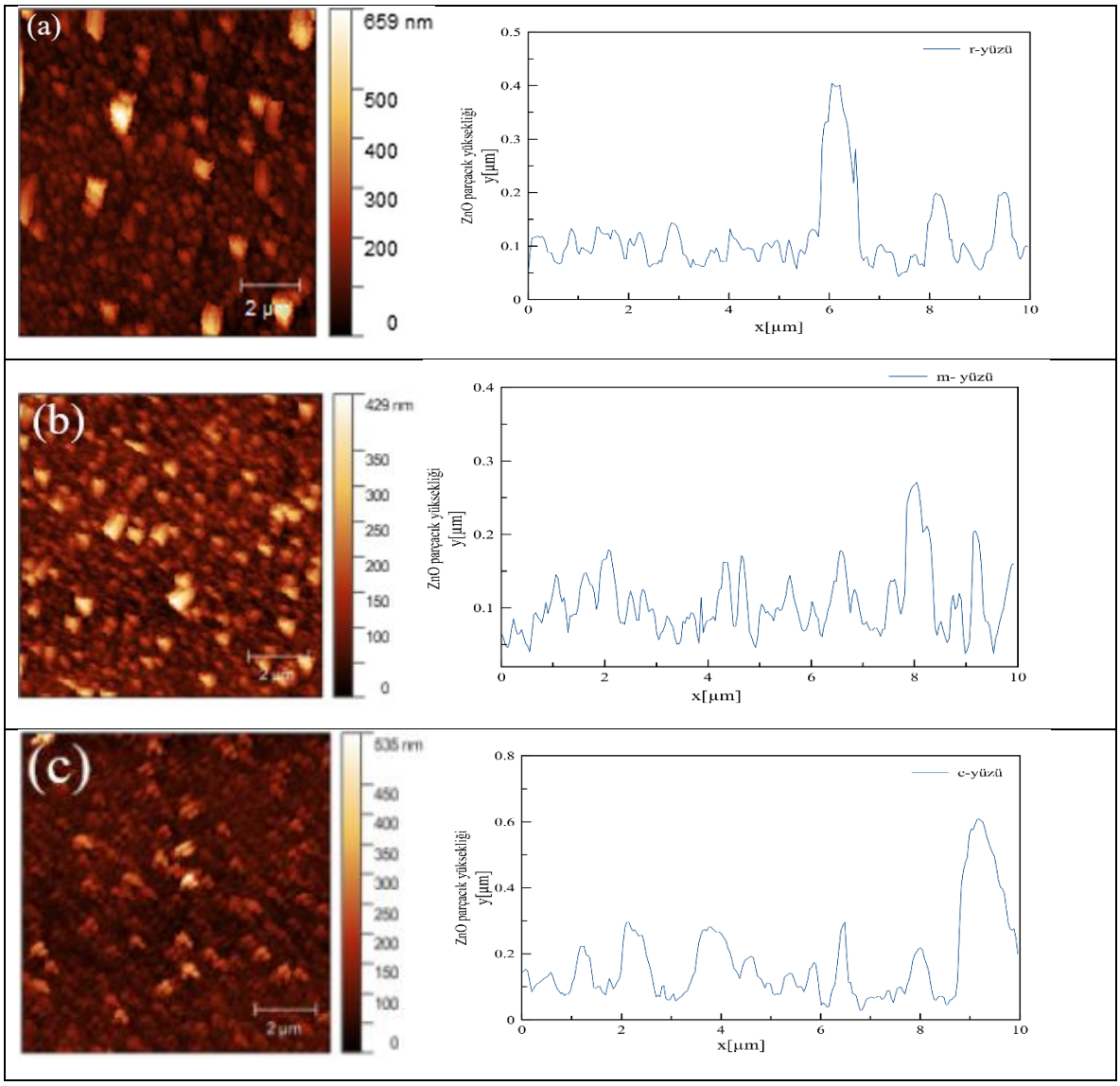
4.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri

r-, m- ve c- yönelimli safir alttaş üzerine büyütülen ince filmler, şekil 4.1'de gibi AFM cihazı kullanılarak iki boyutlu (2D) yüzey görüntülerinin gösterimi bulunmaktadır. Filmlerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri (Roughness Average) Ra birimi ile ifade edilir. Yüzey pürüzlülüğünün karekök ortalama değeri ise Root Mean Square ya da RMS Roughness (Rq/RMS/Rs) dır. Ölçümlerimizde büyütülen filmlerin yüzey pürüzlülükleri RMS değeri ile görülmektedir. $10\mu m \times 10\mu m$ alan üzerinden ölçüm alındı.



Resim 4.1. a) RF138, b) RF139, c) RF140 ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri

Şekil 4.1'deki AFM görüntüleri incelendiğinde yüzeydeki parçacıkların homojen olarak dağıldığı gözlemlendi. Yüzeyde piramit şeklinde parçacıklar gözlemlenmiştir.



Resim 4.2. a) RF138, b) RF139 ve c) RF140 ZnO numunelerine ait AFM ölçümü ve kesit gösterimi

