

#### SILAR ve DÖNEL KAPLAMA METOTLARI KULLANILARAK BÜYÜTÜLEN ÇİNKO OKSİT (ZnO) İNCE FİLMLERDE UYARILMIŞ EMİSYONUN İNCELENMESİ

### Melih ÖZDEN

Yüksek Lisans Tezi Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Çağlar DUMAN

> 2019 Her hakkı saklıdır.



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ YÜKSEK LİSANS TEZİ

# SILAR ve DÖNEL KAPLAMA METOTLARI KULLANILARAK BÜYÜTÜLEN ÇİNKO OKSİT (ZnO) İNCE FİLMLERDE UYARILMIŞ EMİSYONUN İNCELENMESİ

Melih ÖZDEN

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Çağlar DUMAN

Anabilim Dalı: Elektrik Elektronik Mühendisliği

Erzurum 2019 Her hakkı saklıdır

## T.C. ERZURUM TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ TEZ ONAY FORMU

## SILAR ve DÖNEL KAPLAMA METOTLARI KULLANILARAK BÜYÜTÜLEN ÇİNKO OKSİT (ZnO) İNCE FİLMLERDE UYARILMIŞ EMİSYONUN İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Çağlar DUMAN danışmanlığında, Melih ÖZDEN tarafından hazırlanan bu çalışma 03 / 05 / 2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Elektrik Elektronik Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **Oy birliği ile (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan	:	İmza	:
Üye	·	İmza	:
Üye	:	İmza	:
Üye	:	İmza	:
Üye	:	İmza	:

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Doç. Dr. Arzu GÖRMEZ Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 2017/24 nolu proje ile desteklenmiştir.

### ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Erzurum Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki tüm bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

03 / 05 / 2019

Melih ÖZDEN

#### ÖZET

#### YÜKSEK LİSANS TEZİ

## SILAR ve DÖNEL KAPLAMA METOTLARI KULLANILARAK BÜYÜTÜLEN ÇİNKO OKSİT (ZnO) İNCE FİLMLERDE UYARILMIŞ EMİSYONUN İNCELENMESİ

Melih ÖZDEN

Erzurum Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik Elektronik Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Çağlar DUMAN

Bu çalışmada, silisyum altlık üzerine SILAR ve dönel kaplama yöntemleri kullanılarak çinko oksit yarıiletken tabakası büyütülmüştür. Altlık olarak p-tipi ve n-tipi silisyum kullanılmış, elde edilen numunelerin analizi ile iki yöntemin üstünlükleri ve eksiklikleri incelenmiştir. Elde edilen yapıların yüzey morfolojilerinin ve kristal yapılarının incelenmesi için sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (scanning electron miscroscope - SEM) ve X-ışını kırınımı (X ray diffraction - XRD) ölçümleri yapılmış ve optik özelliklerinin incelenmesi için fotolüminesans (photoluminescence - PL) ölçümleri alınmıştır. SEM ölçüm sonuçlarından yüzeylerin homojen yapıda olduğu ve yüzeylerde nano çubukların oluştuğu, XRD ölçümlerinden ZnO piklerinin varlığı gözlemlenmiştir. PL ölçümlerinden de numunelerin 380 nm dalgaboyu civarında emisyon yaptığı görülmüştür. Tüm ölçüm sonuçları göz önüne alındığında, dönel kaplama yönteminin SILAR yöntemine göre daha avantajlı olduğu ortaya çıkmıştır.

Ayrıca iki boyutlu ZnO ince film yapısı modellenmiş ve ZnO rastgele lazer simülasyonu zaman uzayında sonlu farklar metodu ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen model farklı pompalama miktarları için simüle edilmiş ve uyarılmış emisyon eşiğinin üstünde ve altında emisyon özellikleri incelenmiştir.

2019, 54 sayfa

Anahtar Kelimeler: SILAR, dönel kaplama, çinko oksit, ZnO rastgele lazer

#### ABSTRACT

#### MS. Thesis

## EXAMINATION of STIMULATED EMISSION at ZnO THIN FILMS DEPOSITED by SILAR and SPIN COATING METHODS

#### Melih ÖZDEN

Erzurum Technical University Gradute School of Natural and Applied Sciences Department of Electrical Electronic Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Çağlar DUMAN

In this study, Zinc Oxide (ZnO) semiconductor layers were deposited on silicon substrates by using SILAR and spin coating methods. p-type and n-type silicon wafers were used as the substrates. The advantages and disadvantages of the two deposition methods were investigated by analyzing obtained samples. In order to observe the surface morphologies and crystal structures of the samples, scanning electron microscopy and X-ray diffraction measurements were taken and photoluminescence (PL) measurements were used to investigate the optical properties of the samples. The results of the SEM measurements showed that the surfaces were homogeneous and ZnO nano-rods were formed on the sample surfaces. The peaks belong to ZnO were observed from the XRD measurement results. The emissions around 380 nm wavelength were observed from PL measurements. When all obtained results were considered, it was realized that the spin coating method was more advantageous than the SILAR method.

Besides, two-dimensional ZnO thin film structure was modelled and simulated by using finite-difference time-domain method. The simulation results for different pumping levels were obtained. The emission characteristics above and below the simulated emission threshold were investigated.

#### 2019, 54 page

Keywords: SILAR, spin coating, zinc oxide, ZnO random laser

#### TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimime başladığım ilk günden bugüne kadar bana bir öğrencisinden öte kardeşi gibi davranan, hiçbir yardımı esirgemeyen, bilgi birikimini ve çalışmalarını benimle paylaşan kıymetli hocam Dr. Öğr. Üyesi Çağlar DUMAN'a,

Bilimsel anlamda bugünlere gelmemde üzerimde büyük emeği olan başta Erzurum Teknik Üniversitesi Rektörü Prof. Dr. Bülent ÇAKMAK ve Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Tevhit KARACALI olmak üzere bütün hocalarıma,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında çok büyük yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI'ya, Doç. Dr. Memet Ali YILDIRIM'a, Doç. Dr. Yunus AKALTUN'a, Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜNEY'e, Dr. Öğr. Üyesi Sevda SARITAŞ'a, Dr. Öğr. Üyesi Güven TURGUT'a, Arş. Gör. Umut Şükrü YAŞAR'a, Arş. Gör. Aykut Görkem GELEN'e ve Kamer Özge ARSLAN'a,

Yoğun çalışmalarım sırasında bana sabırla katlanan, her zaman yanımda olan ve iyi hissettiren değerli hayat arkadaşım Damla Melek ÖZDEN'e, evladı olmaktan her zaman gurur duyduğum babam Prof. Dr. H. Ömer ÖZDEN'e ve annem Saadet ÖZDEN'e, biricik kardeşim Merve ÖZDEN'e, sevgili halam Ayşegül ÖZDEN'e

ve üstümdeki emeğini kelimelerle ifade edemeyeceğim, geçtiğimiz yıl dar-ı bekaya irtihal eden, her zaman rahmetle, minnetle ve özlemle anacağım kıymetli büyükbabam Cevdet ÖZDEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Melih ÖZDEN Mayıs / 2019

## İÇİNDEKİLER

ÖZFT <u>Sa</u>	<u>yfa</u> i
ABSTRACT	1 ii
TESEKKÜR	iii
ICINDEKILEB	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
SEKİLLER DİZİNİ	viii
1. GİRİS	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM	.10
3.1. Materyal	.10
3.1.1. ZnO (Çinko Oksit)	. 10
3.2. Yöntem	.11
3.2.1. ZnO büyütme yöntemleri	.11
3.2.1.1. SILAR yöntemi	.11
3.2.1.2. Dönel kaplama yöntemi	.12
3.2.2. İnce film karakterizasyon yöntemleri	.13
3.2.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	.13
3.2.2.2. X-ışını kırınımı metodu (XRD)	.14
3.2.2.3. Fotolüminesans spektroskopisi (PL)	.16
3.3. ZnO Rastgele Lazer Simülasyonu	.17
3.3.1. Maxwell denklemlerinin zaman uzayında sonlu farklar yöntemi ile çözümü	.17
3.3.2. Oran denklemleri	.20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	.23
4.1. Silisyum Altlıkların Temizlik Prosedürü	.23
4.2. ZnO İnce Film Büyütme Prosedürleri	.24
4.2.1. SILAR yöntemi ile ince filmlerin hazırlanması	.24
4.2.2. Dönel kaplama yöntemi ile ince filmlerin hazırlanması	.25
4.3. Numunelerin Yüzeysel ve Yapısal Ölçüm Sonuçları	.26
4.3.1. 80 tur SILAR döngüsü uygulanan n-tipi Si altlıktan elde edilen SEM ve XRD ölçüm sonuçları	.28
4.3.2. 80 tur SILAR döngüsü uygulanan p-tipi Si altlıktan elde edilen SEM ve XRD ölçüm sonuçları	.29
4.3.3. 100 tur SILAR döngüsü uygulanan n-tipi Si altlıktan elde edilen SEM ve XRD ölçüm sonuçları	.30

