

**GALYUM KATKILI ÇİNKO OKSİT İNCE FİMLERİN
KARAKTERİZASYONU VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN
İNCE FİMLERE OLAN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**CHARACTERIZATION OF GALLIUM DOPED ZINC OXIDE
THIN FILMS AND INVESTIGATION OF THE EFFECT OF
GROWTH PARAMETERS ON THE THIN FILMS**

ENVER KAHVECİ

PROF. DR. F. BETÜL KAYNAK

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

NANOTEKNOLOJİ ve NANOTİP Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2017

ENVER KAHVECİ' nin hazırladığı **"Galyum Katkılı Çinko Oksit İnce Filmlerin Karakterizasyonu ve Üretim Parametrelerinin İnce Filmlere Olan Etkilerinin İncelenmesi"** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

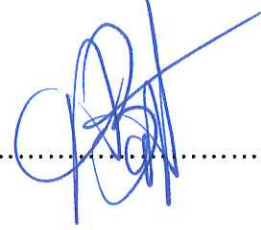
Prof. Dr. Süheyla ÖZBEY
Başkan



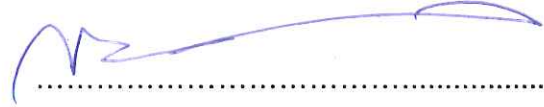
Prof. Dr. F. Betül KAYNAK
Danışman



Doç. Dr. Akın BACIOĞLU
Üye



Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK
Üye



Doç. Dr. Memed DUMAN
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

PROF. DR. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- Tezimin/Raporumun 03.04.2022 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

03/04 /2017

Enver KAHVECİ

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

03 /04/ 2017

ENVER KAHVECİ

ÖZET

GALYUM KATKILI ÇİNKO OKSİT İNCE FİMLERİN KARAKTERİZASYONU VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN İNCE FİMLERE OLAN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ENVER KAHVECİ

Yüksek Lisans Tezi, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: PROF. DR. F. BETÜL KAYNAK

Nisan 2017, 98 sayfa

Saydam ve iletken oksit (TCO) ince filmler, yüksek optik geçirgenliğin yanı sıra düşük özdirenç değerlerine sahip malzemelerdir. Bu üstün özellikleri sayesinde optoelektronik, ince film transistörler, güneş hücreleri, sıvı kristal ekranlar (LCD), dokunmatik ekranlar ve enerji tasarruflu pencereler gibi birçok ileri teknoloji uygulamada yaygın kullanım alanına sahiptir. İndiyum kalay oksit (ITO); uygulama genişliği, farklı üretim teknikleri ile üretilebilmesi, kimyasal kararlılığı, iyi elektriksel iletkenliği ve yüksek optik geçirgenliği sayesinde en çok tercih edilen TCO ince film malzemesi olmuştur. Günümüzde ITO'nun bu popülerliğinin yanında, indiyum kaynaklarının yetersizliği, pahalılığı ve toksik bir element olması nedeniyle alternatif TCO ince filmler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Yüksek optik geçirgenliği, iyi elektriksel iletkenliği, toksik olmaması ve ucuz maliyetli olması nedeniyle, galyum (Ga) katkılı çinko oksit (ZnO) TCO ince filmler üzerinde yapılan çalışmalar günden güne önem kazanmaktadır.

Ga katkılı ZnO ince filmler birçok üretim tekniği ile üretilebilmektedir. RF manyetik alanda sıçratma tekniği de bu tekniklerden birisidir. Üretim parametreleri ince filmlerin karakteristikleri üzerinde doğrudan etkilidir. Yapılan araştırmalarda bu üretim parametreleri olan; RF gücü, Ar proses basıncı, hedef-alttaş arası mesafesi, alttaş sıcaklığı, üretim sıcaklığı, üretim hızı gibi değerlerin ince filmlere olan etkileri incelenmekte ve optimizasyonu hedeflenmektedir.

Bu çalışma kapsamında RF manyetik alanda sıçratma tekniği ile farklı RF gücü ve Ar proses basıncında üretilmiş Ga katkılı ZnO ince filmlerin karakterizasyonları yapılmıştır. Örneklerin optik, elektriksel ve yapısal özelliklerinin anlaşılabilmesi için, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), X-ışınları kırınımı (XRD), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), mor ötesi ve görünür bölge optik geçirim spektroskopisi (UV-VIS), odaklanmış iyon demeti (FIB) ve dört nokta kontak karakterizasyon cihazları kullanılmıştır.

Karakterizasyonlar sonucunda, 230 W ve 0,4 Pa Ar üretim basıncına sahip olan ince filmimizin TCO uygulamalar için en uygun karakteristiğe sahip olduğu görülmüştür. 14,37 nm/dakika kaplama hızı ile büyütülmüş bu Ga katkılı ZnO ince filmimiz; 430 nm film kalınlığına, 400-800 nm dalga boyu aralığında ortalama % 83,2 optik geçirgenliğe, ortalama 120 nm tanecik ve 32,5 ($\pm 18,8$) nm kristalit büyüklüğüne, 8,96 nm yüzey pürüzlülüğüne, $1,51 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ öz dirence, $7,19 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcı yoğunluğuna, 5,72 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ Hall mobilitesine ve film içerisinde atomik olarak % 49,54 çinko, % 46,11 oksijen ve % 4,35 galyum oranına sahiptir.

Elde edilen karakterizasyon verileri ışığında RF manyetik alanda sıçratma yönteminde RF gücü ve Ar proses basıncı değişiminin ince film karakteristikleri üzerine olan etkileri anlaşılmış olup, ilerleyen çalışmalarda sistem optimizasyonları sağlanarak daha kaliteli katkılı ZnO ince filmler üretilmesi hedeflenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Saydam ve iletken oksitler, TCO, GZO, ZnO:Ga, RF manyetik alanda sıçratma, XPS, XRD, GIXRD, kristalit büyüklüğü, XPS haritalama

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF GALLIUM DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS AND INVESTIGATION OF THE EFFECT OF GROWTH PARAMETERS ON THE THIN FILMS

ENVER KAHVECİ

Master of Science, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Advisor: PROF. DR. F. BETÜL KAYNAK

April 2017, 98 pages

Transparent conductive oxide (TCO) thin films are materials with low resistivity values as well as high optical transmittance. Thanks to these outstanding features, they pave the way for many high-tech applications such as optoelectronics, thin film transistors, solar cells, liquid crystal displays (LCD), touch screens and energy saving windows. Indium tin oxide (ITO), owing to its wide application area, different techniques of production, chemical stability, good electrical conductivity and high optical transparency, has become the most preferred TCO thin film material.

Recently, even though its popularity among the TCO research society, alternative TCO thin films are being tried to be developed because of inadequate indium sources, its high cost and toxicity. With this motivation, studies on gallium (Ga) doped zinc oxide (ZnO) TCO thin films have gained importance from day by day due to its high optical transparency, good electrical conductivity, non-toxicity and low cost. Ga-doped ZnO thin films can be produced by many production techniques

such as RF magnetron sputtering. In this method, deposition parameters directly influence the final characteristics of the thin films. Studies on this subject are mainly focused on investigating the effects of these deposition parameters such as RF power, Argon pressure during the process, distance between the target and the substrate, substrate temperature, deposition temperature and deposition rate on thin films and hence defining the optimal deposition parameters.

In the scope of this thesis, Ga doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering technique by different RF power and Ar pressures are characterized. To understand the optical, electrical and structural properties of the thin films, atomic force microscope (AFM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet–visible spectrophotometry (UV-VIS), focused ion beam (FIB) and four-point probe characterization equipments are used.

As a result of characterizations, thin film with an RF power of 230 W and Ar pressure of 0.4 Pa is found to have best characteristics for TCO applications. This Ga-doped ZnO film, with a deposition rate of 14.37 nm/min and 430 nm of film thickness, has optical transmittance of 83.2 % within the wavelength range of 400-800 nm. In addition, it is found to have an average of 120 grains with 32.5 (± 18.8) nm crystallite size, 8.96 nm of surface roughness, 1.51×10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$ resistivity, 7.19×10^{21} cm^{-3} carrier concentration 5.72 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ of Hall mobility. Atomic percentages of the elements of Zn, O and Ga in the film are found to be 49.54 %, 46.11 % and 4.35 %, respectively.

In the light of this information obtained from the characterization results, the effect of RF power and Ar process pressure on the resulting thin film characteristics is well understood, and bridging over the production of better optimized high quality doped ZnO thin films is aimed.

Keywords: Transparent conductive oxide, TCO, GZO, ZnO:Ga, RF magnetron sputtering, XPS, XRD, GIXRD, crystallite size, XPS mapping

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında beni yönlendiren, bilgi, alaka ve yardımlarını esirgemeyen, her daim bana sabır gösteren değerli danışman hocam **Prof. Dr. F.Betül KAYNAK**'a öncelikli olarak en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında kullanmış olduğum örneklerin üretimini gerçekleştiren ve tez çalışmam boyunca bana zaman ayırarak kıymetli yardımlarını, bilgi ve yorumlarını esirgemeyen **Dr. Nilüfer EVCİMEN DUYGULU** ve **Doç. Dr. Alp Osman KODOLBAŞ**'a,

Değerli bilgi, tecrübe ve yorumlarını benimle paylaşan ve analizlerim sırasında bana yardımcı olan **Dr. Eda GOLDENBERG**, **Doç. Dr. Emre GÜR** ve **Mustafa GÜLER**'e,

Tez çalışmamda bana destek ve yardımcı olan değerli arkadaşlarım; **Adem SARAÇ**, **İnci DÖNMEZ**, **Çağla ÖZGİT AKGÜN**, **Alican NOYAN**, **Burak SEVİN**, **Gökçe ÇELİK**, **Serkan BAŞÇERİ** ve **Seda KİZİR**'e,

Beni karşılıksız bir şekilde destekleyen ve cesaretlendiren; **Sevgili Annem**, **Babam** ve **Kardeşim**'e,

Son ve özel olarak bana her konuda sevgi, sabır ve anlayış gösteren **Sevgili Eşim Aslı KAHVECİ**'ye,

En içten sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar, Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (FHD-2016-9460).

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK ALTYAPI VE KURAMSAL BİLGİLER	4
2.1. Saydam ve İletken Oksit (TCO) İnce Filmler.....	4
2.2. Çinko Oksit.....	6
2.2.1. Çinko Oksit için Katkı Elementleri	8
2.3. TCO İnce Film Üretim Teknikleri	10
2.3.1. Manyetik Alanda Sıçratma Tekniği.....	11
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	14
3.1. GZO İnce Filmlerin Üretimi	14
3.2. GZO İnce Filmlerin Karakterizasyonları	15
3.2.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	15
3.2.2. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)	17
3.2.2.1. Sıyırma Açısında X-Işını Kırınımı (GIXRD)	20
3.2.2.2. XRD Verileri ile Kristalit Boyutunun Hesaplanması	21
3.2.2.3. Karakterizasyonda Kullanılan XRD Cihazı ve Ölçüm Parametreleri	24
3.2.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	26
3.2.4. Odaklanmış İyon Demeti (FIB).....	28
3.2.5. Dört Nokta Kontak Tekniği ile Elektriksel Ölçümler.....	29
3.2.6. Mor Ötesi ve Görünür Bölge (UV-VIS) Optik Geçirim Spektroskopisi	31
4. DENEYSEL VERİLER VE TARTIŞMALAR.....	33
4.1. Odaklanmış İyon Demeti (FIB) Verileri ve Yorumları	33
4.2. Elektriksel Ölçüm Verileri ve Tartışmaları	43
4.3. UV-VIS Optik Geçirim Spektroskopisi Verileri ve Tartışmaları	45
4.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Verileri ve Tartışmaları	47
4.5. X-Işını Kırınımı Tekniği Verileri ve Tartışmaları	51

4.6. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Verileri ve Tartışmaları -----	59
5. SONUÇLAR-----	82
Kaynaklar-----	85
Özgeçmiş-----	97

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1. ZnO hekzagonal, (a) rocksalt kristal yapısı, (b) zinc blende kristal yapısı, (c) wurtzite kristal yapısı-----	7
Şekil 2.2. Sıçratma tekniği yapısı -----	11
Şekil 2.3. Manyetik alanda sıçratma tekniği-----	12
Şekil 3.1. AFM cihazı bileşenleri ve manivela sivri ucu -----	16
Şekil 3.2. R_q ve R_a 'nın yüzey profilinde gösterimi -----	17
Şekil 3.3. X-ışını tüpü yapısı -----	18
Şekil 3.4. Bragg kırınımının şematik gösterimi -----	19
Şekil 3.5. GIXRD yönteminin şematik gösterimi -----	20
Şekil 3.6. GIXRD için önerilen cihaz bileşenleri-----	21
Şekil 3.7. Malzemenin yapısında bulunan öğelerin büyüklük karşılaştırması -----	22
Şekil 3.8. Örnek bir W-H grafiği -----	24
Şekil 3.9. (a) PANalytical X'Pert Pro MPD cihazı, (b) PANalytical X'Pert Pro MRD cihazı -----	25
Şekil 3.10. Fotoelektron oluşumunun şematik gösterimi -----	26
Şekil 3.11. XPS cihazının temel bileşenleri -----	27
Şekil 3.12. FIB cihazı-----	29
Şekil 3.13. Van der Pauw metodu şematik gösterimi-----	30
Şekil 3.14. UV-VIS Spektroskopisi çalışma diyagramı -----	31
Şekil 4.1. GZO örneğin Pt kaplanması sonrası yüzey görüntüsü -----	33
Şekil 4.2. GZO örneğin Ga aşındırma işlemi sonrasında yüzey görüntüsü-----	34
Şekil 4.3. GZO-03'e ait yüzey kesit görüntüsü -----	35
Şekil 4.4. GZO-05'e ait yüzey kesit görüntüsü -----	36
Şekil 4.5. GZO-24'e ait yüzey kesit görüntüsü -----	37
Şekil 4.6. GZO-03'ün yüzey görüntüleri -----	39
Şekil 4.7. GZO-05'in yüzey görüntüleri -----	40
Şekil 4.8. GZO-24'ün yüzey görüntüleri -----	41
Şekil 4.9. GZO örneğin dört nokta kontağı -----	43
Şekil 4.10. GZO örneklerin öz direnç, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesi -----	45
Şekil 4.11. GZO örneklerin yüzde geçirgenlik grafiği -----	46

Şekil 4.12. GZO-03'ün AFM yüzey ve 3D topografi görüntüleri -----	48
Şekil 4.13. GZO-05'in AFM yüzey ve 3D topografi görüntüleri -----	49
Şekil 4.14. GZO-24'ün AFM yüzey ve 3D topografi görüntüleri -----	50
Şekil 4.15. GZO ince filmlerin Gonio ölçümü kırınım desenleri -----	52
Şekil 4.16. GZO ince filmlerin GIXRD ölçümü kırınım desenleri -----	56
Şekil 4.17. GZO örneklerin W-H metodu analizi grafikleri-----	58
Şekil 4.18. (a) GZO-03, (b) GZO-05 ve (c) GZO-24 ince filmlerinin yüzey genel tarama grafikleri -----	61
Şekil 4.19. (a) GZO-03, (b) GZO-05 ve (c) GZO-24 ince filmlerinin 300s Ar aşındırması sonrası yüzey genel tarama grafikleri -----	62
Şekil 4.20. (a) GZO-03, (b) GZO-05 ve (c) GZO-24 ince filmlerine ait O1s HRXPS grafikleri ve sonuçları -----	65
Şekil 4.21. (a) GZO-03, (b) GZO-05 ve (c) GZO-24 ince filmlerine ait 300s Ar aşındırması sonrası O1s HRXPS grafikleri ve sonuçları -----	66
Şekil 4.22. GZO-03'e ait Ar aşındırma seviyesi ile O1s, Zn2p ve Ga2p HRXPS değişimleri-----	69
Şekil 4.23. GZO-05'e ait Ar aşındırma seviyesi ile O1s, Zn2p ve Ga2p HRXPS değişimleri-----	70
Şekil 4.24. GZO-24'e ait Ar aşındırma seviyesi ile O1s, Zn2p ve Ga2p HRXPS değişimleri-----	71
Şekil 4.25. GZO-03'e ait Ar aşındırma süresi ve aşındırma derinliğine karşılık C1s, O1s, Zn2p ve Ga2p atomik yüzde değişimleri-----	72
Şekil 4.26. GZO-05'e ait Ar aşındırma süresi ve aşındırma derinliğine karşılık C1s, O1s, Zn2p ve Ga2p atomik yüzde değişimleri-----	73
Şekil 4.27. GZO-24'e ait Ar aşındırma süresi ve aşındırma derinliğine karşılık C1s, O1s, Zn2p ve Ga2p atomik yüzde değişimleri-----	74
Şekil 4.28. GZO-03 yüzeyinden elde edilen O1s, Zn2p3 ve Ga2p3 elementel dağılım haritalamaları-----	76
Şekil 4.29. GZO-05 yüzeyinden elde edilen O1s, Zn2p3 ve Ga2p3 elementel dağılım haritalamaları-----	77
Şekil 4.30. GZO-24 yüzeyinden elde edilen O1s, Zn2p3 ve Ga2p3 elementel dağılım haritalamaları-----	78
Şekil 4.31. GZO-03 ince filminin yüzey elementel dağılım haritalaması-----	80

Şekil 4.32. GZO-05 ince filminin yüzey elementel dağılım haritalaması-----	80
Şekil 4.33. GZO-24 ince filminin yüzey elementel dağılım haritalaması-----	81

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 2.1. ZnO'nun yapısal ve elektriksel özellikleri-----	8
Çizelge 3.1. Üretilen örnekler ve bazı üretim parametreleri -----	15
Çizelge 4.1. GZO ince filmlerin film kalınlığı, kaplanma hızı ve ortalama tanecik büyüklükleri -----	42
Çizelge 4.2. GZO örneklerin elektriksel ölçüm sonuçları -----	44
Çizelge 4.3. Gonio taramasında elde edilen ve hesaplanan sonuçlar -----	54
Çizelge 4.4. GZO ince filmlerin bazı GIXRD sonuçları ve W-H hesabı sonuçları-	57
Çizelge 4.5. GZO ince filmlerin karşılaştırmalı genel tarama elementel atomik yüzde değerleri -----	63
Çizelge 4.6. GZO ince filmlerin karşılaştırmalı O1,O2 ve O3 HRXPS atomik yüzde değerleri -----	67

KISALTMALAR VE SİMGELER

Kısaltmalar

TCO	Saydam ve iletken oksit
RF	Radyo frekansı
TFT	İnce film transistör
LED	Işık yayan diyot
ITO	İndiyum kalay oksit
FTO	Flor kalay oksit
ALD	Atomik katman biriktirme
MOCVD	Metal-organik kimyasal buhar biriktirme
PLD	Atmalı lazer biriktirme
MBE	Moleküler demet epitaksi
PV	Fotovoltaik
IR	Kızıl ötesi
GZO (ZnO:Ga)	Galyum katkılı çinko oksit
AZO (ZnO:Al)	Alüminyum katkılı çinko oksit
IPA	İzopropil alkol
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
XRD	X-Işını kırınımı
XPS	X-Işını fotoelektron spektroskopisi
FIB	Odaklanmış iyon demeti
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV-VIS	Mor ötesi ve görünür bölge

GIXRD	Sıyırma açısında X-ışını kırınımı
XRR	X-ışını yansıması
SAXS	Küçük açı X-ışını saçılması
FWHM	Yarı yükseklikte tam genişlik
UHV	Ultra yüksek vakum
LPA	Çizgi profili analizi
HRXPS	Yüksek çözünürlük X-ışını fotoelektron spektroskopisi
RMS	Ortalama karekök

Simgeler

Å	Angström (10^{-10} metre)
Ω	Ohm
\$	Amerikan doları
eV	Elektron volt
K	Kelvin
V	Volt
nm	Nano metre
µm	Mikro metre
R_a	Ortalama pürüzlülük
R_q	Ortalama karekök pürüzlülük
Pa	Paskal
MHz	Mega hertz
W	Watt
dc	Doğru akım
D_{TS}	Hedef-alltaş arası mesafe

d_{hkl}	hkl Kristal düzlemleri arası mesafe
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu
L	Kristalit büyüklüğü
K	Şekilsel faktör sabiti
B	Pikin radyan cinsinden FWHM değeri
C	Stokes-Wilson sabiti
ε	Mikro gerilme
E_B	Bağlanma enerjisi
h	Plank sabiti
ν	Frekans
W	İş fonksiyonu
ρ	Özdirenç
A	Kesit alanı
R :	Direnç
R_s	Plaka özdirenci
n_s	Plaka yoğunluğu
I	Akım
μ	Hall mobilitesi
q	Temel yük
T	Tesla
I	Işık şiddeti
c	Madde konsantrasyonu
s	Saniye

1. GİRİŞ

Saydam ve iletken oksitler (TCO-Transparent conductive oxide) yüksek optik geçirgenliği elektriksel iletkenlikle birleştiren, birçok ileri teknolojik uygulamada tercih edilen özel bir malzeme grubudur. TCO malzemeler yüksek elektriksel iletkenlik, mobilite ve görünür bölgede yüksek geçirgenlik gibi özelliklerinin de vermiş olduğu avantajlar sayesinde, fotovoltaik-güneş pili uygulamalarda, yeni nesil dedektörler uygulamalarında, ince film transistörlerde (TFTs-Thin Film Transistors), ince panel ekranlarda, dokunmatik ekranlarda ve ışık yayan diyotlarda (LED-Light Emitting Diode) geçirgen elektrot ve/veya aktif katman olarak uygulama alanları bulmuşlardır [1–4].

Bugün, TCO malzemesi olarak birçok optoelektronik aygıt uygulamasında kullanılan indiyum kalay oksitler (ITO–Indium Tin Oxide); yüksek çevre kararlılığı, üretim aşamasında süreç kontrolü ve üstün yapısal özellikleri sayesinde birçok uygulamada tercih edilen malzeme olmuştur. Ancak yüksek verimlilikteki aygıtların üretilmesine olan ihtiyaç, zaten kısıtlı rezervi bulunan bir element olan indiyum elementinin fiyatlarının yükselmesine sebep olmaktadır. Ayrıca ITO'nun mekanik esnekliğinin düşük olması ve hidrojen plazma altındaki kararsızlığı da, alternatif TCO ince filmlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalara hız kazandırmıştır [5–7]. Araştırmalar genel olarak yeni TCO malzemelerinin geliştirilmesi ve indiyumun kullanımının azaltılmasına yönelik olmuştur. Bu çalışılan malzemeler arasından, çinko oksit (ZnO) zehirli etkilerinin olmaması, üretim rezerv sorunu olmaması ve ucuz olması sebepleriyle tercih edilmektedir. ZnO tabanlı ince filmlerin fiziksel özellikleri üretim yöntemine ve üretim parametrelerine güçlü bir şekilde bağlılık göstermektedir. Ancak, ZnO ve benzeri metal oksit malzemeler yeterince iletkenlik göstermemektedirler. Sadece sonradan kazandırılan oksijen eksikliği, metal fazlalığı ya da dışarıdan eklenen katkı elementleri ile malzemelerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri geliştirilebilmektedir. Son yıllarda, farklı katkı malzemelerinin ve üretim parametrelerinin ZnO filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerine olan etkisinin anlaşılmasına yönelik çok sayıda çalışmanın literatürde yer aldığı görülmektedir [3, 8–27].

ZnO ince filmlerde katkı malzemesi olarak genellikle In, B, F, Ge, Al, Si, Ga gibi elementler tercih edilmektedir. Bu katkı elementleri arasında da en çok tercih

edilenler Al ve Ga'dır. Al veya Ga katkısının, ZnO'nun iletkenliğini birkaç kat arttırdığı belirlenmiştir [28–30]. Al ve Ga'nın iyon çapları Zn ile aynı mertebede olduğundan, katkılı ZnO'nun yapısında olası örgü deformasyonları da azalmaktadır [31]. Katkı elementi olarak Ga ile Al kıyaslanacak olursa, Ga daha az reaktif ve oksidasyona daha dirençli bir yapıya sahiptir [20]. Bu nedenle Ga ile katkılanan yapıda daha az oksitlenme oluşur ve daha stabil bir katkılama sağlanabilir. Sonuç olarak Al'ye göre daha iyi öz direnç değerleri elde edilmektedir. Ga-O, Al-O ve Zn-O'in kovalent bağ uzunlukları da sırasıyla yaklaşık olarak 1,92; 1,76 ve 1,97 Å'dur [10]. Ga-O'nun bağ uzunluğunun Zn-O'ya göre daha kısa veya aynı mertebede olduğundan, yüksek Ga konsantrasyonlarında dahi örgüde deformasyona neden olmaması beklenmektedir. Al-O bağı Zn-O'ya göre kısa olmasına karşın derece farkı nedeniyle örgüde daha kolay deformasyonlara neden olabilmektedir [10, 32].

ZnO ve katkılı ZnO ince film üretiminde genellikle, atomik katman biriktirme (ALD-Atomic Layer Deposition), metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD-Metal Organic Chemical Vapor Deposition) yöntemi, sol-jel yöntemi, atmalı lazer biriktirme yöntemi (PLD-Pulsed Laser Deposition), moleküler demet epitaksi (MBE-Molecular Beam Epitaxy) yöntemi, spreysel piroliz yöntemi, elektrokimyasal yöntem, kimyasal banyo ve manyetik alanda sıçratma (magnetron sputtering) yöntemleri kullanılmaktadır. Üretilen ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini, üretim tekniği ile birlikte üretimde kullanılan üretim parametreleri belirlemektedir. Manyetik alanda sıçratma tekniği, üretim parametrelerinin daha kolay kontrol edilebilmesi, geniş alanlara kaplama yapılabilmesi, kaliteli ve hızlı film büyütülebilmesi açısından ZnO ve katkılı ZnO üretiminde en çok tercih edilen ince film üretim teknikleri arasında yer almaktadır [20]. Her ne kadar manyetik alanda sıçratma tekniği ile ince film üretimi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar bulunsada, hedef katot-alttaş arası mesafe, depolama öncesi basınç, üretim (proses) basıncı, üretim süresi, üretim sıcaklığı, üretim gücü, film kalınlığı, katot kompozisyonu ve özellikle filmlerde bulunan katkı miktarlarının ince film özelliklerine etkilerine yönelik az sayıda çalışma literatürde yer almaktadır. Yapılan çalışmalarının çoğunda da bu üretim parametrelerinin değerleri tam olarak belirtilmemekte, böylece elde edilen film özellikleri ve üretim parametrelerinin bütünlüğü çoğunlukla sağlanamamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, radyo frekanslı (RF) manyetik alanda sıçratma yöntemi ile büyütülmüş olan Ga katkılı ZnO ince filmlerin yapısal, yüzey, optik ve elektriksel özelliklerinin üretim parametrelerine olan bağıllığı; atomik kuvvet mikroskobu, X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, mor ötesi ve görünür bölge optik geçirim spektroskopisi, odaklanmış iyon demeti ve dört nokta kontak elektriksel karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir.

2. TEORİK ALTYAPI VE KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Saydam ve İletken Oksit (TCO) İnce Filmler

Saydam ve İletken Oksit (TCO) ince filmler, görünür bölgede yüksek optik geçirgenliği aynı zamanda iyi elektriksel iletkenlikle birleştiren özel malzemelerdir. İlk TCO çalışmaları 20. yüzyılın başlarında buhar kaplama yöntemi ile üretilmiş kadmiyum oksitler (CdO) üzerine yapılmıştır [33]. Bu çalışmada elde edilen CdO ince filmlerin optik ve elektriksel özellikleri incelenerek, günümüzde birçok yüksek teknolojik uygulamada kullanım alanı bulan TCO'ların temelleri atılmıştır. Günümüzde, geniş bant aralığı (yaklaşık 3 eV'den büyük), 10^{-3} - 10^{-5} Ω .cm mertebelerinde düşük özdirenç ve % 80'in üzerinde optik geçirgenliğe sahip TCO ince filmler elde edilebilmektedir [34, 35]. Üretilen bu TCO ince filmler fotovoltaik-güneş gözesi uygulamalarında, yeni nesil dedektörler uygulamalarında, ince film transistörlerde (TFTs-Thin Film Transistors), ince panel sıvı kristal ekranlarda, dokunmatik ekranlarda, ışık yayan diyotlarda (LED-Light Emitting Diode), enerji tasarruflu pencerelerde, yarıiletken lazerlerde ve gaz sensörlerinde kullanılmaktadır [1-4, 36].

TCO malzemeler ikili ya da üçlü bileşiklerden oluşur ve bir ya da daha fazla metalik element içerirler [2]. Genellikle katkısız (saf) oksitlerle iyi elektriksel özellikler elde edilememektedir. Oksit içerisinde oksijen eksikliği-metal fazlalığı ya da dışarıdan eklenen katkılar (Ga, In, Al, Sn gibi elementler) ile elektriksel özellikleri iyileştirilebilmektedir [37]. Özellikle son 20-30 sene içerisinde; CdO, SnO₂, In₂O₃, ZnO, SnO₂:F (FTO), SnO₂:Sb, In₂O₃:Sn (ITO), Cd₂SnO₄, Zn₂SnO₄,TiO₂, ZnO:Al, ZnO:Ga gibi TCO ince filmler çalışılmış ve bir çok uygulama alanı bulmuştur [38-41]. Üretim aşamasının kolay kontrolü, uygulama kolaylığı, kararlı ve iyi karakteristik özellikleri açısından kalay oksit (SnO₂), indiyum kalay oksit (ITO) ve çinko oksit (ZnO) üzerine yoğun çalışmalar bulunmaktadır.

TCO malzeme tercih edilirken ön plana çıkan bazı önemli kriterler aşağıda sıralanmıştır:

- Görünür bölge (380-750 nm) aralığında yüksek geçirgenlik (>%80),
- Düşük özdirenç ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-5} Ω .cm),
- Yüksek taşıyıcı yoğunluğu ($\sim 10^{19}$ - 10^{22} cm⁻³),

- Kimyasal kararlılık,
- Zehirli olmama ve sürdürülebilir malzeme,
- Uygulamaya uygun kırılma indisi,
- Düşük maliyet [42].

TCO'ların geliştirilmesindeki hızlı ilerleme düz panel gösterge, dokunmatik ekran, Si-tabanlı güneş pilleri ve ışık yayan diyot gibi çok çeşitli fonksiyonel optoelektronik aygıtların ticarileştirilmesinde kendini göstermektedir ve bunların devam eden baskınlığı sürekli ihtiyaç duyulan performans iyileştirmesine bağlıdır [11, 41, 43, 44].

TCO'ların en yaygın kullanım alanından birisi ince film güneş pilleridir. Bu güneş pillerinin verimlerinde TCO'lar kritik rol oynamaktadır. TCO'lar genellikle güneş pillerinde üst elektrot olarak kullanılırlar. Burada ana amaçları en geniş spektrumda ışığın yoluna devam etmesini sağlamak ve efektif bir şekilde yük taşıyıcılarını iletmektir. TCO üzerinde emilimin fazla olması ya da iletkenliğin düşük olması, güneş pilinin verimini düşürecektir [45].

Bugün, fotovoltaikler (PV) ve ince film transistörler gibi ileri teknoloji uygulamalarda en çok tercih edilen TCO malzemesi, optik ve elektrik özelliklerini yüksek çevresel ve kimyasal kararlılık ile fevkalade bir şekilde birleştiren ITO'dur [46]. Ancak yeni ve alternatif TCO'ların geliştirilmesine iki temel nedenden dolayı ihtiyaç duyulmaktadır. Birincisi, yüksek verimlilikteki optoelektronik aygıtlara olan ihtiyacın her geçen gün artmasıdır. TCO özelliklerinin iyileştirilmesi aygıt performansını oldukça artırmakta ve fonksiyonellik eklemektedir. TCO'nun kızıl ötesi (IR) geçirgenliğinin ve ışık fonksiyonunun üretim koşullarının değiştirilmesiyle modifikasyonu, güneş gözesi ve LED'lerin verimini iyileştirebilecektir [48, 49]. Yeni TCO çalışmalarının yapılmasında ikinci ve asıl önemli sebep ise, en çok kullanılan TCO malzemesi olan ITO'nun temel malzemesi olan indiyumun doğada az bulunması ve toksik bir malzeme olmasıdır. Bugünkü üretim ve tüketim seviyeleriyle, dünyadaki bilinen saf indiyum rezervlerinin yakın bir gelecekte tükeneceği öngörülmektedir [41]. Bu nedenle de saf indiyumun fiyatı sürekli artış göstermektedir. Günümüzde saf indiyumun fiyatının 600-1000 \$/kg arasında olduğu bilinmektedir [50, 51]. Bu ana nedenlerden dolayı, indiyumun olmadığı ya da azaltılmış olduğu veya benzer özellikleri göstermekle birlikte doğada daha fazla bulunan malzemelere dayalı yeni TCO malzemelerinin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır [41].

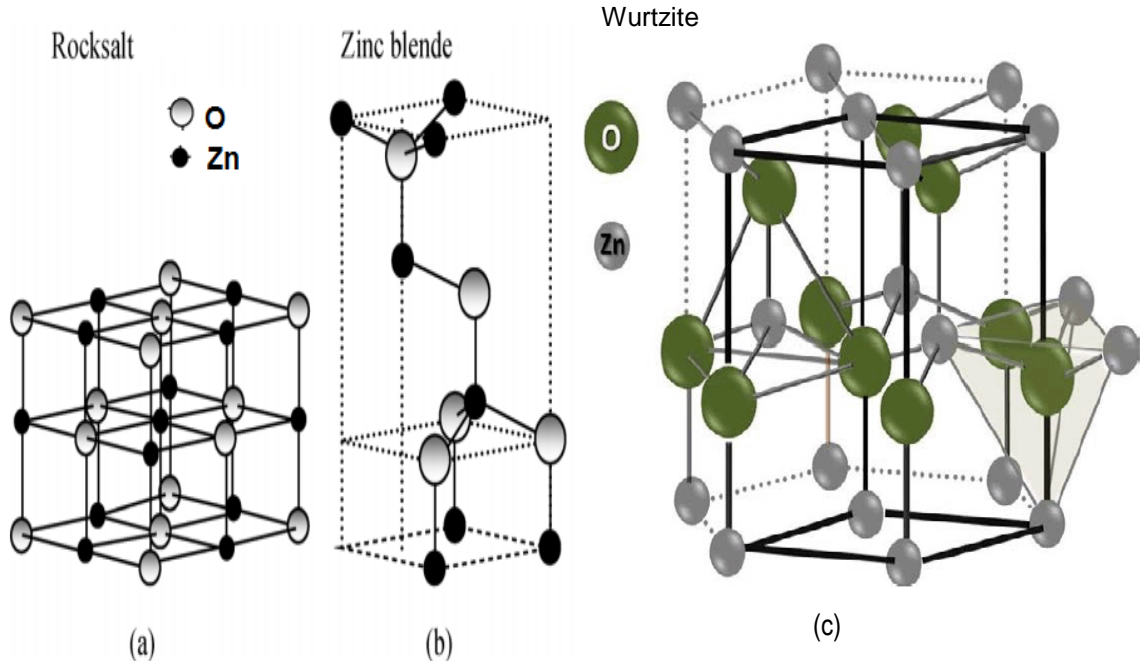
ITO'ya alternatif olarak yüksek mobilitte ve iletkenliğe sahip ince film malzemeleri önerilmiştir [36, 41]. Bunlar arasından, katkılı ZnO tabanlı TCO'lar (ZnO:Al, ZnO:Ga, ZnO:Hf, ZnO:B vb.) elektriksel ve optik özellikleri ITO ile karşılaştırılabilir olmalarından dolayı, gelecek vadetmektedir [4, 41, 52, 53]. ZnO tabanlı TCO'ların ana elementi olan çinkonun bol miktarda bulunmasından dolayı ITO ile karşılaştırıldığında çok daha ucuzdur (2000-2500 \$/ton [54]). Ayrıca toksik olmamasından dolayı da yeni nesil TCO araştırmalarında ve üretiminde ZnO tercih sebebi olmuştur [26].

2.2. Çinko Oksit

Periyodik tabloda grup II-VI ikili bileşiği olan yarı iletken ZnO, ITO'dan sonra en geniş çapta kullanılan TCO malzemeleri arasında yer almaktadır. Bunun başlıca nedenleri optoelektronik ve fotovoltaik açıdan iyi özelliklere sahip olması, oda sıcaklığında yaklaşık 3,3 eV (377 nm)'luk direkt geniş bant aralığına sahip olması [55], doğada bolca bulunması ve zehirli olmamasıdır [56]. ZnO'nun direkt bant aralığına sahip olması da kaçak akımın ve sıcaklık bağımlılığının düşmesine neden olmaktadır [57].

Oda sıcaklığında UV bölgede foton salınımı yapan ZnO, görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahiptir [58]. Bu nedenle de, özellikle fotovoltaik, fotoiletken, gaz sensörü ve ince film transistör uygulamalarında sıklıkla tercih edilen bir malzemedir.

Seramik malzeme grubundan olan ZnO, 1912 yılında keşfedilmiş ve doğada zincite minerali halinde bulunmaktadır [59]. ZnO'nun kristal yapısı çoğunlukla kararlı olarak hekzagonal wurtzite (Şekil 2.1c), kübik alttaş üzere büyütme yapılarak kübik zinc blende (Şekil 2.1b) veya basınç kontrollü olarak büyütülerek kübik rocksalt formunda (Şekil 2.1a) elde edilebilmektedir [55, 60]. ZnO'un en genel ve kararlı kristal formu olan hekzagonal wurtzite $P6_3mc$ (Hermann-Mauguin gösteriminde) uzay grubunda yer almaktadır [55, 61].



Şekil 2.1. ZnO hekzagonal **(a)** rocksalt kristal yapısı [147], **(b)** zinc blende kristal yapısı [147], **(c)** wurtzite kristal yapısı [57].

Şekil 2.1c'de görüldüğü üzere hekzagonal wurtzite yapıda olan ZnO'nun kutuplanma özelliğinden dolayı oldukça önemli özelliklere sahiptir. ZnO'nun piezoelektrik özelliğini, kristalin kendinden polarizasyonunu olumlu yönde etkilemektedir. Ayrıca bu polarizasyon; kristal büyütme, aşındırma ve kristal kusuru oluşturmada da anahtar rolü oynamaktadır. ZnO wurtzite yapıda; Zn ve oksijen (0001) polar özellik göstermekte ve c-ekseni doğrultusunda yönelim sağlamaktadır. Bu yönelim de malzemenin tüm yapısal, fiziksel ve elektriksel özelliklerinin oluşmasında etkili olmaktadır [55]. Ayrıca Zn ve oksijen arasındaki bağ yapısı iyoniktir ve bu bağ yapısı piezoelektrik özellik göstermesinde etkin rol oynamaktadır. ZnO'ya ait bazı yapısal ve elektriksel özellikler aşağıdaki Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. ZnO'nun yapısal ve elektriksel özellikleri

Özellikler	Değer	Referans
Örgü Parametreleri	a=b= 3,25 Å c= 5,21 Å c/a= 1,603	[55]
Özkütle	5,606 g/cm ³	[55]
Erime Noktası	2248 K	[55]
Kristal Yapısı	Hekzagonal-wurtzite	[55]
Dielektrik Sabiti (ϵ_0)	8,59	[62]
Kırma İndisi	2,008	[63]
Taşıyıcı mobilitesi (300 K)	5-50 cm ² /V s	[64]
Bant Aralığı ve Tipi (300 K)	3,37 eV (direkt) – n tipi	[55, 64]

ZnO ince filmler TCO olarak sıklıkla kullanılmaktadırlar. ZnO ince filmlerin, TCO ve özellikle fotovoltaiik malzeme olarak tercih edilmesi için:

- Görünür ve yakın kızılötesi (NIR) bölgede yüksek geçirgenliği (>%70-80) olmalı,
- Serbest elektron yoğunluğu değeri 10^{20} cm⁻³ den büyük ve özdirenç değeri de 10^{-3} Ω.cm den küçük olmalı,
- Fotovoltaiik uygulamalar için geniş alanlara farklı metotlar ile kaplanabilmeli,
- Düşük alt taban sıcaklığında (<200 °C) kaplanabilmeli,
- Düşük maliyetli olmamalı, toksik olmamalı, ayrıca kolay elde edilebilir ve sürdürülebilir bir malzeme olmalıdır [1].