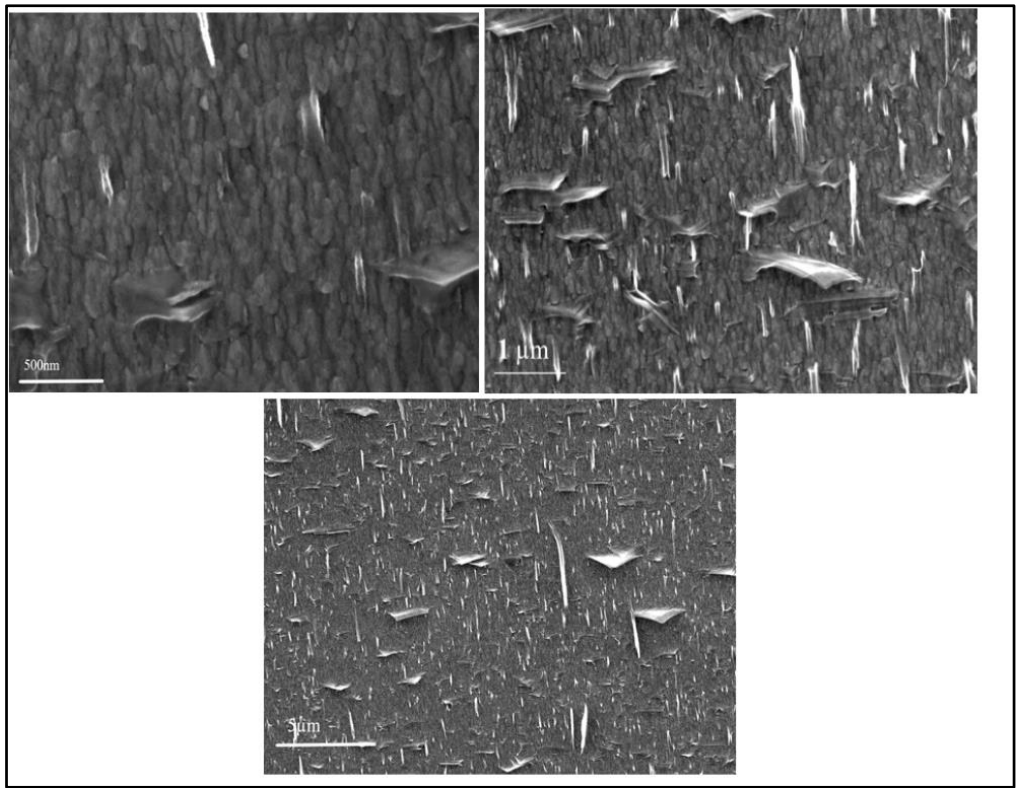
10 μm alan üzerinden ölçüm yapılmış olup, c- yönelimli numuneye ait en yüksek ZnO parçacık yüksekliği yaklaşık 0,6 µm, m- yönelimli numuneye ait en yüksek ZnO parçacık yüksekliği yaklaşık 0,25 µm ve r- yönelime ait en yüksek ZnO parçacık yüksekliği yaklaşık 0,4 µm dir.

Çizelge 4.2. RF138, RF139 ve RF140 kodlu ZnO ince filmlerin pürüzlülük (RMS) değerleri

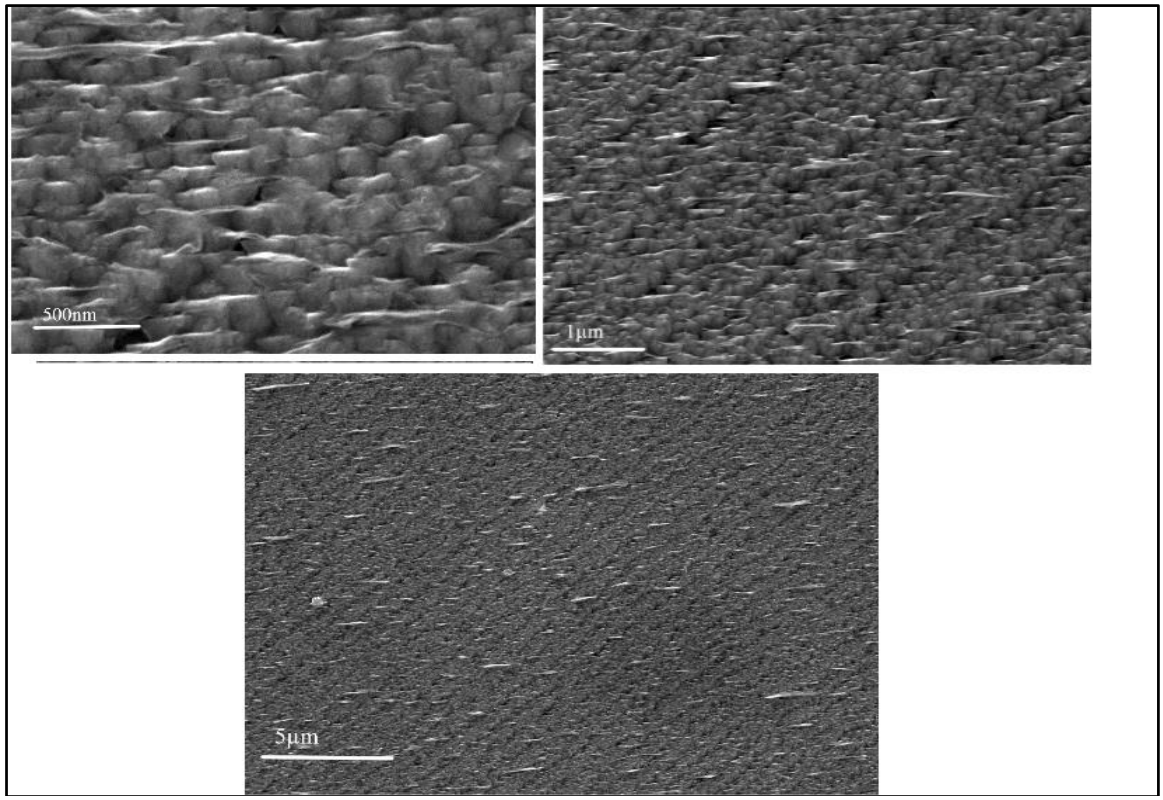
Numune	RMS (nm)
RF138	73,26
RF139	56,86
RF140	45,06

Çizelge 4.2'e bakıldığında yüzeydeki pürüzlülük değeri en az (45,06 nm) c- yönelimli numuneye ait olurken en pürüzlü yüzey (73,26) r- yönelimli numuneye aittir. c- yönelimli numunenin pürüzlülük oranı en az olduğundan daha düzgün yüzeye sahip olduğu yorumu yapılabilir.