4.3.4. 100 tur SILAR döngüsü uygulanan p-tipi Si altlıktan elde edilen SEM ve XR ölçüm sonuçları	D 31
4.3.5. Dönel kaplama yöntemi ile n-tipi Si üzerine büyütülen numunenin SEM ve X ölçüm sonuçları	CRD 32
4.3.6. Dönel kaplama yöntemi ile p-tipi Si üzerine büyütülen numunenin SEM ve X ölçüm sonuçları	CRD 33
4.4. Numunelerin Optik Karakterizasyon Ölçüm Sonuçları	35
4.5. ZnO Rastgele Lazer Simülasyonu	41
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	54



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler Açıklama

μm	Mikrometre
eV	Elektronvolt
meV	Milielektronvolt
nm	Nanometre
°C	Santigrat Derece
rpm	Dakikada Devir Sayısı – Round Per Minute
sn	Saniye

# <u>Kısaltmalar</u>

CBD	Kimyasal Banyo Biriktirme - Chemical Bath Deposition
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme - Chemical Vapor Deposition
FDTD	Zaman Uzayında Sonlu Farklar – Finite Difference Time Domain
FTO	Florin Katkılı Kalay Oksit - Fluorine Doped Tin Oxide
GaAs	Galyum Arsenit
Ge	Germanyum
InSb	İndiyum Antimon
ITO	İndiyum Tin Oksit
LPE	Sıvı Faz Epitaksi - Liquid Phase Epitaxy
MBE	Moleküler Işın Epitaksi - Molecular Beam Epitaxy
MOCVD	Metal Organik Buhar Faz Epitaksi - Metal Organic Vapor Phase
	Epitaxy
PL	Foto Lüminesans – Photo Luminecance
PLD	Darbeli Lazer Biriktirme - Pulsed Laser Deposition
Se	Selenyum
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu – Scanning Electron Microscope
SILAR	Ardışık İyonik Katman Adsorpsiyonu Ve Reaksiyonu - Successive
	Ionic Layer Adsorption And Reaction

TE Enine Elektrik Alan – Transverse Electric Field	
TM   Enine Manyetik Alan – Transverse Magnetic Fiel	d
UV Ultraviyole	
VPE Buhar Faz Epitaksi - Vapor Phase Epitaxy	
XRDX-Işını Kırınımı - X Ray Diffraction	
ZnO Çinko Oksit	



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. ZnO kristal yapısı (Vanmaekelbergh ve Vugt, 2011)	
Şekil 3.2. SILAR yöntemi şematik gösterimi (Asim vd. 2014)	12
Şekil 3.3. Dönel kaplama yöntemi şematik gösterimi (Kandjani vd. 2015)	13
Şekil 3.4. SEM şematik gösterimi (Sutton vd.2007)	14
Şekil 3.5. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınıma uğratılması (Kurtuluş	s, 2014) 15
Şekil 3.6. Fotolüminesans spektroskopisi şematik gösterimi (Jin Xu, 2004)	17
Şekil 3.7. TE ve TM modları için iki boyutlu Yee birim hücresi	19
Şekil 3.8. Dört seviyeli bir kazanç ortamının enerji seviyeleri	21
Şekil 4.1. Kullanılan SILAR cihazı (Yaşar, 2018)	24
Şekil 4.2. SILAR yöntemiyle a) 80 turda p-tipi Si üzerine, b) 80 turda n-tip	i Si üzerine,
c) 100 turda p-tipi Si üzerine ve d) 100 turda n-tipi Si üzerine ZnO bü	yütme
yapılarak elde edilen numuneler	25
Şekil 4.3.Dönel kaplama cihazı	25
Şekil 4.4. a) p tipi, b) n tipi Si altlık üzerine dönel kaplama yöntemiyle ZnO	) büyütme
yapılarak elde edilen numuneler	26
Şekil 4.5. Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu	27
Şekil 4.6. Explorer XRD cihazı	27
Şekil 4.7. a) x5000 ve b) x20000 büyütme ile 80 tur SILAR döngüsü uygul	anan n-tipi Si
altlığın SEM görüntüleri	
Şekil 4.8. SILAR yöntemi ile n-tipi Si üzerine 80 turda büyütülen ZnO'ya a	ait XRD
ölçüm sonucu	
Şekil 4.9. a) x5000 ve b) x20000 büyütme ile 80 tur SILAR döngüsü uygul	anan p-tipi Si
altlığın SEM görüntüleri	
Şekil 4.10. SILAR yöntemi ile p-tipi Si üzerine 80 turda büyütülen ZnO'ya	ı ait XRD
ölçüm sonucu	29
Şekil 4.11. a) x5000, b) x20000 ve c) x60000 büyütme ile 100 tur SILAR d	löngüsü
uygulanan n-tipi Si altlığın SEM görüntüleri	
Şekil 4.12. SILAR yöntemi ile n-tipi Si üzerine 100 turda büyütülen ZnO'y	a ait XRD
ölçüm sonucu	
Şekil 4.13. a) x5000 ve b) x20000 büyütme ile 100 tur SILAR döngüsü uyg	gulanan n-tipi
Si altlığın SEM görüntüleri	

Şekil 4.14. SILAR yöntemi ile p-tipi Si üzerine 100 turda büyütülen ZnO'ya ait XRD	
ölçüm sonucu	2
Şekil 4.15. a) x5000, b) x20000 ve c) x60000 büyütme ile dönel kaplama uygulanan n-	
tipi Si altlığın SEM görüntüleri32	2
Şekil 4.16. Dönel kaplama yöntemi ile n-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'ya ait XRD	
ölçüm sonucu	3
Şekil 4.17. a) x5000, b) x20000 ve c) x60000 büyütme ile dönel kaplama uygulanan p-	
tipi Si altlığın SEM görüntüleri3	3
Şekil 4.18. Dönel kaplama yöntemi ile p-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'ya ait XRD	
ölçüm sonucu34	4
Şekil 4.19. PL ölçüm düzeneği3	5
Şekil 4.20. 80 SILAR turu ile n-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'nun PL ölçüm grafiği30	6
Şekil 4.21. 80 SILAR turu ile p-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'nun PL ölçüm grafiği30	6
Şekil 4.22. a) %0,5, b) %1,5 ve c) %7 uyartım kademesi için 100 SILAR turu ile n-tipi	
Si üzerine büyütülen ZnO'nun PL ölçüm grafiği3'	7
Şekil 4.23. 369,65 nm için lüminesans şiddetleri3'	7
Şekil 4.24. a) %0,5, b) %1,5 ve c) %7 uyartım kademesi için 100 SILAR turu ile p-tipi	
Si üzerine büyütülen ZnO'nun PL ölçüm grafiği3	8
Şekil 4.25. 376,3 nm için lüminesans şiddetleri	8
Şekil 4.26. a) %0,5, b) %1,5 ve c) %7 uyartım kademesi için dönel kaplama yöntemi ile	Э
n-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'nun PL ölçüm grafiği	9
Şekil 4.27. 379,15 nm için lüminesans şiddetleri	9
Şekil 4.28. a) %0,5, b) %1,5, c) %7 ve d)%15 uyartım kademesi için dönel kaplama	
yöntemi ile p-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'nun PL ölçüm grafiği44	0
Şekil 4.29. 377,25 nm için lüminesans şiddetleri40	0
Şekil 4.30. Problem uzayı	3
Şekil 4.31.a) $E_x^2$ , b) $E_y^2$ emisyon deseni	4
Şekil 4.32. a) E <sub>x</sub> , b) E <sub>y</sub> emisyon spektrumu	4
Şekil 4.33. a) $E_x^2$ , b) $E_y^2$ emisyon deseni	5
Şekil 4.34. a) E <sub>x</sub> , b) E <sub>y</sub> emisyon spektrumu4	5
Şekil 4.35. $E_z^2$ emisyon deseni	6
Şekil 4.36. E <sub>z</sub> emisyon spektrumu40	6
Şekil 4.37. $E_z^2$ emisyon deseni	7
Şekil 4.38. Ez emisyon spektrumu4'	7

#### 1. GİRİŞ

Maddeler, elektriksel iletkenliklerine göre yalıtkan, iletken ve yarıiletken olarak sınıflandırılırlar. Enerji band teoremine göre normal koşullarda değerlik bandı çok yüksek oranda elektronlar tarafından, iletim bandı çok yüksek oranda holler tarafından işgal edilen ve bu iki band arasındaki enerji farkının çok yüksek olduğu maddelere yalıtkan denir. Değerlik bandı çok yüksek oranda hollerle, iletim bandı çok yüksek oranda elektronlarla dolu ve bu iki bandın iç içe geçtiği maddelere iletken denir. İletkenlikleri ve değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkı, iletkenlerle yalıtkanlar arasında bulunan ve iletkenlikleri katkılama ile değiştirilebilen maddelere yarıiletken denir. Periyodik tablonun IV. grup elementlerinden Germanyum (Ge), Silisyum (Si), Selenyum (Se) gibi elementler yarıiletkenlere örnek gösterilebilir. Bunun yanı sıra yarıiletkenlerin diğer sınıfı, periyodik tablonun farklı iki grubundan meydana gelen II-VI veya III-V gibi bileşiklerinden meydana gelmektedir. Bunlara örnek olarak çinko oksit (ZnO), galyum arsenit (GaAs), indiyum antimon (InSb) verilebilir. Ayrıca ikili yarıiletken malzemelerin birleştirilmesiyle üçlü ve dörtlü yarıiletkenler de elde edilebilir. Yarıiletken malzemeler iletkenlikleri kontrol edilebildiği için elektronik cihazların temel malzemesini teşkil etmektedirler. Elektronik elemanların neredeyse tamamı yarıiletkenlerin ince tabakalar halinde birleştirilmesiyle elde edilir ve bu ince tabakalar 'ince filmler' olarak adlandırılırlar.