2.2.1. Çinko Oksit için Katkı Elementleri

Çinko oksit ince filmlerin, optik ve elektriksel özelliklerini geliştirebilmek için katkı elementlerine olan eğilimler artmıştır. Bu katkı elementleri sadece taşıyıcı yoğunluğunu artırmakla kalmamakta, aynı zamanda malzemenin yapısını da değiştirmektedir [52, 65]. Bu kapsamda yapılan araştırmalar sonucunda ZnO için en

çok tercih edilen n-tipi katkı elementleri, alüminyum (Al), galyum (Ga) ve indiyumdur (In) [52, 66]. Bu katkı elementleri ile yapılan çalışmalarda, 10^{-3} - 10^{-5} Ω .cm mertebelerinde özdirenç değerleri elde edilebilmektedir.

Katkı elementleri, kristal örgüde gerilmelere ve deformasyonlara neden olabilmektedir. Bu durum da malzemenin taşıyıcı mobilitesini olumsuz etkilemektedir. Bu tarz kristal örgü gerilmelerini azaltmak için, katkılanacak elementin iyon çapının, ana malzemenin iyon çapı mertebesinde ya da daha küçük olması tercih edilmektedir [26]. Örneğin iyon çapı 0,74 Å olan Zn^{+2} düşünülecek olursa, 0,54 Å iyon çapına sahip olan Al^{+3} ve 0,62 Å iyon çapına sahip Ga^{+3} iyonları, ZnO için örgü üzerinde fazla deformasyona neden olmadan katkı elementi olarak kullanılabilirler [67].

Grup III elementleri arasında yer alan Al, yüksek sıcaklıklarda kararlı olması ve oksijen azalmasına yol açmaması nedeniyle oldukça düşük direnç değerleri verdiği için tercih edilen katkı elementlerinden biri olmuştur. Yapılan çalışmalarda oda sıcaklığında yapılan üretimlerde 10^{-3} Ω .cm mertebelerinde özdirenç ve % 75-90 arasında görünür bölgede geçirgenlik değerleri elde edilmiştir [9, 68]. Yüksek sıcaklıklarda üretilen ($>300^{\circ}C$) Al katkılı ZnO ince filmlerinde ise, 10^{-4} Ω .cm mertebelerinde özdirenç ve % 80-90 arasında görünür bölgede geçirgenlik değerleri gözlemlenmiştir [3, 69, 70].

ZnO için In ile sağlanan katkılmalarda da yüksek geçirgenlik ve düşük özdirenç değerleri sağlanmıştır. Yapılan çalışmalarda, amorf yapıda bulunan In katkılı ZnO'ların, kristal yapıdaki ince filmlere göre daha iyi elektriksel özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Bu çalışmalarda, 10^{-4} Ω .cm mertebelerinde özdirenç değerleri ve % 80-90 arasında görünür bölgede geçirgenlik elde edilmiştir [71–73].

Magnezyumun da (Mg) ZnO:Al ile başarılı bir katkı elementi olarak kullanıldığı çoklu kompleks katkılama çalışmaları yapılmıştır. Mg konsantrasyonundaki artma, malzemenin geçirgenlik oranının ve bant aralığı değerlerinin 3,41 eV'den 3,56 eV'ye artmasına neden olmaktadır [17].

ZnO filmlerin iletkenliğini arttırmak için Al_2O_3 ve flor (F) da katkı elementi olarak kullanılmaktadır. Katkılanan AlF_3 sadece ZnO'nun elektriksel özelliklerini iyileştirmemekte, aynı zamanda kristal yönelimini de etkilemektedir. Örneğin %2

atomik yüzde oranında katkılanmış AlF_3 'ün, kristal yapıda (002) doğrultusunda yüksek derecede tercihli yönelime neden olduğu ve bunun sonucunda da oldukça düşük özdirenç seviyelerine sahip oldukları çalışmalarda görülmektedir [74, 75].

Son zamanlarda, ZnO ince filmlerde Ga oldukça popüler bir katkı elementi olmuştur. Bunun başlıca nedeni, Ga elementinin iyonik ve kovalent çapının (iyonik: 0,62 Å; kovalent: 1,26 Å), Zn'den küçük ve yakın (iyonik: 0,74 Å; kovalent: 1,31 Å) olmasıdır. Diğer önemli katkı elementlerinin iyonik ve kovalent çapları Al için sırasıyla 0,54; 1,26 Å ve In için 0,81; 1,44 Å'dur [76]. Ga'ın küçük iyon çapı sayesinde oldukça küçük özdirenç değeri sağlayabilmekte ve kristal içerisinde deformasyona neden olmamaktadır [66, 67]. Ayrıca Ga, kolay bir şekilde farklı üretim teknikler ile ZnO ince filmlere katkılanabilmektedir [24, 77–79].

2.3. TCO İnce Film Üretim Teknikleri

Son yıllarda ince film teknolojisi, içerisinde TCO filmlerin de bulunduğu yüksek teknolojiye öncülük eden birçok araştırma ve geliştirme çalışmalarında önemli bir yer işgal etmektedir.

İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak hedef malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin alttaş malzemenin üzerine, ince bir tabaka halinde büyütülmesi ile elde edilmektedir. Genel olarak büyütülen bu filmlerin kalınlıkları 10nm-1µm aralığındadır. Film içerisinde yer alan malzemenin nanokristallerinin boyutları ve yapısı, elde edilen ince filmin tüm yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini etkilemektedir. Bu nanokristallerin tüm karakteristik özelliklerinin oluşmasında da, ince film üretim teknikleri ve bu teknikler içerisinde yer alan üretim parametreleri kilit rol oynamaktadır.

TCO ince filmlerin üretimleri genellikle saydam malzemelerin üzerine, farklı üretim teknikleri ile yapılmaktadır. Bu ince film üretim yöntemleri aşağıda listelenmiştir:

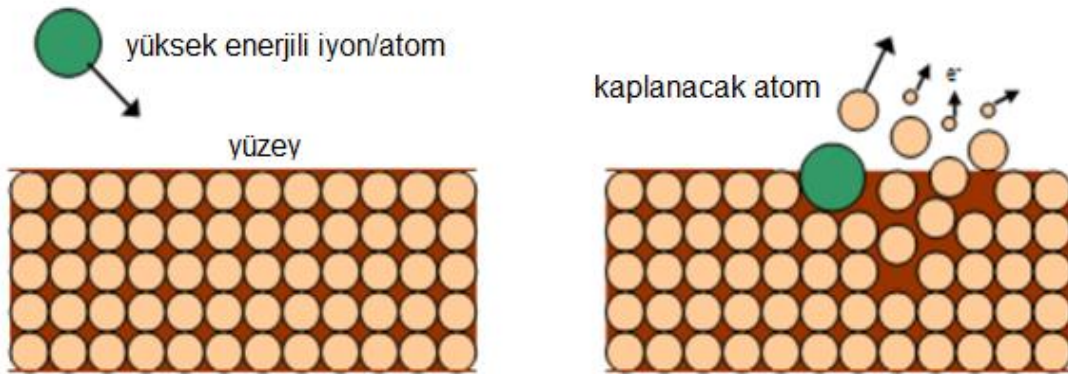
- Atomik katman biriktirme (ALD) yöntemi [80],
- Metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) yöntemi [81],
- Sol-jel yöntemi [82],
- Ekran baskı tekniği [83],
- Atmalı lazer biriktirme (PLD) yöntemi [84],
- Moleküler demet epitaksi (MBE) yöntemi [85] ,

- Sprey piroliz yöntemi [86],
- Elektrokimyasal yöntem [87],
- Kimyasal banyo yöntemi [88],
- Manyetik alanda sıçratma tekniği [9].

Bu çalışma kapsamında, manyetik alanda sıçratma tekniği ile üretilmiş GZO ince filmler incelendiğinden, ilerleyen bölümde sadece bu yöntemden bahsedilecektir.

2.3.1. Manyetik Alanda Sıçratma Tekniği

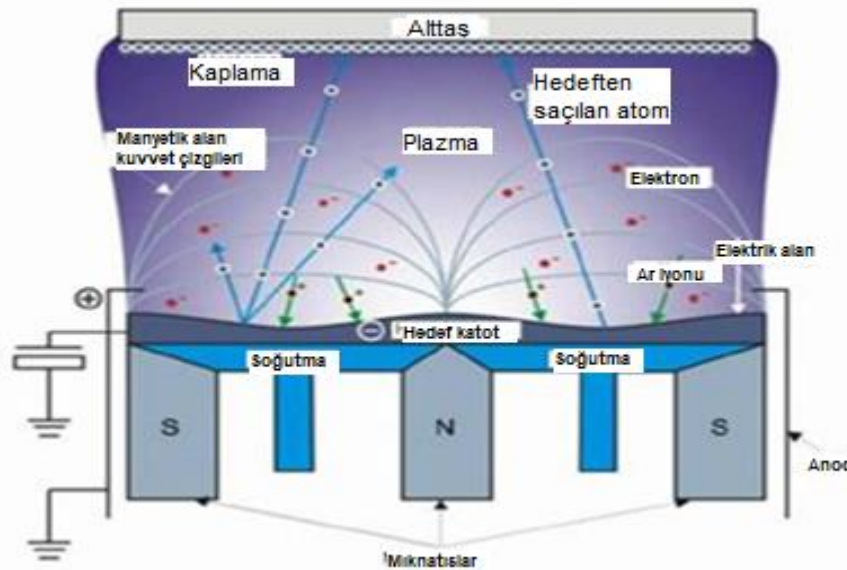
Temel olarak sıçratma tekniği, yüksek potansiyel farkı altında hızlandırılan yüklü parçacıklar ile bombardıman edilen hedef malzemenin kopartılarak alttaşın üzerine ince bir film halinde biriktirilmesi olayıdır. Bu işlem vakum ortamında gerçekleşmektedir. Genellikle kullanılan vakum basınç aralığı 10^{-2} ile 10^{-6} Pa mertebesindedir. Hedef bombardımanı için genellikle ağır, tehlikeli olmayan, kolayca sistemden uzaklaştırılabilen ve reaksiyona girmeyen gazlar tercih edilir. Bu sebeplerden dolayı, en sık kullanılan gaz argon (Ar)'dur. Ar atomları sistem içerisindeki vakum ortamında bulunan serbest elektronlar ile çarpışır ve Ar iyonlaşır (Ar^+). Böylelikle iyonlaşmış Ar atomu elektrik veya manyetik alan altında kolayca hareket edebilir. Daha sonra Ar^+ katotta bulunan hedef malzemeye doğru hızlanarak çarpar. Şekil 2.2'de sıçratma mekanizması gösterilmiştir. Bu çarpışma sonucu hedef malzemenin kimyasal bir reaksiyon sonucu değil sadece basit bir momentum transferi ile kopartılmaktadır. Hedeften kopan bu atomlar anotta bulunan alttaş malzeme üzerine kaplanır.



Şekil 2.2. Sıçratma tekniği yapısı [89]

Manyetik alanda sıçratma yönteminde diğer sıçratma yöntemlerinden farklı olarak plazmayı güçlendirmek adına sistem içerisinde mıknatıslar yer almaktadır. Şekil 2.3'te görüldüğü üzere, kaynak içerisinde orta noktada (hedef malzemenin alt kısmında) yer alan mıknatısa (düzlemsel veya silindirik olabilir) karşılık, köşe noktalarda yer alan ters kutuplu mıknatıslar yardımı ile güçlü manyetik alan çizgileri elde edilir. Bu manyetik alan çizgileri yardımı ile ortamdaki serbest elektronlar hapsedilerek alttaş üzerindeki elektron aşındırma etkisi azaltılmaktadır. Ayrıca hedef malzeme yüzeyine daha yakın bir bölgede iyonlaşma sağlanarak, daha verimli, yoğun ve homojen bir bombardıman sağlanabilmektedir. Böylelikle hedef malzemenin kompozisyonu ve yapısı değişmeden kaplama yapılabilmektedir [26].

Manyetik alanda sıçratma yönteminde elektrik alan oluşturmak için, hedef malzemenin iletkenliğine göre doğru akım (dc) veya alternatif akım olarak radyo frekansı (RF) kullanılmaktadır. Eğer hedef malzeme iletken ise dc, yalıtkan veya çok iyi iletken değil ise RF kaynak kullanılmaktadır. Yalıtkan hedef malzemelerde RF kaynağı kullanılmasının nedeni, iyonlar ve elektronlar arasında hareket farklılığı yaratarak, hedef yüzeyinde değişen bir polarizasyon gerçekleştirilmesidir [26, 89]. Bu polarizasyon sayesinde kaplama sırasında hedef malzeme üzerinde iyon yük birikmesi olmamakta ve yalıtkan hedeflerle de homojen bir kaplama sağlanabilmektedir. RF manyetik alanda sıçratma sistemlerinde genellikle 13,56 MHz'lik radyo frekans kaynakları kullanılmaktadır [90].



Şekil 2.3. Manyetik alanda sıçratma tekniği [148]

Manyetik alanda sıçratma tekniğiyle metal ya da yalıtkan birçok malzeme başarılı bir şekilde kaplanabilmektedir. Bu yöntem ile yapılan kaplamalar, optik, TCO, manyetik diskleri, türbin bıçakları, mikro-optoelektronik gibi alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır [91, 92]. Sıçratma yönteminde farklı buhar basınçlarında farklı buharlaşma hızlarına sahip olan alaşımlar, yapıları değişmeden kaplanabilmektedir. Ayrıca bu yöntemde ince filmin yapısına büyük makro partiküllerin girme olasılığı oldukça düşük ve hedef malzemenin alttaşa başarı ile tutunma oranı da oldukça yüksektir. RF manyetik alanda sıçratma tekniğinde düşük sıcaklıklarda bile alttaş üzerinde oldukça başarılı bir yapışma ve yüksek yoğunlukta kaplama oranına ulaşılabilir [14, 56]. Sonuç olarak bu yöntem ile yapılan kaplamalarda film kalitesi ve yapısı oldukça iyi seviyelerdedir [93].

RF manyetik alanda sıçratma tekniğinde ince filmin fiziksel ve morfolojik özellikleri, alttaş sıcaklığı, argon proses basıncı, varsa oksijen ve azot kısmi basıncı, gaz kompozisyonu, üretim sıcaklığı, sıçratma RF gücü ve hedef-alttaş arası mesafe gibi üretim parametrelerine doğrudan bağımlıdır [8, 25, 94–98]. Bu parametreler de kaplama hızına ve sıçrayan parçacıkların enerjisine doğrudan etki eder ve bunlar da kaplamanın stokiyometrik dağılımını, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini belirlemektedir [16, 25].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Bu tez çalışması kapsamında, RF manyetik alanda sıçratma tekniği ile büyütülmüş Ga katkılı ZnO (ZnO:Ga) saydam ve iletken oksit özellikte (TCO) ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin araştırılması ana amaç edinilmiştir. Ayrıca çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile elde edilen sonuçlar ışığında da, farklı RF gücü ve Ar proses basıncının ince filmin yapısına, optik ve elektriksel özelliklerine olan etkileri de belirlenmeye çalışılmıştır.

Tez çalışmasında kullanılan ZnO:Ga (GZO) ince filmlerin üretimi, Sayın Doç. Dr. Alp Osman Kodolbaş ve Dr. Nilüfer Evcimen Duygulu tarafından TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi laboratuvarlarında bulunan RF manyetik alanda sıçratma cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen GZO ince filmlerden en iyi iletkenlik seviyelerine sahip ve daha önce yapılmış olan çalışmalarda [9, 12, 24, 27, 99] ön plana çıkan üretim parametrelerine sahip olan 3 adet GZO örnek seçilerek; yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenerek, malzemelerin üretim parametrelerine bağlı mikro ve nano özellikleri tespit edilmeye çalışılmıştır.

3.1. GZO İnce Filmlerin Üretimi

GZO ince filmlerin üretimini gerçekleştiren grup tarafından verilen üretim süreci ve parametreleri ile ilgili bilgiler bu bölümde paylaşılmıştır.

GZO ince filmlerin üretimi 13,56 MHz radyo frekansı değerine sahip RF manyetik alanda sıçratma sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Paslanmaz çelik vakum odasına sahip olan sistem, difüzyon, mekanik ve salyangoz tipi kuru pompalar yardımı ile 10^{-5} Pa basınç mertebelerine düşebilmektedir.

Sistemde her kaplama işleminden önce 5 dakikalık ön sıçratma işlemi uygulanmıştır. Bu ön sıçratma işleminin amacı, plazma stabilitesini sağlamak, hedef malzeme yüzeyindeki ve vakum odası içerisindeki kirlilik ve kontaminasyonları temizlemektir [45]. GZO ince film büyütme işleminde ağırlıkça %5 Ga₂O₃ katkılı katkılı ZnO hedef malzemesi (%99.99 saflıkta, 100 mm.çaplı, Kurt J.Lesker marka) kullanılmıştır. GZO ince filmler 100×100 mm²'lik Corning 1737F cam alttaşlar üzerine büyütülmüştür.

İnce film büyütme işlemi öncesinde cam alttaşların iyi bir şekilde temizlenmesi, kaplama kalitesi açısından oldukça önemlidir [26]. Bu nedenle kaplama işlemi öncesinde cam alttaşlar sırasıyla, 5'er dakika; de-iyonize su, aseton, izopropil alkol (IPA) ve son olarak de-iyonize su içerisinde ultrasonik banyoda bekletilmişlerdir. Sıçratma işlemi sırasında hedef-alttaş arası mesafe (D_{TS}) 45 mm olarak ayarlanmış olup, vakum odası basınç değeri difüzyon pompası yardımıyla 1×10^{-5} Pa seviyelerinde tutulmuştur. Sıçratma işlemi tüm örnekler için 30 dakika boyunca uygulanmıştır. Kaplama işlemi sırasında farklı karakteristiklere sahip örnekler hazırlamak amacıyla 165 W ve 230 W'lık RF güçleri ve 0,4 Pa ve 0,6 Pa'lık Ar proses basınçları kullanılmıştır. Tüm üretim işlemleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Üretilen GZO ince filmlerin üretim parametreleri ve örnek isimleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Üretilen örnekler ve bazı üretim parametreleri

Örnek	Ön Sıçratma / Sıçratma Süresi (dakika)	Hedef-Alttaş Arası Mesafesi-D_{TS} (mm)	RF Gücü (W)	Argon Proses Basıncı (Pa)
GZO-03	5 / 30	45	165	0,4
GZO-05	5 / 30	45	165	0,6
GZO-24	5 / 30	45	230	0,4

3.2. GZO İnce Filmlerin Karakterizasyonları

Üretimi yapılan GZO ince filmlerin; yapısal, elektriksel ve optik özellikleri, farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Kullanılan karakterizasyon yöntemleri: Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), X-ışınları kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Odaklanmış iyon demeti (FIB), Mor ötesi ve görünür bölge (UV-VIS) optik geçirgenlik spektroskopisi, dört nokta kontak elektriksel ölçüm tekniğidir (Hall mobilitesi, taşıyıcı yoğunluğu ve öz direnç).

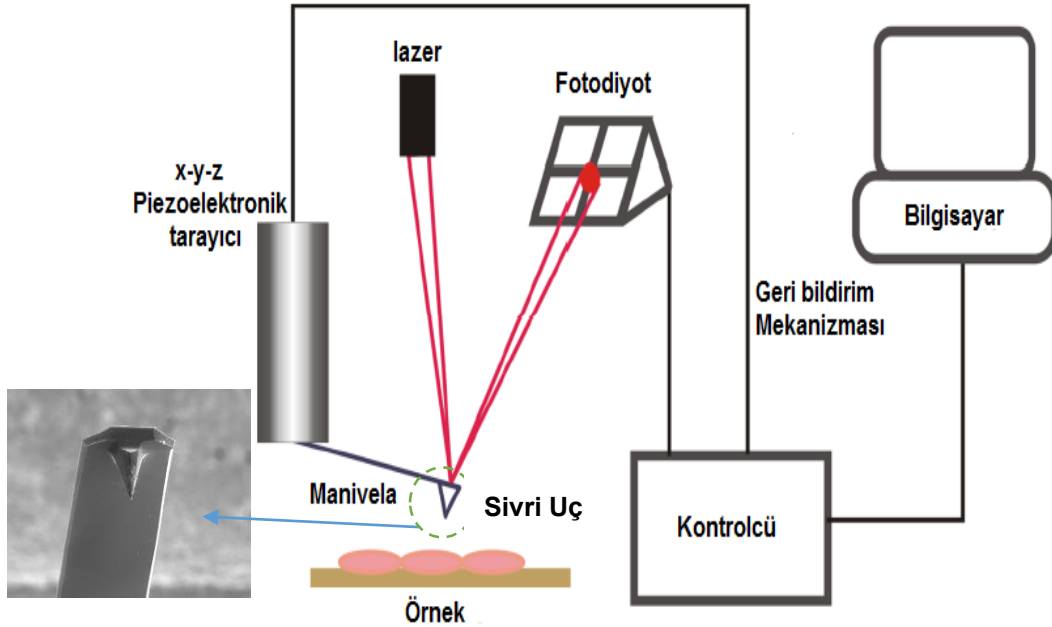
3.2.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), malzemelerin özellikle yüzey topografisini ve özelliklerini incelemekte kullanılan bir karakterizasyon cihazıdır. AFM'ler, örnek

yüzeyi ile AFM üzerinde bulunan Şekil 3.1'de görülen esnek ince uçlu bir manivela (cantilever) arasında oluşan kuvvetlerden yararlanarak ölçümlerini gerçekleştirmektedir.

AFM'de bulunan çok ince sivri uç sayesinde, çok yüksek çözünürlükte 3 boyutlu yüzey topografisi görüntülemesi yapmak mümkündür. Çözünürlük angström mertebesinde 100 mikronlara kadar çıkabilmektedir. Topografi görüntüsü yüzeyi yavaşça tarayarak elde edilmektedir. Tarama sırasında tipin uç bölgesine gönderilen lazer yardımı ile çok hassas bir şekilde düşey ekseninde oluşan hareketler fotodiyot üzerinde görülebilmektedir. Taranacak yüzeye ve elde edilmek istenen bilgilere göre AFM'nin uç iğnesi farklılık göstermekte ve çeşitli modlarda kullanılmaktadır. Bunlar iğnenin yüzeye temas ettiği; temas modu (contact mode), yüzeye temas etmediği; temassız mod (non-contact mode) ve iğnenin yüzeye periyodik bir şekilde hafifçe vurarak görüntü elde ettiği; dinamik modudur (tapping mode).

AFM cihazları Şekil 3.1'de görüldüğü üzere, temel olarak manivela ve sivri uç, fotodiyot, geri bildirim mekanizması, lazer, piezoelektrik tarayıcı ve bilgisayar bileşenlerinden oluşmaktadır.



Şekil 3.1. AFM cihazı bileşenleri ve manivela sivri ucu [149]

GZO örneklerin AFM ile yüzey pürüzlülüğü belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalar Park System marka XE-100 model AFM cihazında, Tap 300Al-G tip yardımı ile temassız modda taramalar gerçekleştirilmiştir. 5×5 µm²'lik taramalar sonucunda elde edilen veriler PSIA XEI programı yardımı ile analiz edilerek, GZO filmlerin ortalama karekök yüzey pürüzlülük değerleri elde edilmiştir.

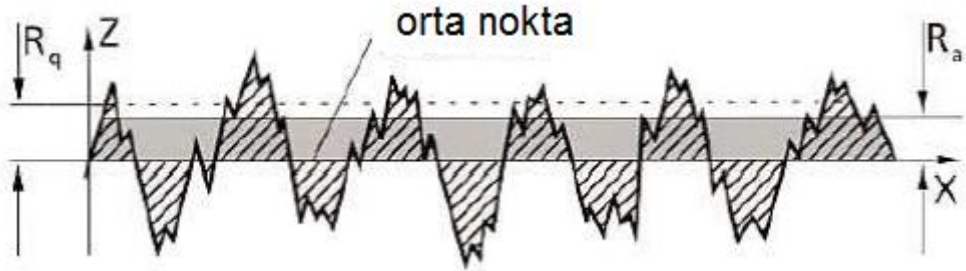
Ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri (R_a) :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (3.1)$$

formülü ile ortalama karekök pürüzlülüğü (R_q veya RMS) ise:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |Z^2(x)| dx} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Formüllerde, $Z(x)$ yüzey profilini yükseklik (Z) olarak tanımlayan fonksiyon ve L ise örneğin x eksenindeki uzunluğudur. Şekil 3.2'de R_a ve R_q 'nin yüzey profilinde orta nokta çizgisine göre konumları gösterilmiştir.



Şekil 3.2. R_q ve R_a 'nın yüzey profilinde gösterimi [150]

3.2.2. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

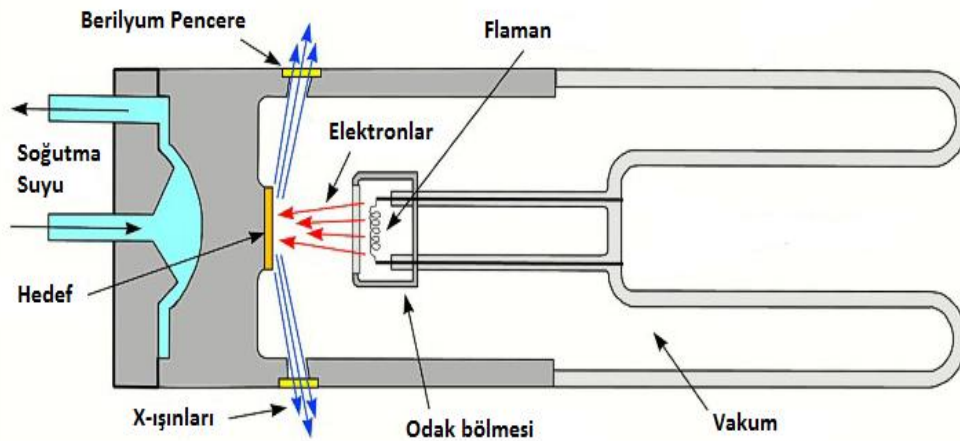
X-Işını kırınımı yöntemi, malzemelerin kristal yapısını anlamak için kullanılan en önemli ve yaygın yöntemdir. X-Işını kırınımı cihazı temel olarak, gönderilen tercihen sabit dalga boylu bir X-Işını demetinin malzemenin kristal yapısı ile etkileştikten sonra elde edilen kırınım deseninin bir dedektör yardımı ile toplanması esasına dayanmaktadır.

X-Işınlarının kristal yapı analizlerinde kullanılmasının temel nedeni X-Işınları dalga boyunun, atomların çapları ve atomlar arası mesafeleri ile aynı mertebede olmasıdır. Böylelikle X-Işınları kolay bir şekilde malzemenin atomları ile etkileşebilmektedirler (kırınım, girişim vb.).

X-ışını kırınımı cihazlarında sistem uygunluğuna göre çok geniş yelpazede uygulamalar ve ölçümler gerçekleştirilebilmektedir. Bu uygulamalar arasında; toz kırınım (Bragg-Brentano-simetrik tarama) analizleri, sıyırma açısında X-ışını kırınımı (Grazing incidence X-ray diffraction-GIXRD) analizleri, X-ışını yansıması ölçümleri (X-ray Reflection-XRR), küçük açı X-ışını saçılması ölçümleri (SAXS) stres ve kalıntı gerilimi ölçümleri, tercihli yönelim ve pole figür ölçümleri, sıcaklık ve basınç kontrollü ölçümler, tek kristal ölçümleri, ters örgü uzayı haritalandırması ölçümleri yer almaktadır. Yapılmak istenen uygulamaya göre, farklı özellikte cihazlar ve cihaz bileşenleri kullanılması gerekmektedir.

X-ışını kırınımı cihazları temel olarak üç ana kısımdan meydana gelmektedirler. Bunlar; X-ışınları tüpü-yolu, örnek tutucu kısmı ve son olarak dedektör yolu-dedektördür.

X-ışınları laboratuvar tipi sistemlerde X-ışını tüpleri ile üretilmektedir. Bu tüpler, ısıtılarak bir flamanın kopartılan elektronların hedef malzeme üzerine hızlandırılarak çarptırılması esasına göre çalışmaktadır. Bu çarpışma sonucunda hedef metalden foton yani X-ışını salınımı meydana gelmektedir. Salınan X-ışınları karakteristik ve beyaz ışımaya (white radiation, bremsstrahlung) olarak ikiye ayrılmaktadır [100]. Laboratuvar tipi sistemlerde karakteristik X-ışınlarının ön plana çıktığı analizler gerçekleştirilmektedir. Şekil 3.3'te X-ışını tüpüne ait bileşenler gösterilmiştir.



Şekil 3.3. X-ışını tüpü yapısı [100]

Laboratuvar tipi sistemlerin çoğunluğunda dalga boyunun uygunluğundan dolayı hedef metal olarak bakır (Cu) kullanılmaktadır. Bakır hedefin k-alfa dalga boyu yaklaşık olarak 1,54 Å' dur.

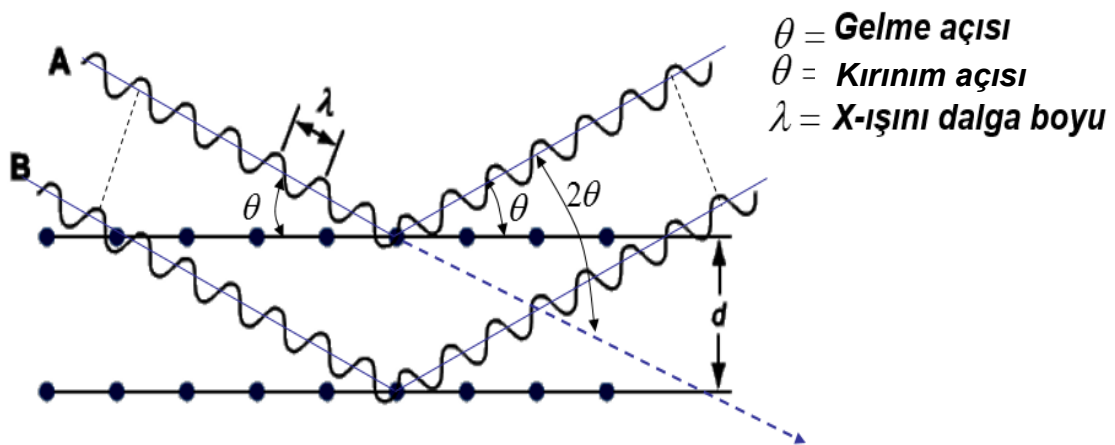
Tüpten çıkan X-ışınları mekaniksel (yarıklar, maskeler, soller yarıklar vb.) ya da optik (ayna, hibrit sistemler, lens, monokromotör vb.) olarak odaklanarak analiz edilecek örnek üzerine gönderilmektedir.

Örnekler, uygun örnek tutucular üzerine yerleştirilmektedirler. Bu örnek tutucuların tipleri yapılacak olan uygulamaya göre değişiklik göstermektedir (toz numune tutucular, sıfır arka plan tek kristal örnek tutucular, katı örnek tutucular, manyetik örnek tutucu, 1-3-5 eksenli örnek tutucular, kapiler tüp örnek tutucular, yüksek sıcaklık örnek tutucular vb.).

Örnek üzerine gönderilen X-ışınları, malzemenin kristal örgüsü ile etkileşime girmektedir. Kristal düzlemlerinde Eşitlik 3.3'te yer alan Bragg Kırınım Koşulu sağlandığında, X-ışınları yapıcı girişim yaparak birbirlerini güçlendirirler. Bu kırınım desenleri daha sonra uygun dedektörler yardımı ile toplanarak analiz edilmektedirler.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Bragg kırınım koşulu}) \quad (3.3)$$

Bragg kırınım koşulunda, d_{hkl} kristal düzlemleri arası mesafeyi, n tam sayıyı, θ X-ışının kırınım düzlemi ile yaptığı açığı (kırınım açısı) ve λ ise X-ışını dalga boyunu ifade etmektedir. Şekil 3.4'te Bragg kırınım koşulu şematik gösterimi verilmiştir.

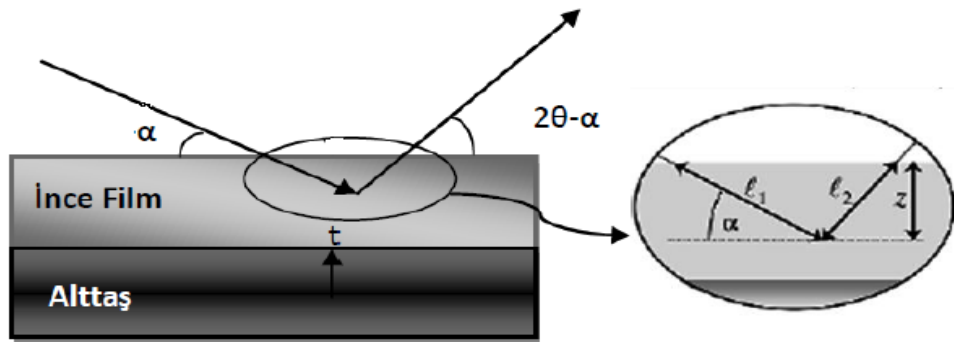


Şekil 3.4. Bragg kırınımının şematik gösterimi

Kırınımaya uğrayan X-ışınları dedektör yolunu izleyerek dedektöre ulaşırlar. Dedektör yolu üzerinde bulunan ataçmanlar da yine yapılacak olan uygulamaya göre değişiklik göstermektedir. Kırınımaya uğrayan X-ışınlarının toplanması ve analizi için çok sayıda dedektör tipi mevcuttur. Bu dedektör tiplerinin, örneklendirmek gerekirse, en ilkel ve basit olanı fotoğraflık filmlerdir. Günümüzde sıklıkla kullanılan dedektör tipleri ise CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) dedektörler, CCD (charge coupled device) dedektörler, görüntü plaka (image plate) tipi dedektörler, çok kanallı katı hal dedektörleri, sintilasyon sayıcı dedektörleri, iyonizasyon odası dedektörler olarak sıralanmaktadır [100–103].

3.2.2.1. Sıyırma Açısında X-ışını Kırınımı (GIXRD)

X-ışınlarının malzeme içerisine giriciliği oldukça fazladır. Normal toz kırınım çalışmalarında Bragg-Brentano simetrik tarama (Gonio) gerçekleştirilmektedir [103, 104]. Bu yöntemle X-ışınları malzemenin içerisine yaklaşık olarak 0,1-10 mm kadar nüfuz etmektedir [105]. Bu durum özellikle ince film çalışmalarında oldukça önemli bir dezavantaj haline gelmektedir. 1979 yılında Marra ve arkadaşları ilk olarak çalışmalarında GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) yöntemini kullanmışlardır [106]. Şekil 3.5'te GIXRD yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



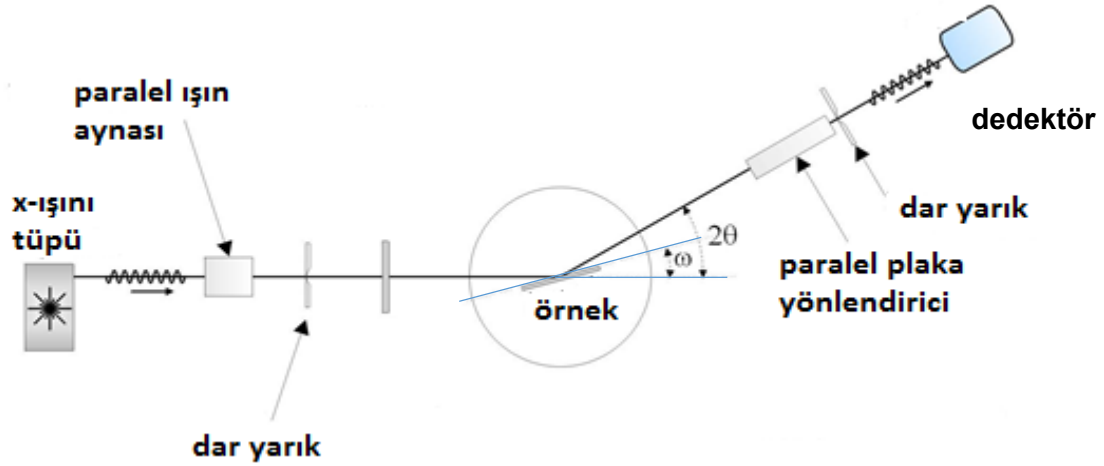
Şekil 3.5. GIXRD yönteminin şematik gösterimi [104]

GIXRD yönteminde X-ışını geliş açısı küçük bir açı değerinde ($\sim 1^\circ$) sabit tutulur ve ölçüm sadece 2θ 'nin taranması ile yapılır. Geliş açısı çok küçük olduğundan X-ışını derinlere nüfuz etmez, tarama sadece yüzeydeki ince filmde elde edilir. Ayrıca X-ışını ince film içerisinde Gonio taramasına göre yüzeyde çok daha fazla yol kat etmektedir, bu da ince filmde yansıyan sinyalleri kuvvetlendirmektedir.

GIXRD ölçümleri özel geometrilerde gerçekleştirilebilmektedir. Yapılan çalışmalar neticesinde en iyi performansı veren ve önerilen GIXRD X-ışını geometrisi, paralel

ışın geometrisidir [103, 104]. Bu geometri içerisinde Şekil 3.6'da görüldüğü gibi; ışın aynası, dar yarıklar, yükseklik kontrollü (Z eksen) örnek tutucu, paralel plakalı yönlendirici (parallel plate collimator) ve nokta tip (0D) dedektör kullanılması önerilmektedir [103].

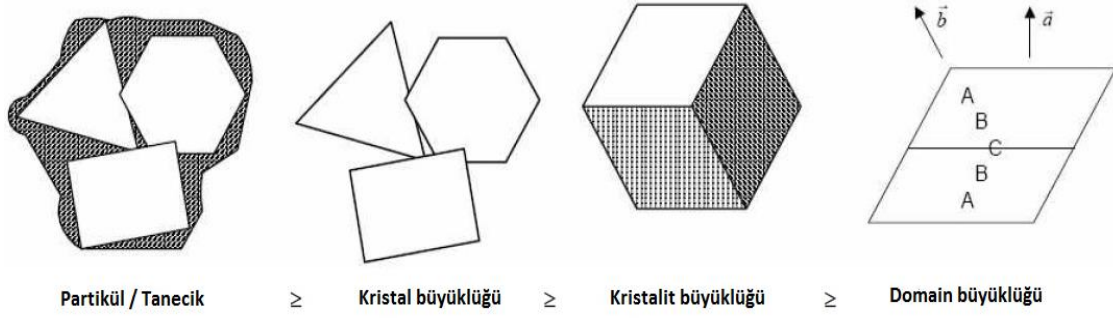
3.2.2.2. XRD Verileri ile Kristalit Boyutunun Hesaplanması



Şekil 3.6. GIXRD için önerilen cihaz bileşenleri

Malzemenin kristalit büyüklüğü (crystallite size) hesaplanmasında, X-ışınları kırınımı yöntemi oldukça fazla tercih edilen bir yöntemdir [104]. XRD kırınım verilerinden kristalit boyut hesabı yapılırken, elde edilen kristal kırınım piklerinin yarı yükseklikte tam genişlik (FWHM) değerlerinden yararlanılmaktadır [101]. Temel olarak XRD piklerinin genişliğine etki eden malzemeden kaynaklı iki ana faktör mevcuttur. Bunlardan birincisi malzemenin kristalit boyutu, diğeri ise kristal üzerindeki mikro gerilmelerdir [100, 107].

Kristalit boyutu, literatürde çoğu zaman tanecik boyutu, partikül boyutu, partikül kümesi boyutları ile karıştırılmaktadır. Kristalit boyutunda kristali oluşturan domainler düşünülmektedir. Bu nedenle farklı karakterizasyon yöntemleri (geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), zeta potansiyel ölçümü (Zetasizer), optik teknikler vb.) ile elde edilmiş tanecik veya partikül boyutlarının XRD verileri ile hesaplanan kristalit büyüklüğü ile birebir karşılaştırılması doğru değildir. XRD datalarından elde edilen kristalit boyutlarının diğer teknikler ile elde edilen tanecik boyutlarından küçük olması beklenmektedir [104]. Şekil 3.7'de bu terimlerin büyüklük karşılaştırmaları verilmiştir.