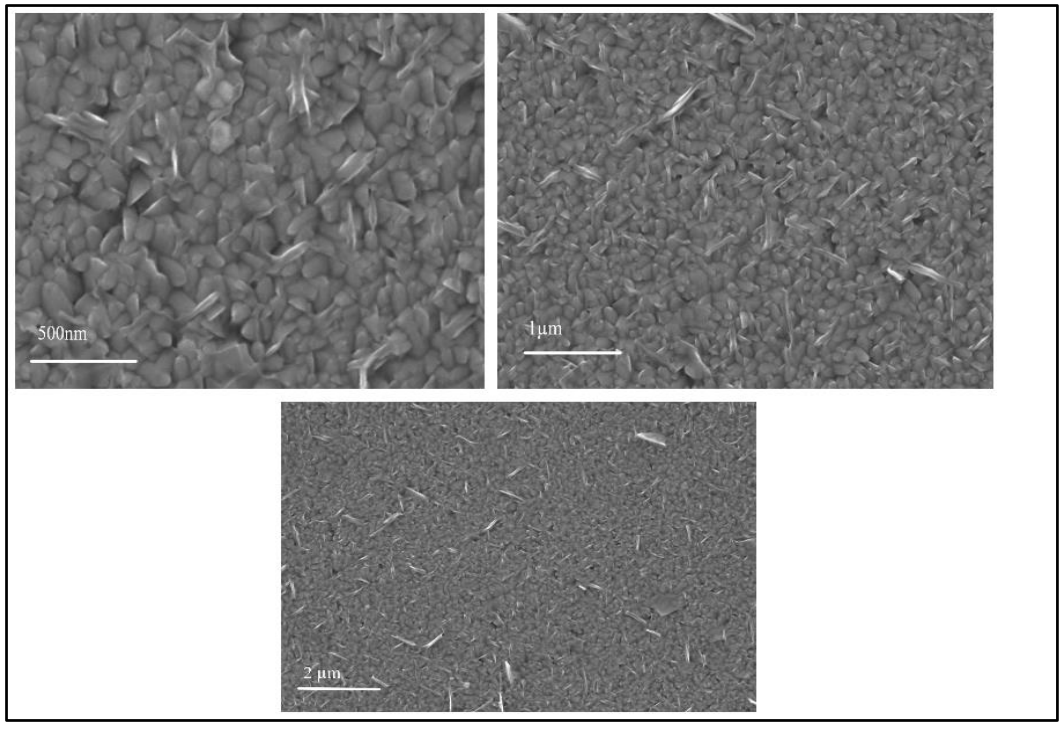
4.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri



Resim 4.3. RF138 ZnO numunesine ait SEM görüntüleri



Resim 4.4. RF139 ZnO numunesine ait SEM görüntüleri

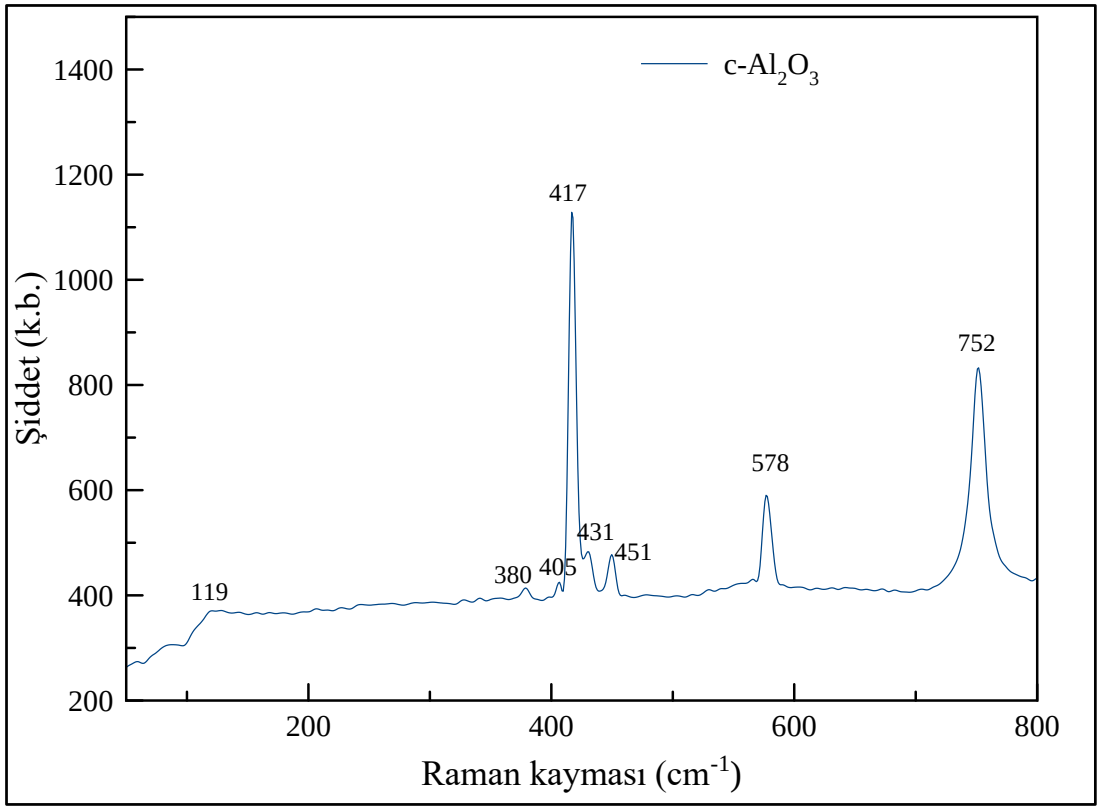


Resim 4.5. RF140 ZnO numunesine ait SEM görüntüleri

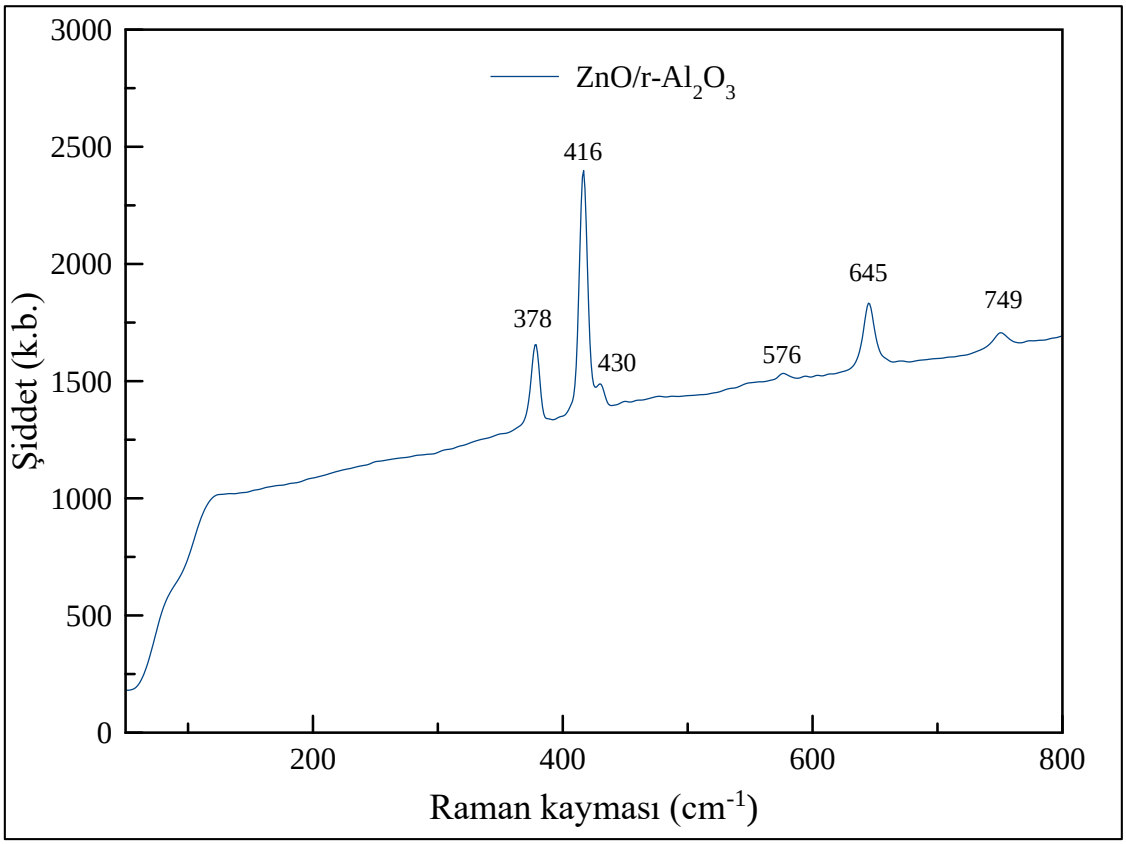
SEM görüntüleri incelendiğinde sırasıyla r-, m- ve c- yüzlü Al_2O_3 alttaşlar üzerine büyütülen ZnO yapılarına ait SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.4 ve şekil 4.5 ile verilen SEM görüntülerinde yüzeyde büyüyen ZnO yapıların belli bir yön boyunca büyüdüğü görüldü. Tüm filmlerin yüzeylerinin dolu olduğu gözlemlendi. Parçacıklar tüm yüzeye orantılı şekilde (düzgün) dağılmıştır. SEM sonuçlarının XRD analizleriyle uyumlu olduğu doğrulandı. Büyütme neticesinde sürekli yapıda bir ZnO filmlerin oluştuğu gözlemlendi.