İnce filmler, kalınlıkları genellikle 1 μm'nin altında olan, farklı üretim yöntemleri kullanılarak filmi destekleyen bir altlık malzemesi üzerine, kaplama yapılacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan malzemelerdir (Bilgin, 2003). Bu malzemelere olan ilginin temelinde üretilen ince filmlerin, külçe malzemelere göre elektriksel ve optik özelliklerinin iyileşmesi önemli yer tutmaktadır. İlk ince film, 1838'de 'elektroliz' yöntemi ile elde edilmiştir. Bunu müteakip 1852'de Bunsen 'Kimyasal Reaksiyon' yöntemiyle, Faraday 'Asal Gaz İçerisinde Buharlaştırma' yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt 'Joule Isıtması' yöntemiyle ince filmler elde etmeyi başarmışlardır (Sönmezoğlu vd. 2015). İnce film teknolojisinin en yaygın kullanım alanı yarıiletken sanayisidir. Transistörler, ışık yayan diyotlar, entegre devreler, lazerler, güneş pilleri, gece görüş dürbünleri, optik ve manyetik kayıt cihazları ince film teknolojisi sayesinde üretilebilmektedir (Yıldırım, 2010).

İnce film teknolojisinde dikkat çeken diğer bir husus, ince filmin büyütüleceği altlık malzemesidir. Yarıiletkenlerle ilgili çalışmalarda genellikle cam, indiyum kalay oksit (indium tin oxide-ITO), florin katkılı kalay oksit (fluorine doped tin oxide-FTO), silisyum gibi altlık malzemeler tercih edilmektedir. Altlık malzemesinin seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan biri, altlık malzemesi ile üzerine büyütülecek yarıiletken arasındaki örgü uyumudur. Her maddenin kendine özgü bir örgü sabiti vardır ve birbiri üzerine büyütülecek malzemelerde örgü sabitlerinin birbirine yakın olması, uyumsuzluğu ortadan kaldıracaktır. Şayet iki malzeme arasında örgü uyumsuzluğu oluşursa kristal yapısındaki zorlanmadan dolayı ince filmde kusurlar meydana gelmektedir. İnce filmin özellikleri kusurlara bağlı olarak değiştiği için birçok uygulamada kusurların mümkün olduğunca az miktarda olduğu ince filmler tercih edilmektedir.

Çinko oksit (ZnO) II-VI grup bileşiği olup, yüksek elektriksel iletkenliğe ve oda sıcaklığında yaklaşık 3,4 eV'luk yasak enerji aralığına sahip direkt bandlı bir yarıiletkendir (Bougrine vd. 2002). ZnO'nun en önemli avantajlarından biri yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olmasıdır (Liang ve Yoffe, 2001). Oda sıcaklığındaki termal enerjinin 25 meV civarında olduğu düşünüldüğünde, ZnO'dan oda sıcaklığında eksitona dayalı verimli ışıma elde edileceği anlaşılır. Bunun yanında parçacık radyasyon hasarına karşı dayanıklı bir malzeme olması da önemli bir avantajdır (Look, 2001). ZnO ince film üretiminde çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Ardışık iyonik katman adsorpsiyonu ve reaksiyonu (Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction-SILAR), kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition-CVD), kimyasal banyo biriktirme (Chemical Bath Deposition-CBD), darbeli lazer biriktirme (Pulsed Laser Deposition-PLD), moleküler ışın epitaksi (Molecular Beam Epitaxy-MBE), elektrokimyasal biriktirme (Electrochemical Deposition-ECD) ve dönel kaplama (spin coating), ZnO ince filmlerin üretimi için kullanılan yöntemlerden bazılarıdır.

ZnO ince filmler, rastgele boyutlu ve dağılımlı ZnO nano parçacıklardan oluşur. ZnO'nun direkt band aralıklı oluşu ve ZnO ince filmlerin rastgele doğası, bu filmlerin yüksek optik kazanç oluşturabilmelerini ve yüksek seviyede saçılma oluşturmalarını sağlar. Bu özellikleri sayesinde ZnO ince filmler, rastgele lazer (random laser) olarak kullanılabilir (Kedia ve Sinha, 2018). Birçok bilim insanı rastgele lazerlerle ilgili teorik ve deneysel çalışmalar gerçekleştirmişlerdir (Wang ve Liu, 2005). Rastgele lazerlerin teorik incelemesi, Maxwell denklemleri ve zaman bölgesinde sonlu farklar (Finite-Difference Time-Domain - FDTD) metodu ile gerçekleştirilebilir. FDTD metodu, elektromanyetik problemlerin çözümünde kullanılan en popüler sayısal yöntemlerden biridir. İlk defa 1966 yılında Yee tarafından ortaya atılan bu yöntem, Maxwell denklemlerinin diferansiyel formunu çözmek için iteratif bir çözüm sunmaktadır (Elsherbeni ve Demir, 2015).

Bu tez kapsamında SILAR ve dönel kaplama yöntemleri ile ZnO ince filmler üretilmiştir. Bu yöntemler ekonomik ve kolay ulaşılabilir oldukları için tercih edilmiştir. Her iki yöntemde de hazırlanan kimyasal çözeltilerle altlık malzemeler uygun koşullarda bir araya getirilerek, altlıklar üzerinde ZnO ince filmler elde edilmiştir. SILAR yönteminde altlık, hazırlanan kimyasal çözeltilere birçok kez daldırılır. Dönel kaplama yönteminde ise altlık üzerine damlatılan kimyasal çözelti, altlığın hızla döndürülmesi sonucunda altlık üzerinde homojen biçimde yayılır ve ince film tabakası elde edilir. Yapılan çalışmada, üretilen ince filmlerin elektronik dünyayla adaptasyonunun kolay olması için altlık olarak silisyum tercih edilmiştir. SILAR ve dönel kaplama metotları kullanılarak n ve p tipi silisyum altlık üzerine büyütülen ZnO ince filmlerin yüzey morfolojileri ve kristal yapıları, sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) ve X-ışını kırınımı yöntemi (X-Ray Diffraction-XRD) ile incelenmiştir. İnce filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi ise fotolüminesans spektroskopisi (Photo Luminance-PL) ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen numunelerin rastgele lazer performansları araştırılmıştır. Bu amaçla elde edilen numunelerin PL ölçümleri incelenmiş ve FDTD metodu kullanılarak ZnO rastgele lazerlerin enine elektrik (TE) ve enine manyetik (TM) modları, Gaussian ışık ile uyarılma durumu için simüle edilmiştir.

#### 2. KAYNAK ÖZETLERİ

ZnO yapısal ve optik özellikleriyle keşfedildiği ilk günden bu yana bilim dünyasının dikkatini üzerine toplamıştır. İç kusurlarından dolayı genellikle n-tipi büyüyen ZnO, ultraviyole bölgede 3,3 eV'luk direkt band aralığına sahiptir. Bunun yanı sıra ZnO'nun 60meV'luk güçlü bir eksiton bağlanma enerjisi vardır. Bu özellikleri sayesinde ZnO, güneş pillerinde, şeffaf iletken filmlerde, kimyasal sensörlerde, varistörlerde, ışık yayan diyotlarda, ultraviyole foto detektörlerde, lazer diyotlarda ve gaz sensörlerinde kullanılabilirler (Güney ve Duman, 2016). ZnO'nun çeşitli ince film üretme teknikleriyle çeşitli altlıklar üzerine epitaksiyel olarak büyütülmesi gerçekleştirilmiştir. Moleküler ışın epitaksi (Molecular Beam Epitaxy- MBE), sıvı faz epitaksi (Liquid Phase Epitaxy-LPE), buhar faz epitaksi (Vapor Phase Epitaxy-VPE), metal organik buhar faz epitaksi (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy-MOCVD), ardışık iyonik katman adsorpsiyonu ve reaksiyonu (Succesive Ionic Layer Adsorption and Reaction-SILAR) bu yöntemlere örnek olarak gösterilebilir (Jung vd. 2012). Çalışmanın bu bölümünde sadece SILAR ve dönel kaplama metotları kullanılarak üretilen ZnO ince filmlerle ilgili öne çıkan yayınlara yer verilmiştir.