Şekil 3.7. Malzemenin yapısında bulunan öğelerin büyüklük karşılaştırması [151]

XRD pik şekillerinden yararlanarak kristalit boyutu hesaplamalarında en çok kullanılan metot Scherrer eşitliğidir [108]. Bu eşitlik,

$$L = \frac{K\lambda}{B_L \cos \theta} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik 3.4'te; L kristalit büyüklüğünü, K şekilsel faktör sabitini (genellikle=0,89 alınmaktadır [109]), λ kaynak dalga boyunu ($\text{Cu}=1,54 \text{ \AA}$), B_L pik yarı genişliğini (FWHM), θ kırınım açısını ifade etmektedir. Eşitlikte yer alan pikin radyan cinsinden FWHM değerini ifade eden B ,

$$B_L = B_{\text{pik}} - B_{\text{standart}} \quad (3.5)$$

ile verilir [82,84]. Böylece ölçüm cihazından kaynaklanacak pik genişlemeleri de hesaba katılabilecektir. Eşitlik 3.5'te yer alan B_{pik} malzemenin pikinin FWHM değeri, B_{standart} ise standart bir numunenin aynı cihazda ve aynı ölçüm şartlarında elde edilmiş pikinin FWHM değeridir.

Scherrer eşitliği, 1 nm üzeri ve 1 μm altında kristalit büyüklüklerinde sonuç verebilmektedir [100, 109]. Scherrer eşitliği, pik genişliğine sadece kristalit boyut değişimin etkisini göz önüne almakta, fakat mikro gerilimin etkisini ihmal etmektedir. Bu durum özellikle ince film çalışmalarında yapılan hesaplamalarda hata oranını arttırabilmektedir.

Literatürde, kristalit boyut veya mikro gerilme hesabı için Scherrer formülüne alternatif olarak geliştirilmiş birçok formül ve metot bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak, Williamson-Hall Plot yöntemi [111], Stokes-Wilson Tangent formülü [112], Langford metodu [113] ve Warren-Averbach metodu [114] verilebilir.

Willamson-Hall Plot (W-H) yöntemi, Scherrer formülünün mikro gerilme etkisi eklenmiş modifiye hali olarak ifade edilebilir. Bu tarz teknikler, çizgi profili analiz teknikleri (Line Profile Analysis-LPA) olarak adlandırılmaktadır. Bu teknik hesaplamalarda direkt olarak elde edilen piklerin FWHM değerlerini kullanmak yerine, çoğu uygulamada piklerin farklı profil fonksiyonları (Pseudo-Voigt, Pearson7, Voigt, Gauss, Lorentz vb.) ile fit edildikten sonra elde edilen tam genişlik (tam genişlik (integral breadth) = net pik alanı / net pik şiddeti) ve üniversal şekil faktörü (üniversal şekil faktörü (universal shape) = FWHM / tam genişlik) değerlerini kullanmayı tercih etmektedir [110, 115]. W-H yöntemi Scherrer formülünden (Eşitlik 3.4) yola çıkmakta ve pik genişlemesi üzerinde mikro gerilme etkisini de Eşitlik 3.6'da yer alan "Tangent" formülü ile ifade etmektedir.

$$B_e = C\varepsilon \tan \theta \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.6'da B_e mikro gerilmeden kaynaklı pik genişlemesini, C Stokes-Wilson sabitini (genellikle 4 alınmaktadır), ε mikro gerilmeyi simgelemektedir. Pik üzerinde toplam genişleme B_T olarak ifade edilirse:

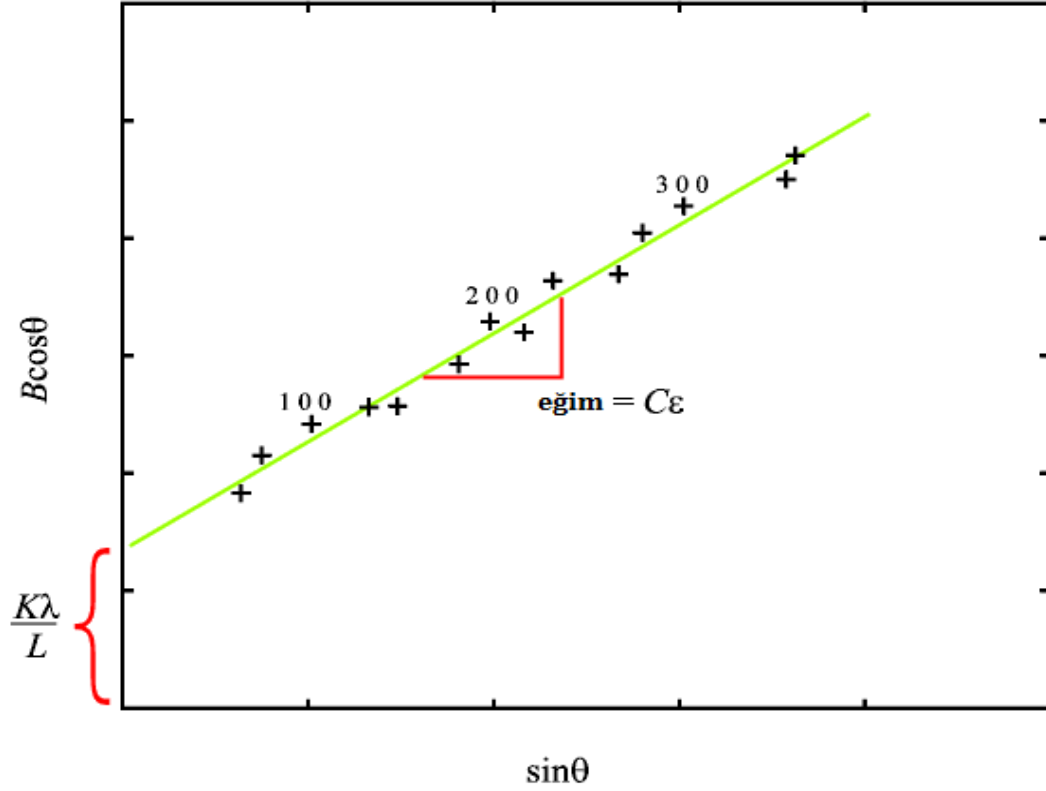
$$B_T = B_L + B_e \quad (3.7)$$

ve toplam ifade:

$$B_T = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} + C\varepsilon \tan \theta \quad (3.8)$$

şeklinde olacaktır.

Farklı θ açılarında pik noktaları için $\sin \theta$ 'ya karşılık $B_T \cos \theta$ grafiği çizilecek olursa, Şekil 3.8'de görüldüğü üzere eğim bize $C\varepsilon$ değerini ve $B_T \cos \theta$ ekseninin sıfır ile olan mesafesi de $\frac{K\lambda}{L}$ değerini verecektir. Böylece yapılan W-H yaklaşımı ile hem mikro gerilmenin pik genişliği üzerine etkisi hesaba katılmakta, hem de farklı θ açılarına karşılık gelen pikler hesaba katıldığından ortalamada doğruya daha yakın bir hesaplama yapılabilmektedir.

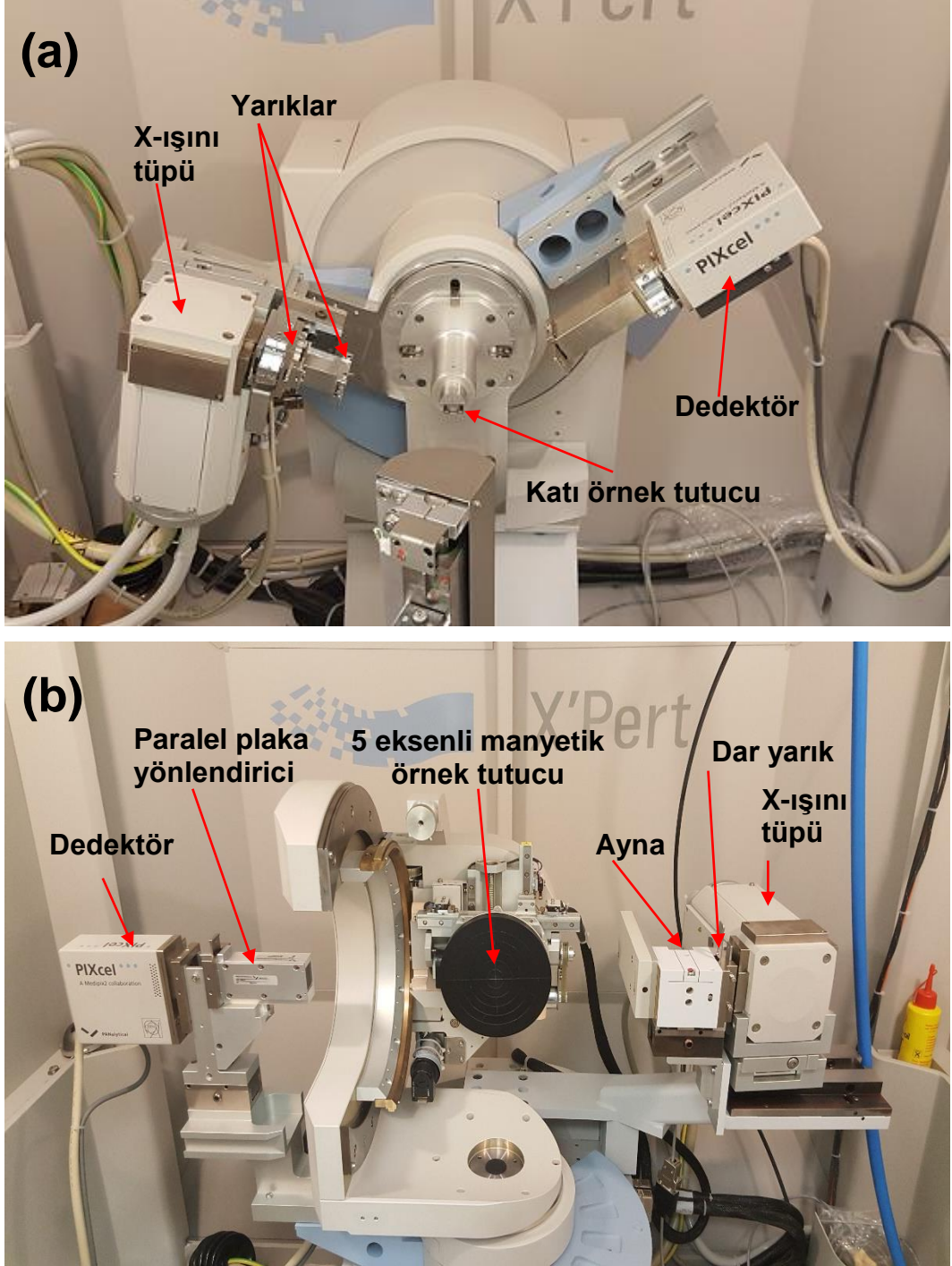


Şekil 3.8. Örnek bir W-H grafiği [109]

3.2.2.3. Karakterizasyonda Kullanılan XRD Cihazı ve Ölçüm Parametreleri

GZO filmlerin, simetrik tarama ile Gonio ölçümleri Şekil 3.9a'da görülen PANalytical X'Pert Pro MPD cihazında ve örneklerin GIXRD ölçümleri ise Şekil 3.9b'de görülen PANalytical X'Pert Pro MRD cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihazda X-ışınları olarak bakır (Cu) kaynaklı tüp kullanılmıştır. Bu kaynağın dalga boyu ortalama 1,54 Å'dur. Tüp, ölçümler sırasında 45 kV ve 40 mA değerlerine ayarlanmıştır. Gonio çalışmalarında cihaz konfigürasyonu, 10 mm maske, 1/2°-1° yarık genişliği kombinasyonu, düz katı örnek tutucusu ve çok kanallı katı hal dedektörü PIXcel şeklindedir. GIXRD çalışmalarında kullanılan cihaz konfigürasyonu ise, paralel ışın aynası, 1/32° değerinde dar yarık genişliği, 5 eksenli manyetik örnek tutucu, paralel plaka yönlendirici ve çok kanallı katı hal dedektörü şeklindedir. Tüm GZO ince filmler için geliş açısı (sıyırma açısı) 0,4° ve 0,05° adım sayısı hassasiyetinde ölçümler alınmıştır.

Ölçüm sonucunda elde edilen veriler, Highscore Plus [110] programı yardımı ile değerlendirilmiştir. Kristalit boyutu ve mikro gerilme hesabında cihaz kalibrasyonu silisyum (Si) standart örnek yardımı ile yapılmış ve bu kalibrasyon işlemi kullanılan programlarda tanımlanmıştır.

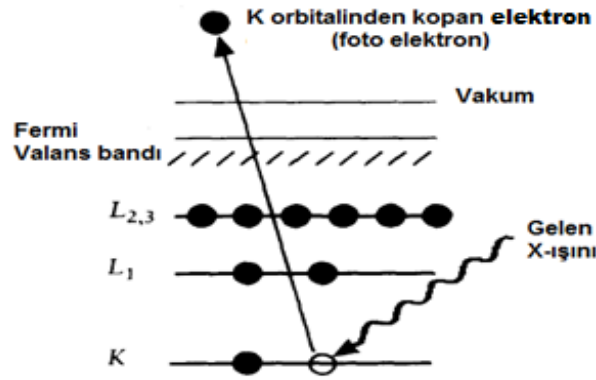


Şekil 3.9. (a) PANalytical X'Pert Pro MPD cihazı, **(b)** PANalytical X'Pert Pro MRD cihazı

3.2.3. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniği, ince filmlerin yüzey karakterizasyonlarında oldukça tercih edilen güncel bir yöntemdir. Yapılan XPS çalışmaları sonucunda, yüzeyde elementel yapı kantitatif olarak belirlenebilir, yüzey iyon tabancaları ile aşındırılarak film derinliği ile elementel profil değişimi gözlenebilir, yüzey elementel haritalaması yapılabilir ve yüksek çözünürlük (HRXPS) çalışmaları ile elementlerin bağ yapıları hakkında bilgi edilebilir.

XPS tekniği özetle, malzeme üzerine gönderilen enerjik fotonların malzemenin yörüngelerinden elektron kopartması (fotoelektron) ve bu kopan elektronların kinetik enerjisinin ölçülerek, elementin bağlanma enerjisinin belirlenmesi ilkesi ile çalışmaktadır. Şekil 3.10'da fotoelektron oluşumunun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.10. Fotoelektron oluşumunun şematik gösterimi [152]

Fotoelektronların bağlanma enerjisi Eşitlik 3.9'da olduğu gibi ifade edilmektedir.

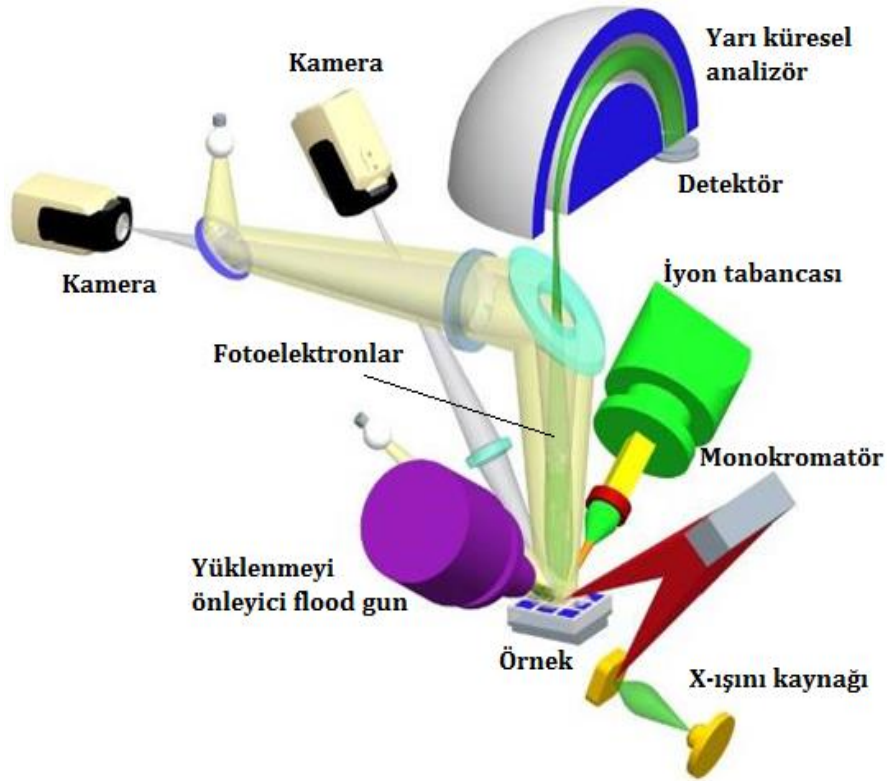
$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte; E_B bağlanma enerjisini, $h\nu$ toplam foton enerjisini, E_K fotoelektronun kinetik enerjisini, W spektrometrenin iş fonksiyonunu ifade etmektedir. XPS ile fotoelektronların kinetik enerjileri ölçülmekte ve daha sonra Eşitlik 3.9 yardımı ile fotoelektronların bağlanma enerjisi hesaplanmaktadır. Elde edilen bu bağlanma enerjisi elemente has bilgiler (çevresindeki atomlarla yaptığı bağ yapısı, bileşik içerisindeki atomik yüzdesi) içermektedir.

XPS analizlerinin en önemli özelliği analiz derinliğinin maksimum 10-12 nm civarında olmasıdır. Ayrıca XPS cihazlarının çoğunda bulunan yüklenmeyi önleyici "flood gun" sayesinde yalıtkan olan örneklerde de çalışma imkanı bulunmaktadır.

XPS cihazında bulunan iyon tabancası sayesinde yüzeyi aşındırarak derinlikle elementel değişimin analizini de yapmak mümkün olmaktadır.

Temel olarak XPS cihazları ultra yüksek vakum (UHV) altında çalışan cihazlardır. Cihazlardaki vakum seviyeleri 10^{-7} - 10^{-10} mbar mertebelerindedir. XPS cihazını oluşturan temel bileşenler Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Bunlar kamera sistemleri, vakum elemanları, yarı küresel analizör, çok kanallı dedektör, X-ışını kaynağı, monokromatör, yüklenmeyi önleyici düşük enerjili elektron tabancası “flood gun” ve iyon tabancası olarak sıralanabilir.



Şekil 3.11. XPS cihazının temel bileşenleri

GZO ince filmlerimizin XPS analizleri Thermo Scientific firmasının K-Alpha modeli cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz üzerinde monokromatik 1486,6 eV enerjiye sahip alüminyum (Al) X-ışını kaynağı mevcuttur. Analiz nokta (spot) büyüklüğü 400 μ m olarak ayarlanmıştır. Tüm ölçümler sırasında düşük enerjili elektron tabancası olan “flood gun” kullanılmıştır. Genel tarama (Survey) ölçümleri 200 eV’luk, yüksek çözünürlük (HRXPS) ölçümleri ise 30 eV’luk geçiş enerjisi (Pass energy) ile gerçekleştirilmiştir. Derinlik analizlerinde aşındırma işlemi argon (Ar) iyon tabancası ile gerçekleştirilmiştir. XPS verilerinin analizleri, “Thermo Avantage” adlı yazılım ile

gerçekleştirilmiş olup, tüm analizler öncesinde pik kalibrasyonları karbonun (C1s) elementel piki olan 284,8 eV'ye göre yapılmıştır.

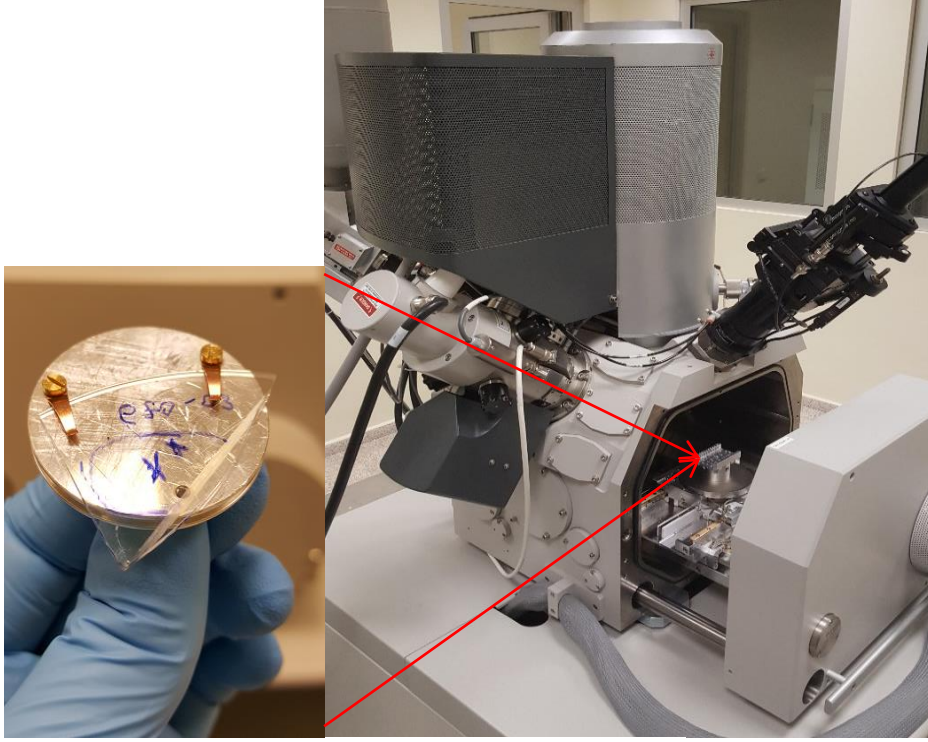
3.2.4. Odaklanmış İyon Demeti (FIB)

Günümüzde birçok nanoteknoloji ve ileri teknoloji çalışmalarında sıklıkla kullanılan FIB (Focused Ion Beam-Dual Beam) cihazları, yüksek çözünürlükte görüntü elde etme ve mikro-nano fabrikasyon uygulamalarını aynı cihazda yapma imkanı sağlamaktadır [116]. Yapısı itibari ile FIB, modifiye edilmiş bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) görünümündedir. FIB cihazlarında genel olarak, SEM cihazının kolon kısmına elektron tabancasına ek olarak yapılacak olan uygulamalara göre, iyon tabancası, nano fabrikasyon ekipmanları, kaplama ekipmanları ve çeşitli dedektör sistemleri eklenebilmektedir.

İyon kolunu tabancası yardımıyla örneklerin istenilen bölgeleri çok hassas bir şekilde (~5-10 nm çözünürlükle) aşındırılabilen ve kesilebilmektedir. Bu aşındırma işlemleri çeşitli elementler yardımıyla yapılabilmekte olup, en çok tercih edilen element ise galyum (Ga)'dur. Ga'nın çok tercih edilme nedenleri, düşük erime noktasına sahip olması, düşük buhar basıncına sahip olması, alttaş yüzeye kolay tutunabilmesi, elektriksel ve mekaniksel karakteristikleri olarak sıralanabilir [92,93]. Ayrıca FIB üzerine monte edilen kaplama tabancaları sayesinde birçok element de örnek üzerine eş zamanlı olarak kaplanabilir. Kaplamada tercih edilecek elementler yapılacak olan uygulamalara göre değişmekte olup, en çok tercih edilen elementler platin (Pt) ve tungsten (W)'dir [117].

FIB cihazları, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) için örnek hazırlamada, nano fabrikasyonda, litografi işlemlerinde, nano devre ve nano kalıp oluşturmada tercih edilen bir cihazdır.

GZO ince filmlerin, film kalınlıkları ve yüzeylerini ayrıntılı görüntüleme işlemleri Şekil 3.12'de görülen FEI marka 600i model FIB cihazı ile gerçekleştirilmiştir. GZO filmlerin film kalınlıklarını belirleyebilmek için öncelikle filmin üst kısmı Pt ile kaplanmış ve daha sonra etrafı Ga ile aşındırılmıştır. Yüzey görüntülemesi sırasında 5-15 kV gerilim değerleri, 5 mm çalışma uzaklığı ve ikincil elektron dedektörü kullanılmıştır.



Şekil 3.12. FIB cihazı

3.2.5. Dört Nokta Kontak Tekniği ile Elektriksel Ölçümler

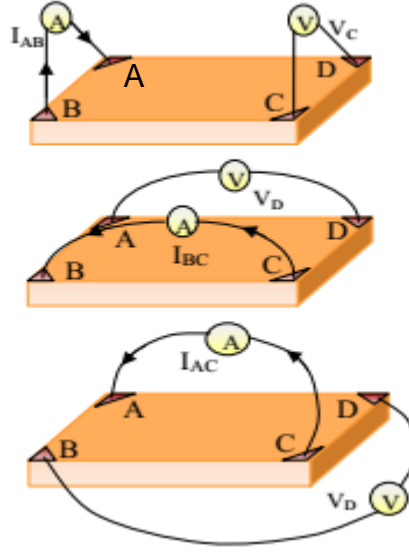
Dört nokta kontak (FPP-Four Point Probe) tekniği ve Van der Pauw metodu malzemelerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Malzemeler için genel anlamda direnç (R) ,

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.10)$$

eşitliği ile ifade edilir. Eşitlikte ρ öz direnci, L uzunluğu ve A da kesit alanını simgelemektedir.

Van der Pauw metodunda, dört adet omik kontak üzerinden işlem yapılmaktadır. Şekil 3.13'te gösterildiği gibi iki kontak arasına akım (I) uygulanırken diğer iki kontakta gerilim (V) değerleri ölçülmektedir. Van der Pauw metodu ile öz direnç ölçümlerinde örneğin şekli, boyutu ve kontak alınan noktaların doğruluğu oldukça önem arz etmektedir. Düzlemsel levha şeklinde olan örneklerin ölçümleri yapılabilmektedir [118].



Şekil 3.13. Van der Pauw metodu şematik gösterimi [153]

Şekil 3.13'de görüldüğü üzere A,B,C ve D noktalarına atılan omik kontaklar üzerinden akım uygulanarak gerilim ölçümleri yapılmakta ve direnç değerleri hesaplanmaktadır. $R_{AB,CD}$ direnci; A,B noktaları arasına akım uygulanırken C,D noktaları arasında oluşan gerilimi sonucunda hesaplanan direnci ifade etmektedir. Böylece öz direnç değeri:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} f \left[\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right] \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (3.11)$$

ifadesi ile hesaplanabilmektedir. Burada d film kalınlığı, f ise şekilsel düzeltme faktörünü simgelemektedir [118].

R_s tabaka öz direncinin (sheet resistivity) $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ ile olan ilişkisi de,

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (3.12)$$

şeklinde ifade edilir. Hall mobilitesinin hesaplanmasında, tabaka yoğunluğu (n_s),

$$n_s = \frac{IB}{qV_H} \quad (3.13)$$

şeklinde tanımlanır ve I akım, B manyetik alan, q temel yük ($1,602 \times 10^{-19}$ C), V_H Hall gerilimini ifade etmektedir. Hall mobilitesi (μ) de,

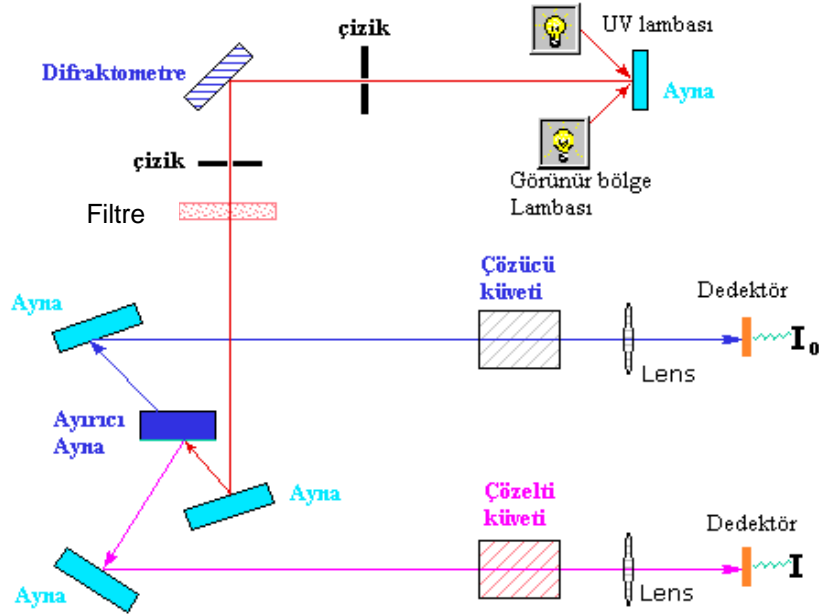
$$\mu = \frac{V_H}{R_s IB} = \frac{1}{qn_s R_s} \quad (3.14)$$

şeklinde tanımlanır.

GZO ince filmlerin elektriksel karakterizasyonunda Nanomagnetics marka ezHEMS model ölçüm cihazı kullanılmıştır. Öz direnç ölçümlerinde Van der Pauw metodu kullanılmış olup, Hall mobilitesi ve taşıyıcı yoğunluğu ölçümlerinde 0.5 T'lık manyetik alan kullanılmıştır.

3.2.6. Mor Ötesi ve Görünür Bölge (UV-VIS) Optik Geçirim Spektroskopisi

Mor Ötesi ve Görünür Bölge (UV-VIS) optik geçirim spektroskopisi, ışık kaynağından gönderilen farklı dalga boylarına sahip ışığın malzemenin içerisinde geçtikten sonra ne kadarının geçtiği ne kadarının malzeme tarafından soğurulduğunu belirlemeye yarayan cihazdır. UV-VIS cihazı ile katı ve sıvı çözeltilerin analizleri yapılabilmektedir. Şekil 3.14'de UV-VIS spektroskopisi çalışma diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.14. UV-VIS Spektroskopisi çalışma diyagramı [154]

UV-VIS cihazı, belli bir enerjiye sahip olan fotonların örnek içerisindeki atomlar tarafından soğurulması ilkesine göre çalışır. Gelen fotonun enerjisi malzemenin yasak enerji bandından daha büyükse fotonlar soğurulur, eğer daha küçükse soğurulmadan yollarına devam ederler. Geçen ışığın ne kadarının soğurulduğu yani ışık şiddetindeki azalma Lambert-Beer eşitliği

$$\log \frac{I}{I_0} = \epsilon cd \quad (3.15)$$

ile verilmektedir. Eşitlikte I örnek içerisinde geçtikten sonraki ışık şiddeti, I_0 ilk ışık şiddeti, ϵ absorpsiyon katsayısı, c madde konsantrasyonu ve d ışık yolu olarak simgelenmektedir.

GZO ince filmlerin UV-VIS spektroskopisi çalışmaları Varian marka Cary 5000 model spektroskopi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde 200-1000 nm dalga boyu aralığı kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak Xenon ve Döteryum lambalar kullanılmıştır.

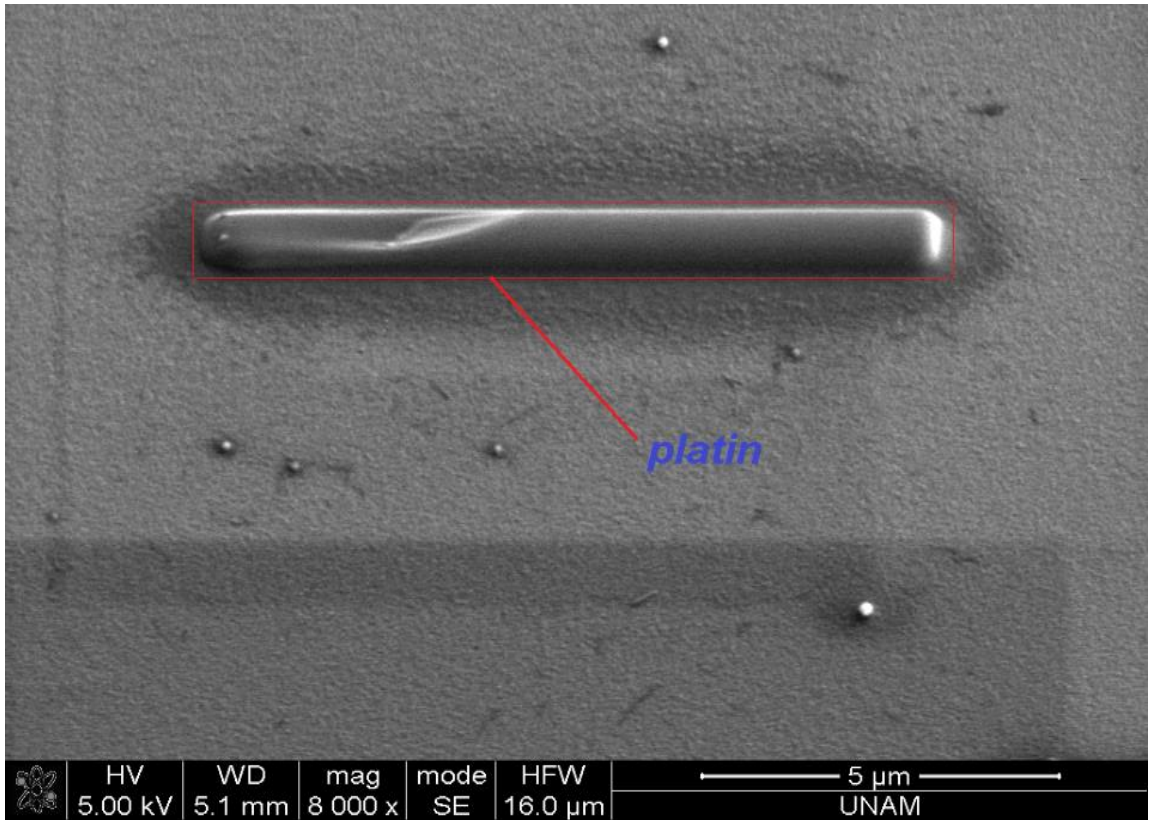
4. DENEYSEL VERİLER VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında farklı üretim koşullarında üretilen GZO ince filmlerin elektriksel, optik, yapısal ve yüzey karakterizasyonları detaylı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında üretilen GZO ince filmlerin kalitesi, Ar proses basıncı ve RF gücünün malzemenin özellikleri üzerine olan etkisi hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

4.1. Odaklanmış İyon Demeti (FIB) Verileri ve Yorumları

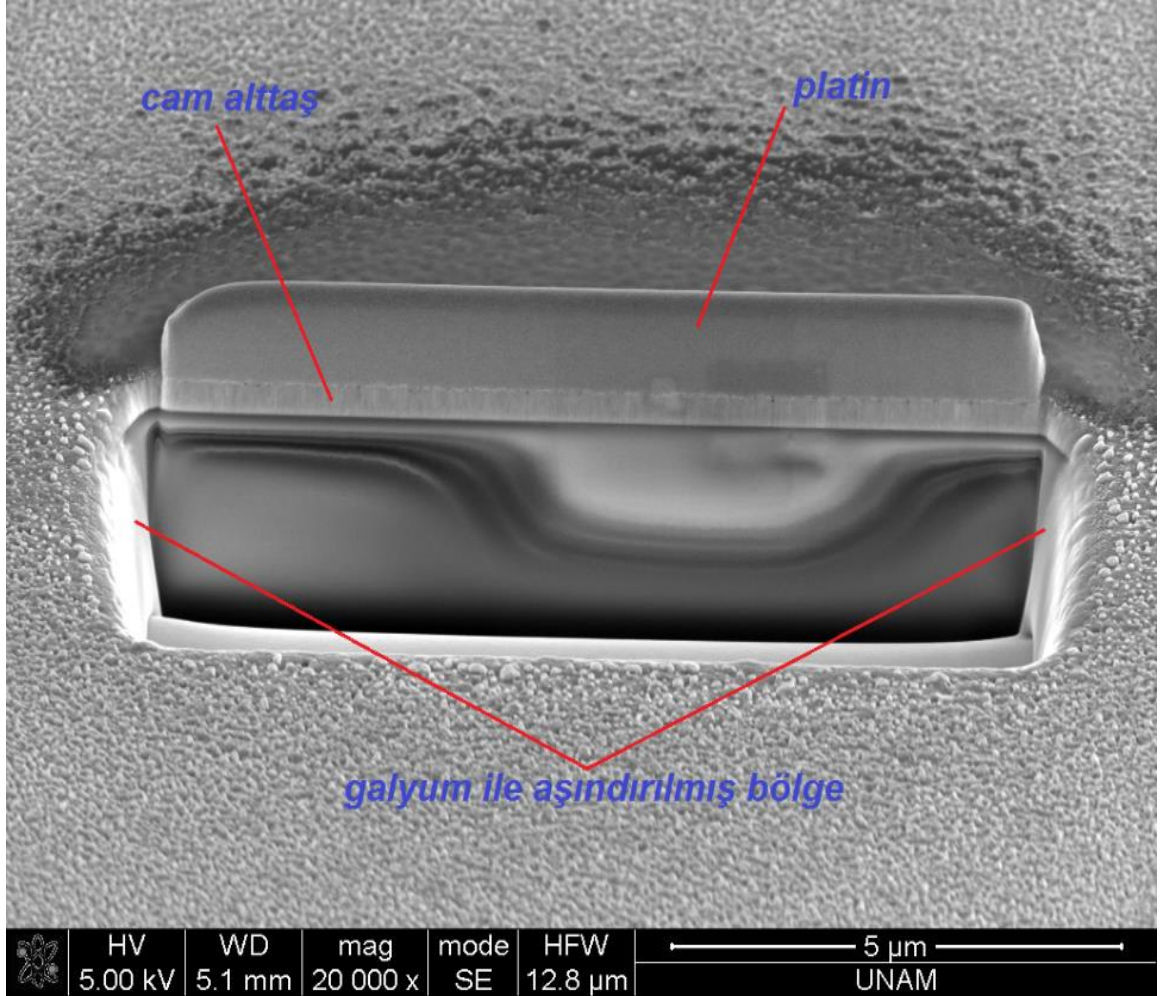
Tez çalışması için üretilen GZO ince filmlerimizin, film kalınlıklarını en iyi şekilde belirleyebilmek ve yüksek çözünürlükte yüzey görüntülemelerini yapabilmek için FIB cihazı tercih edilmiştir.

Öncelikle GZO filmlerde kesit alınacak bölgenin üst kısmının aşındırma işleminden etkilenmemesi için, yüzey yaklaşık olarak 1 μm kalınlığında platin (Pt) ile kaplanmıştır. Şekil 4.1'de bu kaplama işlemi sonrasında yüzey görüntüsü görülebilmektedir.