4.2.5. Raman ölçümleri

Al_2O_3 alttaş c- [0001] , r- [1102] ve m- [1100] yönelimli safir alttaşlar üzerine büyüttüğümüz numuneler üzerinden Raman ölçümleri alındı. Hem Al_2O_3 hem de ZnO ince filmler benzer kristal yapılara sahip olduğundan Raman sonuçları karşılaştırıldığında safir alttaş ile ZnO kristali benzer titreşimler gösterdi. Al_2O_3 kalınlığı ZnO ince filmlere göre çok daha kalın olduğundan Raman pikleri daha şiddetli olduğu görüldü. ZnO kristali alttaş üzerine daha ince tabaka halinde biriktiğinden pikleri Al_2O_3'e göre daha zayıftır. Şekil 4.4 ile kullanılan Al_2O_3 alttaşa ait Raman spektrumu görülmektedir.

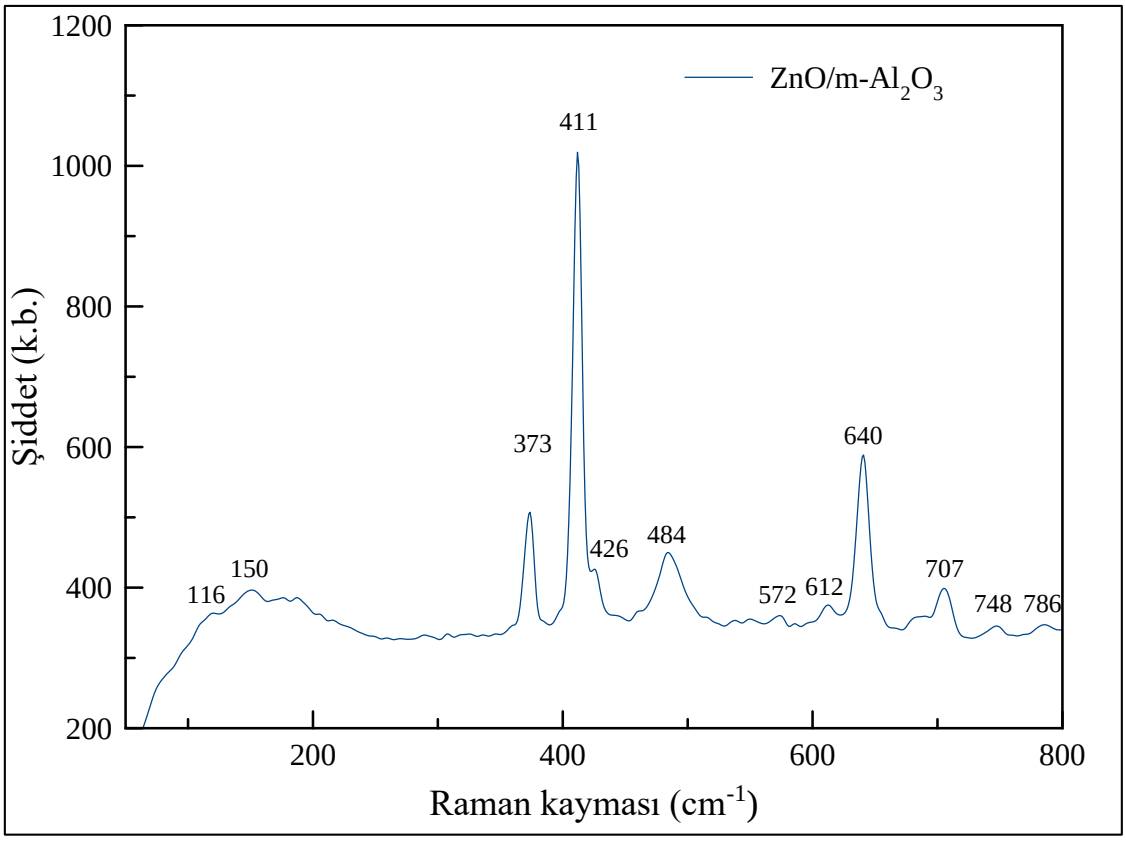


Şekil 4.4. Saf safir (Al_2O_3) alttaşın Raman spektrumları
119 cm^{-1}, 380 cm^{-1}, 405 cm^{-1}, 417 cm^{-1}, 431 cm^{-1}, 451 cm^{-1}, 578 cm^{-1}, 752 cm^{-1} olmak üzere sekiz titreşim modu vardır.