Gao vd. (2004), SILAR yöntemini kullanarak ZnO ince filmler üretmişlerdir. Çalışmada altlık olarak mikroskop camı kullanılmış. Katyon öncü çözeltisi olarak; %99,7 saflıkta ZnSO4 ve %28 konsantre amonyak (NH<sub>3</sub>) kullanılmıştır. Altlık önce [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>+2</sup> SO4<sup>-2</sup> çözeltisi içinde 15 sn, sonra oda sıcaklığındaki deiyonize su içerisinde 20 sn, daha sonra ultrasonik titreşimdeki deiyonize su içerisinde 30 sn ve son olarak 90°C'de deiyonize su içinde 20 sn bekletilmiştir. Bu 4 adım sonunda mikroskop camı üzerinde ZnO ince film tabakası büyümeye başlamıştır. 50 SILAR turu sonunda 150 nm kalınlığında bir ZnO tabaka büyütülmüştür. Elde edilen filmler 400°C'de 2 saat boyunca hava ve argon gazı ortamında tavlanmıştır. Böylece üretim prosesi tamamlanmış, elde edilen ZnO ince filmlerin kalınlığının 200-300 nm ebatlarında olduğu, (0 0 2) düzleminde altıgen wurtzit kristal yapısı sergilediği, 391 nm'de güçlü ve keskin UV emisyona sahip olduğu, sırasıyla SEM, XRD ve PL ölçüm sonuçları ile ortaya konulmuştur. Ayrıca mekanizma analizi ile sıcak sudaki reaksiyon süresi ile kurutma işlemindeki reaksiyon süresinin, çökelme sürecini etkileyen en önemli faktörlerden olduğu ve sulu çözelti yolu ile hazırlanan filmlerin kristalleşme davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Xiangdong vd. (2005), cam altlık üzerine ultrasonik yardımlı SILAR yöntemiyle ZnO büyütmüşlerdir. Klasik SILAR yöntemiyle büyütme işleminden farklı olarak bu yöntemde SILAR döngüsünün üçüncü ve beşinci aşamalarında ultrasonik titreşim uygulanan deiyonize su kullanılmıştır. Elde edilen numunelerin XRD ve SEM ölçümlerini incelendiklerinde, büyütülen ZnO ince filmlerin (0 0 2) düzleminde ve mükemmel bir kristaliteye sahip olduğunu ve bu iyileşmenin ultrasonik durulama işleminin kavitasyon etkisi sayesinde meydana geldiğini ortaya koymuşlardır.

Hernandez vd. (2008), 3 farklı SILAR prosesi uygulayarak cam altlık üzerine ZnO büyütmüşlerdir. Öncül çözeltilerde sırasıyla çinko sülfat ve amonyak, çinko sülfat ve amonyum hidroksit, çinko nitrat ve amonyak kullanmışlar, numunelerin XRD ve Raman saçılma ölçüm sonuçlarından, çinko nitrat ve amonyak kullanılan öncül çözeltilerden daha iyi sonuçlar alındığını ortaya koymuşlardır.

Zhang vd. (2010), SILAR yöntemini kullanarak cam altlık üzerine ZnO büyütmüşlerdir. Filmlerin oluşumunda çinko kompleksi sağlayan öncü olarak çinko asetat dihidrat (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), etanolamin (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO) ve amonyak (NH<sub>3</sub>) kullanılmıştır. Çinko kompleksi, 200 ml deiyonize su solüsyonunda çinko asetat dihidrat tozunun etanolamin ve amonyak çözeltisi ile karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Öncül çözeltinin pH değeri amin ile düzenlenmiştir ve oda sıcaklığında 11–12,5 pH olarak ölçülmüştür. Altlık öncelikle öncül çözelti içerisinde 20 sn, oda sıcaklığındaki deiyonize su içerisinde 60 sn ve son olarak 90°C deiyonize suda 20 sn bekletilmiştir. Oda sıcaklığındaki deiyonize su her 5 turda bir değiştirilmiştir. 10, 20 ve 30 SILAR turu sonucunda 3 farklı numune elde edilmiştir. Numuneler 100°C'de hava ortamında kurutulduktan sonra 400-500°C'de hava ortamında tavlanmıştır. Klasik SILAR metodunda karmaşık reaktif olarak genellikle amin kullanılmasına karşın, bu çalışmada etanolamin kullanılmış ve öncül iyonların adsorpsiyonunun iyileştiği ortaya çıkarılmıştır.

Raidou vd. (2010), SILAR yöntemi ile cam ve bakır altlıklar üzerine ZnO büyütmüşler ve XRD analizi sonucunda, büyütülen ZnO ince filmlerin (0 0 2) yönelimli çinkoit altıgen yapıya sahip olduğunu ortaya çıkarmışlardır. SEM analizi sonucunda yüzeyde nanorodlar, nanoprizmalar, iğneler, iğler gibi yapıların oluştuğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca UV-VIS bölgede yapılan ölçümlerle numunelerin görünür bölgede

%90'lık yüksek bir geçirgenliğe ve 3,27 eV band genişliğine sahip olduğunu göstermişlerdir.

Taner vd. (2011), ZnO ince filmlerin biriktirilmesi için altlık olarak mikroskop camını tercih etmişler, çinko iyonu kaynağı olarak, pH'1 12 olan sulu 0,1 M çinko nitrat [Zn (NO3)<sub>2</sub>] çözeltisini kullanılmışlardır. İkincil çözelti, 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin 100 ml çift damıtılmış su içinde çözülmesiyle elde edilmiştir. Altlıklar, hazırlanan çözeltilerde sırasıyla 30 ve 40 sn bekletilerek bir SILAR turu tamamlanmıştır. 10, 15, 20, 25 SILAR turu neticesinde 4 farklı numune elde edilmiş ve numuneler 400°C'de kurutulmuştur. Elde edilen numunelerin SEM, XRD ve PL ölçümlerini inceleyen bilim insanları, ZnO'nun rastgele oryantasyonuna ait kristal yapısının SILAR döngü sayısının artmasıyla geliştiğini gözlemlemiş, band aralığındaki değişimin yapısal değişikliklerden kaynaklandığını savunmuş ve SILAR döngü sayısı arttıkça yüzeyde oluşan karnabahar şekillerinin netleştiğini ifade etmişlerdir.

Y. Natsume ve H. Sakata (2000), dönel kaplama metodunu kullanarak ZnO ince filmler üretmişlerdir. Yapılan çalışmada altlık olarak iyi cilalanmış borcam (pyrex) kullanılmıştır. Çözelti hazırlanırken çinko asetat dihidrat [Zn(CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>).2H<sub>2</sub>O] metanolde çözülmüştür. Hazırlanan çözeltiden her dönel kaplamada 0,2 ml alınarak altlık üzerine damlatılmış, 3000 rpm'de 20 sn döndürülen numuneler 80°C'de 10 dk hava ortamında kurutulmuştur. Döndürme ve kurutma işlemi 10 kez tekrarlanmış, elde edilen numuneler farklı sıcaklıklarda tavlamaya tabi tutulmuştur. Y. Natsume ve H. Sakata numunelerden alınan ölçüm sonuçları neticesinde c-eksenli polikristal filmlerin kalınlığını 160-230 nm arasında ölçmüş, ZnO'nun optik band genişliğini 3,20-3,21 eV olarak elde etmişlerdir. Ayrıca sırasıyla 500, 525, 550, 575°C'de tavlamaya bırakılan numunelerin iletkenliklerini, özdirençlerini, optik geçirgenliklerini ve film kalınlıklarını incelemişler ve 525°C'de tavlanan numunelerin hem iletkenlik hem optik geçirgenlik hem de özdirenç bakımından diğer numunelere göre daha iyi sonuçlar verdiğini ortaya koymuşlardır.

Kokubun vd. (2003), safir ve cam altlık üzerine dönel kaplama yöntemiyle 3000 rpm dönüş hızında ZnO ince film büyütmüşlerdir. Tavlama sıcaklıklarını artırarak XRD sonuçlarındaki değişimleri gözlemlemişlerdir. Safir altlık üzerine büyütülen numunelerin XRD analizleri, safir altlığın, artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak tercihli yönelimlerin daha iyi sonuçlar verdiğini göstermişlerdir.

Young Sung Kim vd. (2004), dönel kaplama yöntemini kullanarak ZnO ince filmler üretmişlerdir. ZnO büyütme işleminde kullanılacak çözeltiyi elde etmek için çinko asetat dihidrat [Zn(CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>).2H<sub>2</sub>O], izopropanol ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH) ve monoetanolamin (MEA:H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) karışımı oda sıcaklığında çözülmüştür. Karışım 50°C'de 1 saat karıştırılarak daha homojen bir çözelti elde edilmiştir. Altlık olarak cam kullanılmıştır. Cam üzerine damlatılan çözelti 20 sn boyunca 3000 rpm'de döndürülmüş, döndürme işlemi bittikten sonra 200-300°C arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda 10 dk fırınlanmış ve bu işlemler 5 kez tekrar edilmiştir. 5 tekrar sonunda 650°C'de 1 saat bekletilen numunelerden 250nm kalınlığında ZnO ince filmler elde edilmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde ince filmlerin (0 0 2) düzlemi boyunca yönlendirilmiş nano boyutlarda ve homojen bir yüzey yapısına sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca ZnO ince filmlerin c eksenindeki (0 0 2) kristalleşmesi arttıkça, görünür bölgedeki optik geçirgenliğinin %90'dan fazla gerçekleştiği ve yaklaşık 368 nm'de soğurma pikleri sergilediği ortaya konulmuştur.