Şekil 4.1. GZO örneğin Pt kaplanması sonrası yüzey görüntüsü

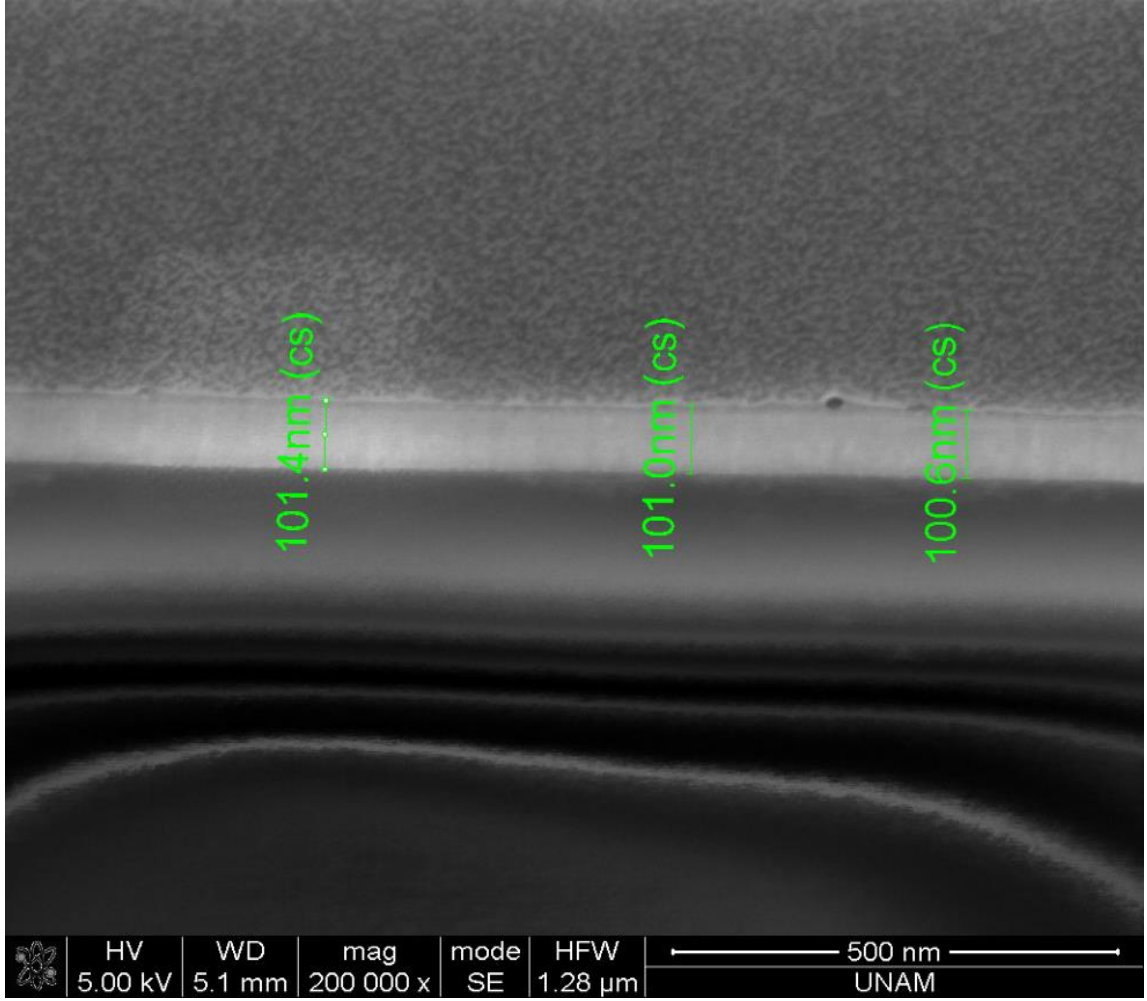
Daha sonra Pt kaplanan yüzeyin ön kısmı Ga iyon tabancası yardımı ile aşındırılarak ince filmin yanal kesiti elde edilmiştir. Bu işlem sonrasındaki yüzey görüntüsü Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. GZO örneğin Ga aşındırma işlemi sonrasında yüzey görüntüsü

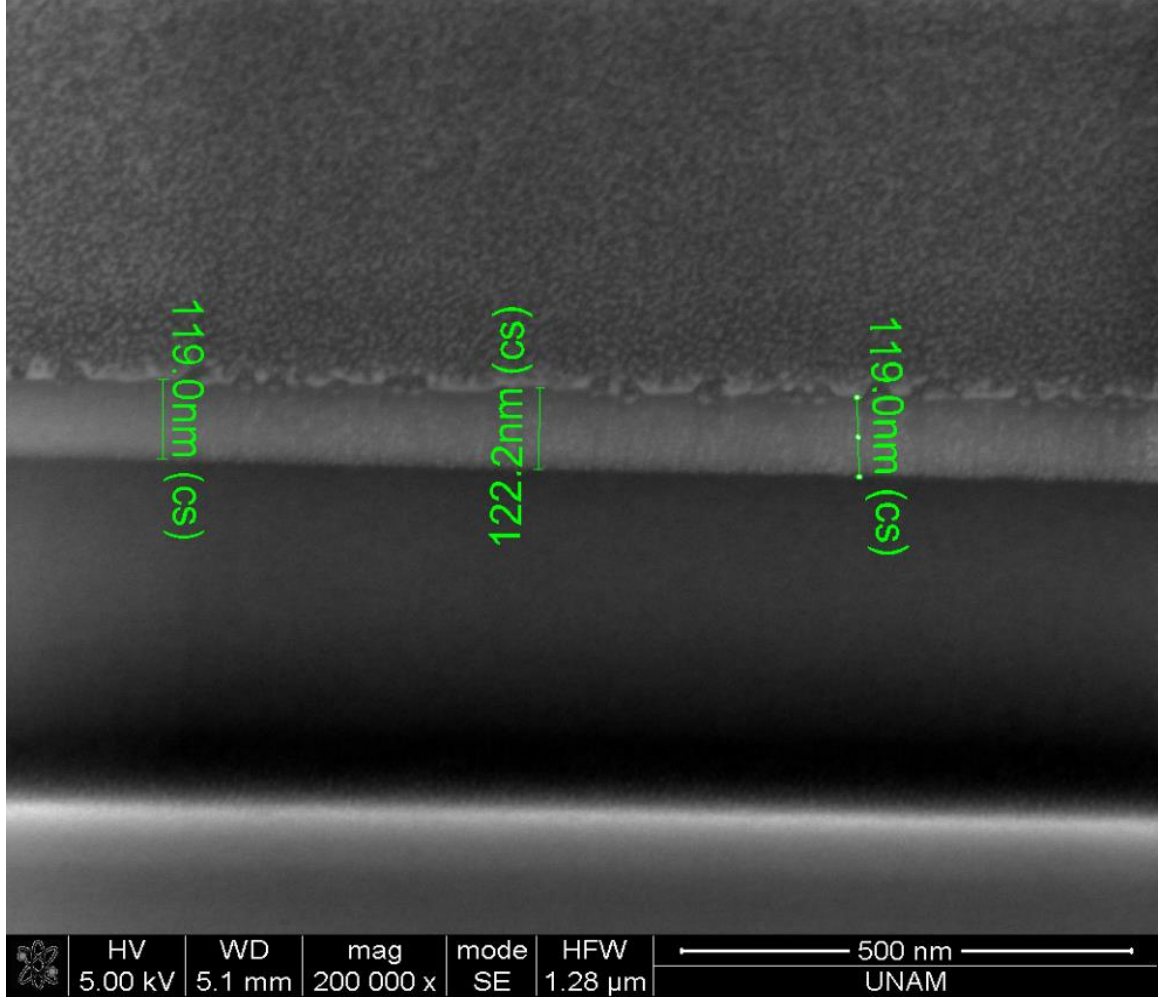
Son olarak filmin bulunduğu kısım daha hassas bir şekilde aşındırılarak temizleme işlemi yapılmıştır. Bu temizleme işlemi sonucunda, Pt tabaka ve alttaş arasında kalan ince film tabakası kesitte daha net bir şekilde görülebilmektedir.

Şekil 4.3'te GZO-03'e ait kesit görüntüsü verilmiş olup, ince filmin kalınlığı ortalama 101nm olarak belirlenmiştir.



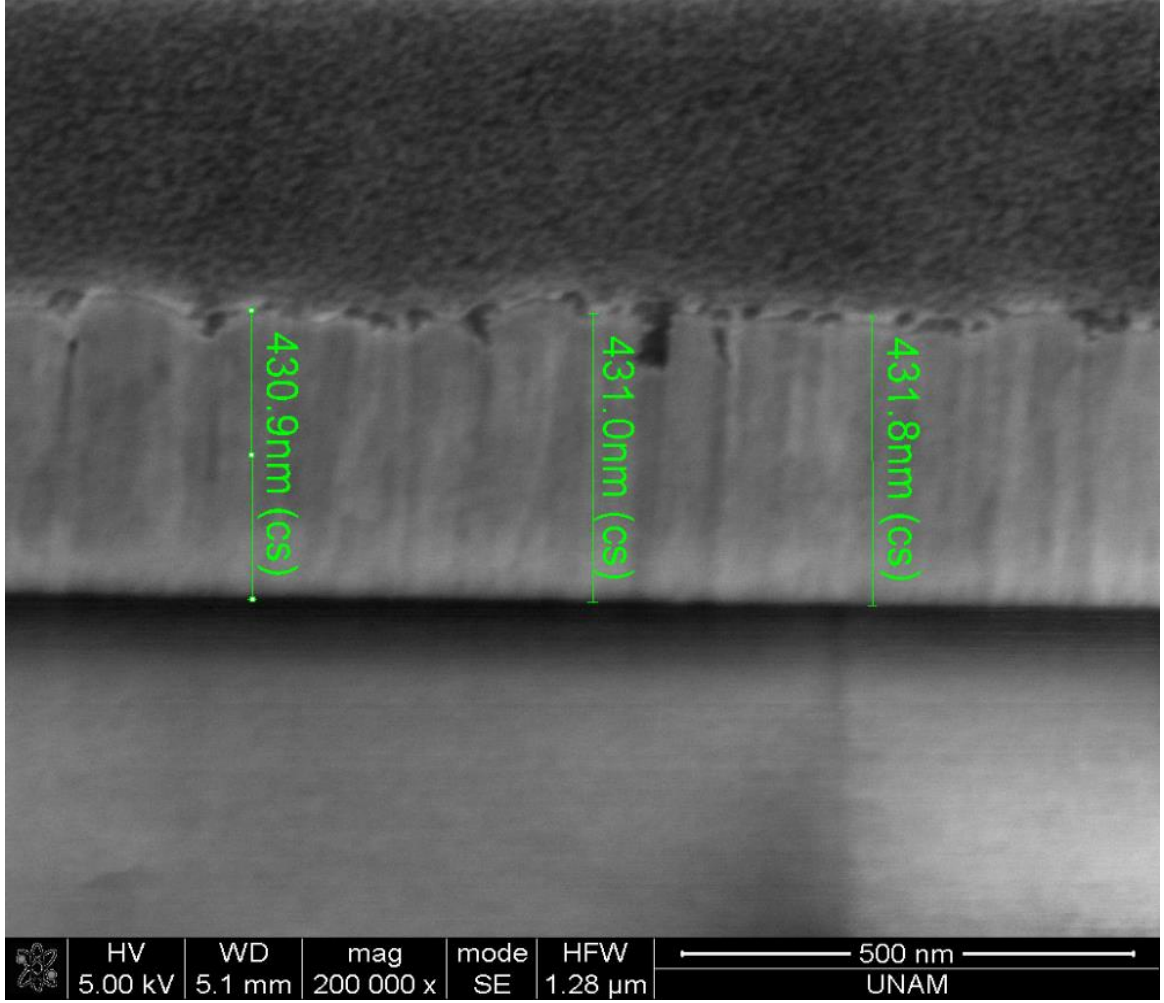
Şekil 4.3. GZO-03'e ait yüzey kesit görüntüsü

Şekil 4.4'te GZO-05'e ait kesit görüntüsü verilmiş olup, ince filmin kalınlığı ortalama 120nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4. GZO-05'e ait yüzey kesit görüntüsü

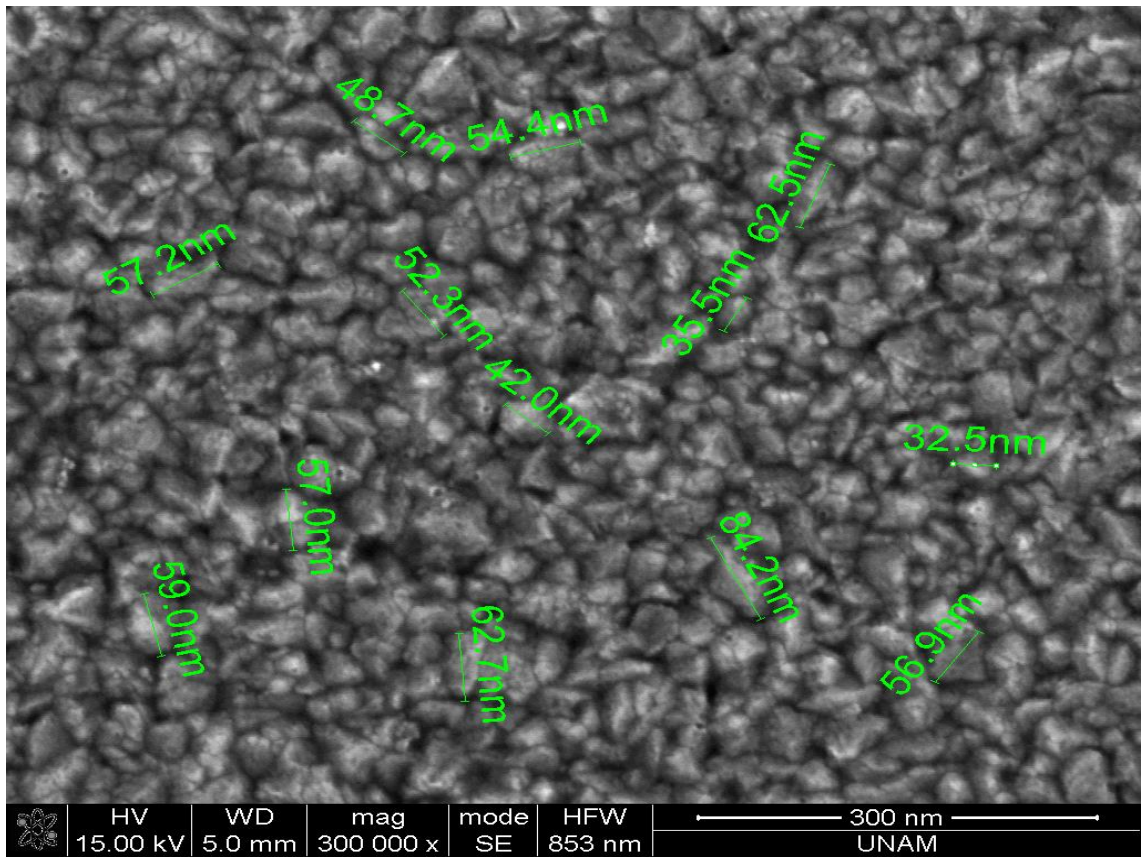
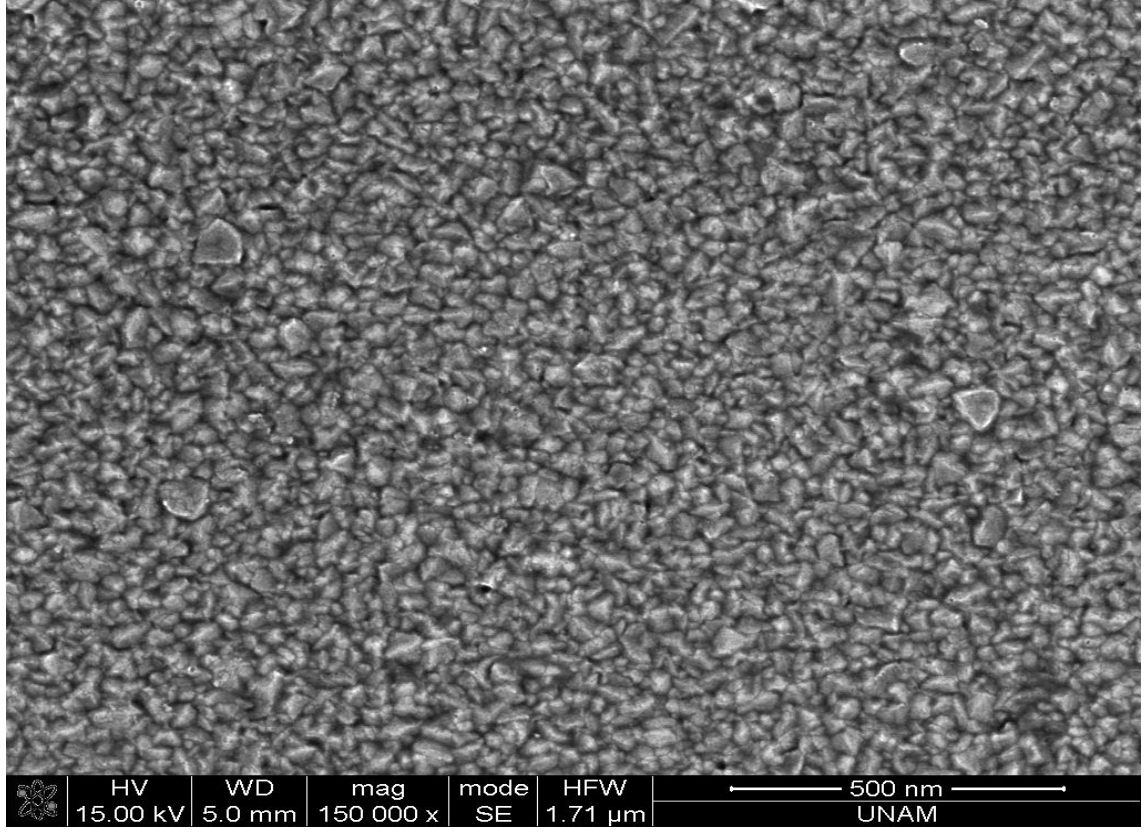
Şekil 4.5'te GZO-24'e ait kesit görüntüsü verilmiş olup, ince filmin kalınlığı ortalama 431nm olarak belirlenmiştir.



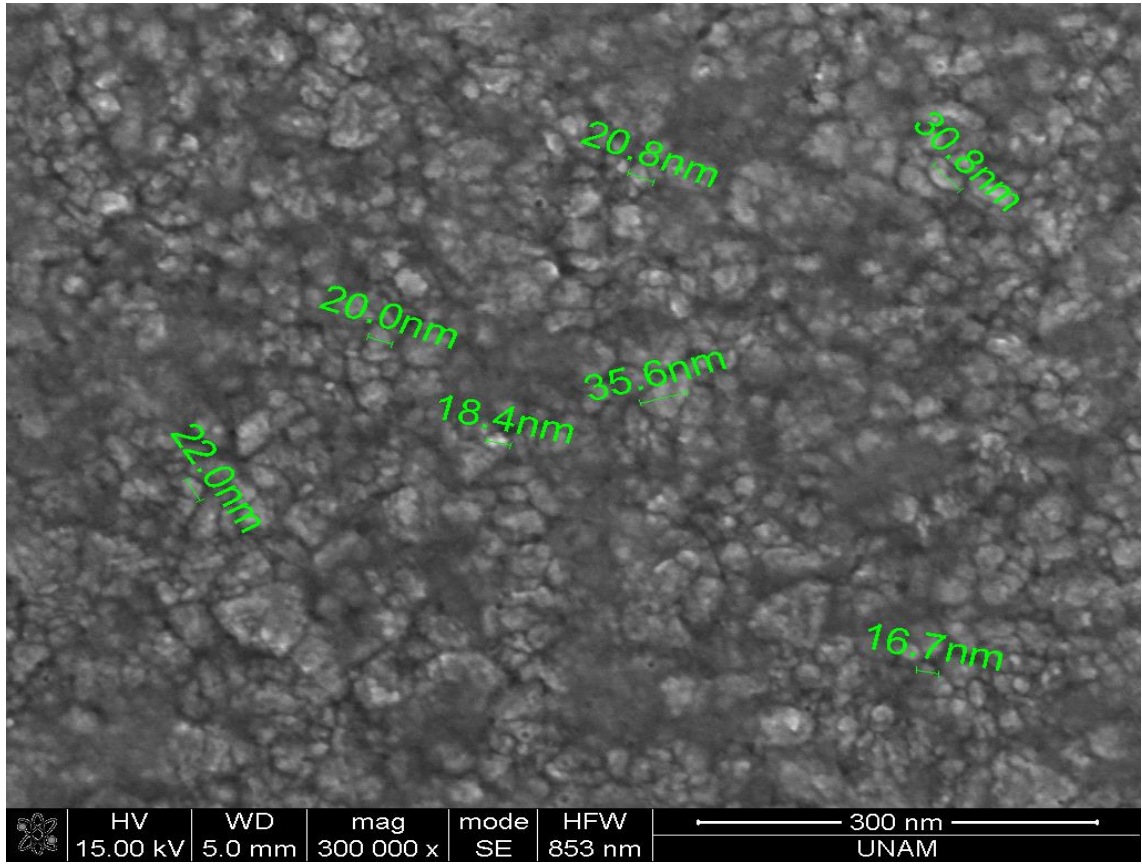
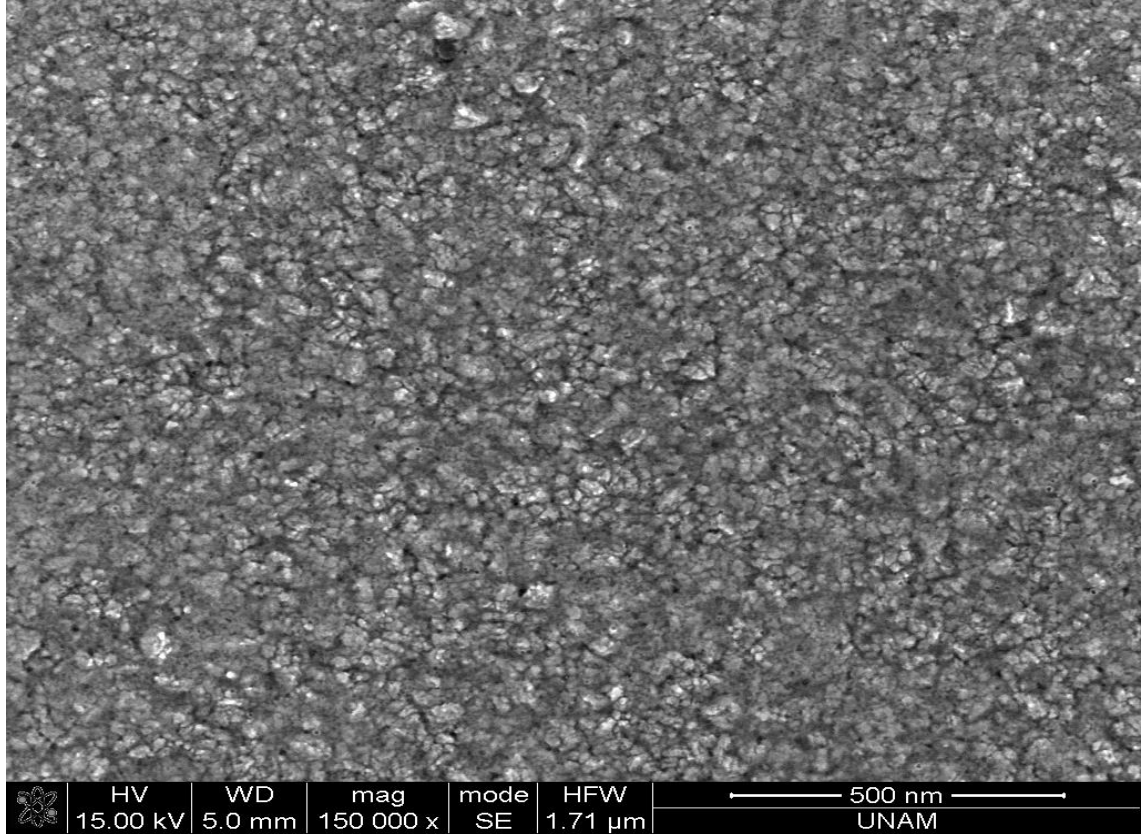
Şekil 4.5. GZO-24'e ait yüzey kesit görüntüsü

Elde edilen kalınlık bilgileri yardımı ile RF manyetik alanda sıçratma yöntemi sırasında örneklerin kaplanma hızları GZO-03, 05 ve 24 için sırasıyla: 3,4 nm/dakika, 4,0 nm/dakika ve 14,4 nm/dakika olarak hesaplanmıştır. RF sıçratma gücünün 165 W'tan 230 W'a artırılmasının örneğin kaplanma hızına olumlu bir şekilde etki ettiği görülmekte ve bu durum daha önce yapılmış çalışmalar ile uyum göstermektedir [10, 12, 24, 119]. Ancak bu durumda sürekli bir doğrusal artış söz konusu değildir. Belirli güç seviyelerinin üzerindeki güç artışlarında, ortamda meydana gelen saçılmaların da artışı ile kaplama hızının beklenen seviyede artmadığı ve film kalitesinin bozulduğu gözlemlenmiştir [27, 120].

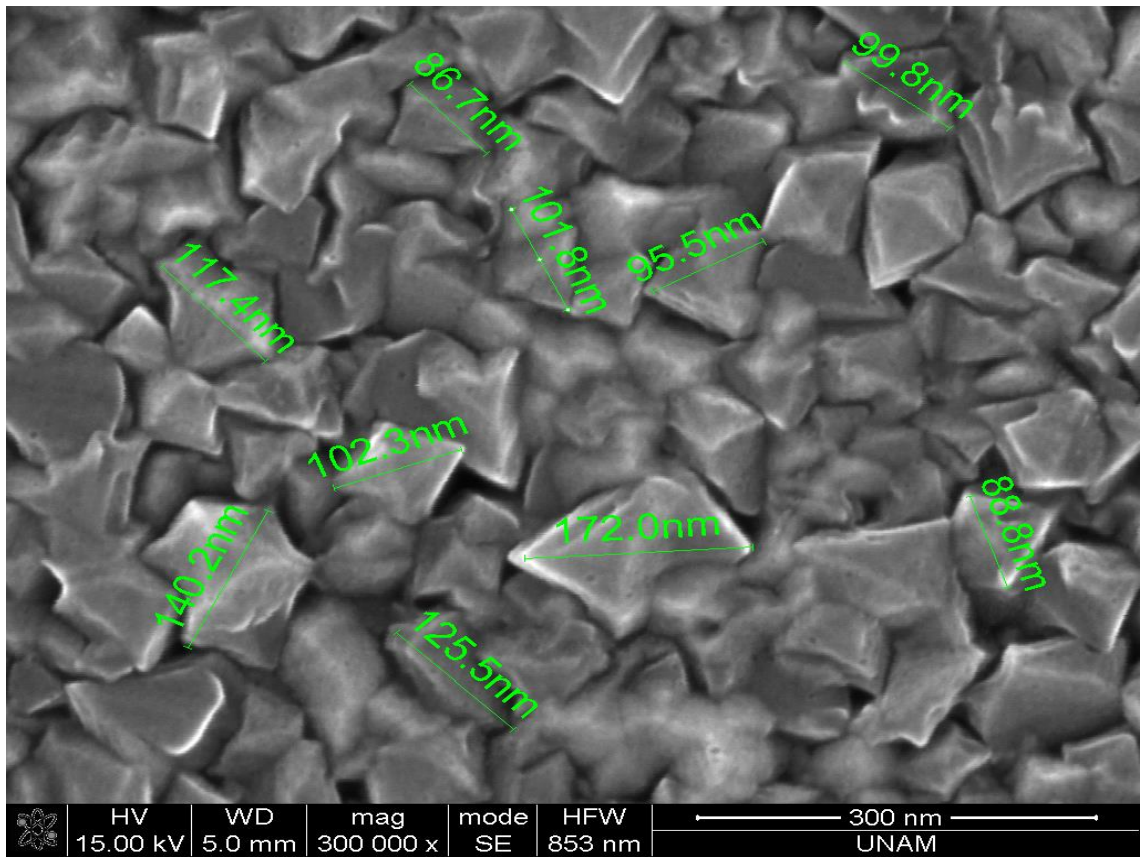
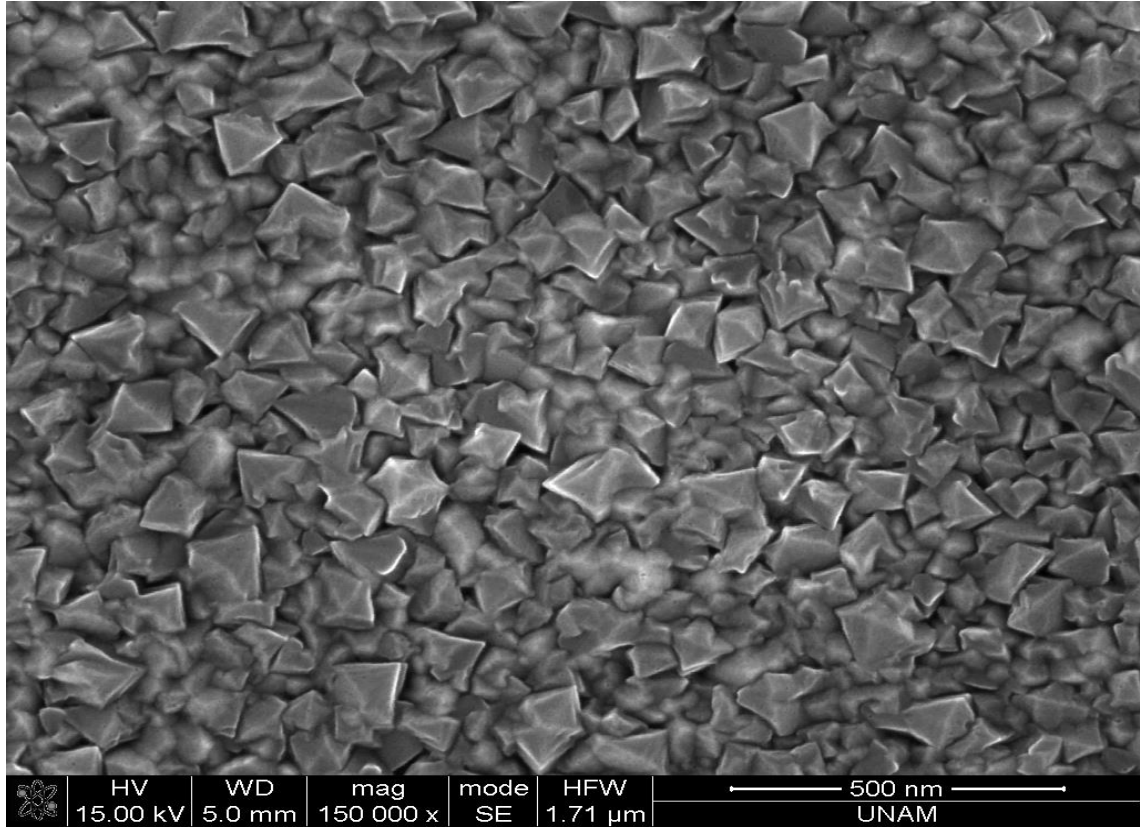
RF sıçratma gücündeki artış ile kaplama kalınlığının artması, hedef malzemeden sıçratılan malzemenin miktarının artması [121, 122] ya da hedefe doğru giden iyonların bombardıman etkisinin artması [9, 123] ile açıklanmaktadır. Yapılmış olan çalışmalarda, RF gücündeki sürekli artışın film yapısına ve kalitesine olumsuz etkilerinin olduğu bilinmektedir [27, 120]. Bu nedenle RF gücünün ve kaplama hızının optimize değerlerinin belirlenmesi, film kalitesi açısından oldukça önemlidir. GZO ince filmlerin film kalınlıkları belirlendikten sonra, örnek yüzeylerinin görüntüleme işlemleri de yine FIB cihazının yüksek çözünürlük modunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6 'da GZO-03'e, Şekil 4.7'de GZO-05'e ve Şekil 4.8'de GZO-24'e ait yüzey görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.6. GZO-03'ün yüzey görüntüleri



Şekil 4.7. GZO-05'in yüzey görüntüleri



Şekil 4.8. GZO-24'ün yüzey görüntüleri

Görüntülerde GZO-24'e ait yüzey tanecik boyutlarının, diğer iki örneğe göre oldukça büyük olduğu gözlemlenmektedir. GZO-03, 05 ve 24 için görüntülerdeki ortalama tanecik boyutları Image-J programı [124] yardımı ile sırasıyla ortalama 58 nm, 32 nm ve 120 nm olarak hesaplanmıştır. Böylece, Ar basıncının sabit tutulup RF gücünün artması ile tanecik büyüklüğünün arttığı, RF gücün sabit tutulup Ar proses basıncının artmasının ise tanecik büyüklüğünü düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu elde edilen tanecik boyutu sonuçları ilerleyen bölümlerde hesaplanmış olan kristalit boyutları ile de uyum göstermektedir.

GZO-24 ve 05'e ait yüzey görüntülerinde, oluşan taneciklerin dokulu bir şekilde büyüdüleri görülmektedir. Bu dokulu yapı piramidimsi yapı olarak da ifade edilmektedir [125, 126]. Bu doğal dokulu pramidimsi oluşumun elektriksel ve kristal yapısına olumlu katkısı olduğu gözlemlenmiştir. Kristalit boyutlarına olan katkısı ilerleyen bölümlerde verilecektir. Özellikle dokulu yapıların güneş ışınlarını daha yoğun toplaması, ışığı saçması ve böylece daha fazla elektron-boşluk çifti oluşturarak verimi arttırması nedeniyle PV uygulamalarda tercih edilmektedir [45, 126, 127]. Üretim sırasında doğal bir şekilde bu dokulu oluşumun görülemediği durumlarda, yüzey pürüzlülüğünü arttırarak dokuları oluşturmak için üretim sonrasında kimyasal sıvı aşındırma ve plazma aşındırma gibi yöntemler de kullanılmaktadır [45]. GZO-24'de bu doğal dokulu oluşum net bir şekilde gözlemlenmiş olup, PV uygulamalarda tercih edilebilecek bir yapıya sahiptir.

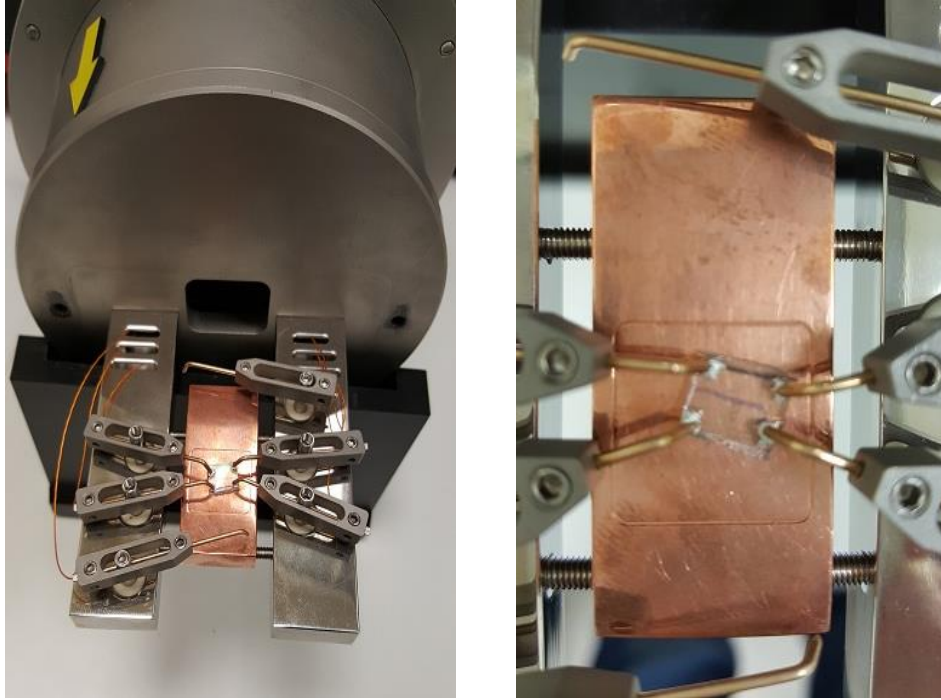
Çizelge 4.1. GZO ince filmlerin film kalınlığı, kaplanma hızı ve ortalama tanecik büyüklükleri

Örnek	Film Kalınlığı (nm)	Kaplanma Hızı (nm/dakika)	Hesaplanan Ortalama Tanecik Büyüklüğü (nm)
GZO-03	101	3,4	58
GZO-05	120	4,0	32
GZO-24	431	14,4	120

4.2. Elektriksel Ölçüm Verileri ve Tartışmaları

TCO ince filmlerin elektriksel özellikleri, filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Yapılan araştırma çalışmaları elektriksel özellikleri geliştirmeye ve bunu etkileyen üretim parametrelerini anlamaya ve optimize etmeye odaklanmış durumdadır. TCO özellikteki GZO ince filmlerin, endüstriyel uygulamalarda verimli bir şekilde kullanılabilmesinin en önemli şartlarından birisi düşük özdirenç değerlerine sahip olmalarıdır.

Üretilen GZO ince filmlerin özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesi ölçümleri Nanomagnetics-ezHEMS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İnce film örnekleri Şekil 4.9'da görüldüğü gibi dört noktadan omik kontak yapılmış olup, ölçümler Bölüm 3.2.5.'de detaylı bir şekilde anlatılmış olan Van der Pauw metodu ile gerçekleştirilmiştir. Elektriksel özellikler oda sıcaklığında ölçülmüştür ve Hall mobilitesi ölçümlerinde 0,5 T'lık manyetik alan değeri kullanılmıştır.



Şekil 4.9. GZO örneğin dört nokta kontağı

Ölçüm sonucunda elde edilen değerler Çizelge 4.2'de verilmiştir. En iyi özdirenç değerine sahip örnek GZO-24 olup, özdirenç değeri $1,51 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ olarak bulunmuştur.

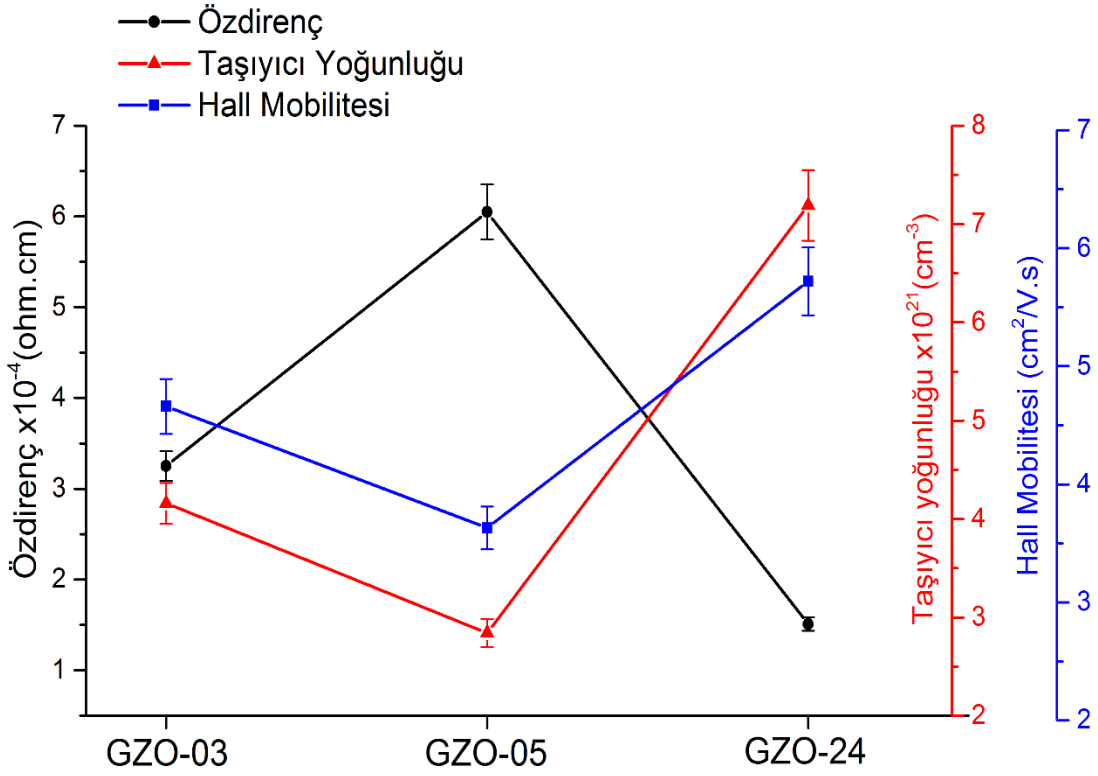
Çizelge 4.2. GZO örneklerin elektriksel ölçüm sonuçları

Örnek	Özdirenç ($\Omega.cm$) $\times 10^{-4}$	Tabaka Özdirenci (Ω/\square)	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-3}) $\times 10^{21}$	Hall Mobilitesi ($cm^2/V.s$)
GZO-03	3,25 ($\pm 0,16$)	32,19 ($\pm 1,61$)	4,16 ($\pm 0,21$)	4,66 ($\pm 0,23$)
GZO-05	6,05 ($\pm 0,30$)	50,47 ($\pm 2,52$)	2,84 ($\pm 0,14$)	3,63 ($\pm 0,18$)
GZO-24	1,51 ($\pm 0,08$)	3,52 ($\pm 0,18$)	7,19 ($\pm 0,36$)	5,72 ($\pm 0,28$)

Elde edilen sonuçlar katkılanmamış ZnO ($\sim 10^{-2}$ - 10^{-3} $\Omega.cm$) [128] ince film ile karşılaştırıldığında, safsızlık olarak Ga katkılamanın olumlu sonuç verdiği ve özdirenç değerlerini düşürdüğü görülebilmektedir.