Şekil 4.5. ZnO/r-Al_2O_3 yapısına ait Raman spektrumu

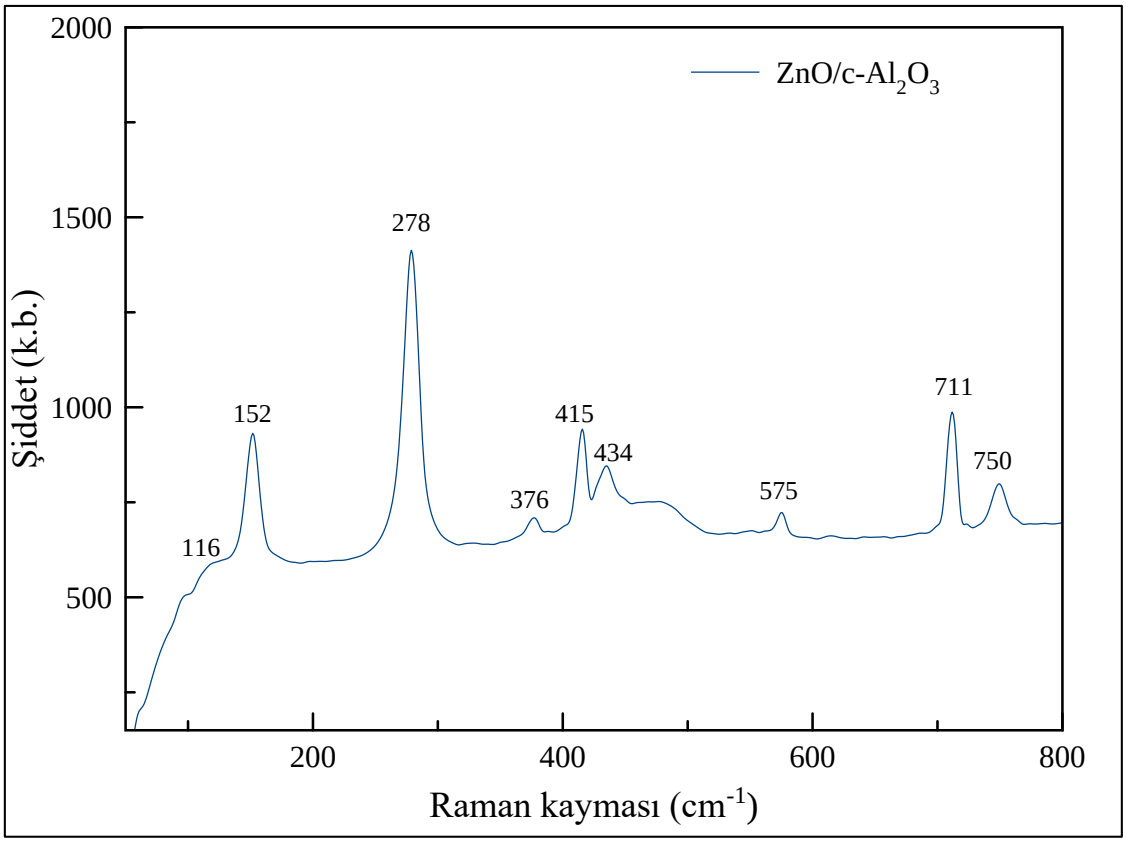
Şekil 4.5 ile r yönelimli Al_2O_3 üzerine büyütülen ZnO ince filme ait Raman ölçüm sonucuna bakıldığında, ZnO'a ait 645 cm^{-1} bir tane titreşim modu görüldü. Yüzeyde E2(H) moduna karşılık gelen 438 cm^{-1} piki görülmemiştir. Bu pikin görülmemesinin nedeni çok şiddetli Al_2O_3 pikinin ZnO'ya ait piki baskılamasındandır. Ayrıca ZnO kristallerin tamamen kristalize olmadığı sonucuna varılabilir. Bu numuneye ait piklerin zayıf olduğu görüldü.



Şekil 4.6. ZnO/m- Al_2O_3 yapısına ait Raman spektrumu

Şekil 4.6 ile m- yönelimli Al_2O_3 alttaş üzerine büyütülen ZnO ince filme ait Raman spektrumu görülmektedir. ZnO'ya ait 484 cm^{-1}, 612 cm^{-1}, 640 cm^{-1} ve 707 cm^{-1} dört titreşim modu görüldü.

150 cm^{-1} titreşim modu literatürde $Zn(OH)_2$ yapısı ile ilişkilendirilmektedir [46]. Ayrıca bu çalışmada yüksek sıcaklık tavlamalarında dahi $Zn(OH)_2$ yapısının varlığı görüldü. Raman sektrumunda 484 cm^{-1} piki görülmüş olup ZnO kristalinin 2LA titreşimine karşılık gelmektedir. Bu numuneye ait 484 cm^{-1} titreşimi r- yönelimine ait numuneye göre daha geniş olduğu görüldü.



Şekil 4.7. ZnO/c- Al_2O_3 yapısına ait Raman spektrumu

Şekil 4.7 ile c- yönelimli Al_2O_3 safir alttaşlar üzerine büyütülen ZnO'a ait Raman spektrumu görülmektedir. Diğer filmlere göre daha kaliteli yapıdadır.

ZnO'a ait 278cm^{-1}, 376 cm^{-1}, 434 cm^{-1} üç titreşim piki görülmüştür.
434 cm^{-1} piki 415 cm^{-1} pikinden belirgin şekilde ayrılmıştır. Bu ayrım diğer numunelerde belirgin değildir. Bu sonuca göre c- Al_2O_3 üzerine büyütülen ZnO kristallerin daha çok kristalize olduğu söylenebilir. Ne kadar çok titreşim olmuşsa ZnO bağları daha kuvvetlidir

Raman sonuçları bize yüzeyde ZnO kristalinin varlığını doğrulamaktadır. Fakat pik şiddetlerinin çok güçlü olmadığını bu da ZnO'nun iyi kristalize olmadığını gösteriyor. Yine diğerlerinden en kaliteli ve iyi kristalliğe sahip c- yönelimli Al_2O_3 alttaş üzerine büyütülen ZnO numunesine aittir.

4.3. ZnO İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

4.3.1. Giriş

Bu kısımda büyütülen ZnO ince filmlerin Van der Pauw'un dörtlü kare kontak yöntemiyle taşıyıcı yoğunluğu, Hall hareketliliği, özdirenç değerleri ölçüldü.