Ilıcan vd. (2008), cam altlık üzerine ZnO ince filmleri dönel kaplama yöntemi ile büyütmüşlerdir. Çinko asetat dihidrat, 2-metoksietanol ve monoetanolamin sırasıyla başlangıç materyali, çözücü ve dengeleyici (stabilizatör) olarak kullanılmıştır. Cam üzerine damlatılan çözelti 3000 rpm, 4000 rpm ve 5000 rpm dönüş hızlarında 30 saniye döndürülmüştür. Oluşmaya başlayan ince filmler 300°C'de 10 dakika fırınlanmıştır. Bu işlemler 10 kez tekrar edilmiş ve numuneler son olarak 550°C'de 1 saat tavlama işlemine maruz bırakılmışlardır. Ilıcan vd. ZnO ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. XRD ölçüm sonuçlarından, filmlerin polikristal yapıya sahip olduğunu ve kristallerin tane büyüklüğünün 25-32 nm arasında değiştiğini saptamışlardır. Görünür bölgede, tüm filmlerin %92'den fazla şeffaf olduğunu tespit etmişlerdir. Karanlık ve UV aydınlatmalı filmlerin I-V karakteristiklerini inceleyerek ZnO ince filmlerin UV ışığa duyarlı olduğunu göstermişlerdir. Bu özelliklerden dolayı ZnO ince filmlerin fotovoltaik uygulamalarda kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır.

Farooq ve Kamran (2012), cam altlık üzerine dönel kaplama yöntemiyle ZnO ince filmler büyütmüşlerdir. Çözeltinin hazırlanmasında çinko asetat dihidrat, monoetanolamin ve 2-propanol kullanmışlar ve çözeltinin molaritesini değiştirerek numuneler üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Altlıklar üzerine sırasıyla 0,1 M, 0,3 M ve 0,5 M'lık çözeltileri damlatıp, altlıkları 30 sn boyunca 2000 rpm dönüş hızında döndürüp, ardından 10 dakika boyunca 200°C'de ısıtmışlardır. Bu işlemleri 5 tekrar sonucunda tamamlamışlardır. Numunelerin analizi sonucunda molarite oranı arttıkça ZnO tanecik boyutlarının arttığını ortaya koyan Farooq ve Kamran elde edilen numunelerin görünür bölgedeki optik geçirgenliklerinin %75 - %92 arasında olduğunu saptamış ve ZnO ince filmlerin organik LED'ler, güneş pilleri gibi uygulamalarda kullanılabileceğini öngörmüşlerdir.

Yoon vd. (2015), (1 0 0) yönelimli silisyum altlık üzerine dönel kaplama yöntemini kullanarak ZnO ince film büyütmüşlerdir. 3000 rpm dönüş hızında 30 saniye döndürülen numuneler her dönüşten sonra sırasıyla 100°C, 200°C ve 300°C sıcaklıkta 1 dakika bekletilmiştir. Bu işlemler 10 kez tekrarlanmıştır. Elde edilen numunelerin SEM, XRD ve fotolüminesans ölçüm sonuçlarına göre, 100°C'de bekletilen numunelerdeki ortalama ZnO boyutları diğerlerine nazaran daha büyüktür ve bu numunelerin XRD ölçüm sonuçları diğer numunelere göre daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. Ayrıca bu numunelerin 380 nm civarındaki UV emisyon şiddetleri de diğer numunelere göre daha yüksek sonuçlar vermiştir.

Cao vd. (2000), daha önce yapılan deneysel çalışmalardan hareketle mikrometre boyutlarındaki rastgele ortamda lazer ışığının uzamsal olarak hapsedildiğini gözlemlemişler ve bunun ZnO'daki düzensizlikten kaynaklanan saçılma ve girişimle ilişkili olduğunu ortaya koymak için ZnO lazer modellemesi yapmışlardır. Maxwell denklemlerinin çözümünde FDTD yöntemini kullanmışlar ve elde ettikleri modelde hem emisyon desenini hem de emisyon spektrumunu elde etmişlerdir. Pompalama miktarını, eşik değerin altında tutarak ve eşik değerin üstüne çıkararak, rastgele ortamdaki ışık çıkışını incelemişlerdir.

Leong ve Yu (2006), çinko oksit (ZnO) ince filminde ultraviyole rastgele lazer 1şımasını modellemek için tek boyutta zamanda ilerleyen bir dalga modeli geliştirmişlerdir. Bu model kullanılarak, düzensiz ortamlarda kalıcı modların spektral ve konumsal dağılımlarının davranışlarını açıklamışlar, foton yoğunluk dağılımının kontrol edilmesiyle, kalıcı modların uyarılabileceğini göstermişlerdir. Yüksek güçlü tek modlu rastgele ışımaların, ZnO rastgele lazerin, üniform olmayan bir şekilde pompalanmasıyla elde edilebileceğini ortaya koymuşlardır.

Duman ve Kaburcuk (2019), ZnO rastgele lazerlerin davranışlarını araştırmak için düzensiz bir çinko oksit (ZnO) ince filmi modellemiş ve simüle etmişlerdir. Elektromanyetik dalgaların saçılmasını gözlemlemek için Maxwell denklemlerini, FDTD metodunu kullanarak enine manyetik (TM) bir dalga için çözmüşlerdir. ZnO rastgele lazerin mod ve spektrum yoğunluğunu, elektromanyetik dalganın farklı uyarma değerleri, ZnO nanorodların değişen sayıları ve ZnO nanorodların farklı yarıçapları için gözlemlemişlerdir.

#### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

#### 3.1.1. ZnO (Çinko Oksit)

ZnO, II-VI grubu yarıiletkendir. İç kusurlarından dolayı doğal olarak n-tipi büyümektedir ve Şekil 3.1'de gösterildiği gibi altıgen (hexagonal) kristal yapıdadır. Oda sıcaklığında 3,4 eV civarında direkt band aralığına ve 60 meV mertebesinde güçlü eksitonik bağlanma enerjisine sahiptir (Willander vd. 2009, Mondal vd. 2013).



Şekil 3.1. ZnO kristal yapısı (Vanmaekelbergh ve Vugt, 2011)

Bu özellikleri nedeniyle güneş pilleri, şeffaf iletken filmler, kimyasal sensörler, varistörler, ışık yayan diyotlar, UV fotoğraf detektörleri, lazer diyotlar ve gaz sensörleri gibi birçok elektronik ve optik uygulamada kullanılırlar (Güney ve Duman, 2016). ZnO, içyapısındaki oksijen boşlukları, çinko yarıkları gibi kusurların varlığına bağlı olarak, stokiyometriden sapma nedeniyle doğal yollardan n tipi olarak büyür. ZnO'nun p-tipi katkılanmasında, II-VI grubu yarıiletkenleri ve GaN gibi geniş band boşluğuna sahip diğer yarıiletkenlerde de olduğu gibi çeşitli sorunlarla karşılaşılmaktadır. p-tipi katkılamanın zor olmasının nedeni, ana maddede katkı maddesinin düşük çözünürlüğü ve yüzeysel alıcı seviyesinin oluşumuna önemli ölçüde direnç gösteren derin safsızlık seviyeleridir (Özgür vd. 2005).

#### 3.2. Yöntem

#### 3.2.1. ZnO büyütme yöntemleri

Bu çalışma kapsamında SILAR ve dönel kaplama yöntemleri kullanılarak n ve p tipi silisyum altlıklar üzerine ZnO ince filmler büyütülmüştür. Aşağıdaki iki alt başlıkta bu büyütme yöntemleri hakkında bilgi verilmektedir.

#### 3.2.1.1. SILAR yöntemi

İnce filmlerin oluşturulmasında kullanılabilecek kimyasal yöntemlerden biri SILAR tekniğidir. İlk defa 1985 yılında Ristov ve arkadaşları tarafından bildirilen yöntem, aynı yıl Nicolau tarafından atfedilen SILAR ismiyle anılmaya başlanmıştır. SILAR yöntemi periyodik tablonun I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI grubu elementleriyle ikili ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI grubu elementleriyle üçlü filmler büyütmek için kullanılabilir (Yıldırım, 2010). SILAR yöntemi, uygun iyonları barındıran sıvı çözeltilere altlığın batırılarak, altlık üzerinde çökelme oluşmasının sağlandığı bir yöntemdir. Kimyasal çökelme işlemi oda sıcaklığında da gerçekleştirilebileceğinden iletken, yarıiletken ve yalıtkan özellikteki çeşitli altlık malzemeleri üzerine kaplama yapılabilir. Ayrıca bu yöntemle, büyütülen ince filmin kalınlığı döngü sayısının değiştirilmesi ile kolaylıkla ayarlanabilir. SILAR yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.2'de yer almaktadır.



Şekil 3.2. SILAR yöntemi şematik gösterimi (Asim vd. 2014)

Geniş yüzeylerde büyütme yapmak için uygun bir yöntem olan SILAR yöntemi, uygulanabilirliği, basit ve düşük maliyetli olması nedeniyle tercih edilmektedir. Sıvı çözeltilerin konsantrasyonu, pH değeri, reaksiyon ve durulama zamanı gibi çözeltinin hazırlama şartlarının optimize edilmesi ile SILAR yöntemiyle iyi kalitede ince filmler elde edilebilir (Astam, 2006).