Literatürde ZnO:Al (AZO) ince filmlerin özdirenç değerleri 10^{-3} $\Omega.cm$ mertebelerinde iken, GZO ince filmlerin özdirenç değerleri genellikle 10^{-3} - 10^{-5} $\Omega.cm$ aralığında yer almaktadır. GZO-24 numaralı ince filmimizin özdirenç değeri, literatürde yer alan diğer AZO ve GZO çalışmalarıyla kıyaslandığında oldukça iyi bir özdirenç değerine sahiptir. GZO-24'ün düşük özdirence sahip olması, 230 W'lık RF sızdırma gücünün 165 W'a göre daha verimli bir güç değeri olduğunu göstermektedir. RF gücünün artmasının örneğin iletkenliğine olumlu katkıda bulunduğu görülmektedir [10, 24]. Ayrıca GZO-03 ve 05 örneklerinin özdirenç değerleri karşılaştırıldığında; 0,4 Pa'lık Ar proses basıncının daha uygun bir basınç değeri olduğu anlaşılabilmektedir.

Bir önceki bölümde yer alan Şekil 4.8'deki yüzey görüntülerinde GZO-24'ün düzgün, tanecik boyutları büyük ve dokulu partiküllere sahip olduğu görülmüştür. Bu özellikte tanecik yapısının oluşması ile kristal içerisinde saçılmalar azalmakta ve elektriksel karakteristikler iyileşmektedir. Bu nedenle en iyi elektriksel ölçüm sonuçları GZO-24'e aittir. Ayrıca taşıyıcı yoğunluğundaki artışın örneklerin özdirenç değerlerine olumlu katkıda bulunduğu [13, 129], örneklerin Şekil 4.10'da yer alan grafikte taşıyıcı yoğunluğu ve özdirenç değerleri karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir. En yüksek taşıyıcı yoğunluğuna sahip olan GZO-24, en düşük özdirenç değerine sahiptir.

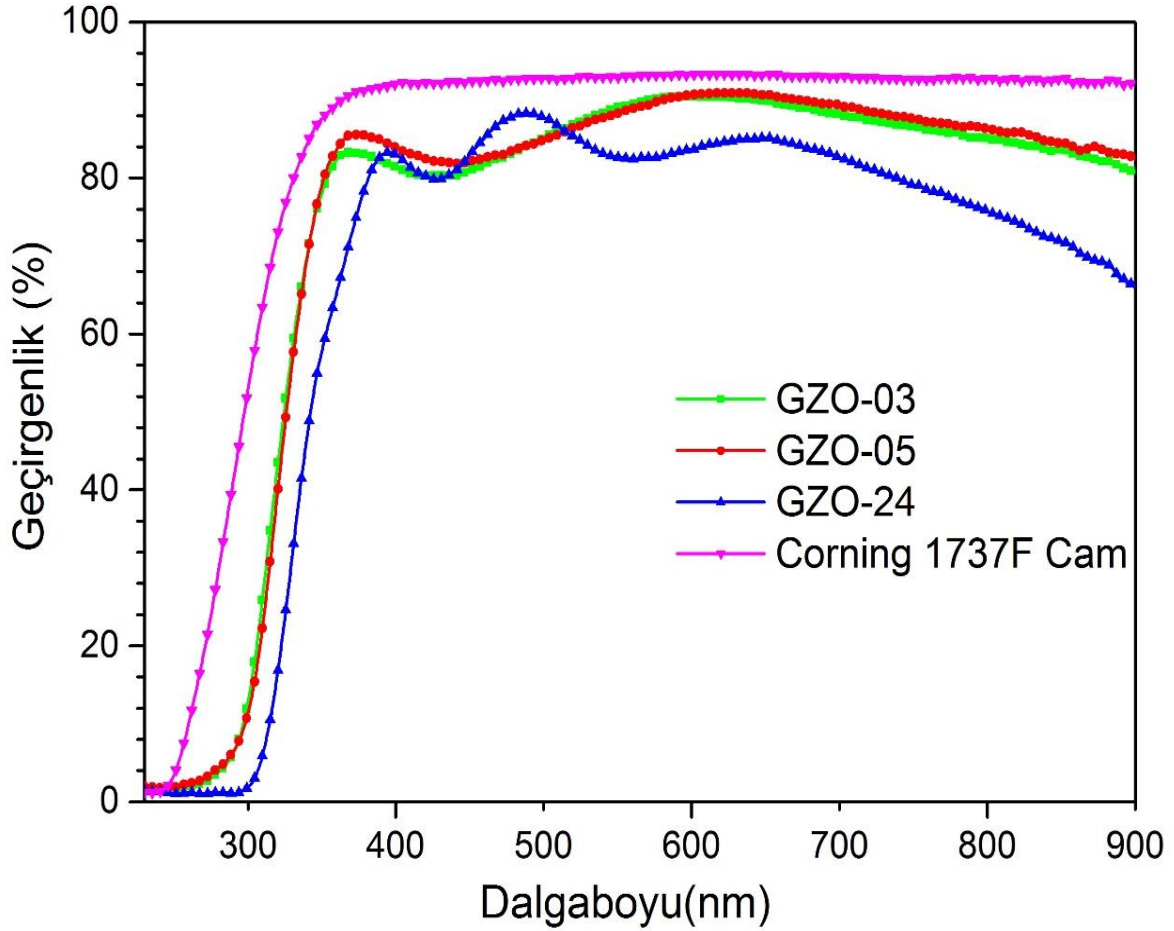


Şekil 4.10. GZO örneklerin özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesi

Özellikle film kalınlığının 300 nm'in altında olduğu Ga ve Al katkılı ZnO ince filmlerde, serbest taşıyıcı yoğunluğu film kalınlığı ile artmakta olduğu ve bu durumun filmin özdirencini düşürdüğü ve Hall mobilitesini yükselttiği rapor edilmiştir [18, 129, 130]. Bu eğilim elde ettiğimiz sonuçlarda da gözlemlenmiştir. Ayrıca film kalınlığının artması ile Hall mobilitesinin arttığı da görülmektedir. Bu durum kalın filmlerin, ince filmlere göre daha az yoğunlukta kristal örgü kusuru içermesi ve taşıyıcıların örgü içerisindeki saçılmalarının azalması ile açıklanmaktadır [131].

4.3. UV-VIS Optik Geçirim Spektroskopisi Verileri ve Tartışmaları

GZO örneklerin mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) ölçümleri Varian Cary 5000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerin amacı TCO'lar için oldukça önemli bir parametre olan görünür bölgede optik geçirgenlik değerini belirleyebilmektir. Ölçümler 230-900 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Karşılaştırma yapılabilmesi için GZO örneklerin yanında, kaplamasız Corning 1737F cam alttaşın da ölçümleri gerçekleştirilmiştir. UV-VIS ölçümleri sonucunda elde edilen yüzdesel optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. GZO örneklerin yüzde geçirgenlik grafiği

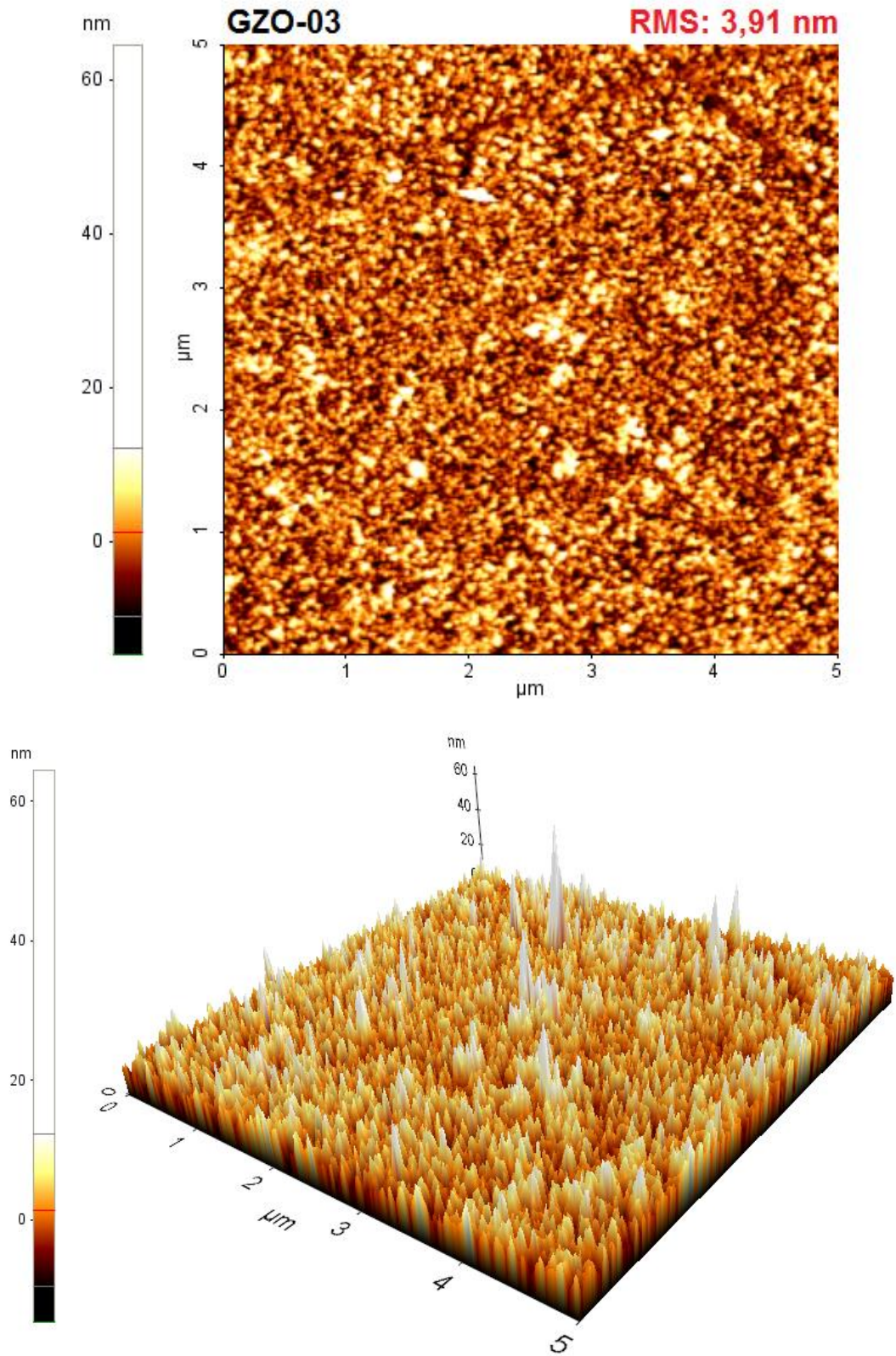
Elde edilen verilerden, GZO filmlerin görünür bölgeyi de kapsayan 400-800 nm. dalga boyu aralığındaki optik geçirgenlik değerlerinin ortalaması hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda, kaplama yapılmamış Corning 1737F cam alttaş için % 93,2; GZO-03 için % 86,5; GZO-05 için % 87,2 ve GZO-24 için % 83,2'lik optik geçirgenlik değerleri bulunmuştur. Bu çalışmada üretilen GZO örneklerimizin optik geçirgenlik değerlerinin literatürde yer alan değerlere (dalga boyu 400-800 nm için ortalama % 70-93) yakın olduğu görülmektedir [21, 98].

Elde edilen sonuçlardan, J. K. Kim ve arkadaşlarının [21] da çalışmasında belirttiği gibi, kaplama kalınlığındaki artışın optik geçirgenlik oranını düşürdüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca J. K. Kim ve arkadaşlarının gözlemlediğine paralel olarak, film kalınlığının artması ile kızıl ötesi bölgede emilimin arttığı görülmektedir. Bu durum S. Shirakata ve arkadaşlarının [132] çalışmalarında değinmiş olduğu, taşıyıcı yoğunluğunun artması ile kızıl ötesi bölgede emilimin artması durumu ile de

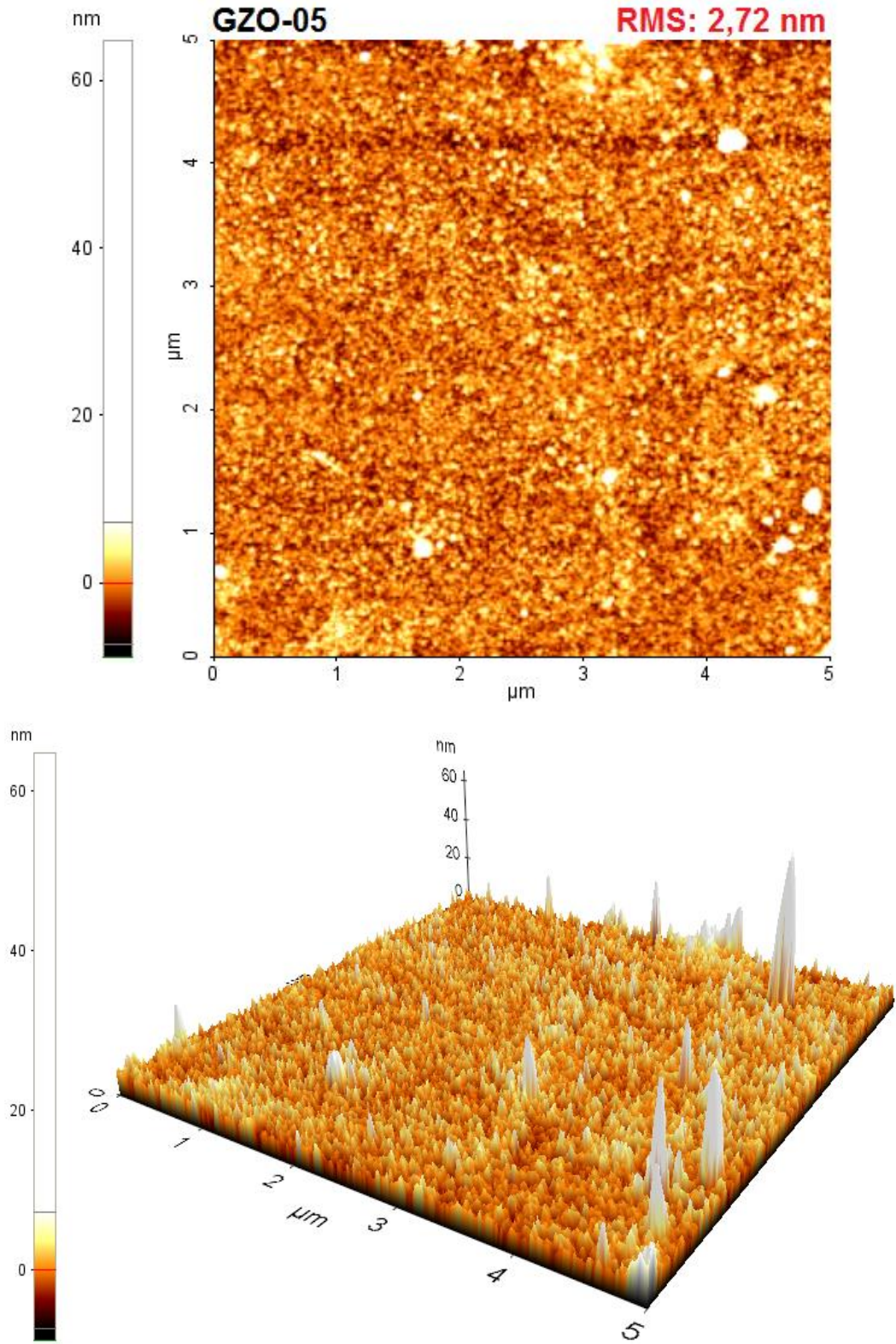
paralellik göstermektedir. Özellikle taşıyıcı yoğunluğu en fazla olan GZO-24'de 700 nm dalga boyu üzerinde emilim arttığı ve optik geçirgenliğin azaldığı gözlemlenebilmektedir. Normalde Burstein-Moss [133, 134] etkisinden dolayı taşıyıcı yoğunluğunun artması ile geçirgenlik başlangıcının düşük dalga boyuna kayması beklenmektedir. Buna göre GZO-24 numaralı örneğin geçirgenlik başlangıcının en düşük dalga boyunda olması gerekmektedir, fakat elde edilen verilerde GZO-24'ün geçirgenlik başlangıcı diğer örneklerle göre daha uzun dalga boyundadır. Bu durumun nedenleri arasında, GZO-24 numaralı örneğin diğer örneklerle göre daha kalın ve daha düzgün kristal yapıya sahip olmasının etkili olduğu düşünülmektedir. Örneklerimizdeki film kalınlığının etkisinin Burstein-Moss etkisine göre daha baskın durumda olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca GZO-24'ün spektrumundaki bölgesel dalgalanmalarda film kalınlığı girişim saçakları olarak adlandırılmaktadır [135].

4.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Verileri ve Tartışmaları

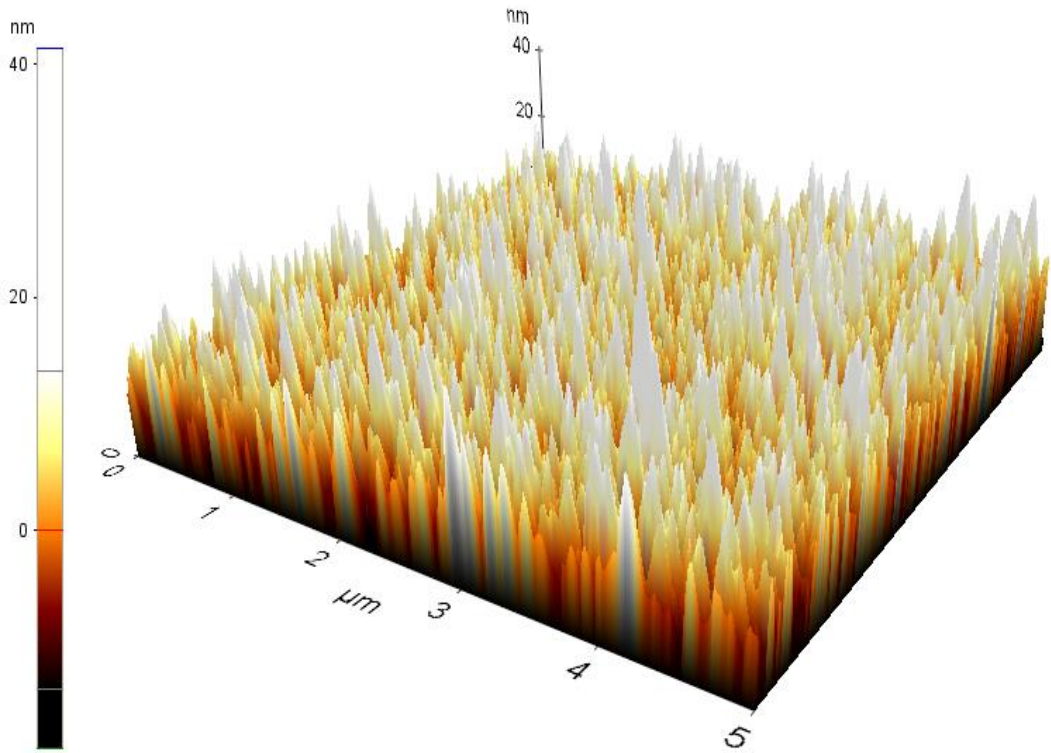
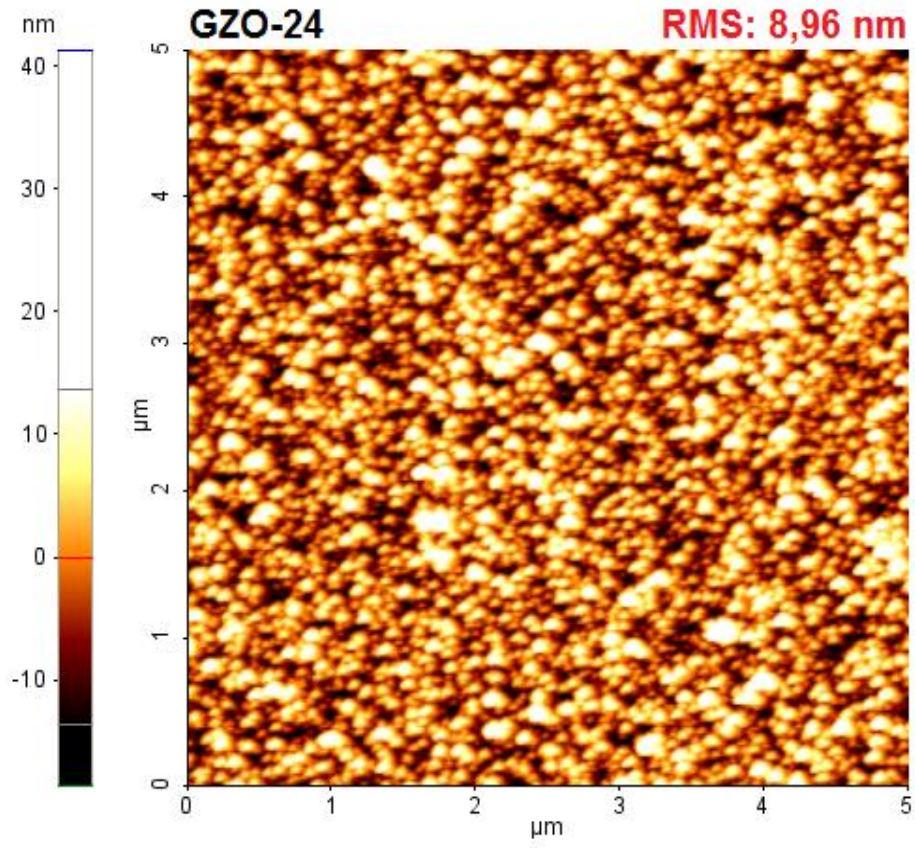
Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümleri yardımıyla, GZO ince filmlerimizin yüzey topografisi ölçümleri yapılarak, örneklerin yüzey pürüzlülüğü ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. İnce filmlerde yüzey pürüzlülüğü, yüzey karakteristiklerini doğrudan değiştirdiğinden dolayı uygulama alanları açısından çok önemli bir parametredir. İnce filmlerin AFM ölçümleri Park System marka XE-100 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler temassız modda, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 'lik yüzey alanları taranarak yapılmıştır. GZO-03, 05 ve 24 numaralı ince filmlerin AFM ile elde edilen yüzey topografisi ve 3D görüntüleri sırasıyla Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14 'te verilmiştir.



Şekil 4.12. GZO-03'ün AFM yüzey ve 3D topografi görüntüleri



Şekil 4.13. GZO-05'in AFM yüzey ve 3D topografi görüntüleri



Şekil 4.14. GZO-24'ün AFM yüzey ve 3D topografi görüntüleri

PSIA XEI programı kullanılarak elde edilen topografi görüntülerinden ortalama karekök (RMS) yüzey pürüzlülüğü değerleri, GZO-03 için 3,91 nm; GZO-05 için 2,72 nm ve GZO-24 için 8,96 nm olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen RMS değerleri sonucunda, RF sıçratma gücünün artması ile RMS değerlerinin arttığı literatürle paralel olarak [10, 24] gözlemlenmiştir. Bölüm 4.1'de verilen yüksek çözünürlük elektron mikroskobu görüntülerindeki yüzey özellikleri ile AFM de elde ettiğimiz topografi görüntüleri paralellik göstermektedir. GZO-24'ün yüzey tanecik büyüklükleri en büyük olduğundan, en fazla yüzey pürüzlülüğü de GZO-24'de gözlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün artmasında kalınlık artışı ve kristalit boyutundaki artış önemli rol oynamaktadır [24]. 2,72 nm ile en düşük RMS değerine sahip olan GZO-05'in aynı zamanda 32 nm tanecik boyu ile en düşük tanecik boyutuna da sahip olduğu görülmüştür. Bu da tanecik boyutu artışının RMS değerini arttırdığını göstermektedir.

PV uygulamalarda TCO ince filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri, ışığın hapsedilmesi açısından oldukça önemlidir [98]. İnce film yüzeyinin dokulu yani pürüzlülüğünün fazla olması güneş ışığını daha yoğun toplaması açısından tavsiye edilmektedir [25, 127]. Örneklerimiz arasında özellikle GZO-24 yüksek yüzey pürüzlülüğü ve dokulu yapısı sayesinde PV uygulamalarında tercih edilebilecek bir özellik göstermektedir.

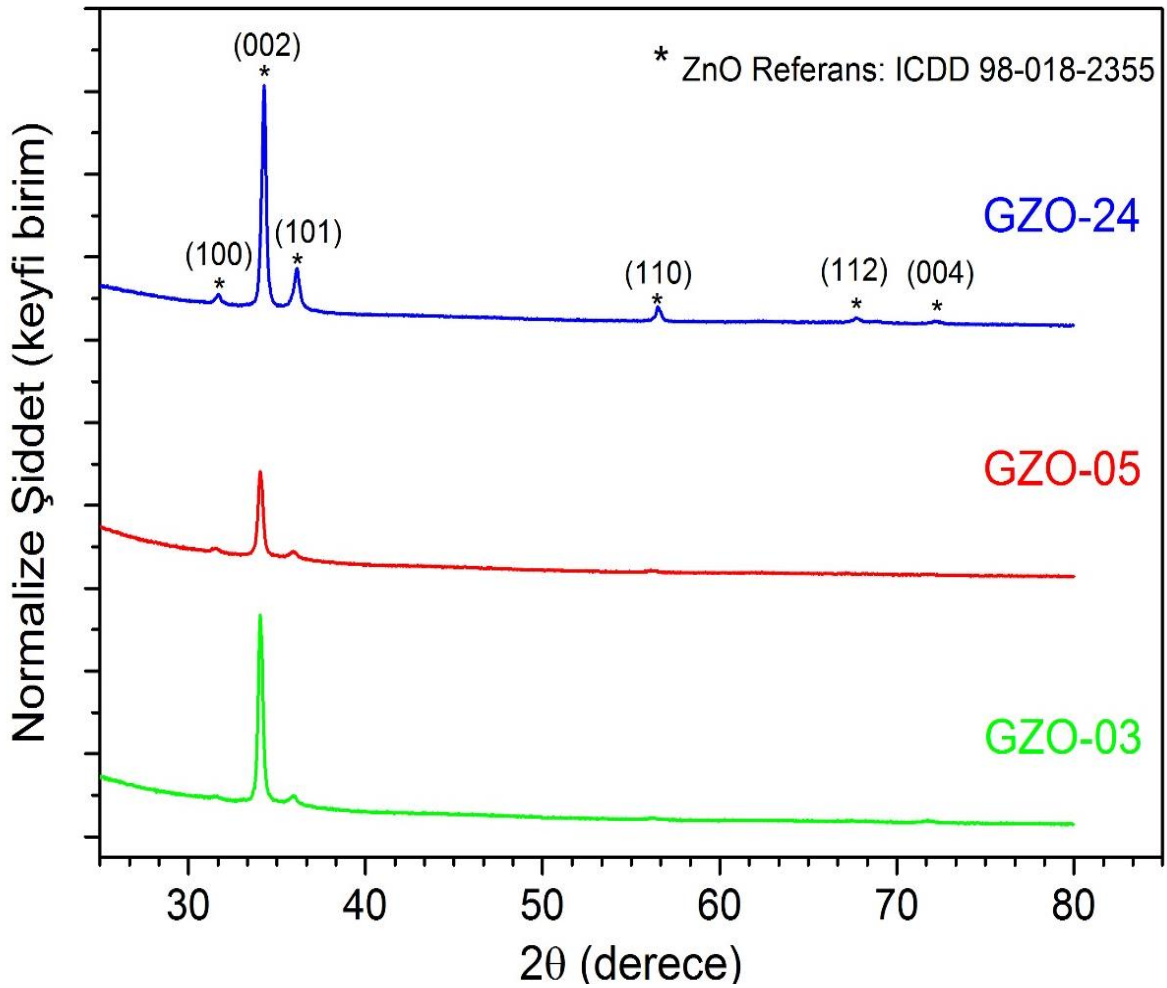
4.5. X-Işını Kırınımı Tekniği Verileri ve Tartışmaları

GZO ince filmlerin X-ışını kırınımı analizleri, Bragg-Brentano simetrik tarama (Gonio) ölçümleri PANalytical X'Pert Pro MPD cihazı ile ve sıyırma açısında X-ışını kırınımı (GIXRD) ölçümleri ise PANalytical X'Pert Pro MRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınımı tekniği sayesinde, GZO ince filmlerin kristal yapıları, kristal yönelimleri ve kristalit büyüklükleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Kristal yapı, malzemelerin tüm karakteristik özelliklerine etki eden, malzemeler için çok önemli bir yapı taşıdır. Bu yüzden malzemelerin tam anlamıyla anlaşılabilmesi için kristal yapısının belirlenmesi ve yorumlanması oldukça önem arz etmektedir. MPD cihazı ile yapılan Gonio taramasında X-ışınlarının malzemeye giriciliği yaklaşık olarak 20-100 µm arasında [110] değişmektedir. Bu nedenle sadece ince filmde değil, malzemenin bütününden (ince film+alttaş) kırınım deseni toplanmaktadır. Kullanmış olduğumuz cam alttaş amorf özellikli olduğundan, kırınım piki

olmamasına rağmen, ölçümde amorf bir arka plan (background) yaratmakta ve sinyalleri düşürmektedir. Ayrıca bu geometrideki Gonio taramasında sadece yüzeye paralel olan düzlemlerden kırınım deseni elde edilebilmektedir.

MRD cihazı ile ise, GIXRD çalışması yapılmış ve ince film tabakaları çok hassas bir şekilde analiz edilmiştir. Bu tarama asimetrik bir tarama yöntemi olup, Gonio taramasının aksine, yüzeye paralel olan düzlemler dışındaki düzlemlerden de kırınım deseni toplanabilmektedir.

GZO ince filmlerin, öncelikle Gonio ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Örnekler düzlemsel örnek tutucuya direkt olarak yerleştirilmiş ve 2θ 20° - 80° aralığı $0,026^\circ$ 'lik adım hassasiyeti ile taranmıştır. Elde edilen karşılaştırmalı kırınım desenleri Şekil 4.15'de verilmiştir. Karşılaştırma da kolaylık olması açısından, tüm şiddetler normalize edilerek, keyfi birimde (arbitrary unit) verilmiştir.



Şekil 4.15. GZO ince filmlerin Gonio ölçümü kırınım desenleri

Gonio taraması sonucunda elde edilen kırınım desenleri “Highscore Plus [110]” programı yardımı ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda kırınım pikleri, ICDD veri tabanından ZnO wurtzite yapıdaki 98-018-2355 kodlu [136] referans kart ile eşleştirilmiştir.

Gonio taraması sonucu elde edilen kırınım desenlerinde arka plan şiddetinin yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum simetrik tarama nedeniyle ince filmle birlikte alttaşı olan amorf camdan da veri alınmasından kaynaklanmaktadır. Kırınım desenlerinde katkı elementimiz olan Ga veya Ga_2O_3 fazlarına ait pikler gözlenmemiştir. Bu durumun, film içerisindeki Ga'nın polikristal yapıda olmamasından, Ga'nın hekzagonal kafes örgü içerisinde Zn ile yer değiştirmesinden veya Ga'nın tanecik sınırlarında kristallenemeyen bölgeye konumlanmasından [10] kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

ZnO'nun gelişi güzel dağılıma sahip olduğu toz halinde, (101) düzleminin en şiddetli kırınım pikini vermesi beklenmektedir [136]. Bu durum bizim Gonio taraması ile elde etmiş olduğumuz kırınım deseninde görülmemektedir. Tüm GZO ince filmlerimizde (002) düzlemi doğrultusunda yani c-ekseninde tercihli yönelim mevcuttur. Tercihli yönelim, ince film üretiminde genellikle istenilerek gerçekleştirilen bir durumdur. Tercihli yönelim sonucunda elde edilen malzemenin karakteristik özellikleri değişmektedir. Kristalin tercihli yönelim göstermesinde en önemli faktörler, ince filmin üretim tekniği ve parametreleridir. Bu konuda, RF manyetik alanda sıçratma yöntemi ile daha önce yapılmış çalışmada, RF gücü belli bir optimize güç değerinin üzerinde arttırıldığında, tercihli (002) düzlemindeki yönelimin azaldığı ve (101) düzlemine doğru yönelimin arttığı gözlemlenmiştir [24]. Şekil 4.15'te ve Çizelge 4.3'te görüldüğü üzere, RF gücünün artması ile tercihli yönelimdeki oransal azalma daha önceki yapılan çalışmalar [24] ile uyumluluk göstermektedir.

C-ekseni alttaşa dik olan eksenidir ve ince filmlerin büyümesi için kolay eksen olarak adlandırılmaktadır. Bu c-ekseni doğrultusunda meydana gelen tercihli yönelim durumu, Van der Drift'in “en hızlının hayatta kalması” modeli [137, 138] ile açıklanmaktadır. Bu modele göre, film büyümeye başlarken çeşitli yönelimlerde çekirdeklenmeler oluşmakta ve bu çekirdekler buldukları yönelimde büyümek için rekabet etmektedirler. Ancak sadece en hızlı büyüme oranına sahip olan çekirdekler hayatta kalabilmekte ve o doğrultuda büyümesine devam edebilmektedir. Böylece

filmin üretim sürecinde bir tercihli yönelim oluşmaktadır.

Kristalin düzgün bir şekilde oluşmasında, yapıda bulunan kusurların oldukça önemi bulunmaktadır. Bu kusurlar; dislokasyonlardan, çatlaklardan, boşluklardan, çözünmüş katkı atomlarından ve tanecik sınırlarındaki kusurlardan kaynaklanabilmektedir. Kusurlar taşıyıcıların saçılmasına neden olmakta ve bu nedenle malzeme içerisindeki taşıyıcı yoğunluğunu düşürmektedir [139]. Bu yorum ışığında, ölçümlerimizde en düşük taşıyıcı yoğunluğuna sahip olan GZO-05 numaralı örneğin kristal kusurları açısından en yoğun örnek olduğu tahmin edilmektedir. Aynı nedenle GZO-05'e ait kırınım piklerinin düşük şiddete sahip olduğu Şekil 4.15 ve Çizelge 4.3'te belirlenmiştir. Aynı şekilde en yüksek taşıyıcı yoğunluğuna sahip olan GZO-24 numaralı örneğin ise, en şiddetli kırınım desenine sahip olduğu görülebilmektedir.

Çizelge 4.3. Gonio taramasında elde edilen ve hesaplanan sonuçlar

Örnek	(002) Pik Pozisyonu 2θ (°)	(002) Pik Şiddeti (sayım)	(002) FWHM 2θ (°)	(002) / (101) Pik Şiddet Oranı	Scherrer ile Hesaplanan Kristalit Büyüklüğü (nm)
GZO-03	34,07	44780	0,293	15,5	38,2
GZO-05	34,06	20435	0,314	8,5	34,8
GZO-24	34,26	52513	0,286	5,8	39,5

Çizelge 4.3'te yer alan (002) düzlemine ait 2θ pik pozisyonu bilgilerinden GZO-24 örneğinin pik değerinin sağa doğru kaydığı görülmektedir. Bu durum RF gücünün artmasından kaynaklanmaktadır [9, 24, 99]. Ayrıca film kalınlığının artması ile (002) düzlem pikinin şiddetinin arttığı ve pik genişliğinin azaldığı görülmektedir. Bu durum kristal kalitesinin ve büyüklüğünün artmasından kaynaklanmakta, aynı zamanda elektriksel özelliklere de olumlu olarak etki etmektedir [131].

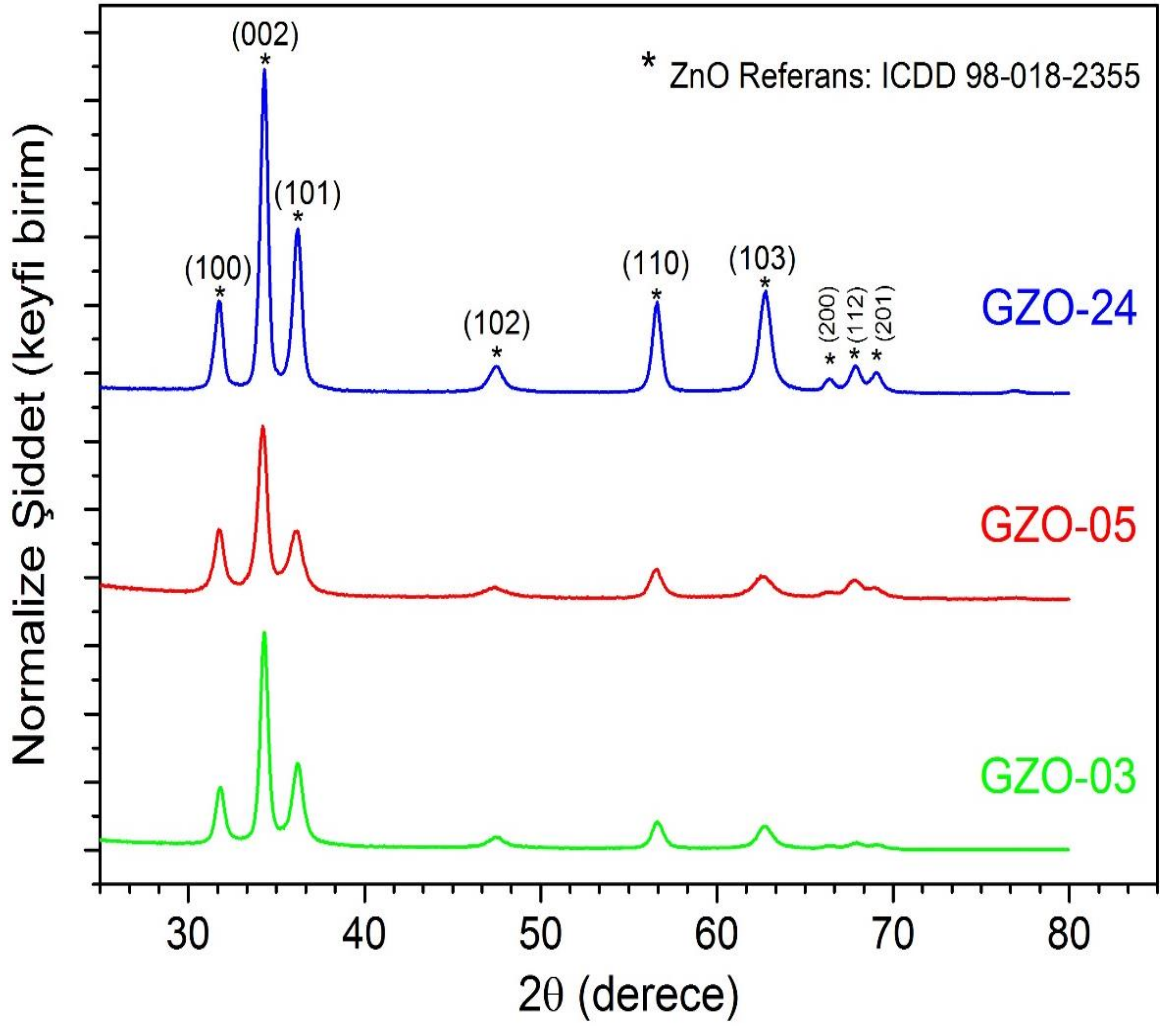
Örneklerden elde edilen (002) kırınım piklerinin, yarı yükseklikte tam genişlik (FWHM) değerleri hesaplanmıştır. Bu FWHM değerleri, Eşitlik 3.4'te yer alan Scherrer formülü [108] içerisinde kullanılmış ve (002) düzlemine ait kristalit

büyükükleri hesaplanmıştır. Hesaplama sırasında cihazdan kaynaklanan pik genişlemesi hatalarını düzeltmek için, aynı şartlarda standart Si örnek ile yapılmış ölçüm kullanılmıştır. Hesaplamalar sonucunda kristalit büyükükleri, GZO-03 için 38,2 nm; GZO-05 için 34,8 nm ve GZO-24 için 39,5 nm bulunmuştur. Bu değerler, RF gücünün artması ile kristalit boyutunun arttığını göstermekte ve bu eğilim literatür [9, 12, 24] ile uyum göstermektedir. Ancak Scherrer formülü ile yapılan bu hesaplamalarda,

- o tek bir kristal düzlemi için hesaplama yapıldığından,
- o örneklerde kuvvetli tercihli yönelim olduğundan
- o hesaplama sırasında kristal üzerindeki mikro gerilmeler ihmal edildiğinden

dolayı, hesaplamalar kristalit boyutları açısından hatalar içerebilmektedir. Bu nedenle ilerleyen kısımda hesaplamalar bir doğrusal profil analizi yöntemi olan, Williamson-Hall (W-H) metodu [86] ile GIXRD kırınım sonuçları kullanılarak yeniden yapılmıştır.