4.3.2. Özdirenç ölçümleri

r- Al_2O_3/ZnO, m- Al_2O_3/ZnO ve c- Al_2O_3/ZnO yapılarının özdirenç ve Hall ölçümleri, Hall etkisi ölçüm sisteminde sabit 0,4 T manyetik alan altında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.3. RF138, RF139 ve RF140 kodlu numunelerin özdirenç ölçümleri

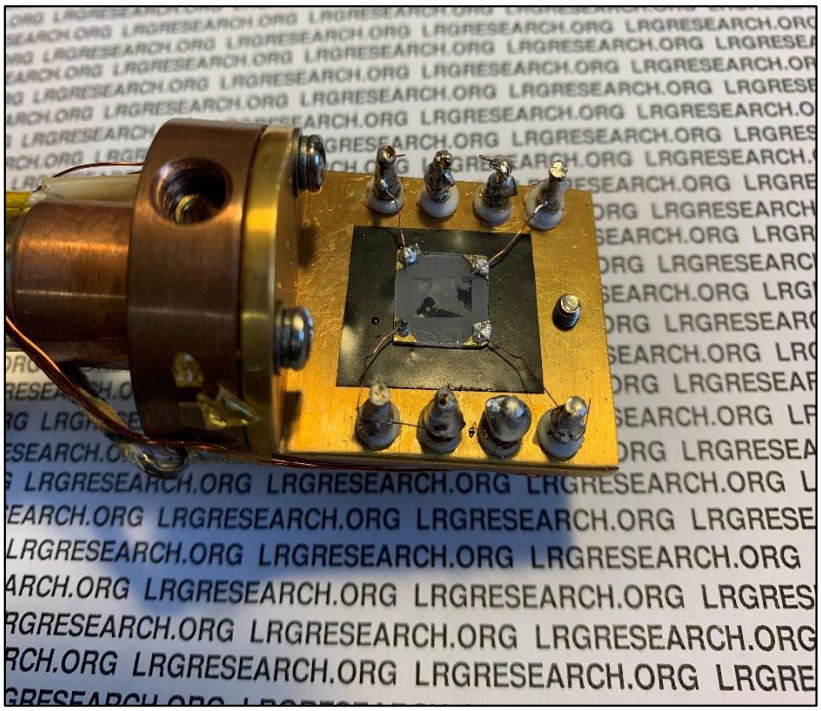
Numune ismi	Özdirenç (ρ) (ohm)
RF138 (r- Al_2O_3/ZnO)	$2,3x10^3$
RF139 (m- Al_2O_3/ZnO)	$6,3x10^3$
RF140 (c- Al_2O_3/ZnO)	$8,23x10^3$

Özdirenç değerlerine bakıldığında üç numune için de özdirenç değerleri birbirinden farklı olduğu görülmektedir. c- ve m- yönelimli numunelerin özdirenç değerleri birbirinden farklı çıkmıştır. r- yönelimli numunenin özdirenç değeri oldukça düşüktür.

4.3.3. Hall ölçümleri

Hall etkisi ölçümleri 0,4 T manyetik alan altında alındı. ZnO/r- Al_2O_3, ZnO/m- Al_2O_3 ve ZnO/c- Al_2O_3 üç numune için Hall etkisi ölçümlü sonuçlarına göre taşıyıcı yoğunluğu ve Hall hareketliliği kısaca tartışıldı.

Kontaklar, sırasıyla 5nm ve 300nm kalınlığa sahip titanyum ve altının 200 ℃ sıcaklığında 2 dakika boyunca tavlandırılması ile hazırlandı. Numunelerin köşelerinde metal kontakların üzerine indiyum eritilerek köşelerden kontak alındı. Şekil 4.8'de numune köşesinden alınmış kontak görülmektedir. Belli bir sıcaklıkta indiyumların eriyerek metal kontaklar üzerine yapışması sağlandı. Her numune için Van der Pauw kare kontak metoduna göre yerleştirilip ölçüm alındı.



Resim 4.6. Numunenin köşelerinden alınan Van der Pauw kontak yapısı. Numune şeffaf olduğu için arkadan yapıştırma görülmektedir.

Hall etkisi ölçümlerine göre r-, m- ve c- yönelimli numunelerin taşıyıcı yoğunlukları sırasıyla, $2{,}04 \times 10^{14}$ cm^{-2}, $2{,}34 \times 10^{14}$ cm^{-2} ve $2{,}85 \times 10^{12}$ cm^{-2} olarak hesaplandı. r- ve m-yönelimli numunelere ait taşıyıcı yoğunlukları birbirine yakın çıkmakla beraber c-yönelimli numunenin taşıyıcı yoğunluğu bu numunelerden farklı çıkmıştır.

r-, m- ve c- yönelimli alttaşlar üzerine büyütülen ZnO ince filmlerin Hall hareketlilikleri sırasıyla, 20,9 $cm^2/V.s$, -7,4 $cm^2/V.s$ ve -4,0 $cm^2/V.s$ olarak ölçülmüştür. Hall hareketlilik değerlerinde görülen (-) ve (+) değerler, ZnO ince filmlerin sırasıyla n-tipi ve p-tipi yarıiletken davranış sergilediğini göstermiştir. Hall hareketlilikleri üç numune içinde birbirinden farklı çıkmıştır. En düşük hareketlilik c- yönelimli numuneye ait iken en yüksek hareketlilik ise r- yönelimli numuneye aittir. Büyüme gerçekleşen r- yönelimli attaş üzerine büyüyen kristalde daha yüksek hareketlilik elde edilirken hekzagonal büyümelerde görece daha düşük hareketlilik gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.4. RF138, RF139 ve RF140 kodlu numunelerin özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall hareketliliği

Numune ismi	Özdirenç (Ω) ohm	Taşıyıcı yoğunluğu (cm^{-2})	Hall hareketliliği ($cm^2/V.s$)
RF138 (r- Al_2O_3/ZnO)	$2,30x10^3$	$2,041x10^{14}$	20,913
RF139 (m- Al_2O_3/ZnO)	$6,03x10^3$	$2,344x10^{14}$	-7,459
RF140 (c- Al_2O_3/ZnO)	$8,23x10^5$	$2,851x10^{12}$	-4,009

Hall ölçümleri alınan ZnO/r-Al_2O_3 numunesi p-tipi özellik göstermiştir. Normalde ZnO yapısı n-tipi davranış gösterir. Büyütme sonrası p-tipi özellik göstermesinin nedeni; ZnO içinde bulunan asetat dehidrad grubundan kaynaklanmaktadır. C safsızlığından dolayı numune p-tipi davranış sergilediği düşünülmektedir. Yüzeylere yapışan C safsızlıkları farklı olduğundan taşıyıcı yoğunlukları da farklı olmuştur. Taşıyıcı yoğunluğu fazla olması yüzeye daha fazla C atomlarının bağlandığı düşünülebilir [53].