#### 3.2.1.2. Dönel kaplama yöntemi

Dönel kaplama yöntemi Ebelmen tarafından 1846 yılında tesadüfen keşfedilmiş ve Geffcken 1939 yılında dönel kaplama yöntemi ile SiO<sub>2</sub> altlık üzerine film büyütülebileceğini ortaya koymuştur. Bu yöntem 1950'lerde Schott Glass tarafından kapsamlı olarak çalışılmaya başlanmıştır. Basit yapısı, düşük maliyeti ve kolay erişilebilir olmasından dolayı yaygın olarak kullanılan bu yöntemle, kalınlığı nanometreden mikrometreye kadar değişen ölçülerde ince filmler büyütülebilir (Klein ve Lisa, 1988).

Dönel kaplama metodunda, başlangıçta sabit tutulan altlık üzerine solüsyon damlatılır ve altlık uygun hızda döndürülür. Merkezkaç kuvvetin etkisiyle solüsyon altlık üzerine homojen biçimde yayılır ve fazla solüsyon altlık üzerinden atılır. Bu sayede altlığın her noktasında aynı film kalınlığı elde edilebilir (Özdurmuşoğlu, 2013). Şekil 3.3'de dönel kaplama yönteminin aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Dönel kaplama yöntemi şematik gösterimi (Kandjani vd. 2015)

#### 3.2.2. İnce film karakterizasyon yöntemleri

Bu çalışma kapsamında, SILAR ve dönel kaplama metotları kullanılarak n ve p tipi silisyum altlık üzerine büyütülen ZnO ince filmlerin yüzey morfolojileri ve kristal yapıları sırasıyla, taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope-SEM) ve X-ışını kırınımı yöntemi (X-ray diffraction-XRD) ile incelenmiştir. İnce filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi ise fotolüminesans spektroskopisi (photoluminescence-PL) ile gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki üç alt başlıkta bu karakterizasyon teknikleri hakkında bilgi verilmektedir.

#### 3.2.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope - SEM), tungsten, lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu tabancadan (FEG) elde edilen elektronların, incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi prensibiyle çalışır. Katot veya tabancadan üretilen elektron demeti, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanır ve objektif mercekle odaklanır. Elektromanyetik saptırıcı bobinler elektron demetini yönlendirerek örnek yüzeyi tarar. Görüntü oluşumu, elektron demetinin, incelenen örnekle yaptığı fiziksel etkileşimlerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda oluşan sinyallerin toplanması ve incelenmesi ile sağlanır. İncelenen numune üzerine gönderilen elektronların enerjileri 200-300 eV'dan 100 keV'a kadar değişebilir. Şekil 3.4'de taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı gösterilmektedir.



#### 3.2.2.2. X-ışını kırınımı metodu (XRD)

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilen, dalgaboyları 0,1 Å ile 100 Å aralığında değişen kısa dalgaboylu elektromanyetik dalgalardır. Yüksek enerjiye sahip ivmeli elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalar sonucunda atomların iç yörüngelerindeki elektronların geçişleriyle oluşurlar.

Katı kristallerin kristal yapılarının incelenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden birisi XRD tekniğidir. Katı malzemeler kendisini oluşturan atom ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende bir araya gelmesiyle oluşur. X-ışınları uygun şartlar altında kristal içinde kırınıma uğrar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu, kristalin birim hücresinin şekli ve boyutları hakkında bilgi verirken, bu ışınların şiddeti ise birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi verir (Yıldırım, 2010). Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. XRD metodu, ölçüm sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok küçük numunelerin dahi analizlerinin yapılmasına imkan sağlar.

Şekil 3.5'de gösterildiği gibi aralarında d mesafesi bulunan birbirine paralel düzlemler takımını ele alalım. Bu paralel düzlemlere  $\lambda$  dalgaboylu X-ışınlarının yüzey normaliyle  $\theta$  açısı yaparak geldiğini ancak kırılmadığını varsayalım. Bu durumda her düzlemdeki atomlardan X-ışınları Snell yasasına göre yansırlar. Bu ışınlar mesafe farkından dolayı birbirleriyle yapıcı ya da yıkıcı girişim yaparlar. Yapıcı girişim oluşabilmesi için girişim yapan ışınlar arasındaki mesafe farkının ışığın dalgaboyunun tam katları olması gerekmektedir. Buna göre girişime uğrayan ışınlar arasındaki mesafe;

$$2\mathrm{dsin}\theta = \mathrm{n}\lambda \tag{3.1}$$

denklemiyle ifade edilir ve bu formül Bragg yasası olarak bilinir. Burada d düzlemler arası mesafeyi, n kırılma indisini temsil eder.



Şekil 3.5. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınıma uğratılması (Kurtuluş, 2014)

Bu ifadeye göre gelen ışınlar arasındaki yol farkı ancak gelen ışının bazı açılarında dalgaboyunun tam katları olur ve bu açı Bragg açısı olarak bilinir. Dalgaboyu bilinen bir X-ışınının numune yüzeyinden yansıması sonucunda oluşan girişim deseni, Bragg yasası dikkate alınarak incelendiğinde, kristal içindeki paralel düzlemler arasındaki mesafe bulunabilir. Ayrıca, kristal içindeki atom koordinatları hakkında bilgi veren Bragg yansımalarının şiddetlerinden yararlanılarak, kristal yapı analizi gerçekleştirilebilir. Buna, X-ışınları ile kristal yapı analizi denir (Yıldırım, 2010).

#### 3.2.2.3. Fotolüminesans spektroskopisi (PL)

Spektroskopi, bir numunedeki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesidir. Farklı uyarma kaynaklarına bağlı olarak numunelerin ışıma ölçümleri alınabilmektedir. Elektrik akımı ile uyarma gerektiren sistemler elektrolüminesans, elektron bombardımanı ile uyarma gerektiren sistemler katodolüminesans ve optik uyarma gerektiren sistemler fotolüminesans (PL) isimleriyle anılmıştır.

Fotolüminesans, özellikle geniş band aralığına sahip yarıiletkenlerin araştırılmasında çok sık kullanılan bir yöntemdir. Numunelerin optik soğurma özelliklerini incelemek için kullanılan sisteme ise fotolüminesans spektroskopisi adı verilir. Fotolüminesans ölçümü, malzemenin yasak enerji aralığından büyük enerjiye sahip bir lazer ile uyarılmasından sonra tekrar uyarılmamış düzeye inerken yaydığı fotonların spektrumdaki dağılımının incelenmesine dayalı bir optik karakterizasyon yöntemidir. Lazer ışını numuneye geldiğinde, fotolüminesans meydana gelir ve numune bileşimine bağlı olarak ilgili dalgaboylarında emisyon yapar. Numune yerleştirilirken, ortaya çıkan PL emisyonu ile numuneden yansıyan lazer ışınının farklı yönlerde yayılması sağlanır. Yayılan ışık bir fiber optik kabloya ve daha sonra bir spektrometre içine yönlendirilir. Belirli bir dalgaboyunu incelemek için fiber girişine bir filtre yerleştirilebilir. Spektrometre içindeki, bir kırınım ızgarası, her dalgaboyu bileşeninin yoğunluğunu ölçen bir dizi foto detektöre doğru farklı yönlerde farklı dalgaboylarını kırmaktadır. Dijital bilgi, PL spektrumu gösterebilen bir bilgisayar tarafından yorumlanır. Spektrum, detektöre giren farklı dalgaboylarındaki ışığın nispi yoğunluklarını gösterir (Jin Xu, 2004). Şekil 3.6'da fotolüminesans spektroskopisinin şematik gösterimine yer verilmiştir.



Şekil 3.6. Fotolüminesans spektroskopisi şematik gösterimi (Jin Xu, 2004)

#### 3.3. ZnO Rastgele Lazer Simülasyonu

Rastgele lazer, geri beslemenin rastgele saçılmalar tarafından gerçekleştiği lazerdir. Lethokove, 1968 yılında bu durumu teorik olarak ispatlamıştır (Wang ve Liu, 2005). Süregelen yıllarda bilim insanları konuyla ilgili birçok teorik ve deneysel çalışma yürütmüştür. Rastgele lazerlerin incelenmesi için oran denklemleri ve Maxwell denklemleri kullanılabilir. Maxwell denklemlerinin nümerik çözümü FDTD yöntemi ile elde edilebilir. Bu çalışma kapsamında, rastgele lazerlerin çıkış karakteristikleri hem enine elektrik (TE) hem de enine manyetik (TM) alanlar için incelenmiştir. Aşağıdaki iki alt başlıkta kullanılan simülasyon metodu ve oran denklemleri hakkında bilgi verilmektedir.