GIXRD ölçümleri için, GZO ince film örnekler dikey bir şekilde manyetik örnek tutucuya, fotoğraf yapıştırıcısı yardımı ile sabitlenmiştir. GIXRD ölçümlerinde, geliş açısı (sıyırma açısı) 0,4°'ye sabitlenerek, 20°-80° 2θ aralığında, 0,05° adım hassasiyeti ile 2θ taraması gerçekteştirilmiştir. Elde edilen karşılaştırılmalı kırınım desenleri şekil 4.16'da gösterilmiştir. Karşılaştırma da kolaylık olması açısından, tüm şiddetler normalize edilerek, keyfi birimde verilmiştir.



Şekil 4.16. GZO ince filmlerin GIXRD ölçümü kırınım desenleri

GIXRD yöntemi ile elde edilen kırınım desenleri, Highscore Plus [110] programı yardımı ile analiz edilmiştir. Kırınım pikleri analiz sonucunda Gonio taramasında olduğu gibi, ICDD veri tabanından ZnO wurtzite yapıdaki 98-018-2355 kodlu [136] kart ile eşleştirilmiştir. Ga veya Ga_2O_3 'e ait pikler yine kırınım deseninde gözlemlenmemiştir. GIXRD yönteminde, Gonio taramasında olduğu gibi sadece yüzeye paralel olan düzlemlerden değil, aynı zamanda diğer düzlemlerden de kırınım deseni toplanabildiğinden, elde edilen kırınım desenlerinde Gonio taramasına göre farklılıklar mevcuttur. Şekil 4.16'da yer alan GIXRD kırınım deseninde Gonio taramasında olduğu gibi sadece yüzeye paralel olan düzlemlerden veri toplanmadığından, tercihli yönelim olmayan pik şiddetlerinin daha yüksek olduğu görülebilmektedir. Ayrıca GIXRD kırınım deseninin arka plan şiddetlerinin de oldukça düşük seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum sadece ince film

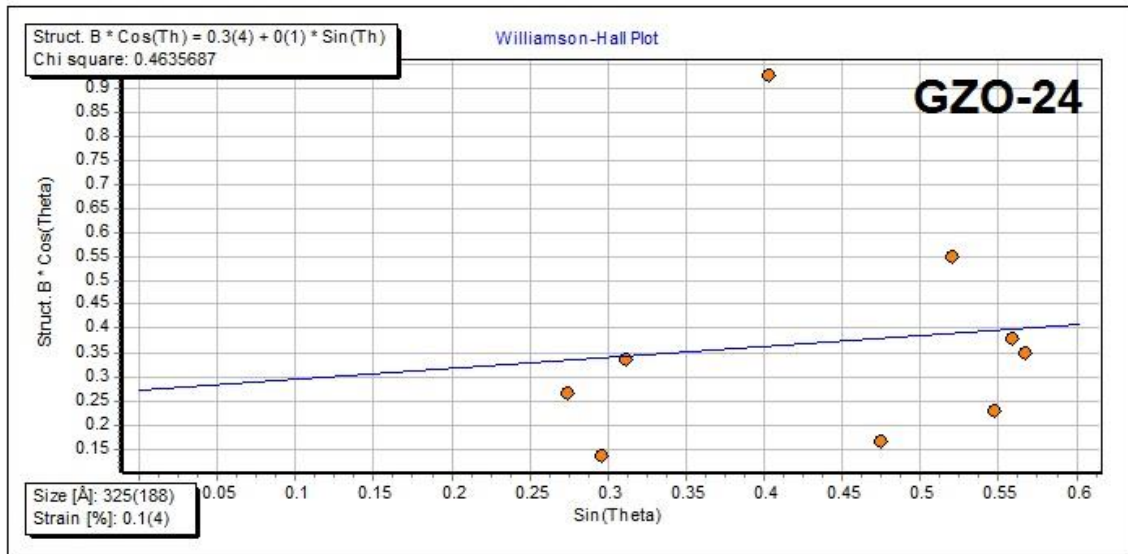
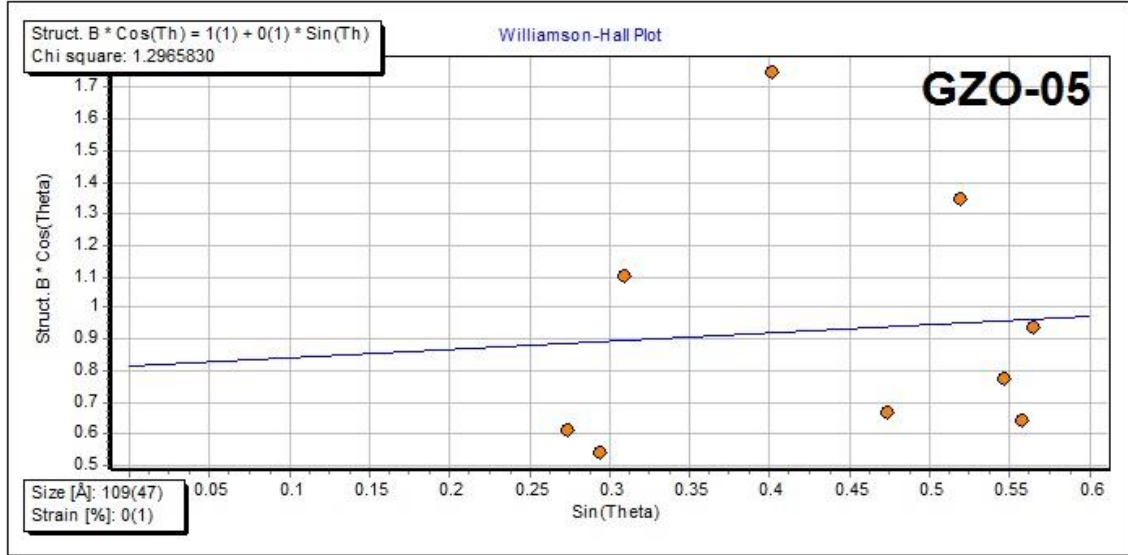
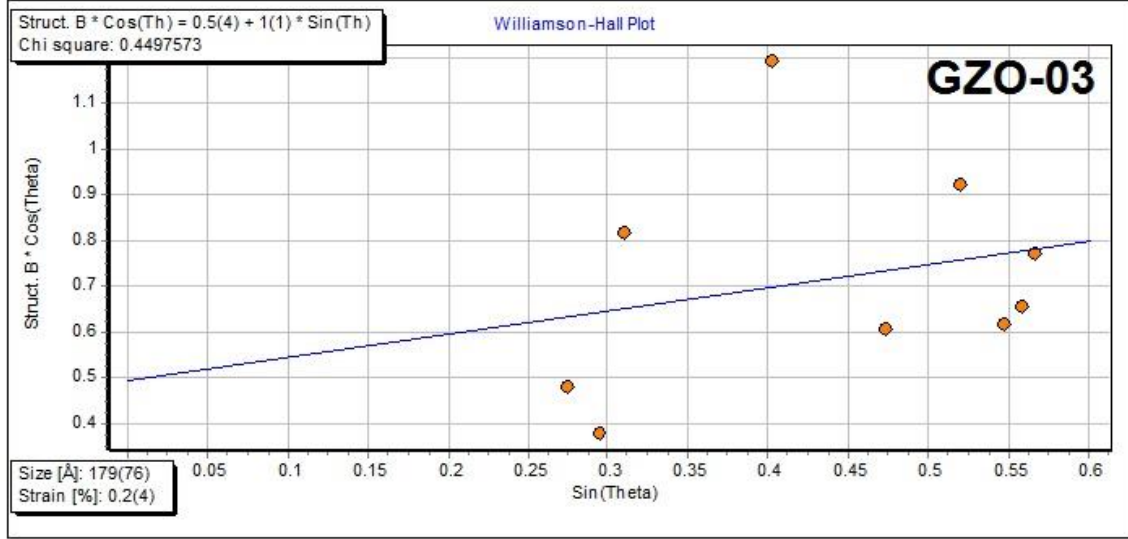
tabakasından veri toplandığı anlamına gelmektedir. Çizelge 4.4'te GZO örneklerin GIXRD sonuçları ile alakalı bazı parametre sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.4. GZO ince filmlerin bazı GIXRD sonuçları ve W-H hesabı sonuçları

Örnek	(002) Pik Pozisyonu 2θ (°)	(002) Pik Şiddeti (sayım)	(002) FWHM 2θ (°)	(002) / (101) Pik Şiddet Oranı	Tam Genişlik 2θ (°)	W-H ile Kristalit Büyüklüğü (nm)	W-H ile Mikro Gerilme ×10⁻²
GZO-03	34,29	15467	0,524	2,6	0,655	17,9 (±7,6)	0,2 (±0,4)
GZO-05	34,24	12197	0,632	2,5	1,293	10,9 (±4,7)	0,0 (±0,1)
GZO-24	34,32	16373	0,438	1,9	0,506	32,5 (±18,8)	0,1 (±0,4)

Daha önce Gonio taraması kırınım piki ile Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanan kristalit boyutu hesaplamalarında sadece (002) düzlemi baz alınmıştır. Bu kısımda ise GIXRD sonuçları ile Highscore Plus programı kullanılarak, Williamson-Hall (W-H) modeli yardımı ile ortalama kristalit boyutu hesaplamaları yapılmıştır. Ölçüm cihazdan kaynaklanabilecek hataları düzeltmek için, Si standart örneğin aynı şartlarında ölçülmüş GIXRD verileri hesaplamalar öncesinde programa yüklenerek gerekli düzeltmeler yapılmıştır.

W-H metodu hesaplamalarında GIXRD kırınım deseninden elde edilen tüm pikler kullanılmıştır. Böylece elde edilen kristalit boyutu sadece bir düzlemini değil, tüm yapıyı temsil etmektedir. W-H metodu ile yapılan hesaplamalar sonrasında elde edilen grafikler Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17. GZO örneklerin W-H metodu analizi grafikleri

Elde edilen grafiklerden yapılan hesaplamalar sonucunda ortalama kristalit büyüklükleri, GZO-03 için 17,9 nm ($\pm 7,6$ nm); GZO-05 için 10,9 nm ($\pm 4,7$ nm) ve GZO-24 için 32,5 nm ($\pm 18,8$ nm) olarak bulunmuştur. W-H ile elde edilen sonuçlarda hata oranlarının yüksek çıkmasının nedeni bir pikin değil tüm kristal yapının ortalama kristalit boyutunun aynı grafikte hesaplanmasıdır. Aslında hesaplamada belirtilen hata oranları kristalit boyut aralığı şeklinde değerlendirilebilir. W-H metodu ile yapılan kristalit boyutu hesaplamaları tüm yapıyı ifade ettiğinden ve mikro gerilmeleri de hesaba kattığından, daha doğru sonuç verdiği tahmin edilmektedir. W-H metodu ile kristal örgü üzerindeki mikro gerilme değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda mikro gerilme değerleri, GZO-03 için $0,2 (\pm 0,4) \times 10^{-2}$; GZO-05 için $0,0 (\pm 0,1) \times 10^{-2}$ ve GZO-24 için $0,1 (\pm 0,4) \times 10^{-2}$ olarak bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlar ışığında, RF gücünün artması ile kristalit boyutlarının arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Literatür de yapılan çalışmalarda [131, 140], kristalit boyutlarındaki artışın taşıyıcı yoğunluğunu arttırdığı ve filmin elektriksel özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Bizim çalışmalarımızda da bu çalışmalara paralel sonuçlar elde edilmiştir. Kristalit boyutlarının büyümesi ile elektriksel iletkenliğin artması, tanecik sınırlarındaki saçılmaların (grain boundry scattering) azalmasından kaynaklanmaktadır [129, 141]. Elde edilen kristalit boyutları, daha önceki bölümde yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu görüntülerinden hesaplanmış olduğumuz tanecik boyutları ile de uyum içerisindedir. Beklentimiz, tanecik büyüklüklerinin kristalit büyüklükleri ile orantılı ve daha büyük olması şeklindedir. Sonuçlardan bu orantı açık bir şekilde görülebilmektedir.

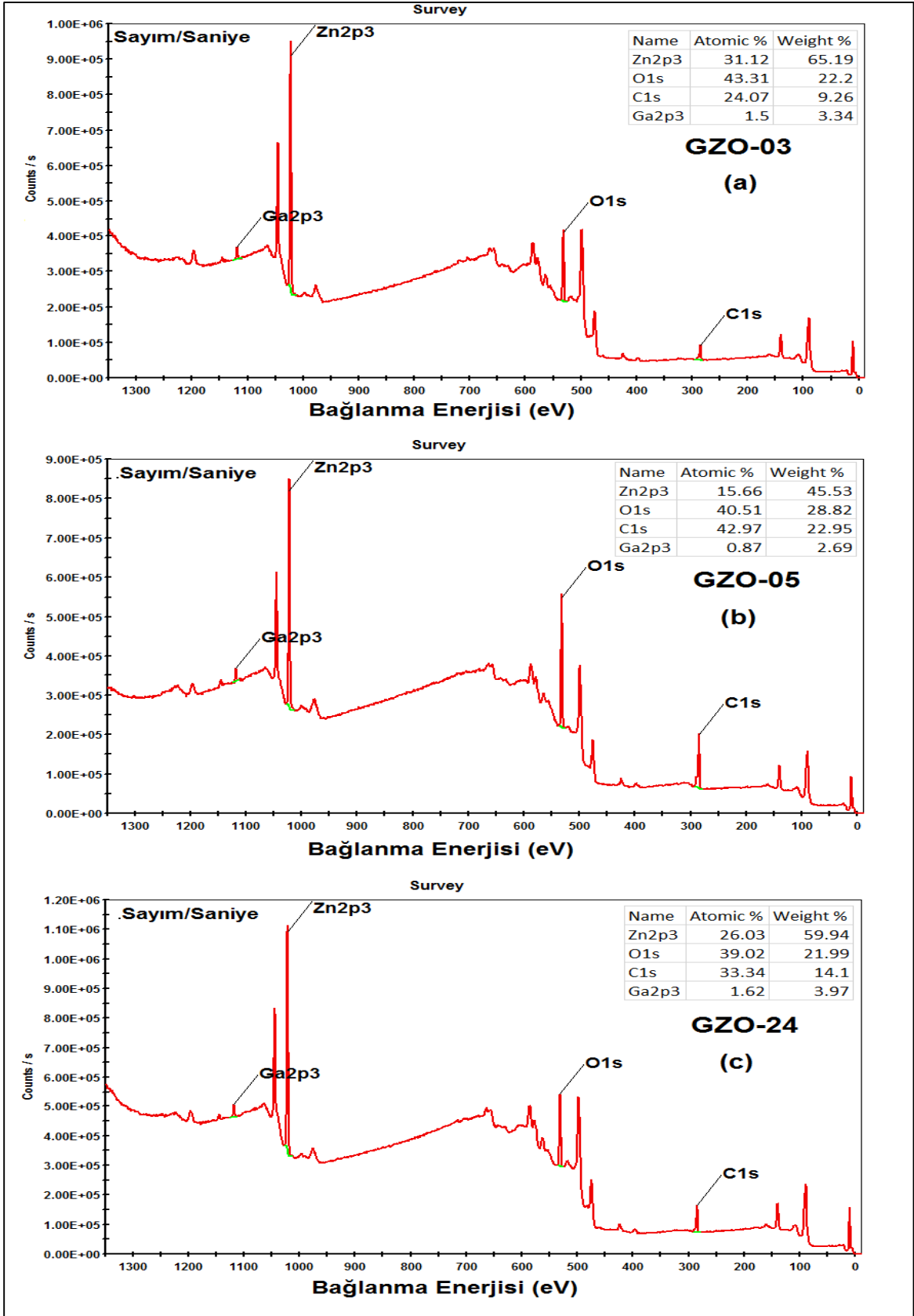
4.6. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Verileri ve Tartışmaları

GZO ince filmlerin XPS analizleri Thermo K-Alpha cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XPS'de gerçekleştirilen genel tarama (Survey) sonuçlarıyla ince filmin yüzey elementel dağılımı, yüksek çözünürlük XPS (HRXPS) çalışmaları ile bağ yapıları ve dağılımları hakkında bilgi edinilmiştir. Derinlik profili analizi ile derinlikle elementel yapı ve oran değişimi, yüzey haritalaması ile de yüzeydeki element dağılımı incelenmiştir.

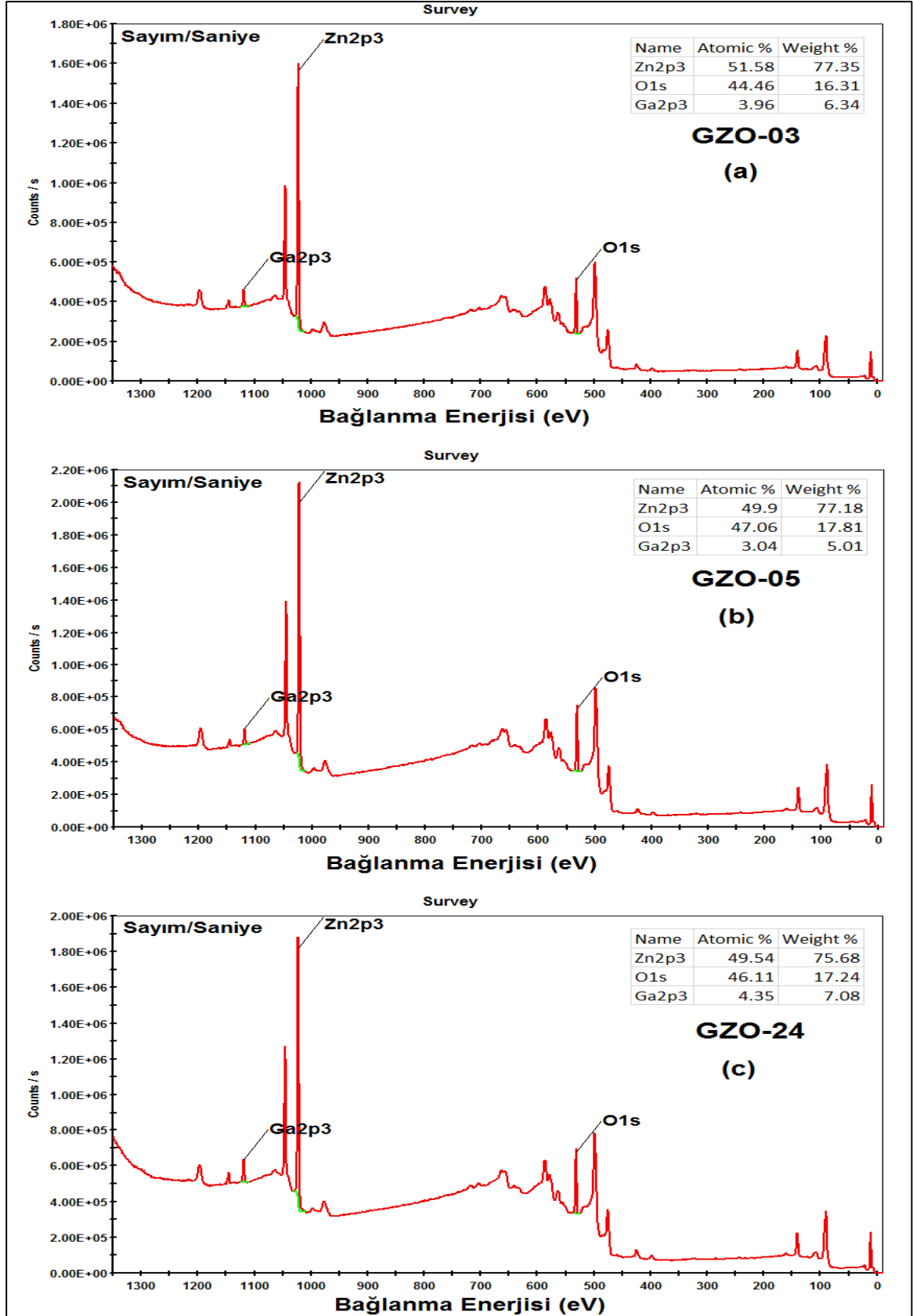
Tüm ölçümler sırasında 400 μm 'lik nokta (spot) büyüklüğüne sahip, 1486,6 eV enerjili monokromatik alüminyum X-ışını kaynağı kullanılmıştır. XPS yönteminde yüzeyden sürekli olarak fotoelektron oluşturulmaktadır. Eğer analiz edilen malzeme

iyi elektriksel iletkenliğe sahip değil ise, malzeme yüzeylerinde zamanla pozitif yük birikimi olmakta ve bu da ölçümlerin hatalı çıkmasına veya hiç alınamamasına neden olabilmektedir. Ölçümler sırasında malzeme yüzeyindeki yüklenme etkisini azaltmak için düşük enerjili bir elektron tabancası olan “floodgun” kullanılmıştır. Elde edilen tüm verilerin analizleri “Thermo Advantage” programı ile gerçekleştirilmiştir. Spektrumlarda “floodgun” kullanılmasına karşın oluşmuş olabilecek yüklenmeden kaynaklı kaymaları düzeltmek amacıyla veri analizi öncesinde tüm veriler C1s (284,8 eV) pikine göre yeniden kalibre edilmiştir [142].

Öncelikle yüzeydeki elementel yapıyı anlamak amacıyla tüm ince filmlerin genel taraması yapılmıştır. Bu taramalar sonucunda elde edilen tüm grafikler, bağlanma enerjisine (binding energy-eV) karşılık saniyede sayma sayısı (counts/s) olarak GZO-03,05 ve 24 ince filmler için sırasıyla Şekil 4.18a, 4.18b ve 4.18c 'de verilmiştir. Genel tarama grafikleri analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.5'te kıyaslamalı olarak verilmiştir. Çizelgede görüldüğü üzere, tüm örnek yüzeylerinde karbon kontaminasyonu mevcuttur. Daha sonra bu kontaminasyondan kurtulmak amacıyla tüm yüzeyler, 1000 eV'da 300 saniye Ar iyonları ile aşındırılmış ve yeniden genel tarama yapılmıştır. Aşındırma işlemi sonrasında elde edilen tüm grafikler GZO-03,05 ve 24 ince filmler için sırasıyla Şekil 4.19a, 4.19b ve 4.19c'de verilmiştir. Analiz sonuçları ise Çizelge 4.5'te kıyaslamalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.18. (a) GZO-03, (b) GZO-05 ve (c) GZO-24 ince filmlerinin yüzey genel tarama grafikleri



Şekil 4.19. (a) GZO-03, (b) GZO-05 ve (c) GZO-24 ince filmlerinin 300s Ar aşındırması sonrası yüzey genel tarama grafikleri

Çizelge 4.5. GZO ince filmlerin karşılaştırmalı genel tarama elementel atomik yüzde değerleri

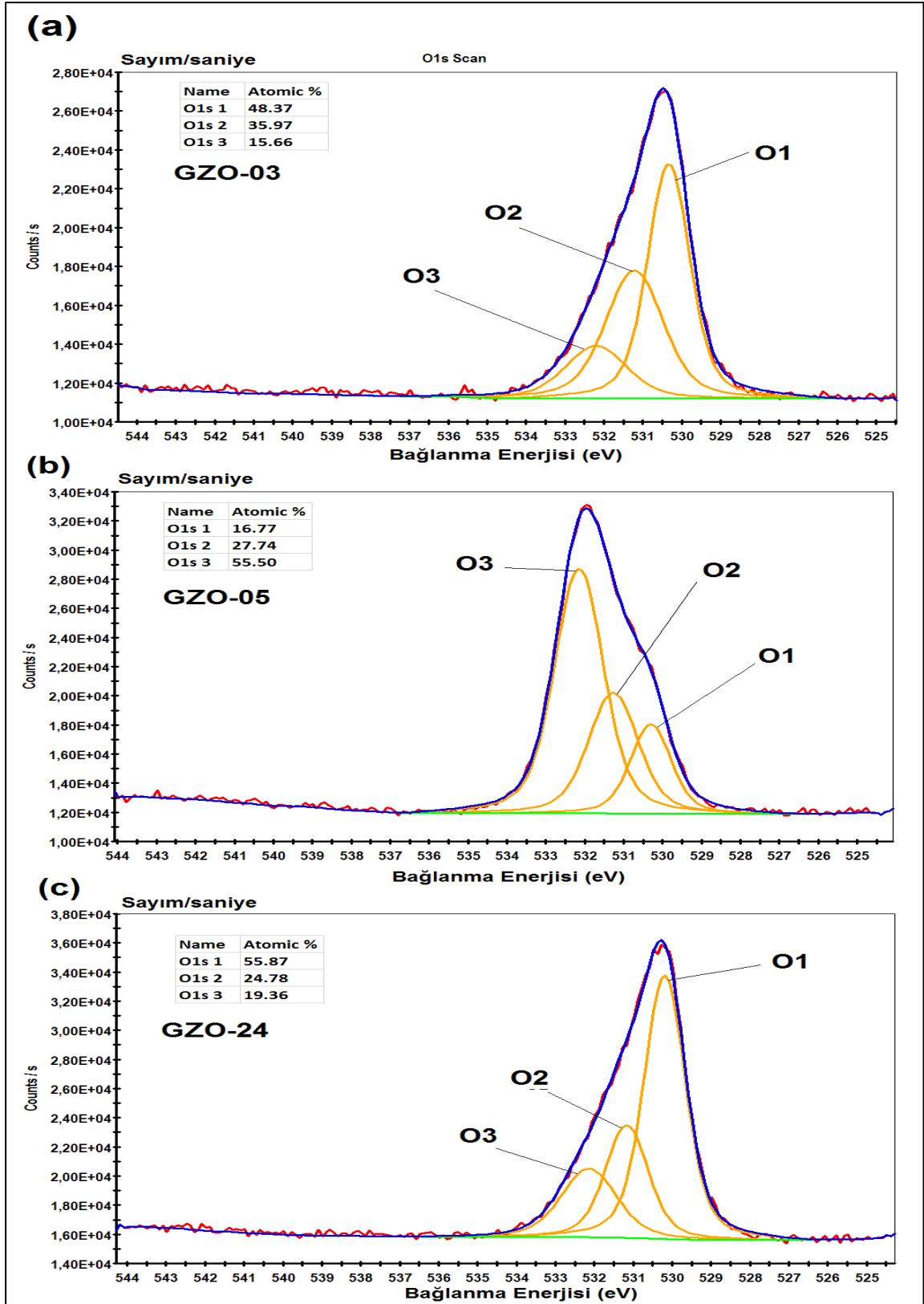
Örnek	Zn2p3 (atomik %)	O1s (atomik %)	Ga2p3 (atomik %)	C1s (atomik %)
GZO-03 yüzey	31,12	43,31	1,5	9,26
GZO-05 yüzey	15,66	40,51	0,87	22,95
GZO-24 yüzey	26,03	39,02	1,62	14,10
GZO-03 aşındırma sonrası	51,58	44,46	3,96	-
GZO-05 aşındırma sonrası	49,90	47,06	3,04	-
GZO-24 aşındırma sonrası	49,54	46,11	4,35	-

GZO ince filmlerin yüzey yapıları incelendiğinde, yüzeylerinde normalde malzemenin yapısında bulunmaması gereken C elementine rastlanmıştır. Bu C kontaminasyonu özellikle ince filmlerde sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Genellikle sonradan oluşan bu kontaminasyon karbon tabakası (adventitious carbon contamination) film yüzeyinde ince bir tabaka halinde bulunabilir [143]. Örneklerimizde en yüksek C kontaminasyonu % 22,95'lik oranla GZO-05 numaralı örnekte görülmüştür. Kontaminasyon süreci birçok parametreye ve saklama koşullarına bağlı olduğundan, C kontaminasyonu yüzdeleri üzerinden sağlıklı yorum yapmak mümkün değildir. Bu istenilmeyen yüzeydeki C kontaminasyonundan kurtulmak amacı ile belli bir yüzeyi Ar iyonları ile aşındırmak sıklıkla kullanılan bir yöntemdir [144]. Örneklerimizde bulunan C kontaminasyondan kurtulmak amacıyla tüm örnekler optimum 300 s olarak belirlenen Ar iyonları (1000 eV) aşındırması işlemi uygulanmıştır. Aşındırma işlemi sonrasında elde edilen genel tarama sonuçlarında C elementine rastlanmadığı görülebilmektedir. Bu da C'nin sadece yüzey kontaminasyonu olarak bulunduğunu ve film derinliğinde yer almadığını göstermektedir. Tüm GZO örneklerimizin yorumlanmasında aşındırma işlemi sonrasında elde edilen elementel yapılar ve yüzdeler kullanılacaktır.

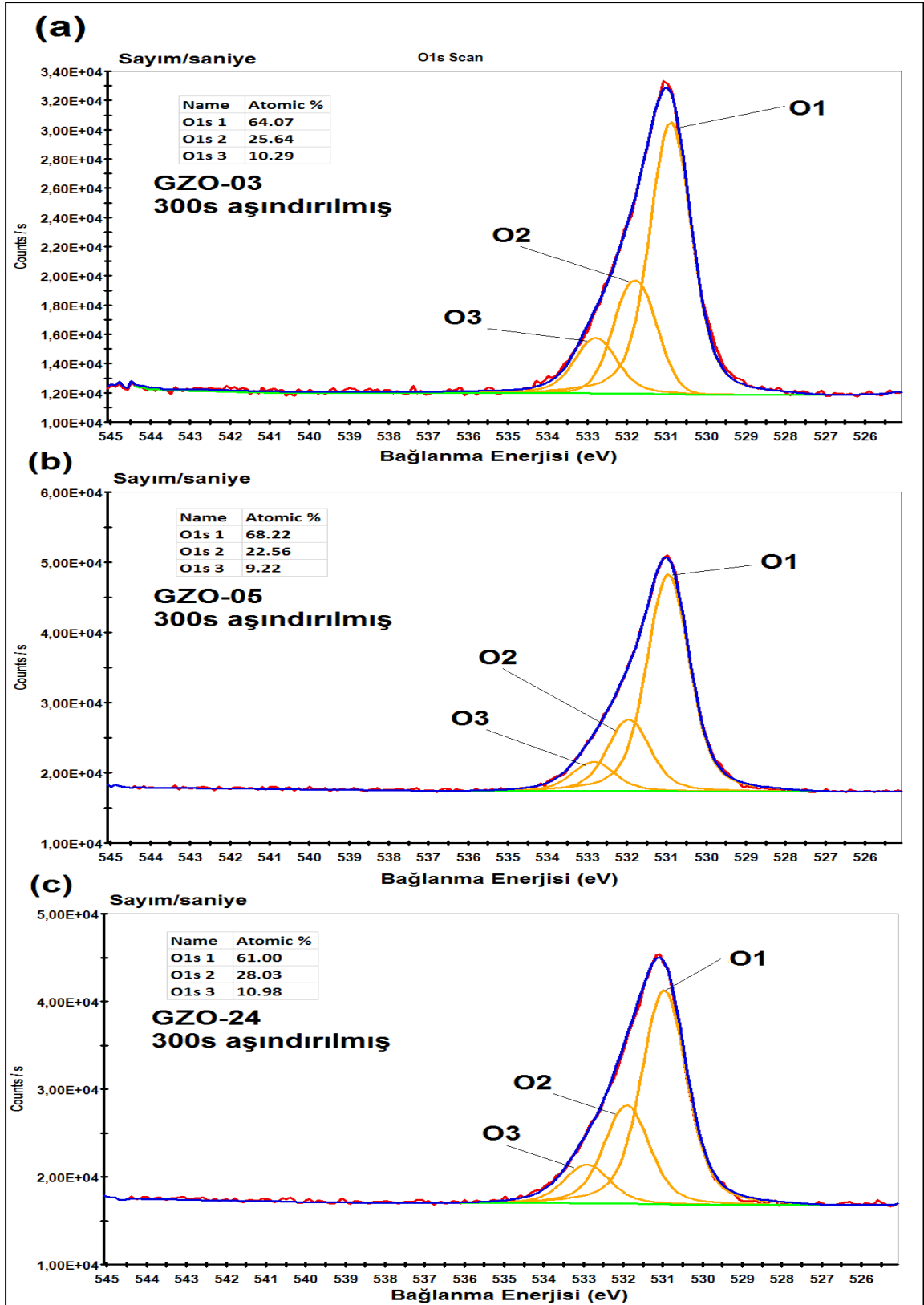
Aşındırma işlemi sonrasında elde edilen elementel yüzde bilgilerinden, Zn ve oksijen oranının tam birebir olmadığı görülmüştür. RF manyetik alanda sıçratma cihazının stokiometrik olarak kalibre olmaması, kaplama sırasında hedef malzeme üzerinde tercihli sıçratma oluşması [145], XPS'de Ar aşındırması sırasında tercihli aşındırmadan dolayı (Ar preferential sputtering) Zn ve oksijenin stokiometrik oranını değiştirmesi [15] bu gözlemin nedenleri arasında sayılabilir.

Katkı elementi olan Ga'nın atomik yüzde değişimi Çizelge 4.5'de açık bir şekilde görülebilmektedir. En yüksek Ga atomik yüzdesi % 4,35 ile en iletken örneğimiz olan GZO-24 örneğine aittir. Bu durum film içerisinde bulunan Ga katkı elementinin artışının örneğin iletkenliği arttırdığını ispatlamaktadır. Malzemede iletkenlik artışı oksijen azalmasından da kaynaklanabileceğinden, oksijen oranındaki azalmanın da iletkenliğe katkısı olabileceği düşünülmektedir. Bu durum yine oransal olarak örneklerde görülebilmektedir.

Örneklerde oksijene ait bağ yapılarının değişimlerini daha iyi görebilmek için, oksijen elementinin yüksek çözünürlük XPS (HRXPS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonucu grafikleri GZO-03, 05 ve 24 için sırasıyla Şekil 4.20a, 4.20b ve 4.20c'de verilmiştir. 300 s'lik Ar iyon aşındırması sonucu elde edilen oksijen elementine ait HRXPS sonucu grafikleri GZO-03, 05 ve 24 için sırasıyla Şekil 4.21a, 4.21b ve 4.21c'de verilmiştir.



Şekil 4.20. (a) GZO-03, (b) GZO-05 ve (c) GZO-24 ince filmlerine ait O1s HRXPS grafikleri ve sonuçları



Şekil 4.21. (a) GZO-03, (b) GZO-05 ve (c) GZO-24 ince filmlerine ait 300s Ar aşındırması sonrası O1s HRXPS grafikleri ve sonuçları

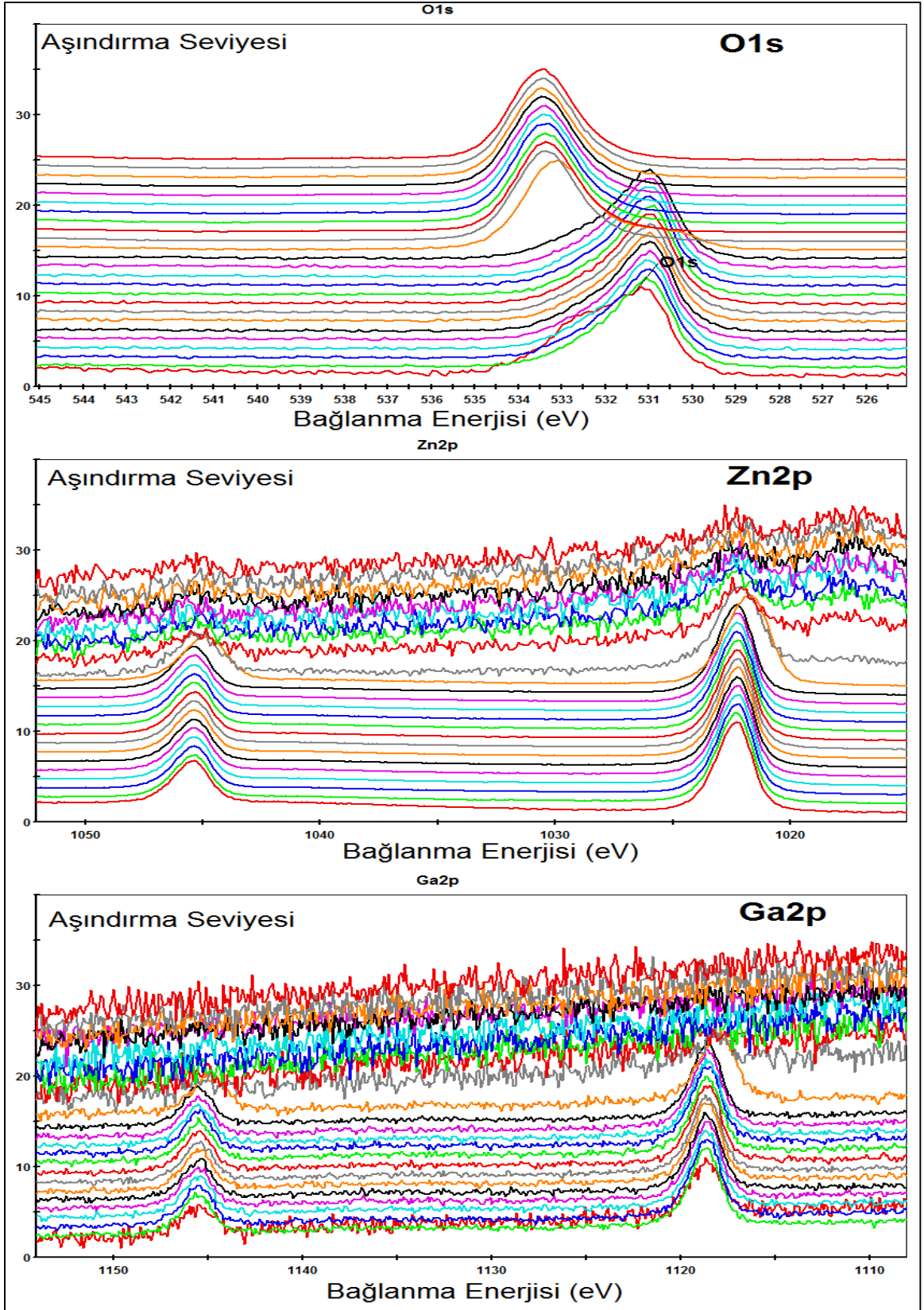
Çizelge 4.6. GZO ince filmlerin karşılaştırmalı O1,O2 ve O3 HRXPS atomik yüzde değerleri

Örnek	O1 (atomik %)	O2 (atomik %)	O3 (atomik %)
GZO-03 yüzey	48,37	35,97	15,66
GZO-05 yüzey	16,77	27,74	55,50
GZO-24 yüzey	55,87	24,78	19,36
GZO-03 300s aşındırma sonrası	64,07	25,64	10,29
GZO-05 300s aşındırma sonrası	68,22	22,56	9,22
GZO-24 300s aşındırma sonrası	61,00	28,03	10,96

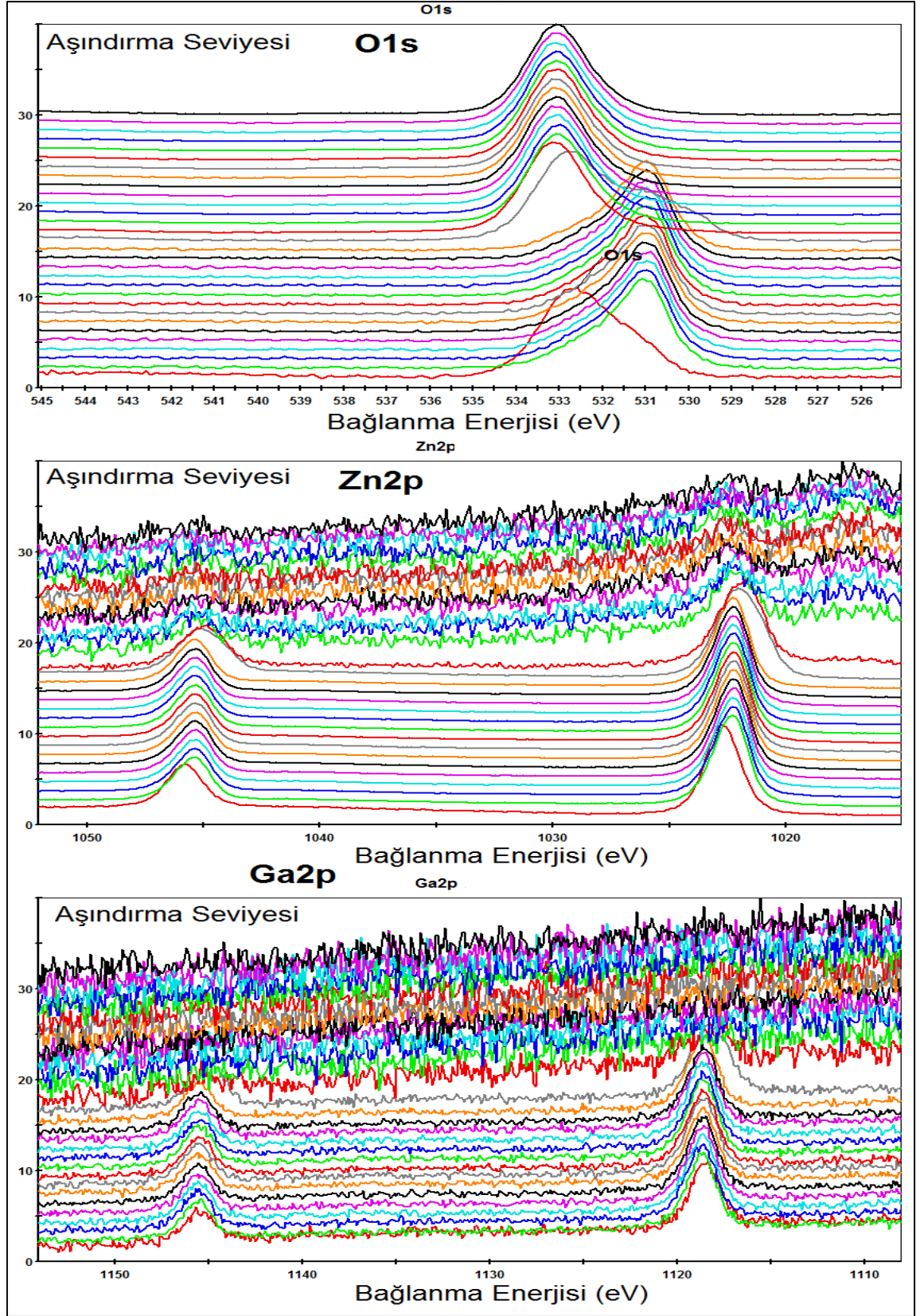
Elde edilen oksijen HRXPS pikleri Thermo Advantage programı yardımı ile fit edilmiştir. Fit sonrasında örneklerde 3 farklı oksijen piki olduğu görülmüştür. Bunlar O1, O2 ve O3 olarak adlandırılmıştır. O1 piki 530,90 ($\pm 0,10$) eV bağlanma enerjisi civarında yer almakta olup, film içerisinde bulunan saf ZnO'dan kaynaklanmaktadır [23, 144]. O2 piki 531,90 ($\pm 0,20$) eV bağlanma enerjisi civarlarında yer almakta olup, ZnGa₂O₄ veya Ga'nın oksijen ile yapmış olduğu bağdan kaynaklandığı daha önce yapılmış çalışmalarda gözlemlenmiştir [23, 144]. O3 piki 532,80 ($\pm 0,20$) eV bağlanma enerjisi civarlarında yer almakta olup, -CO₃, yüzeye tutunmuş H-O-C, H₂O ve O₂ gibi kontaminasyonlardan kaynaklandığı tahmin edilmektedir [23, 146]. Bu bilgiler ışığında, tüm örnekler için uygulanan Ar iyonu aşındırmasının O3 pikinin oranını azalttığı, yani yüzeyde bulunan kontaminasyonu azalttığı açık bir şekilde Çizelge 4.6 'da görülebilmektedir. GZO-05 örneğinde aşındırma öncesi ve sonrasında atomik yüzdelere bakılacak olursa, O1 (% 16,77'den % 68,22'e) ve O3 (% 55,50'den % 9,22'ye) piklerinde meydana gelen değişimler çarpıcı bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Çizelge 4.6'da aşındırma sonrası GZO-24 ince filmde, O2 pikinin yani Ga ile oksijenin yapmış olduğu bağ oranının en yüksek olduğu görülmekte olup, bu da O2 pikindeki oransal fazlalığın filmlerin elektriksel iletkenliklerini arttırdığını göstermektedir.