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sis-CVD (Mist-CVD) yöntemiyle r-, m- ve c- yönelimli Al_2O_3 alttaşlar üzerine ZnO ince filmler büyütüldü. Büyütülen bu filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelendi.

Filmlerin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla XRD, AFM ve SEM görüntüleri incelenerek XRD kırınım deseninden örgü parametreleri hesaplanmıştır. XRD grafiklerine göre tüm filmlerde kristal yapı oluştuğu gözlemlenip ZnO kristalinin hekzagonal yapıya sahip olduğu belirlendi. AFM görüntülerinde ZnO kristallerinin yüzeye homojen olarak dağıldığı tespit edilmiştir. Yüzeyin pürüzlülüğü en az olan numune c- yönelimli numuneye ait olup en fazla pürüzlü yüzey r- yönelimli numuneye aittir. Parçacık boyutu arttıkça yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. SEM görüntüleri ise XRD grafiklerini doğrular niteliktedir. XRD kırınım deseni aracılığıyla parçacık büyüklüğü, ZnO'nun örgü parametreleri hesaplandı. Hesaplanan örgü parametreleri literatürdeki ZnO'nun örgü parametreleriyle uyumlu sonuç vermektedir.

Elektriksel özelliklerini incelemek içinse Hall ölçümleri yapıldı, yapısal özellik bilgisi veren Raman ölçümü yapılmıştır. Hall hareketliliği, özdirenç değerleri üç numune içinde farklı çıkmıştır. Bu değerlerin farklı çıkmasının nedeni C atomlarının her numune yüzeyine farklı oranlarda yapışmasıyla ilgili olabilir. Normalde ZnO n-tipi özellik gösterirken Hall ölçümleri sonucunda p-tipi davranış sergilemiştir. ZnO yapısının içinde bulunan asetat dihidrat ($Zn(CH_3CO_2)_2.2H_2$) tuzunun karbon safsızlığı sağlayarak p-tipi özellik göstermesine sebep olduğu düşünülmektedir. Raman ölçüm sonuçları yüzeyde ZnO yapısının olduğunu doğrular niteliktedir. Al_2O_3 tabakasının kalın ZnO tabakasının ise ince olmasından dolayı Al_2O_3 piklerinin ZnO piklerini baskılar niteliktedir. Bu nedenle ZnO titreşimleri görece zayıftır. Ayrıca, ZnO filmler iyi kristalize olmamış olabilir. Gelecekte tavlama sıcaklığı değiştirilerek, başka ZnO kaynakları kullanılarak veya sıcaklık değerleri değiştirilerek ZnO yapısı daha detaylı incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Look, D. C. (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering: B*, 80(1-3), 383-387.

2. Krunks, M., and Mellikov, E. (1995). Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. *Thin Solid Films*, 270(1-2), 33-36.

3. Kawaharamura, T., Nishinaka, H., and Fujita, S. (2008). Growth of crystalline zinc oxide thin films by fine-channel-mist chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(6R), 4669.

4. Jeon, H. J., Lee, S. G., Shin, K. S., Kim, S. W., and Park, J. S. (2014). Growth behaviors and film properties of zinc oxide grown by atmospheric mist chemical vapor deposition. *Journal of alloys and compounds*, 614, 244-248.

5. Aydoğan, Ş. (2011). *Katıhal fiziği.* (Birinci baskı). Türkiye: Nobel Yayın Dağıtım, 221-222.

6. Kittel, C. (2014). *Katı Hal Fiziğine Giriş* (çev. G. Önengüt, D. Önengüt). Ankara: Palme Yayıncılık. (Eserin orijinali 1954'de yayımlandı). 187.

7. Tüzemen, E. Ş. (2007*). ZnO İnce filmlerin Eldesi ve Aygıt Üretimi İçin Parametrelerin Optimizasyonu,* Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 74-83.

8. Aydoğan, Ş. (2011). *Katıhal fiziği.* (Birinci baskı). Türkiye: Nobel Yayın Dağıtım,227-230.

9. Wen, Q., Wei, X., Jiang, F., Lu, J., and Xu, X. (2020). Focused Ion Beam Milling of Single-Crystal Sapphire with A-, C-, and M-Orientations. *Materials*, 13(12), 2871.

10. Kopeliovich, D. (2018). Advances in manufacture of ceramic matrix composites by infiltration techniques. *In Advances in Ceramic Matrix Composites* (pp. 93-119). Woodhead Publishing.

11. Look, D. C., Reynolds, D. C., Sizelove, J. R., Jones, R. L., Litton, C. W., Cantwell, G., and Harsch, W. C. (1998). Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Communications*, 105(6), 399-401.

12. Nause, J., and Nemeth, B. (2005). Pressurized melt growth of ZnO boules. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4), S45.

13. Maeda, K., Sato, M., Niikura, I., and Fukuda, T. (2005). Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4), S49.

14. Kaidashev, E. M., Lorenz, M. V., Von Wenckstern, H., Rahm, A., Semmelhack, H. C., Han, K. H., and Grundmann, M. (2003). High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letters*, 82(22), 3901-3903.

15. Edahiro, T., Fujimura, N., and Ito, T. (2003). Formation of two-dimensional electron gas and the magnetotransport behavior of ZnMnO/ZnO heterostructure. *Journal of Applied Physics*, 93(10), 7673-7675.

16. Iwata, K., Fons, P., Niki, S., Yamada, A., Matsubara, K., Nakahara, K., and Takasu, H. (2000). Improvement of electrical properties in ZnO thin films grown by radical source (RS)-MBE. *Physica Status Solidi* (a), 180(1), 287-292.

17. Albrecht, J. D., Ruden, P. P., Limpijumnong, S., Lambrecht, W. R. L., and Brennan, K. F. (1999). High field electron transport properties of bulk ZnO. *Journal of Applied Physics*, 86(12), 6864-6867.

18. Yamamoto, T., Shiosaki, T., and Kawabata, A. (1980). Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by rf planar-magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 51(6), 3113-3120.

19. Mitsuyu, T., Ono, S., and Wasa, K. (1980). Structures and SAW properties of rf-sputtered single-crystal films of ZnO on sapphire. *Journal of Applied Physics*, 51(5), 2464-2470.

20. Hachigo, A., Nakahata, H., Higaki, K., Fujii, S., and Shikata, S. I. (1994). Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 65(20), 2556-2558.