#### 3.3.1. Maxwell denklemlerinin zaman uzayında sonlu farklar yöntemi ile çözümü

Maxwell denklemleri elektrik ve manyetik alanların, yükler, akımlar ve alan değişimleri ile oluşumunu açıklayan kısmi diferansiyel denklemlerdir. En genel formda aşağıdaki gibi ifade edilirler.

$$\nabla \mathbf{x} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \mathbf{t}} \tag{3.2}$$

$$\nabla \mathbf{x} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \tag{3.3}$$

$$\nabla \mathbf{D} = \mathbf{\rho} \tag{3.4}$$

$$\nabla \mathbf{B} = \mathbf{0} \tag{3.5}$$

Burada E, B, H, j, D ve ρ sırasıyla elektrik alan şiddeti, manyetik akı yoğunluğu, manyetik alan şiddeti, elektrik akım yoğunluğu, elektrik akı yoğunluğu ve hacim yük yoğunluğunu ifade eder. B, H ve D, E arasında aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \tag{3.6}$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \tag{3.7}$$

Bu ifadelerde µ ve ɛ sırasıyla manyetik ve elektrik geçirgenliktir. Elektromanyetik dalga yayılımını modelleyen Maxwell denklemlerini, zamana göre ayrıklaştırarak, iteratif şekilde nümerik çözümünü yapan yöntem 'Zaman Uzayında Sonlu Farklar' (Finite-Difference Time-Domain - FDTD) olarak adlandırılır (Kurt, 2009). En genel haliyle FDTD yöntemi, elektrik alan ve manyetik alan bileşenlerinin uzayın seçilen ayrık noktalarında ve ayrık zaman aralıklarında hesaplanmasına dayanır. Kano Yee, bu hesaplama sistemini bularak, Yee birim hücresi adıyla anılan hücreyi ortaya atmıştır. FDTD yöntemi ile çözüm yapılırken, problem uzayı Yee hücrelerine bölünür ve ilgili noktalardaki alanlar hesaplanır.

Rastgele lazerlerin çıkış karakteristikleri incelenirken, kaynak noktalarından uzakta olduğumuz için elektrik akım yoğunluğu ve hacim yük yoğunluğu sıfırdır. ZnO ince filmlerin oluşturduğu rastgele lazerlerde optik geri-besleme sürekli olarak gerçekleşen saçılmalar ile elde edildiğinden, iki boyutlu FDTD analizinin yapılması yeterlidir. Şekil 3.7'de TE ve TM modu için Yee birim hücresinin iki boyutlu gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.7. TE ve TM modları için iki boyutlu Yee birim hücresi

Şekil 3.7'den anlaşılacağı gibi elektrik alan bileşenleri kenar çizgilerinin ortasında iken, manyetik alan bileşenleri hücre yüzeylerinin ortasında bulunur. Hücre içerisinde elektrik ve manyetik alanların yerleşimlerindeki farklılık nedeni ile zaman adımları birbirlerinden yarım zaman adımı kadar farklıdır. Uzayın her bir noktasındaki manyetik ve elektrik alan, aynı noktadaki alanın bir önceki zamandaki değerine ve komşu hücrelerdeki alan değerlerine bağlıdır (Kaburcuk, 2018). FDTD hesaplamalarının çoğunda makul derecede doğru sonuçlar elde etmek için, hücre boyutu, dalgaboyunun onda biri kadar veya bu orandan daha küçük olmalıdır. FDTD metodunda çözümler iteratif olduğu için hesaplamada kullanılan zaman ve konum aralıkları da birbirleriyle uyumlu olmalıdır. Bu uyum, kararlılık kriteri olarak bilinir ve iki boyutlu FDTD analizi için aşağıdaki gibi ifade edilir (Taflove ve Hagness, 1995).

$$\Delta t \le \frac{1}{\sqrt{2}c\sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2}}} \tag{3.8}$$

Bu ifadede c ve  $\Delta t$  ışık hızını ve zaman aralığını gösterirken  $\Delta x$  ve  $\Delta y$  sırasıyla x ve y yönlerindeki konum aralıklarını ifade eder. FDTD simülasyonlarında problem uzayı için uygun sınır şartı kullanılmalıdır. Kullanılabilecek en basit sınır şartlarından biri problem uzayının dış sınırlarında elektrik alanın teğetsel bileşenlerinin sıfır olmaya zorlandığı, mükemmel elektriksel iletken (Perfect Electric Conductor-PEC) şartıdır (Yee, 1966).

FDTD metodunda, manyetik akı yoğunluğu ve elektrik akı yoğunluğu, 3.6 ve 3.7 denklemleri ile elde edilebileceği için Maxwell denklemlerinin yalnızca rotasyonel ifadeleri hesaplanır. Manyetik olmayan bir aktif ortamda iki boyutlu uzayda TE alanı için Maxwell denklemlerinin rotasyonel eşitlikleri aşağıdaki gibi yazılır.

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E_x}{\partial t} + \frac{\partial P_x}{\partial t}$$
(3.9)

$$-\frac{\partial H_z}{\partial_x} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial E_y}{\partial t} + \frac{\partial P_y}{\partial t}$$
(3.10)

$$\frac{\partial E_{y}}{\partial_{x}} - \frac{\partial E_{x}}{\partial_{y}} = -\mu_{0} \frac{\partial H_{z}}{\partial t}$$
(3.11)

Bu ifadede  $\varepsilon_0$  ve  $\mu_0$  sırasıyla serbest uzayın elektrik ve manyetik geçirgenliğini,  $\varepsilon_r$ , ortamın bağıl geçirgenliğini ve P ise elektrik kutuplanma yoğunluğunu gösterir. Benzer şekilde TM alanı için aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = -\frac{\partial E_z}{\partial_v}$$
(3.12)

$$\mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{\partial E_z}{\partial_x}$$
(3.13)

$$\varepsilon_{\rm r}\varepsilon_0 \frac{\partial E_{\rm z}}{\partial t} + \frac{\partial P_{\rm z}}{\partial t} = \frac{\partial H_{\rm y}}{\partial_{\rm x}} - \frac{\partial H_{\rm x}}{\partial_{\rm y}}$$
(3.14)

#### **3.3.2.** Oran denklemleri

Bir yarıiletken lazerin statik, dinamik ve spektral karakteristikleri ile fotonlar ve elektronlar arasındaki karşılıklı etkileşim, oran denklemleri ile tanımlanabilir. Oran denklemleri iki, üç ya da dört seviyeli kazanç ortamları için yazılabilir ve belirli pompalama şartlarında, kazanç ortamının ilgili enerji seviyelerindeki taşıyıcı yoğunluklarının hesaplanmasında kullanılabilir. Dört seviyeli bir kazanç ortamının enerji seviyeleri Şekil 3.8'de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.8. Dört seviyeli bir kazanç ortamının enerji seviyeleri

Bu kazanç ortamı için oran denklemleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{N_2}{\tau_{21}} - W_p N_1 \tag{3.15}$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = \frac{N_3}{\tau_{32}} - \frac{N_2}{\tau_{21}} - \frac{E}{\hbar\omega_l} \frac{\partial P}{\partial t}$$
(3.16)

$$\frac{\partial N_3}{\partial t} = \frac{N_4}{T_{42}} - \frac{N_3}{T_{22}} + \frac{E}{\hbar\omega_1} \frac{\partial P}{\partial t}$$
(3.17)

$$\frac{\partial N_4}{\partial t} = -\frac{N_4}{\tau_{43}} + W_p N_1$$
(3.18)

Burada N<sub>i</sub>,  $\tau_{ij}$ , W<sub>p</sub>,  $\hbar$  ve  $\omega_l$  sırasıyla ilgili enerji seviyelerindeki elektron yoğunluklarını, bu enerji seviyelerindeki elektron yaşam sürelerini, pompalama oranını, Planck sabitini ve 2. enerji seviyesi ile 3. enerji seviyesi arasındaki geçiş frekansını ifade eder. Bu ifadelerdeki (E $\hbar\omega_l$ )( $\partial P/\partial t$ ) terimi ise uyarılmış emisyon oranını gösterir. Kutuplanma yoğunluğu P aşağıdaki ifadeden hesaplanabilir.

$$\frac{\partial^2 P}{\partial t^2} + \Delta \omega_l \frac{\partial P}{\partial t} + \omega_l^2 P = \kappa \Delta N E$$
(3.19)

Denklem 3.19'da yer alan  $\Delta N$ , 2. ve 3. seviyeler arasındaki elektron yoğunluğu farkını,  $\Delta \omega_1$  atomik çizgi kalınlığını temsil ederken,  $\kappa$  bir sabit sayıya karşılık gelmektedir.  $\Delta N$ ,  $\Delta \omega_1$ ve  $\kappa$  sırasıyla aşağıdaki denklemlerle ifade edilirler.

$$\Delta N = N_2 - N_3 \tag{3.20}$$

$$\Delta\omega_{\rm l} = \frac{1}{\tau_{32}} + \frac{2}{T_2} \tag{3.21}$$

$$\kappa = \frac{6\pi\varepsilon_0 c^3}{\omega_1^2 \tau_{32}} \tag{3.22}$$

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu bölümde silisyum altlıkların temizlik prosedürü, SILAR ve dönel kaplama yöntemleriyle büyütülen çinko oksit ince filmlerin büyütülmesi ve bu işlemler sonucunda elde edilen numunelerin SEM, XRD ve fotolüminesans ölçüm sonuçları sunulmaktadır. Numunelerin analizinden büyütme türü ve parametrelerinin oluşan ZnO ince film karakteristikleri üzerine etkisi açıklanmıştır.