Film derinliği ile elementel yapının değişimini ve pik davranışlarını gözlemek için, tüm örneklerde XPS derinlik profili (depth profile) alışması gerçekleştirilmiştir. Tüm örneklerin aşındırma işlemlerinde, Ar iyon tabancası (1000 eV, orta akım değeri) kullanılmıştır. GZO-03 rneği için 120 saniyelik, 24 tekrarlı toplamda 2880 saniyelik, GZO-05 için 120 saniyelik 29 tekrarlı toplam 3480 saniyelik ve GZO-24 için 120 saniyelik 49 tekrarlı toplam 5880 saniyelik Ar aşındırma işlemi uygulanarak, eş zamanlı ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen GZO-03, 05 ve 24 için Ga2p, Zn2p ve O1s'in HRXPS değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'de verilmiştir.

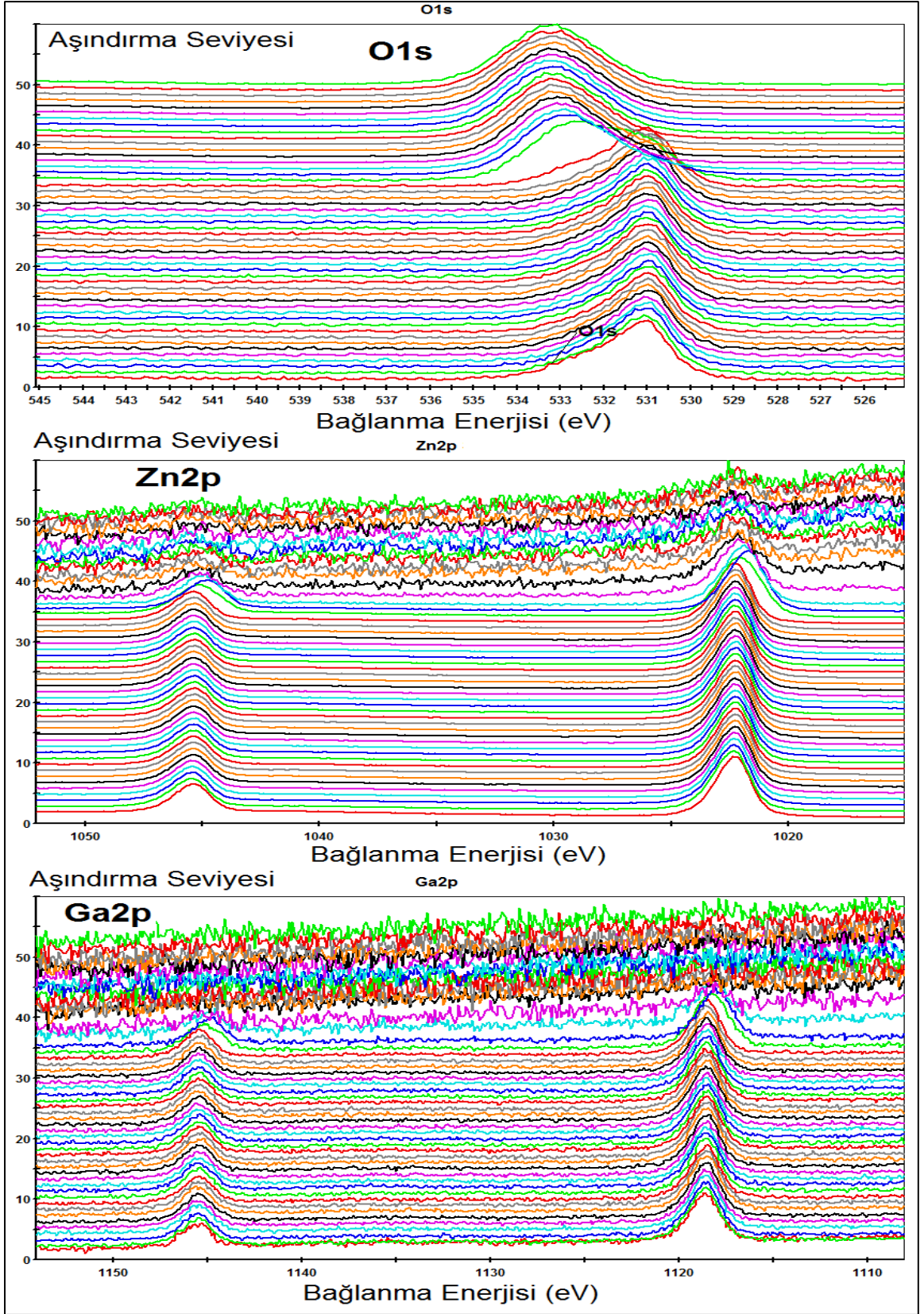
Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'de elde edilen veriler Thermo Advantage programı yardımı ile fit edilerek GZO-03, 05 ve 24 için sırasıyla Şekil 4.25, 4.26 ve 4.27'de yer alan aşındırma süresine ve aşındırma derinliğine karşılık Zn2p, O1s, C1s ve Ga2p için atomik yüzde değişim grafikleri elde edilmiştir.



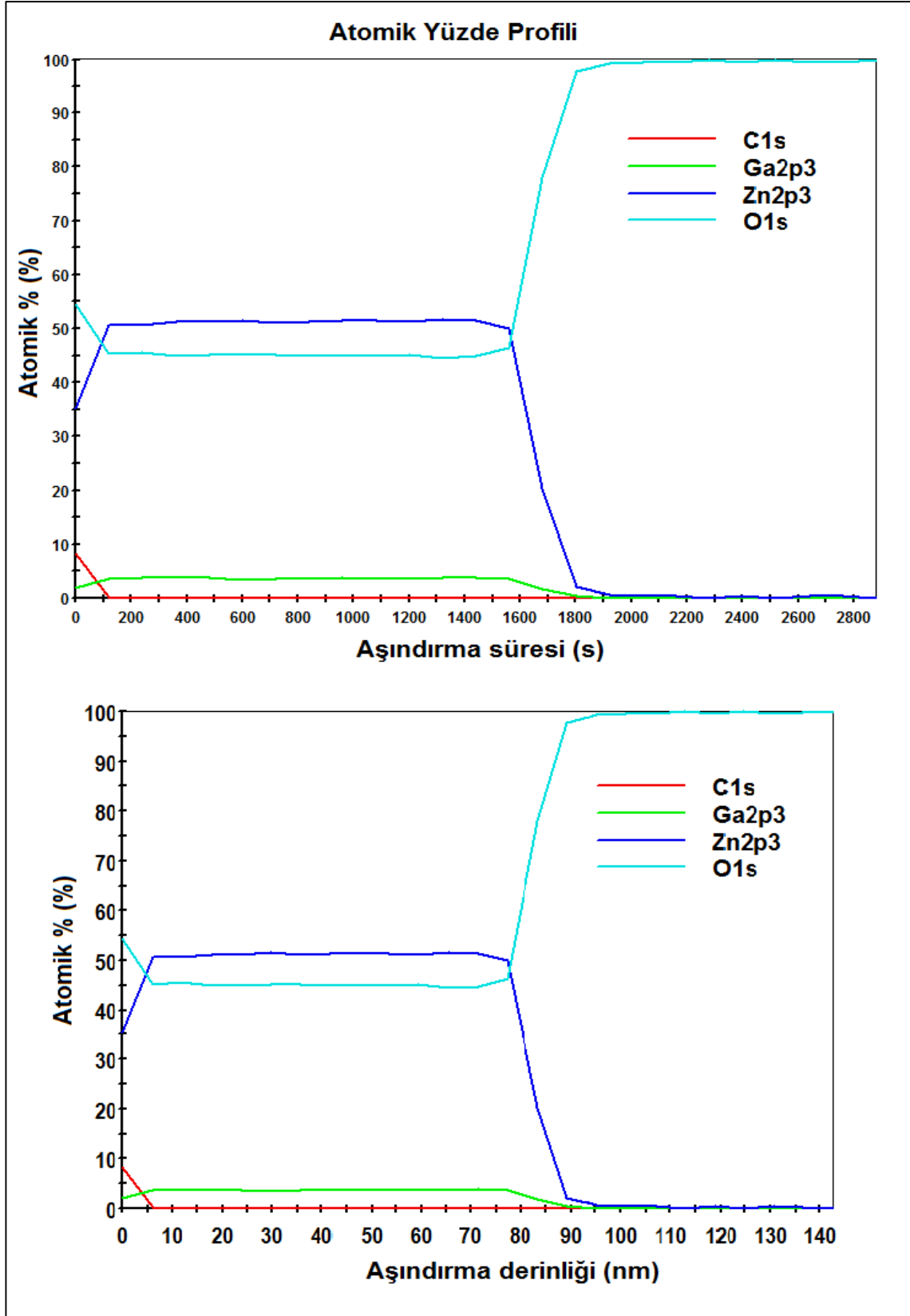
Şekil 4.22. GZO-03'e ait Ar aşındırma seviyesi ile O1s, Zn2p ve Ga2p HRXPS değişimleri



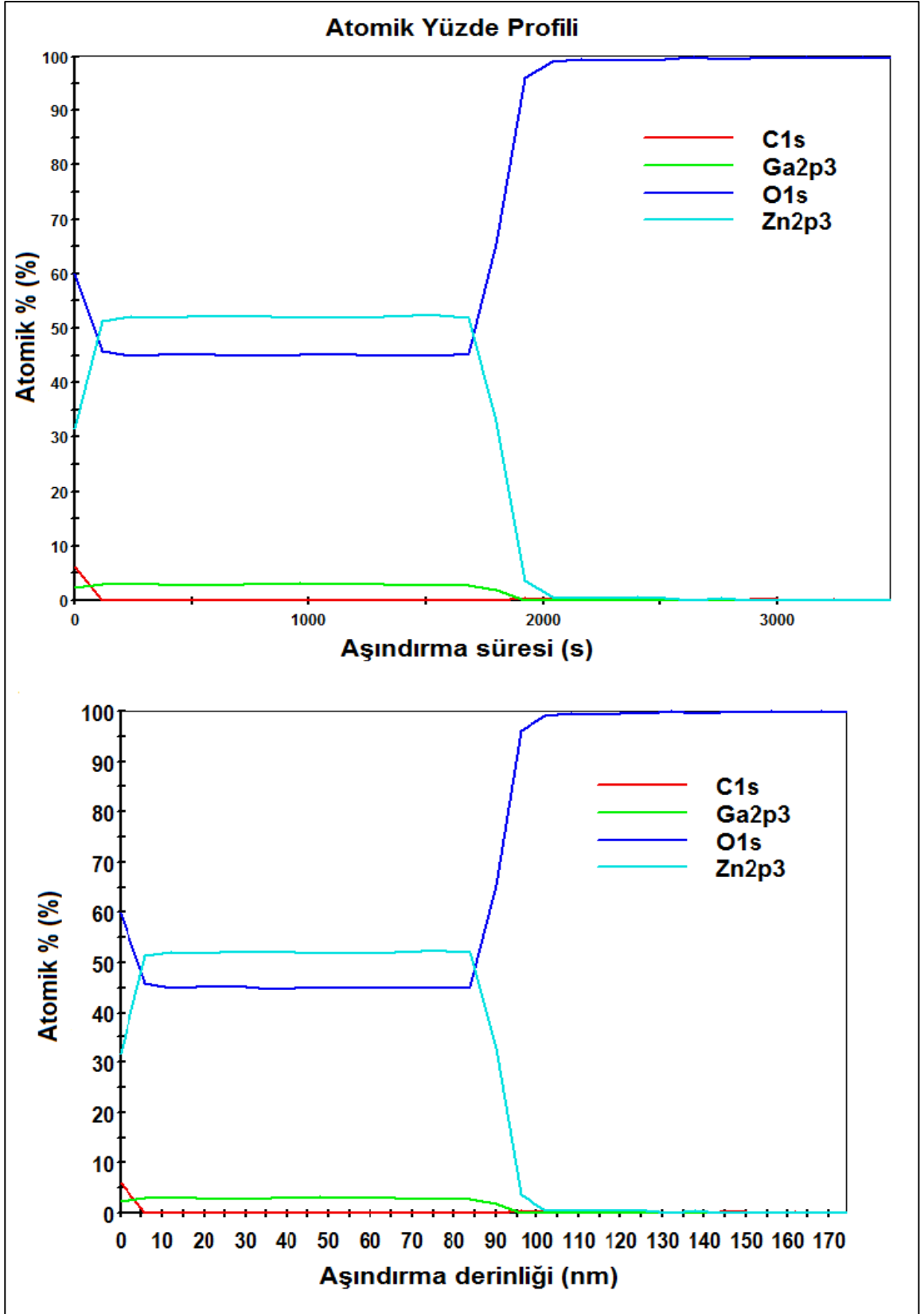
Şekil 4.23. GZO-05'e ait Ar aşındırma seviyesi ile O1s, Zn2p ve Ga2p HRXPS değişimleri



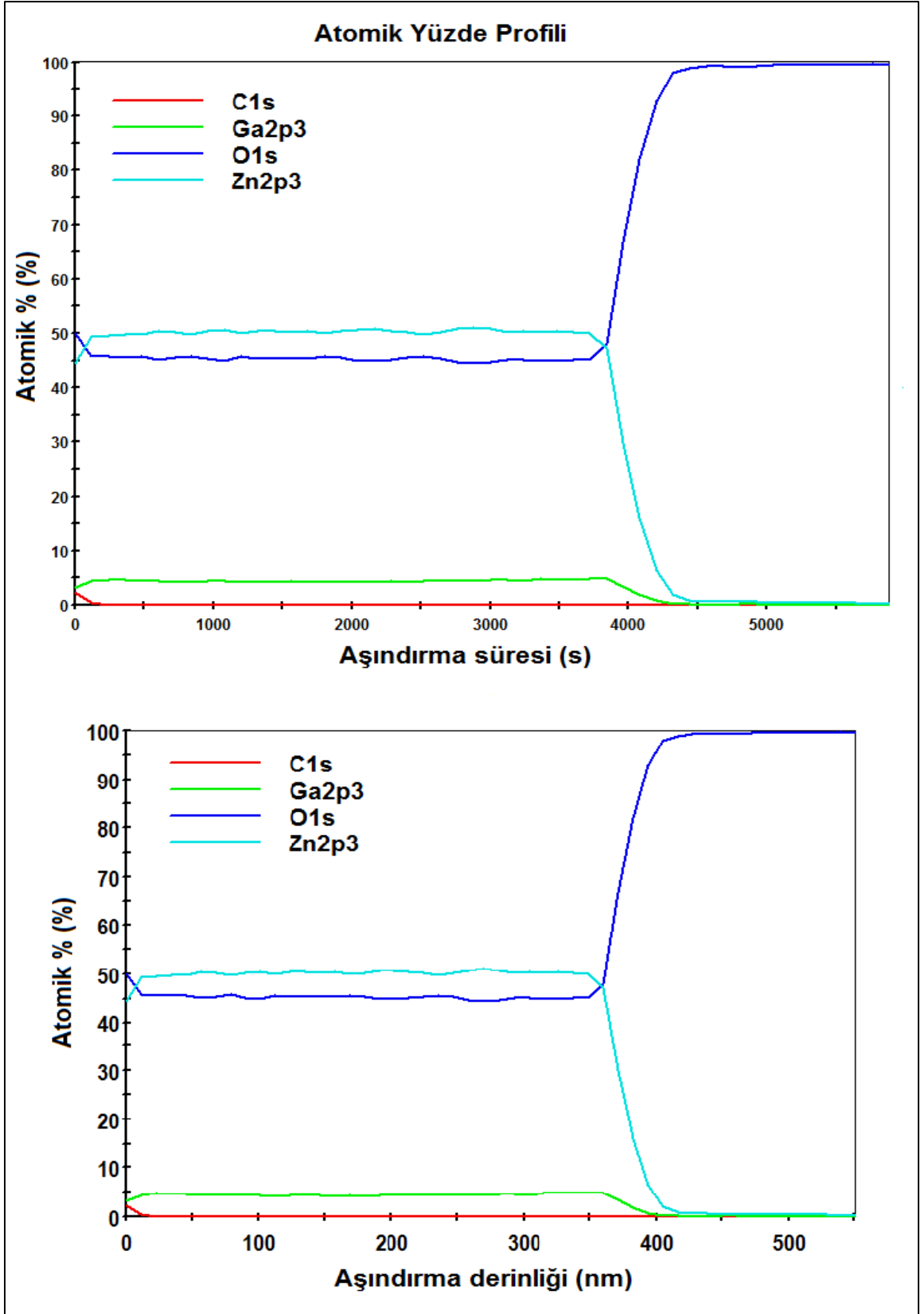
Şekil 4.24. GZO-24'e ait Ar aşındırma seviyesi ile O1s, Zn2p ve Ga2p HRXPS değişimleri



Şekil 4.25. GZO-03'e ait Ar aşındırma süresi ve aşındırma derinliğine karşılık C1s, O1s, Zn2p ve Ga2p atomik yüzde değişimleri



Şekil 4.26. GZO-05'e ait Ar aşındırma süresi ve aşındırma derinliğine karşılık C1s, O1s, Zn2p ve Ga2p atomik yüzde değişimleri



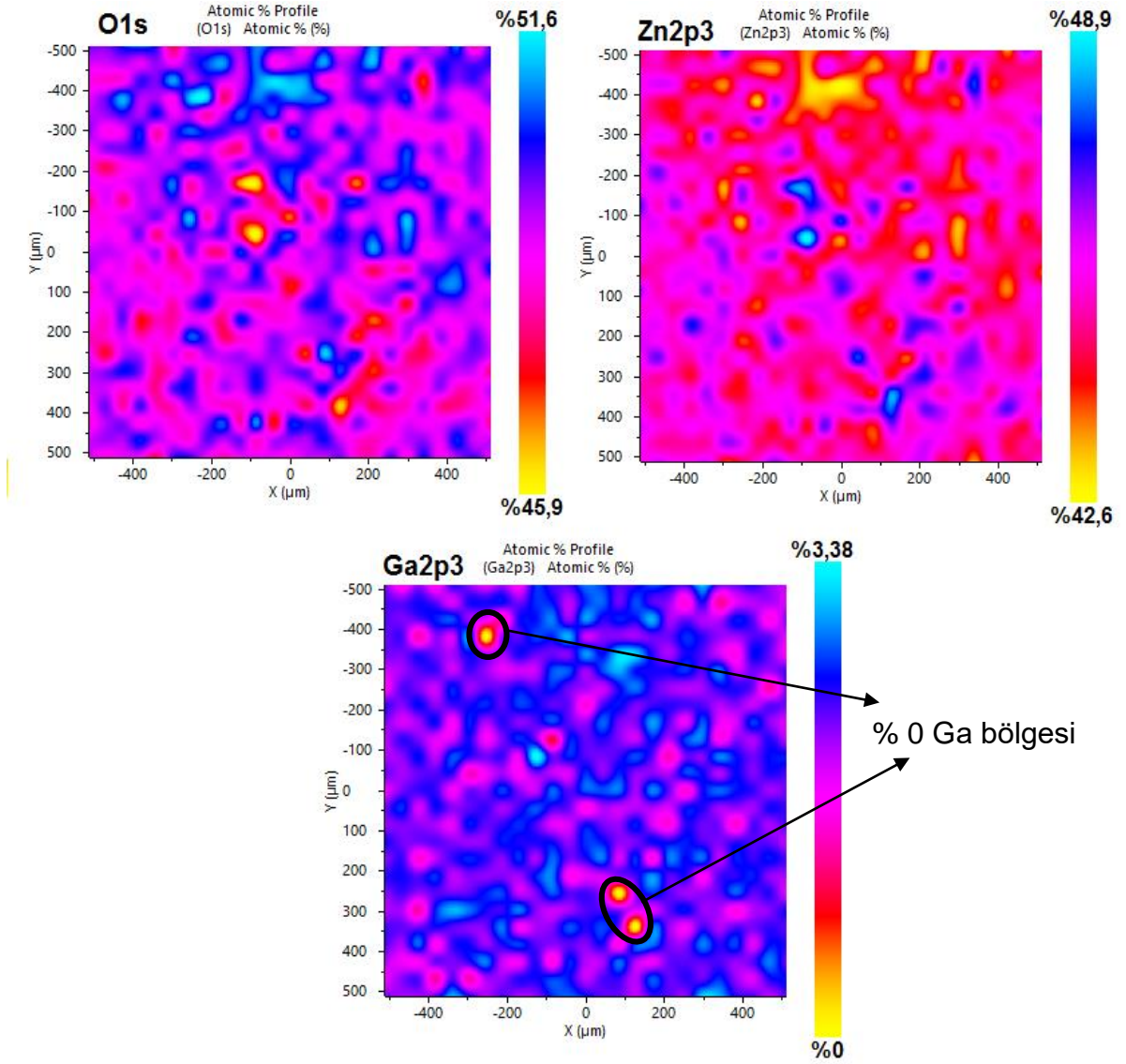
Şekil 4.27. GZO-24'e ait Ar aşındırma süresi ve aşındırma derinliğine karşılık C1s, O1s, Zn2p ve Ga2p atomik yüzde değişimleri

Tüm GZO ince filmlerin yüzeylerinde C kontaminasyonuna rastlanmıştır. Örneklerde bulunan bu kontaminasyon yaklaşık olarak 120-240 s'lik Ar aşındırma işlemi sonrasında yok edilmiştir. Tüm örneklerin yüzey tabakaları ve alttaş kaplama birleşim noktaları haricinde, film içerisinde homojen bir kaplama dağılımı gözlemlenmiştir. Bu da filmlerin kaplama kalitelerinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Yine tüm GZO ince filmlerde, film ile alttaş cam arasında kalan bölgede, Ga'nın ZnO'dan önce film içerisinde bittiği gözlemlenmiştir. Bu da kaplama sırasında ZnO'nun Ga'ya göre camın içerisine daha fazla ve kolay bir şekilde nüfuz ettiğini göstermektedir. Filmlerin derinliğinde Zn, O ve Ga oranları neredeyse sabit kalıp, çok değişim göstermemektedir. Ayrıca filmlerin içerisinde farklı elementlerden gelen kontaminasyonlara da rastlanmamıştır. Bu da üretim yapılan hedef malzemenin ve vakum odasının temiz olduğunu göstermektedir, ayrıca üretim öncesinde temizlik ve plazma stabilizasyonu amacıyla gerçekleştirilen 5 dakikalık ön sıçratma işleminin de başarılı ve yeterli olduğunu göstermektedir.

GZO-03'de yaklaşık ilk 80 nm'lik kalınlıkta dağılım oldukça homojen olup, 80 nm sonrasında Ga, Zn ve oksijen oranlarında değişmelerin başladığı gözlemlenmiştir. GZO-05'de ise ilk 87 nm'de dağılım homojen olup, sonrasında elementlerde değişimler gözlemlenmiştir. GZO-24'de ilk 385 nm'lik kalınlıkta homojen olup, sonrasında elementlerin oranlarında değişimler gözlemlenmiştir. Tüm bu homojen dağılım göstermeyen kalınlıklar, ZnO'nun Ga'ya göre camın içerisine daha fazla nüfuz etmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca GZO-24'de ZnO'nun cam içerisine diğer örneklerle göre daha fazla nüfuz etmesi, RF gücünün artması ile açıklanmaktadır. Yani RF gücünün artışı daha fazla ZnO'nun cam içerisine nüfuz etmesine yol açmaktadır.

XPS cihazında son olarak elementel yüzey haritalaması çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu analizler öncesinde örnek yüzeylerindeki kontaminasyonları temizlemek amacıyla yüzeyler 300 s kadar Ar iyonları ile aşındırılmıştır. Tüm örnek yüzeylerinde 1×1 mm²'lik alanlar, 100 µm'lik spot büyüklüğü hassasiyetinde taranarak haritalama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

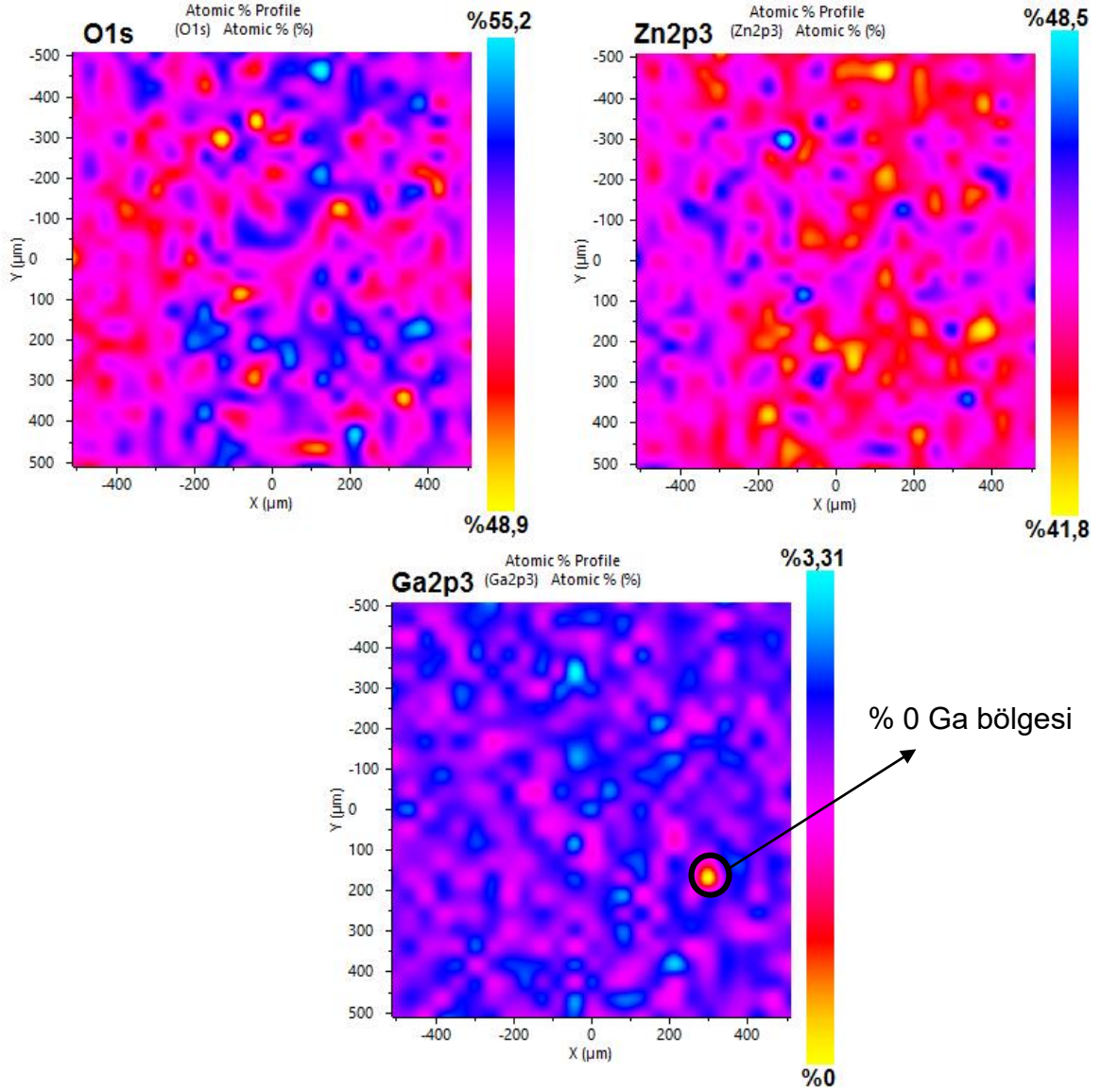
GZO-03'e ait yüzeydeki Ga, Zn ve oksijen elementlerinin dağılımını gösteren haritalamalar Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28. GZO-03 yüzeyinden elde edilen O1s, Zn2p3 ve Ga2p3 elementel dağılım haritalamaları

Şekil 4.28'de görüldüğü üzere GZO-03 ince filminde, oksijen yüzeyde % 45,9-51,6 oranları arasında bir dağılıma sahiptir ve çoğu bölgede homojenlik göstermektedir. Yüzeyde Zn % 42,6-48,9 arası bir dağılıma sahiptir ve bölgesel farklılıklar olsa da genelde homojen dağılım görüntüsü vermektedir. Yüzeyde Ga % 0-3,4 arasında bir dağılım göstermektedir. Özellikle Ga yüzdesinin sıfır çıktığı bölgelerde oksijen oranlarında artmalar gözlemlenmiştir. Bu bölgelerin, filmin kalitesini ve elektriksel özelliklerini olumsuz etkilediği tahmin edilmektedir.

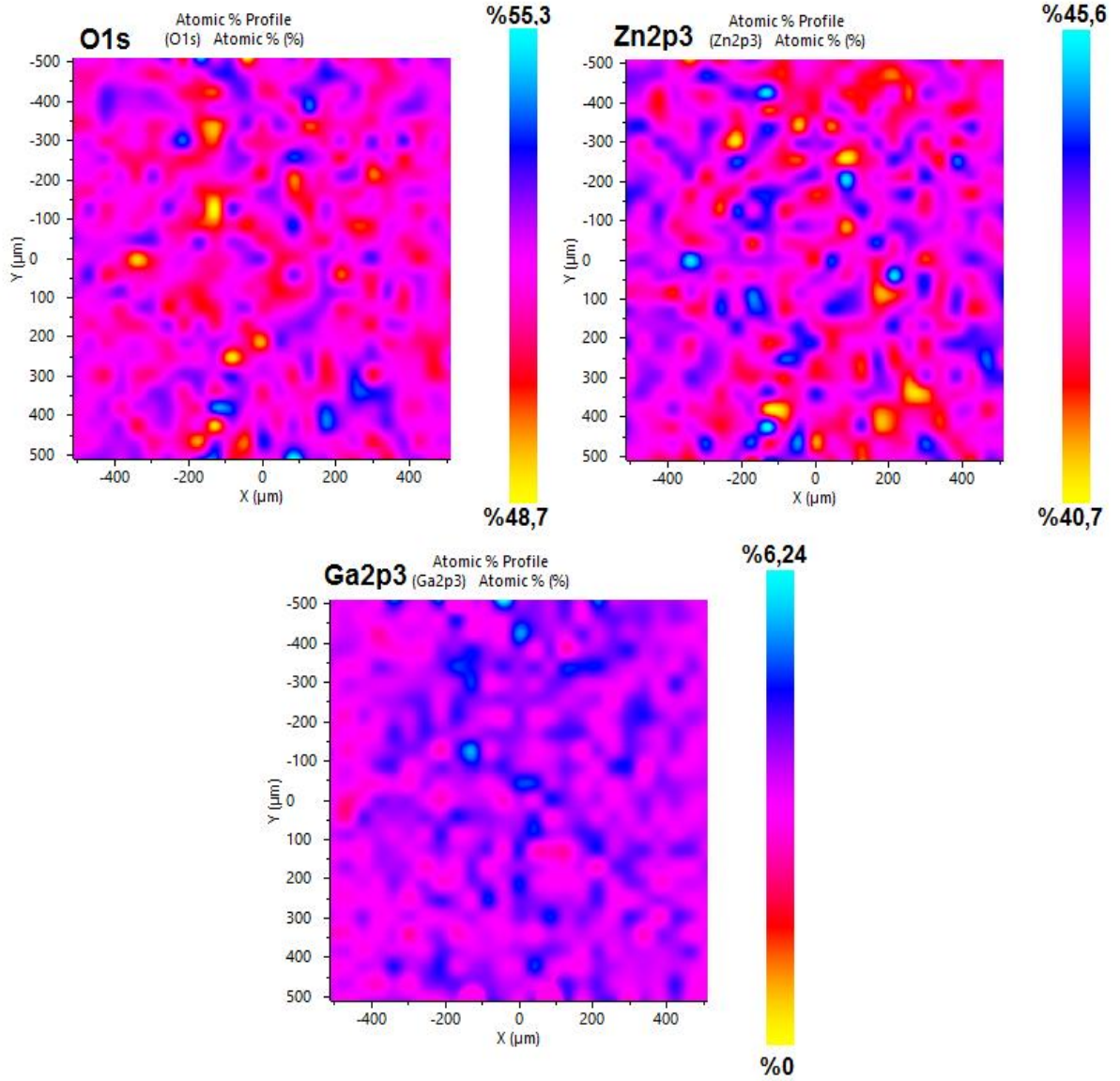
GZO-05'e ait yüzeydeki Ga, Zn ve oksijen elementlerinin dağılımını gösteren haritalamalar Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29. GZO-05 yüzeyinden elde edilen O1s, Zn2p3 ve Ga2p3 elementel dağılım haritalamaları

Şekil 4.29'da görüldüğü üzere GZO-05 ince filminde, oksijen yüzeyde % 48,9-55,2 oranları arasında bir dağılıma sahiptir ve çoğu bölgede homojenlik göstermektedir. Yüzeyde Zn % 41,8-48,5 arası bir dağılıma sahiptir ve genelinde homojen dağılım görüntüsü vermektedir. Yüzeyde Ga % 0-3,3 arasında bir dağılım göstermektedir. Yine GZO-05'de de GZO-03 örneğinde olduğu gibi Ga dağılımının yüzde sıfır olduğu bir bölge mevcuttur.

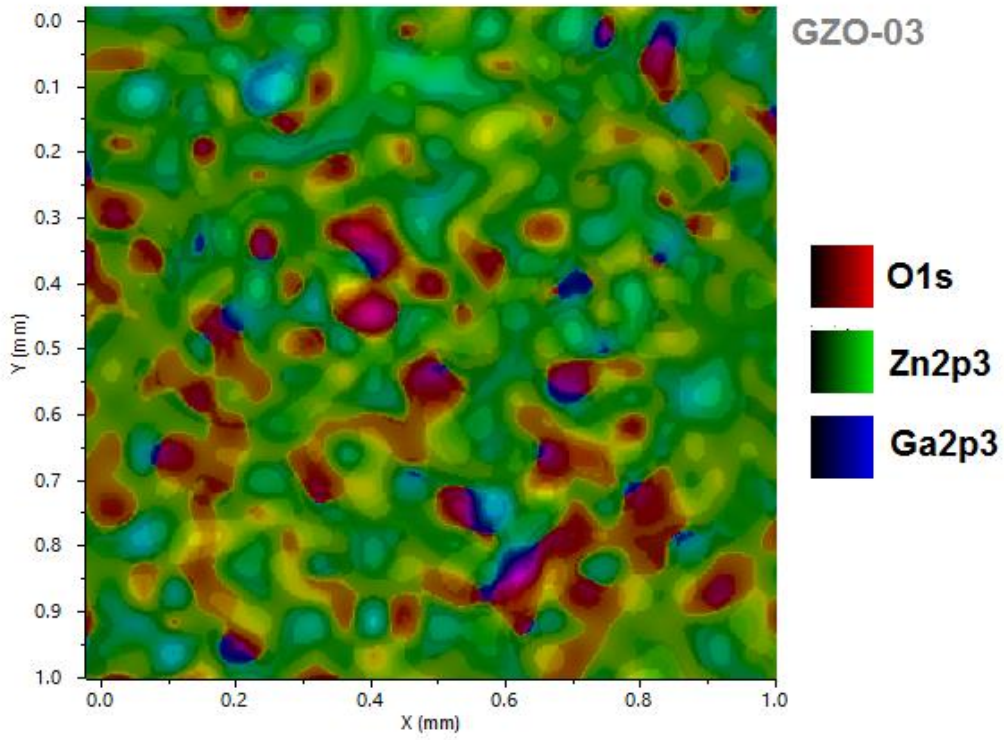
GZO-24'e ait yüzeydeki Ga, Zn ve oksijen elementlerinin dağılımını gösteren haritalamalar Şekil 4.30'da verilmiştir.