21. Gardeniers, J. G., Rittersma, Z. M., and Burger, G. (1998). Preferred orientation and piezoelectricity in sputtered ZnO films. *Journal of Applied physics*, 83(12), 7844-7854.

22. Tiku, S. K., Lau, C. K., and Lakin, K. M. (1980). Chemical vapor deposition of ZnO epitaxial films on sapphire. *Applied Physics Letters***,** 36(4), 318-320.

23. Galli, G., and Coker, J. E. (1970). Epitaxial ZnO on sapphire. *Applied Physics Letters*, 16(11), 439-441.

24. Kasuga, M., and Mochizuki, M. (1981). Orientation relationships of zinc oxide on sapphire in heteroepitaxial chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 54(2), 185-194.

25. Kim, K. K., Song, J. H., Jung, H. J., Choi, W. K., Park, S. J., and Song, J. H. (2000). The grain size effects on the photoluminescence of ZnO/α-Al 2 O 3 grown by radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 87(7), 3573-3575.

26. Chen, Y., Bagnall, D. M., Koh, H. J., Park, K. T., Hiraga, K., Zhu, Z., and Yao, T. (1998). Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization. *Journal of Applied Physics*, 84(7), 3912-3918.

27. Fons, P., Iwata, K., Niki, S., Yamada, A., and Matsubara, K. (1999). Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α-Al2O3. *Journal of Crystal Growth*, 201, 627-632.

28. Vispute, R. D., Talyansky, V., Choopun, S., Sharma, R. P., Venkatesan, T., He, M., and Jones, K. A. (1998). Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices. *Applied Physics Letters*, 73(3), 348-350.

29. Liu, Y., Gorla, C. R., Liang, S., Emanetoglu, N., Lu, Y., Shen, H., and Wraback, M. (2000). Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD. *Journal of Electronic Materials*, 29(1), 69-74.

30. Lad, R. J., Funkenbusch, P. D., and Aita, C. R. (1980). Postdeposition annealing behavior of rf sputtered ZnO films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 17(4), 808-811.

31. Johnson, M. A. L., Fujita, S., and Rowland, W. H. (1992). J., WC Hughes, JW Cook and JF Schetzina. *J. Electron. Mater*, 21, 157.

32. Shih, W. C., and Wu, M. S. (1994). Growth of ZnO films on GaAs substrates with a SiO_2 buffer layer by RF planar magnetron sputtering for surface acoustic wave applications. *Journal of Crystal Growth*, 137(3-4), 319-325.

33. Vossen, J. L. (1976). *Transparent conducting films* (Doctoral dissertation, American Vacuum Society).

34. Galli, G., and Coker, J. E. (1970). Epitaxial ZnO on sapphire. *Applied Physics Letters*, *16*(11), 439-441.

35. Kadota, M., and Minakata, M. (1998). Piezoelectric properties of ZnO films on a sapphire substrate deposited by an RF-magnetron-mode ECR sputtering system. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(part 1), 2923-2926.

36. Kadota, M., Miura, T., and Minakata, M. (2002). Piezoelectric and optical properties of ZnO films deposited by an electron–cyclotron-resonance sputtering system. *Journal of Crystal Growth*, 237, 523-527.

37. Koinuma, H., Kanda, N., Nishino, J., Ohtomo, A., Kubota, H., Kawasaki, M., & Yoshimoto, M. (1997). Laser MBE of ceramic thin films for future electronics. *Applied Surface Science*, 109, 514-519.

38. Singh, A. V., Mehra, R. M., Buthrath, N., Wakahara, A., and Yoshida, A. (2001). Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient. *Journal of Applied Physics*, 90(11), 5661-5665.

39. Chukichev, M. V., Ataev, B. M., Mamedov, V. V., Alivov, Y. I., and Khodos, I. I. (2002). Cathodoluminescence of ZnO/GaN/α-Al 2 O 3 heteroepitaxial structures grown by chemical vapor deposition. *Semiconductors*, 36(9), 977-980.

40. Wang, S. (2015). Stress on anti-abrasive performance of sol-gel derived nanocoatings. In *Anti-Abrasive Nanocoatings* (pp. 57-79). Woodhead Publishing.

41. Lu, J. G., Kawaharamura, T., Nishinaka, H., Kamada, Y., Ohshima, T., and Fujita, S. (2007). ZnO-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 299(1), 1-10.

42. Durlu, T. N., and Giriş, K. F. (1992). Üçüncü baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 312.

43. Kabak, M. (2004). *X-ışınları kristalografisi*. Bıçaklar Kitabevi, 232.

44. Narin, P. (2014*). InGaN ve GaN kuantum kuyulu InAIN/GaN yüksek elektron hareketililiğine sahip transistörlerin elektron iletim özellikleri*, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 39-43.

45. Lutz, H. D., Jung, C., Mörtel, R., Jacobs, H., and Stahl, R. (1998). Hydrogen bonding in solid hydroxides with strongly polarising metal ions, β-Be (OH) 2 and ε-Zn (OH) 2. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54(7), 893-901.

46. Dietl, T., and Ohno, H. (2000). F, Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand. *Science*, 287, 1019.

47. Mollwo, E., and Angev, Z. (1954). Dispersion, absorption and thermal emission of zinc oxide crystals. *Phys*, 6, 257.

48. Katsuyama, S., Takagi, Y., Ito, M., Majima, K., Nagai, H., Sakai, H., and Kosuge, K. (2002). Thermoelectric properties of (Zn 1− y Mg y) 1− x Al x O ceramics prepared by the polymerized complex method. *Journal of Applied Physics*, 92(3), 1391-1398.

49. Gray, T. J. (1954). Sintering of zinc oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 37(11), 534-538.

50. Hayes, W., and Loudon, R. (1978). Scattering of Light by Crystals, *J. Wiley and Sons*, New York.

51. Okuno, T., Oshima, T., Lee, S. D., and Fujita, S. (2011). Growth of SnO2 crystalline thin films by mist chemical vapour deposition method. *Physica Status Solidi*, 8(2), 540-542.

52. Tan, S. T., Sun, X. W., Yu, Z. G., Wu, P., Lo, G. Q., and Kwong, D. L. (2007). p-type conduction in unintentional carbon-doped ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 91(7), 072101.

53. Aydoğan, Ş. (2011). Katıhal fiziği. (Birinci baskı). Türkiye: Nobel Yayın Dağıtım, 457-4

54. Yurdakul, Ş. (2010). *Spektroskopi ve grup teorisinin temelleri: ders notları*. Gazi Kitabevi. 78-81.



GAZİ GELECEKTİR..