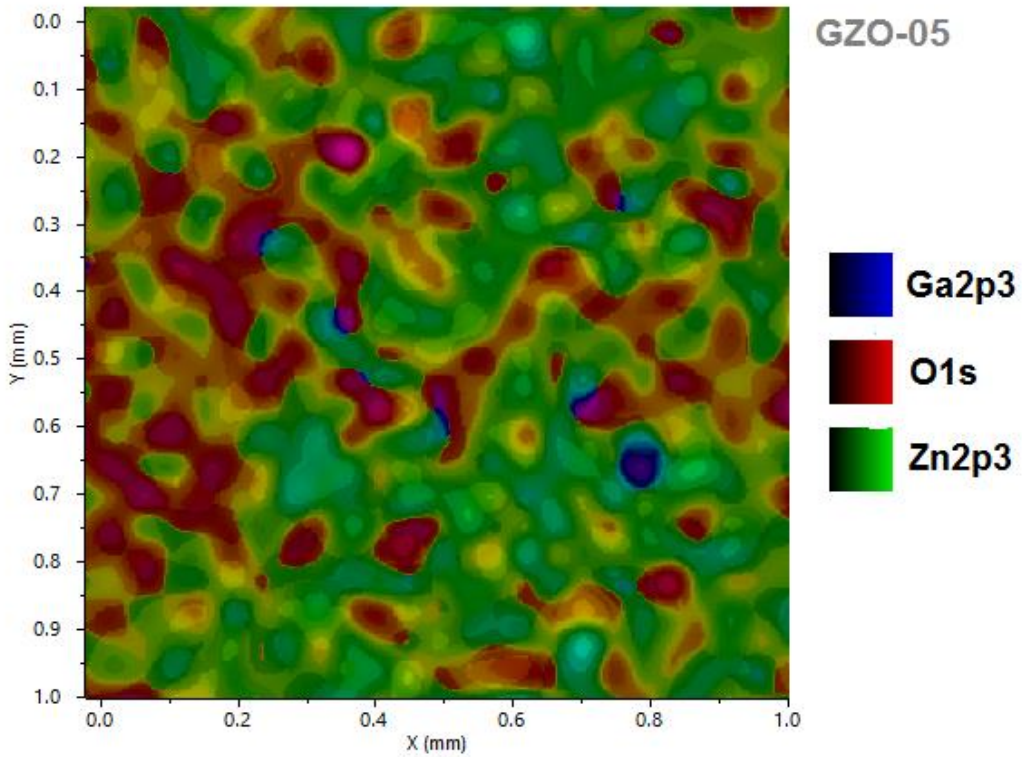
Şekil 4.30. GZO-24 yüzeyinden elde edilen O1s, Zn2p3 ve Ga2p3 elementel dağılım haritalamaları

Şekil 4.30'da görüldüğü üzere GZO-24 ince filminde, yüzeyde oksijen % 48,7-55,3 oranları arasında bir dağılıma sahiptir ve iyi bir homojenlik göstermektedir. Yüzeyde Zn % 40,7-45,6 arası bir dağılıma sahiptir ve iyi bir homojen dağılım görüntüsü vermektedir. Yüzeyde Ga % 0-6,2 arasında bir dağılım göstermektedir. Şekil 4.28 ve 4.29 'da gözlemlenen Ga'nın atomik yüzdesinin sıfır olduğu küme bölgeler, GZO-24'de gözlenmemiştir, ayrıca Ga dağılımı diğer örneklere göre çok daha homojendir.

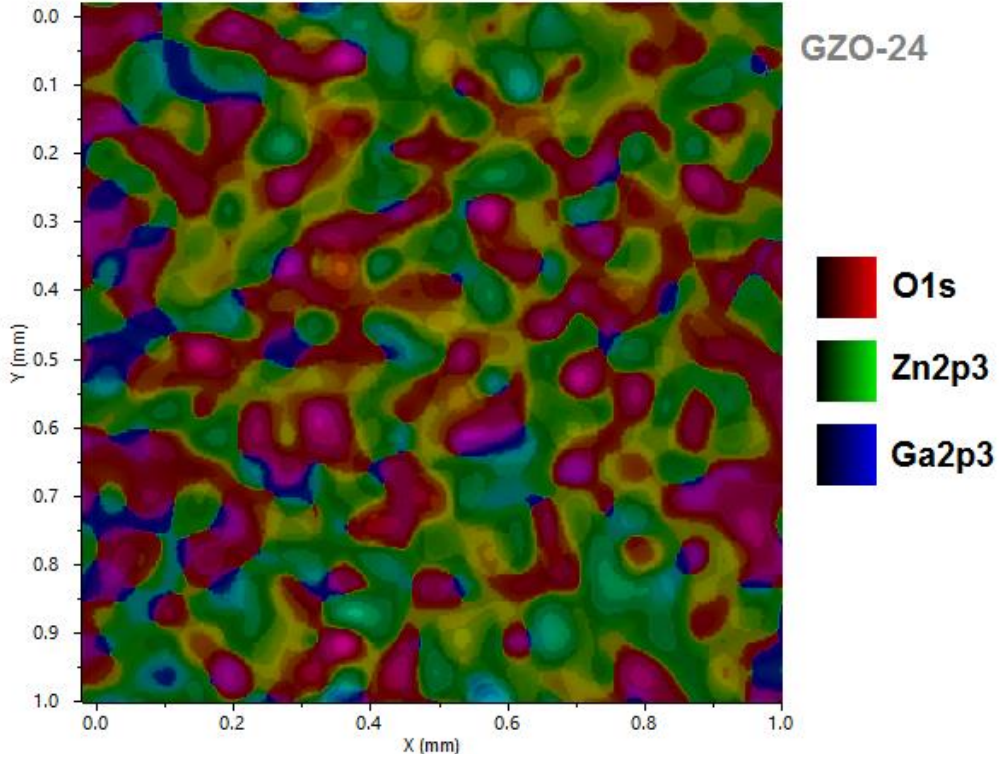
Elementel haritalaması yapılan GZO-03, 05 ve 24 numaralı ince filmler arasında Ga, O ve Zn elementleri için en iyi homojen dağılıma sahip olan örneğin GZO-24 olduğu görülmüştür. Elektriksel ve yapısal karakterizasyonlar sonucunda da en iyi sonuçlar GZO-24 numaralı ince filmde elde edilmiştir. Bu iyi karakteristiklere homojen yüzey dağılımlarının önemli etkisi olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca haritalamalar sonucunda, RF gücündeki artışın yüzeydeki elementlerin daha homojen dağılımına neden olduğu da görülmüştür.



Şekil 4.31. GZO-03 ince filminin yüzey elementel dağılım haritalaması



Şekil 4.32. GZO-05 ince filminin yüzey elementel dağılım haritalaması



Şekil 4.33. GZO-24 ince filminin yüzey elementel dağılım haritalaması

Şekil 4.31, 4.32 ve 4.33'de GZO ince filmlerin yüzeylerindeki elementel dağılım haritaları verilmiştir. Bu haritalamalarda GZO örneklerde bulunan O, Zn ve Ga'nın film yüzeyindeki dağılımları görülebilmektedir. Tüm örneklerde, elementlerin yığın kümeler halinde bulunduğu bir bölge görülmemektedir. Bu yüzden filmler için homojen bir dağılıma mevcut yorumu yapılabilir. Elementler arasında en iyi dağılıma sahip elementin ise oksijen olduğu görülmektedir. Ayrıca tüm element dağılımına bakıldığında yine GZO-24 numaralı örneğin en homojen elementel dağılıma sahip olduğu görülebilmektedir.

5. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında, RF manyetik alanda sıçratma yöntemi ile farklı üretim şartlarında Sayın Doç. Dr. Alp Osman Kodolbaş ve Dr. Nilüfer Evcimen Duygulu tarafından üretilmiş olan GZO ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. İnce filmlerin karakterizasyonunda Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Odaklanmış iyon demeti (FIB), Mor ötesi ve görünür bölge (UV-VIS) optik geçirim spektroskopisi, dört nokta kontak elektriksel ölçüm tekniği (Hall mobilitesi, taşıyıcı yoğunluğu ve öz direnç) kullanılmıştır. Üretilmiş GZO ince filmlerin RF gücü ve Ar basıncı değerleri sırasıyla; GZO-03 için 165 W, 0,4 Pa; GZO-05 için 165 W, 0,6 Pa ve GZO-24 için 230 W, 0,4 Pa'dır.

Odaklanmış iyon demeti ile GZO ince filmlerin film kalınlıkları belirlenmiş ve yüzey görüntülemeleri yapılmıştır. Bunun sonucunda GZO-03 için ince film kalınlığı 101 nm, GZO-05 için 120 nm ve GZO-24 için ise 431 nm bulunmuştur. Ayrıca yapılan hesaplamalar sonucunda ince film kaplanma hızları GZO-03-05 ve 24 için sırasıyla; 3,37; 4,00 ve 14,37 nm/dakika elde edilmiştir. Yüzey görüntüleri yardımı ile GZO-03 için ortalama tanecik boyutu 58 nm, GZO-05 için 32 nm ve GZO-24 için ise 120 nm olarak hesaplanmıştır.

Tüm GZO ince filmlerin elektriksel özelliklerini belirleyebilmek için, öz direnç, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. GZO-03-05 ve 24 filmleri için öz direnç değerleri sırasıyla $3,25 \times 10^{-4}$; $6,05 \times 10^{-4}$ ve $1,51 \times 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$; taşıyıcı yoğunlukları sırasıyla $4,16 \times 10^{21}$; $2,84 \times 10^{21}$ ve $7,19 \times 10^{21}$ cm^{-3} ; Hall mobiliteleri ise sırasıyla 4,66; 3,63 ve 5,72 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ olarak bulunmuştur. Elektriksel ölçümler sonucunda en iyi iletkenlik, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesi değerlerine sahip olan örneğin GZO-24 olduğu görülmüştür.

GZO ince filmlerin mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi ile elde edilen sonuçlar ile çizilen dalga boyuna karşılık, yüzde optik geçirgenlik grafiği sonucunda, ince filmlerin 400-800 nm dalga boyu bandında ortalama optik geçirgenlik değerleri hesaplanmıştır. GZO-03-05 ve 24 için ortalama optik geçirgenlik değerleri sırasıyla % 86,5; % 87,2 ve % 83,2 bulunmuştur.

Atomik kuvvet mikroskobu ile elde edilen yüzey topografisi görüntülerinden yararlanılarak ince filmlerin ortalama karekök (RMS) yüzey pürüzlülüğü değerleri hesaplanmıştır. GZO-03-05 ve 24 için RMS değerleri sırasıyla 3,91; 2,72 ve 8,96 nm olarak bulunmuştur.

Tüm ince filmlerin X-ışını kırınımı analizleri yapılmıştır. Elde edilen kırınım desenlerinden, ince filmlerin ZnO hegzagonal wurtzite yapıda ve (002) düzleminde tercihli yönelime sahip oldukları görülmüştür. Simetrik tarama kırınım deseninde yer alan piklerin pozisyonları ve FWHM değerleri kullanılarak Scherrer formülü ile ince filmlerin kristalit büyüklükleri hesaplanmıştır. GZO-03-05 ve 24 için kristalit boyutları sırasıyla 38,2; 34,8 ve 39,5 nm olarak bulunmuştur. Ayrıca sıyırma açısında X-ışını kırınımı yöntemi (GIXRD) ile elde edilmiş kırınım desenleri ile Williamson-Hall (W-H) metodu kullanılarak ortalama kristalit boyutları daha doğru bir şekilde hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda GZO-03-05 ve 24 için kristalit büyüklükleri sırasıyla 17,9 ($\pm 7,6$); 10,9 ($\pm 4,7$) ve 32,5 ($\pm 18,8$) nm olarak elde edilmiştir.

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile tüm GZO ince filmlerin yüzey elementel yapı dağılımları incelenmiştir. Bütün yüzeylerde C kontaminasyonu olduğu görülmüştür. Ar aşındırması sonucunda GZO-03 yüzeyinde bulunan Zn, O, Ga atomik yüzdeleri sırasıyla % 51,58; % 44,45 ve % 3,96; GZO-05 için sırasıyla % 49,90; % 47,06 ve % 3,04; GZO-24 için sırasıyla % 49,54, % 46,11 ve % 4,35 olarak bulunmuştur. Ayrıca örneklerde bulunan oksijenler için yüksek çözünürlük XPS çalışması gerçekleştirilmiş ve çıkan oksijen pikleri fit edilerek, yorumlanmıştır. GZO örneklerin elementel derinlik profilleri ve yüzey elementel haritalamaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan GZO-24'ün en homojen elementel yüzey dağılımına sahip örnek olduğu görülmüştür. Ayrıca bütün örneklerin yüzey ve derinlikte homojen elementel dağılımlara sahip oldukları gözlemlenmiştir.

Elde edilen karakterizasyon sonuçları ışığında GZO ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve GZO-24 numaralı örneğin en iyi karakteristiklere sahip olan örnek olduğu görülmüştür. Karakterizasyonlar sonucunda, Ar proses basıncı ve RF sıçratma gücü üretim parametrelerinin, ince filmlerin karakteristiklerine olan etkileri gözlemlenerek, tez çalışmasının dördüncü bölümünde ayrıntılı bir şekilde yorumlanmıştır. Yorumlar sonucunda elde edilen

önemli kazanımların, daha iyi karakteristiklere sahip katkı ZnO ince filmlerin üretilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] A. K. and B. R. K. Ellmer, *Transparent Conductive Zinc Oxide - Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, vol. 477, no. 7362, **2011**.
- [2] D. S. Ginley and C. Bright, "Transparent conducting oxides", *MRS Bulletin*, vol. 25, p. No. 8, 15, **2000**.
- [3] K. Ellmer, F. Kudella, R. Mientus, R. Schieck, and S. Fiechter, "Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO:Al films", *Thin Solid Films*, vol. 247, no. 1, pp. 15–23, **1994**.
- [4] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. Paine, "Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics", *MRS Bull.*, vol. 32, no. 3, pp. 242–247, **2007**.
- [5] Z. Chen, "A mechanical assessment of flexible optoelectronic devices", *Thin Solid Films*, vol. 394, no. 1–2, pp. 201–205, **2001**.
- [6] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, "Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 7, pp. 394–396, **1986**.
- [7] A. Kumar and C. Zhou, "The race to replace tin-doped indium oxide: Which material will win?", *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 11–14, **2010**.
- [8] E. Dumont, B. Dugnoille, and S. Bienfait, "Simultaneous determination of the optical properties and of the structure of r.f.-sputtered ZnO thin films", *Thin Solid Films*, vol. 353, no. 1, pp. 93–99, **1999**.
- [9] N. E. Duygulu, A. O. Kodolbas, and A. Ekerim, "Influence of deposition parameters on ZnO and ZnO:Al thin films", *Phys. Status Solidi C*, vol. 11, no. 9–10, pp. 1460–1463, **2014**.
- [10] X. Yu et al., "Effects of sputtering power on the properties of ZnO:Ga films deposited by r.f. magnetron-sputtering at low temperature", *J. Cryst. Growth*, vol. 274, no. 3–4, pp. 474–479, **2005**.
- [11] B.-Y. Oh et al., "Transparent conductive ZnO:Al films grown by atomic layer deposition for Si-wire-based solar cells", *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 1, **2012**.
- [12] N. Evcimen Duygulu, A. O. Kodolbas, and A. Ekerim, "Influence of r.f power on structural properties of ZnO thin films", *J. Cryst. Growth*, vol. 381, pp. 51–56, **2013**.

- [13] T. Yamamoto, T. Sakemi, K. Awai, and S. Shirakata, "Dependence of carrier concentrations on oxygen pressure for Ga-doped ZnO prepared by ion plating method", *Thin Solid Films*, vol. 451–452, pp. 439–442, **2004**.
- [14] Y. Lu, "Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 72, no. 2, pp. 269–272, **2001**.
- [15] M. K. Puchert, "Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films", *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 14, no. 4, p. 2220, **1996**.
- [16] M. Saad and A. Kassis, "Effect of rf power on the properties of rf magnetron sputtered ZnO:Al thin films", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 1, pp. 205–209, **2012**.
- [17] S. M. Park, G. H. Gu, and C. G. Park, "Effects of Mg doping to optimize properties ZnO:Al for the transparent conductive oxide (TCO)", *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 208, no. 11, pp. 2688–2691, **2011**.
- [18] B. H. Choi, H. B. Im, J. S. Song, and K. H. Yoon, "Optical and electrical properties of Ga₂O₃-doped ZnO films prepared by r.f. sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 193–194, no. PART 2, pp. 712–720, **1990**.
- [19] V. Assunção *et al.*, "Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature", *Thin Solid Films*, vol. 427, no. 1, pp. 401–405, **2003**.
- [20] J. K. Kim, S. J. Yun, J. M. Lee, and J. Wook Lim, "Effect of rf-power density on the resistivity of Ga-doped ZnO film deposited by rf-magnetron sputter deposition technique", *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. SUPPL. 3, pp. S451–S454, **2010**.
- [21] J. K. Kim, J. M. Lee, J. W. Lim, J. H. Kim, and S. J. Yun, "High-performance transparent conducting Ga-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputter deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 4, **2010**.
- [22] S. Chang and M. Shiao, "Smooth indium zinc oxide film prepared by sputtering a In₂O₃ : ZnO ¼ 95 : 5 target", *Microelectronics J.*, vol. 38, no. 12, pp. 1202–1206, **2007**.
- [23] S.-M. Park, T. Ikegami, and K. Ebihara, "Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, vol. 513, no. 1–2, pp. 90–94, **2006**.
- [24] N. E. Duygulu, "Effect of r.f. power variation on gallium doped zinc oxide thin films", *Vacuum*, vol. 120, pp. 19–27, **2015**.

- [25] D. Song, P. Widenborg, W. Chin, and A. G. Aberle, "Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 73, no. 1, pp. 1–20, **2002**.
- [26] N. Duygulu, "*Zinc Oxide Based Transparent Conductive Oxide Thin Films Deposited by r.f. Magnetron Sputtering for Photovoltaic Applications*", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, **2013**.
- [27] N. Evcimen Duygulu, A. O. Kodolbas, and A. Ekerim, "Effects of argon pressure and r.f. power on magnetron sputtered aluminum doped ZnO thin films", *J. Cryst. Growth*, vol. 394, pp. 116–125, **2014**.
- [28] D. Song, "Effects of rf power on surface-morphological, structural and electrical properties of aluminium-doped zinc oxide films by magnetron sputtering", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 13, pp. 4171–4178, **2008**.
- [29] Q.-B. Ma *et al.*, "Influence of Ar/O₂ ratio on the properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering", *J. Cryst. Growth*, vol. 304, no. 1, pp. 64–68, **2007**.
- [30] W. W. Wang, X. G. Diao, Z. Wang, M. Yang, T. M. Wang, and Z. Wu, "Preparation and characterization of high-performance direct current magnetron sputtered ZnO:Al films", *Thin Solid Films*, vol. 491, no. 1–2, pp. 54–60, **2005**.
- [31] X. Bie, J. G. Lu, L. Gong, L. Lin, B. H. Zhao, and Z. Z. Ye, "Transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering at low temperature", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 1, pp. 289–293, **2009**.
- [32] J. B. Jones, "Al–O and Si–O tetrahedral distances in aluminosilicate framework structures", *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 24, no. 3, pp. 355–358, **1968**.
- [33] K. Bädeker, "Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen", *Ann. Phys.*, vol. 327, no. 4, pp. 749–766, **1907**.
- [34] T. Minami, "New n-Type Transparent Conducting Oxides", *MRS Bull.*, vol. 25, no. 8, pp. 38–44, **2000**.
- [35] T. Minami, "Transparent and conductive multicomponent oxide films prepared by magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, no. 4, pp. 1765–1772, **1999**.
- [36] T. Minami, "Transparent Conductive Oxides for Transparent Electrode Applications", in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 88, pp. 159–200, **2013**.

- [37] S. Goldsmith, "Filtered vacuum arc deposition of undoped and doped ZnO thin films: Electrical, optical, and structural properties", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 7, pp. 3993–3999, **2006**.
- [38] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgr, and H. Morkoç, "Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices", *Superlattices Microstruct.*, vol. 48, no. 5, pp. 458–484, **2010**.
- [39] G. V. Naik, J. Kim, and A. Boltasseva, "Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range", *Opt. Mater. Express*, vol. 1, no. 6, pp. 1090–1099, **2011**.
- [40] E. Çetinörgü, S. Goldsmith, and R. L. Boxman, "The effect of post-deposition annealing on the optical properties of filtered vacuum arc deposited ZnO–SnO₂", *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 25, p. 256206, **2007**.
- [41] T. Minami, "Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes", *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 17, pp. 5822–5828, **2008**.
- [42] W. Beyer, "Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics", *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 2–4, pp. 147–154, **2007**.
- [43] C. G. Granqvist, "Transparent conductive electrodes for electrochromic devices: A review", *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 57, no. 1, pp. 19–24, **1993**.
- [44] A. N. . Calnan S.a Tiwari, "High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 7, pp. 1839–1849, **2010**.
- [45] B. F. A. Bolman, "*Optimization of ITO TCO for thin-film silicon and HIT solar cells*", Y.lisans Tezi, Delft University of Technology, Delft, Hollanda, **2010**.
- [46] G. Exarhos and X.-D. Zhou, "Discovery based design of transparent conducting oxide films", *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 7025–7052, **2007**.
- [47] T. Hitosugi *et al.*, "Fabrication of TiO₂-based transparent conducting oxide on glass and polyimide substrates", *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 10, pp. 3106–3109, **2009**.
- [48] A. Facchetti and T. J. Marks, "Transparent Electronics: From Synthesis to Applications", *Transparent Electron. From Synth. to Appl.*, **2010**.
- [49] U. Özgür, D. Hofstetter, and H. Morkoç, "ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects", *ZnO Devices Appl. A Rev. Curr. Status Futur. Prospect.*, vol. 98, no. 7, 1255–1268, Jul. **2010**.

- [50] R. Nuwer, "What is the world's scarcest material?", <http://www.bbc.com/future/story/20140314-the-worlds-scarcest-material..>, (Ekim, **2016**).
- [51] M. Moyer, How Much Is Left ?, *Sci. Am.*, vol. 303, no. 3, pp. 74–81, Sep. **2010**.
- [52] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, **2005**.
- [53] B. K. Tay, Z. W. Zhao, and D. H. C. Chua, "Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 52, no. 1–3, pp. 1–48, **2006**.
- [54] Anonim, Zinc Metal Price, <http://www.lme.com/metals/non-ferrous/zinc/>, (Ekim, **2016**).
- [55] C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*. Elsevier, **2011**.
- [56] Chaabouni, F., Abaab, M. and Rezig, B., "Effect of the substrate temperature on the properties of ZnO films grown by RF magnetron sputtering", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 109, no. 1–3, p. 236, **2004**.
- [57] G. Amin and P. M. Willander, "ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications", **2012**.
- [58] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices" *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, **2005**.
- [59] V. Coleman and C. Jagadish, "Basic properties and applications of ZnO" , *Prop. Appl.*, pp. 1–20, **2006**.
- [60] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, *Zinc Oxide*, vol. 120, no. 1–2. **2010**.
- [61] B. J. Jin, S. Im, and S. Y. Lee, "Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, vol. 366, no. 1–2, pp. 107–110, **2000**.
- [62] X. W. Sun, H. S. Kwok, and I. Introduction, "Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition", *J. Appl. Phys.*, vol. 86, pp. 408–411, **1999**.
- [63] Y. S. Park and J. R. Schneider, "Index of refraction of ZnO", *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 7, pp. 3049–3052, **1968**.

- [64] N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimano, "Oxide Semiconductor Gas Sensors", *Catal. Surv. from Asia*, vol. 7, no. 1, pp. 63–75, **2003**.
- [65] D. Inamdar, C. Agashe, P. Kadam, and S. Mahamuni, "Doping optimization and surface modification of aluminum doped zinc oxide films as transparent conductive coating", *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 11, pp. 3871–3877, **2012**.
- [66] J. H. Kim, B. Du Ahn, C. H. Kim, K. A. Jeon, H. S. Kang, and S. Y. Lee, "Heat generation properties of Ga doped ZnO thin films prepared by rf-magnetron sputtering for transparent heaters", *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 7, 1330–1333, **2008**.
- [67] S. Chen, G. Carraro, D. Barreca, and R. Binions, "Growth and electro-optical properties of Ga-doped ZnO films prepared by aerosol assisted chemical vapour deposition", *Thin Solid Films*, vol. 584, 316–319, **2014**.
- [68] H. Wang, J. Xu, M. Ren, and L. Yang, "Room temperature deposition and properties of ZnO:Al thin films by nonreactive DC magnetron sputtering", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 19, no. 11, pp. 1135–1139, **2008**.
- [69] S. Bose, S. Ray, A. K. Barua, "Textured aluminium-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering", *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 1873, **1996**.
- [70] K. C. Park, D. Y. Ma, and K. H. Kim, "The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 305, no. 1, pp. 201–209, **1997**.
- [71] D. G. Kim, S. Lee, D. H. Kim, G. H. Lee, and M. Isshiki, "Temperature dependence of the microstructure and resistivity of indium zinc oxide films deposited by direct current magnetron reactive sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 8, pp. 2045–2049, **2008**.
- [72] K. C. Aw, Z. Tsakadze, A. Lohani, and S. Mhaisalkar, "Influence of radio frequency sputtering power towards the properties of indium zinc oxide semiconducting films", *Scr. Mater.*, vol. 60, no. 1, pp. 48–51, **2009**.
- [73] Y. S. Jung, J. Y. Seo, D. W. Lee, and D. Y. Jeon, "Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film", *Thin Solid Films*, vol. 445, pp. 63–71, **2003**.
- [74] B. G. Choi *et al.*, "Electrical, optical and structural properties of transparent and conducting ZnO thin films doped with Al and F by rf magnetron sputter", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2005**.
- [75] B. Houn and H. Bin Chen, "Investigation of AlF₃ doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering", *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 801–809, **2012**.

- [76] A. Z. Barasheed, S. R. S. Kumar, and H. N. Alshareef, "Temperature dependent thermoelectric properties of chemically derived gallium zinc oxide thin films", *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 26, p. 4122, **2013**.
- [77] V. Assunção *et al.*, "Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature", *Thin Solid Films*, vol. 427, no. 1–2, pp. 401–405, **2003**.
- [78] K. C. Lai, C. C. Liu, C. hsiung Lu, C. H. Yeh, and M. P. Houn, "Characterization of ZnO:Ga transparent contact electrodes for microcrystalline silicon thin film solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 3, pp. 397–401, **2010**.
- [79] F. Wu *et al.*, "Effect of thickness on the properties of Ga-doped Nano-ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering", *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 23, no. 6, pp. 905–908, **2010**.
- [80] Özgüt-Akgün Çağla, "*Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of III-Nitride Thin Films*", Doktora Tezi, Bilkent Üniversitesi, Ankara, **2014**.
- [81] B. Sang, Y. Nagoya, K. Kushiya, and O. Yamase, "MOCVD-ZnO windows for 30 cm x 30 cm CIGS-based modules", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 75, no. 1–2, pp. 179–184, **2003**.
- [82] J. H. Lee and B. O. Park, "Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method", *Thin Solid Films*, vol. 426, no. 1–2, pp. 94–99, **2003**.
- [83] H. Mbarek, M. Saadoun, and B. Bessaïs, "Porous screen printed indium tin oxide (ITO) for NOx gas sensing", *Phys. Status Solidi*, vol. 4, no. 6, pp. 1903–1907, **2007**.
- [84] Z. F. Liu, F. K. Shan, Y. X. Li, B. C. Shin, and Y. S. Yu, "Epitaxial growth and properties of Ga-doped ZnO films grown by pulsed laser deposition," *J. Cryst. Growth*, vol. 259, no. 1–2, pp. 130–136, **2003**.
- [85] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wensch, T. Yao, and D. C. Look, "Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 23, p. 3761, **2000**.
- [86] A. Tiburcio-Silver, A. Sanchez-Juarez, and A. Avila-Garcia, "Properties of gallium-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 55, no. 1–2, pp. 3–10, **1998**.
- [87] J. Elias *et al.*, "Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition", *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 1607–1612, **2010**.

- [88] J. Herrero *et al.*, “Photovoltaic windows by chemical bath deposition”, *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 28–33, **2000**.
- [89] K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology*, Noyes Publications, **1992**.
- [90] K. Seshan, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications (2nd Edition)*, **2002**.
- [91] R. Smallman and A. Ngan, *Physical metallurgy and advanced materials*. **2011**.
- [92] D. M. Mattox, *Handbook of PVD Processing*, **1998**.
- [93] S. Sönmezoğlu, M. Koç, and S. Akin, “İnce Film Üretim Teknikleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.*, vol. 28, no. 5, pp. 389–401, **2012**.
- [94] Y. Natsume and H. Sakata, “Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating”, *Thin Solid Films*, vol. 372, no. 1, pp. 30–36, **2000**.
- [95] Y. Igasaki and H. Kanma, “Argon Gas Pressure Dependence of the Properties of Transparent Conducting ZnO:Al Films Deposited on Glass Substrates”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 169, pp. 508–511, **2001**.
- [96] J.-S. K. Cho Young-Jin; Lee, Jeong Chul; Park, Sang-Hyun; Yoon, Kyung Hoon, “Structural and optical properties of textured ZnO:Al films on glass substrates prepared by in-line rf magnetron sputtering”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 190–194, **2011**.
- [97] P. Nunes, D. Costa, E. Fortunato, and R. Martins, “Performances presented by zinc oxide thin films deposited by r.f. magnetron sputtering”, *Vacuum*, vol. 64, no. 3–4, pp. 293–297, **2002**.
- [98] J. Yoo *et al.*, “High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin film solar cells”, *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 213–217, **2005**.
- [99] N. E. Duygulu and A. O. Kodolbas, “Investigation of D_{TS} effect on r.f. magnetron sputtered ZnO thin films”, *Cryst. Res. Technol.*, vol. 51, no. 3, pp. 189–196, **2016**.
- [100] B. D. Cullity, *Elements Of X Ray Diffraction*, Addison Wesley Pub, **1978**.
- [101] L. Eric, *X-ray characterization of materials*. Wiley-VCH, **1999**.
- [102] M. M. Woolfson, *An Introduction to X-Ray Crystallography*, vol. 24, no. 8. **1971**.

- [103] P. F. Fewster, *X-ray Scattering from Semiconductors*, ICP, **2003**.
- [104] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-ray*, Addison Wesley Pub., **2006**.
- [105] M. Neuschitzer *et al.*, “Grazing-incidence in-plane X-ray diffraction on ultra-thin organic films using standard laboratory equipment”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 45, no. 2, pp. 367–370, **2012**.
- [106] W. C. Marra, P. Eisenberger, and A. Y. Cho, “X-ray total-external-reflection-Bragg diffraction: A structural study of the GaAs-Al interface”, *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 11, pp. 6927–6933, **1979**.
- [107] F. Smith, *Industrial applications of X-ray diffraction*, **1999**.
- [108] P. Scherrer, “Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen”, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse*, vol. 2, pp. 98–100, **1918**.
- [109] P. Barnes, S. Jacques, and M. Vickers, “Crystallite Size and Strain”, <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/size.htm>, (Aralık, **2016**)
- [110] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, and G. Nénert, “The HighScore suite”, *Powder Diffraction*, vol. 29, no. December. pp. S13–S14, **2014**.
- [111] G. . Williamson and W. . Hall, “X-ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram”, *Acta Metall.*, vol. 1, no. 1, pp. 22–31, **1953**.
- [112] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, “The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I”, *Proc. Phys. Soc.*, vol. 56, no. 3, pp. 174–181, **1944**.
- [113] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, “Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, **1978**.
- [114] B. E. Warren and B. L. Avenbach, “The effect of cold work distortion on X-ray pattern”, *J. Appl. Phys.*, vol. 21, pp. 595–599, **1950**.
- [115] T. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, and A. B. P. Vogels, “Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 15, no. Copyright 1982, IEE, pp. 308–314, **1982**.
- [116] C. A. Volkert and A. M. Minor, “Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining”, *MRS Bull.*, vol. 32, no. 5, pp. 389–399, **2007**.
- [117] J. Orloff, L. Utlaut, M. Swanson, *High resolution focused ion beams*, **2003**.

- [118] D. K. Schroder, "Semiconductor Material and Device Characterization, 3rd Edition", *Semicond. Mater. Device Charact. 3rd Ed.*, pp. 465–522, **1998**.
- [119] C.-W. Hsu *et al.*, "Relation between the plasma characteristics and physical properties of functional zinc oxide thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering process", *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 8, pp. 1953–1957, **2010**.
- [120] S. Lee, D. Cheon, W. J. Kim, M. H. Ham, and W. Lee, "Ga-doped ZnO films deposited with varying sputtering powers and substrate temperatures by pulsed DC magnetron sputtering and their property improvement potentials", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 17, pp. 6537–6544, **2012**.
- [121] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 12, pp. 7764–7772, **1997**.
- [122] B. L. Zhu, J. Wang, S. J. Zhu, J. Wu, D. W. Zeng, and C. S. Xie, "Optimization of sputtering parameters for deposition of Al-doped ZnO films by rf magnetron sputtering in Ar + H₂ ambient at room temperature", *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 23, pp. 6963–6969, **2012**.
- [123] S. M. Kuo, M. L. Yang, Y. C. Li, T. F. Tsao, S. C. Liu, and F. L. Chen, "Balloon dilatation in management of postoperative airway obstruction due to tracheal bronchus associated with right main bronchial stenosis: Emphasizing the role of three-dimensional computed tomography on preoperative evaluation", *Pediatr. Pulmonol.*, vol. 45, no. 7, pp. 730–733, **2010**.
- [124] C. a Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, **2012**.
- [125] F. U. Hamelmann, "Transparent Conductive Oxides in Thin Film Photovoltaics", *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 559, p. 12016, **2014**.
- [126] S. Fay, J. Steinhauser, S. Nicolay, and C. Ballif, "Polycrystalline ZnO: B grown by LPCVD as TCO for thin film silicon solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 11, pp. 2961–2966, **2010**.
- [127] X. Chen *et al.*, "New natively textured surface Al-doped ZnO-TCOs for thin film solar cells via magnetron sputtering", *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 8, pp. 2008–2011, **2012**.
- [128] K. Ellmer, "Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit", *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 21, pp. 3097–3108, **2001**.

- [129] D. Dimova-Malinovska, N. Tzenov, M. Tzolov, and L. Vassilev, "Optical and electrical properties of R.F. magnetron sputtered ZnO:Al thin films", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 52, no. 1, pp. 59–62, **1998**.
- [130] Y. Qu, T. A. Gessert, K. Ramanathan, R. G. Dhere, R. Noufi, and T. J. Coutts, "Electrical and optical properties of ion beam sputtered ZnO:Al films as a function of film thickness", *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 11, no. 4, p. 996, **1993**.
- [131] A. Gonçalves *et al.*, "High quality conductive gallium-doped zinc oxide films deposited at room temperature", *Thin Solid Films*, 443–447, **2004**.
- [132] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, and T. Yamamoto, "Electrical and optical properties of large area Ga-doped ZnO thin films prepared by reactive plasma deposition", *Superlattices Microstruct.*, 39, 218–228, **2006**.
- [133] T. S. Moss, "The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide", *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 67, pp. 775–782, **1954**.
- [134] E. Burstein, "Anomalous optical absorptiion limit in InSb", *Phys. Rev.*, vol. 93, no. 3, pp. 632–633, **1954**.
- [135] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, and M. Anpo, "Photocatalytic decomposition of NO on titanium oxide thin film photocatalysts prepared by an ionized cluster beam technique", *Catal. Letters*, vol. 66, pp. 185–187, **2000**.
- [136] C. Y. Pu, X. Tang, and Q. Y. Zhang, "First principles study on the structural and optical properties of the high-pressure ZnO phases", *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 21, pp. 1533–1536, **2011**.
- [137] A. Van Der Drift, "Evolutionary Selection, a Principle Governing Growth Orientation in Vapour-Deposited Layers", *R626 . Philips Res. Repts*, vol. 22, pp. 267–288, **1967**.
- [138] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.*, vol. 81, p. 7764, **1997**.
- [139] S. Kim, W. I. Lee, E. H. Lee, S. K. Hwang, and C. Lee, "Dependence of the resistivity and the transmittance of sputter-deposited Ga-doped ZnO films on oxygen partial pressure and sputtering temperature", *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 13, pp. 4845–4849, **2007**.
- [140] G. Gonçalves, E. Elangovan, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, and E. Fortunato, "Influence of post-annealing temperature on the properties exhibited by ITO, IZO and GZO thin films", *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24 SPEC. ISS., pp. 8562–8566, **2007**.

- [141] L. L. Kazmerski, W. B. Berry, and C. W. Allen, "Role of defects in determining the electrical properties of CdS thin films. I. Grain boundaries and surfaces", *J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 8, pp. 3515–3521, **1972**.
- [142] T. L. Barr, "Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard", *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 13, no. 3, p. 1239, **1995**.
- [143] J. M. Martin, C. Grossiord, T. Le Mogne, S. Bec, and A. Tonck, "The two-layer structure of ZnO tribofilms, Part I: AES, XPS and XANES analyses", *Tribol. Int.*, vol. 34, no. 8, pp. 523–530, **2001**.
- [144] E. L. Ratcliff *et al.*, "Surface composition, work function, and electrochemical characteristics of gallium-doped zinc oxide", *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 17, pp. 5652–5663, **2012**.
- [145] S. Lin, J. Huang, and D. Lii, "The effects of rf power and substrate temperature on the properties of ZnO films", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 176, pp. 173–181, **2004**.
- [146] M. N. Islam, T. B. Ghosh, K. L. Chopra, and H. N. Acharya, "XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films", *Thin Solid Films*, vol. 280, no. 1–2, pp. 20–25, **1996**.
- [147] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, **2009**.
- [148] Anonim, <http://www.arzuffisrl.it/web/tecnologia/evaporazione-termica/>. (Ekim, **2016**).
- [149] S. M. Lindsay, *Introduction to Nanoscience*, vol. 3, no. 3–4, **2008**.
- [150] B. C. M. & Co., <http://bcmac.com/>. (Aralık, **2016**).
- [151] J. Evans, "Topas Academic", *Durham*, **2010**.
- [152] J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An Introduction To Surface Analysis By XPS And AES*, vol. 53, no. 9, **2003**.
- [153] R. ÖZDEMİR, "Elektrodepolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, **2010**.
- [154] Anonim, <http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/uvvis/cihazcalisma.php>. (Eylül, **2016**)

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Enver Kahveci
Doğum Yeri-Yılı : Ankara-1983
Medeni Hali : Evli
E-posta : enverkahveci@yahoo.com
Adresi : Konutkent Mah. Bakır Sok. F5 Blok Çankaya/Ankara

Eğitim

Lise : Ankara Anadolu Lisesi
Üniversite : Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü (2008)

Yabancı Dil ve Düzeyi : İngilizce, iyi; Almanca, orta

İş Deneyimi : İhsan Doğramacı Bilkent Üniversitesi-UNAM,
Takım Lideri Mühendis (2009-...)

Deneyim Alanları : Malzeme karakterizasyonu (XRD, XPS, SCXRD, NMR, SEM, FIB, PPMS, AFM, Raman), temiz oda, ince film kaplama teknikleri

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi: Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinasyon Birimi Hızlı destek projesi FHD-2016-9460, 20.600TL

Tezden Üretilmiş Yayınlar: -

Tezden Üretilmiş Poster Sunumu/Tebliğ:

- 1- "Farklı Üretim Parametreleri ile Üretilmiş Saydam İletken Ga Katkılı ZnO İnce Filmlerin Kristalit Büyüklükleri ve Mikro Gerilmelerinin Hesaplanması", 21.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Aralık **2015**

- 2- "Influence of Deposition Parameters on ZnO:Ga Thin Films", Science and Applications of Thin Films Conference & Exhibition (SATF 2016), İzmir, Ekim **2016**

- 3- "Saydam ve İletken Ga Katkılı ZnO İnce Filmlerin XPS ile Atomik Derinlik Profilinin Çıkarılması ve Film Yüzeyinin Elementel Haritalanması", 22.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Aralık **2016**



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 17/04/2017

Tez Başlığı / Konusu: "Galyum Katkılı Çinko Oksit İnce Filmlerin Karakterizasyonu ve Üretim Parametrelerinin İnce Filmlere Olan Etkilerinin İncelenmesi"

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 85 sayfalık kısmına ilişkin, 17/04/2017 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %1'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Enver KAHVECİ
Öğrenci No: N13221811
Anabilim Dalı: Nanoteknoloji ve Nanotip
Programı: Tezli Yüksek Lisans
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

17.04.2017

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

PROF. DR. F.Betül KAYNAK

(Unvan, Ad Soyad, İmza)