Ayrıca modellenen ZnO rastgele lazerin, simülasyonu yapılmış ve tartışılmıştır.

#### 4.1. Silisyum Altlıkların Temizlik Prosedürü

500 μm kalınlığındaki n-tipi silisyum altlıklar, (1 1 1) yönelimli ve 10 Ω.cm özdirence sahipken, p tipi silisyum altlıklar 500 μm kalınlığında, (1 0 0) yönelimli ve 10 Ω.cm özdirence sahiptir. Kullanılan altlıkların yüzeyleri parlak olduğundan parlatmaya ve dağlamaya ihtiyaç duyulmadan kimyasal temizleme prosedürü uygulanmıştır.

Kimyasal temizlik basamakları aşağıdaki gibidir.

- Silisyum altlıklar ultrasonik banyoda aseton içinde 10 dakika yıkanıp, kurutulur.
- Silisyum altlıklar ultrasonik banyoda metanol içinde 10 dakika yıkanıp, kurutulur.
- Silisyum altlıklar ultrasonik banyodan çıkarılıp, deiyonize su ile iyice durulanır.
- Silisyum altlıkların organik kirlerinden arındırılması için altlıklar RCA-1 (H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>; 6:1:1) çözeltisinde 60°C'de 10 dakika boyunca kaynatılır, ardından deiyonize su ile iyice durulanır.
- Silisyum altlıkların üzerlerinde doğal olarak oluşan oksit tabakanın giderilmesi için altlıklar seyreltilmiş HF (H<sub>2</sub>O:HF; 10:1) çözeltisinde 30 saniye bekletilir.
- Silisyum altlıkların yüzeylerindeki ağır metal kirlerinden arındırılması için altlıklar RCA-2 (H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCl; 6:1:1) çözeltisinde 60°C'de 10 dakika kaynatılır ve deiyonize su ile iyice durulanır.
- Silisyum altlıklar seyreltilmiş HF (H<sub>2</sub>O:HF; 10:1) çözeltisinde 30 saniye bekletilir ve deiyonize su ile 15 dakika boyunca yıkanır ve azot gazı ile kurutulur.

#### 4.2. ZnO İnce Film Büyütme Prosedürleri

#### 4.2.1. SILAR yöntemi ile ince filmlerin hazırlanması

SILAR yöntemiyle ince film üretimi Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi İnce Film Büyütme Laboratuvarı'nda Şekil 4.1'de gösterilen yerli üretim SILAR cihazı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Kullanılan SILAR cihazı (Yaşar, 2018)

0,1 M öncül çözelti elde etmek için 682 mg çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>), 50 ml deiyonize suya eklenir ve 6 ml amonyak ilavesi ile oluşan çözeltinin pH'ı 10'a ayarlanır. Elde edilen çözelti 5 dakika boyunca karıştırılır ve SILAR işleminin gerçekleştirileceği behere aktarılır. Altlıklar çinko klorür çözeltisinde 30 saniye, hava ortamında 15 saniye ve 90°C'deki deiyonize suda 15 sn bekletilerek bir SILAR turu tamamlanır. ZnO yapıların SILAR metodu ile büyütülmesi sırasında meydana gelen kimyasal tepkimeler aşağıda gösterilmektedir (Güney ve Ertarğın, 2015).

$$2\text{ZnCl}_2 + 4\text{NH}_3 \to 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{Cl}^-$$
(4.1)

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + H_2 0 \rightarrow Zn^{2+} + NH^{4+} + OH^-$$
(4.2)

$$\operatorname{Zn}^{2+} + 2\operatorname{OH}^{-} \to \operatorname{Zn}(\operatorname{OH})_2 \tag{4.3}$$

$$\operatorname{Zn}(\operatorname{OH})_2 \to \operatorname{ZnO}(s) + \operatorname{H}_2\operatorname{O}$$
(4.4)

p-tipi ve n-tipi silisyum altlıklar üzerine yukarıda anlatılan tarifle 80 ve 100 tur SILAR işlemi uygulanarak, Şekil 4.2'de gösterilen 4 farklı numune elde edilmiştir.



Şekil 4.2. SILAR yöntemiyle a) 80 turda p-tipi Si üzerine, b) 80 turda n-tipi Si üzerine, c) 100 turda p-tipi Si üzerine ve d) 100 turda n-tipi Si üzerine ZnO büyütme yapılarak elde edilen numuneler

#### 4.2.2. Dönel kaplama yöntemi ile ince filmlerin hazırlanması

Dönel kaplama yöntemi ile ince film üretimi, Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nin temiz oda kısmında Şekil 4.3'de gösterilen Laurell WS-650MZ-23NPPB dönel kaplama cihazıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3.Dönel kaplama cihazı

İnce film büyütmesinde kullanılacak 0,5 M öncül çözelti, 5,48775 g çinko asetat dihidrat (Zn(CH<sub>3</sub>COO).2H<sub>2</sub>O)'ın 50 ml 2-metoksietanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)'e eklenmesi ile elde edilir. 0,5 M'lük ikincil çözeltiyi elde etmek için 1,512 ml monoetanolamin (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO), 50ml 2-metoksietanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) ile karıştırılır. Elde edilen bu iki çözelti başka bir beherde birleştirilerek oluşturulan karışım 2 saat boyunca 60°C'de karıştırılır ve homojen bir çözelti elde edilir. Hazırlanan çözelti, p-tipi ve n-tipi silisyum altlıklar üzerine damlatılır ve altlıklar 3000 rpm'de 30 saniye döndürülür. Ardından numuneler 250°C'de 10 dakika fırınlanır. Bu işlemler arzu edilen sayıda tekrarlanır ve son işlem basamağı olarak numuneler 450°C'de 30 dakika tavlanır.

Yukarıda anlatılan işlemler p ve n tipi altlıklar için 10 kez tekrarlanmış ve Şekil 4.4'de gösterilen numuneler elde edilmiştir.



Şekil 4.4. a) p tipi, b) n tipi Si altlık üzerine dönel kaplama yöntemiyle ZnO büyütme yapılarak elde edilen numuneler

### 4.3. Numunelerin Yüzeysel ve Yapısal Ölçüm Sonuçları

SEM ve XRD ölçümleri Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde alınmıştır. SEM ölçümleri için, Şekil 4.5'de görülen Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu

XRD ölçümleri için Şekil 4.6'da görülen Explorer XRD cihazı kullanılmıştır. Explorer, yüksek çözünürlüklü difraktometre sistemi, 0,000001 derecelik açısal hassasiyete ulaşmasını sağlayan optik kodlayıcılar tarafından kontrol edilen yüksek verimli doğrudan tahrikli tork motorları içermektedir.



Şekil 4.6. Explorer XRD cihazı

# 4.3.1. 80 tur SILAR döngüsü uygulanan n-tipi Si altlıktan elde edilen SEM ve XRD ölçüm sonuçları

80 SILAR turu neticesinde n-tipi silisyum altlık üzerine büyütülen numunenin 5000 ve 20000 büyütme sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4.7. a) x5000 ve b) x20000 büyütme ile 80 tur SILAR döngüsü uygulanan n-tipi Si altlığın SEM görüntüleri

Şekil 4.7'de yüzeyin tamamının ZnO ile kaplandığı ve yüzeyde boşluk kalmadığı görülmektedir. Bu şekilde çapları 75 nm ile 150 nm arasında değişen çeşitli nano çubuklar (nanorods) ve bu nano çubukların bir araya gelerek oluşturduğu çiçek benzeri yapılar dikkat çekmektedir. Bu numunenin XRD ölçüm sonucu Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. SILAR yöntemi ile n-tipi Si üzerine 80 turda büyütülen ZnO'ya ait XRD ölçüm sonucu

İlgili numunenin XRD sonuçları incelendiğinde 32,9, 34,2 ve 38 dereceli piklerin JCPDS 01-089-1397 numaralı kartla uyumluluk gösterdiği görülmektedir.

# 4.3.2. 80 tur SILAR döngüsü uygulanan p-tipi Si altlıktan elde edilen SEM ve XRD ölçüm sonuçları

80 SILAR turu neticesinde p-tipi silisyum altlık üzerine büyütülen numunenin 5000 ve 20000 büyütme sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.9. a) x5000 ve b) x20000 büyütme ile 80 tur SILAR döngüsü uygulanan p-tipi Si altlığın SEM görüntüleri

Şekil 4.9'da ZnO'nun yüzeyi tamamen kapladığı görülmektedir. İlgili numuneye ait SEM görüntüleri, n-tipi silisyum üzerine büyütülen ZnO yapıların SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında, nano çubuk çaplarının daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. Bu numunenin XRD ölçüm sonucu Şekil 4.10'daki gibidir.



Şekil 4.10. SILAR yöntemi ile p-tipi Si üzerine 80 turda büyütülen ZnO'ya ait XRD ölçüm sonucu

İlgili numunenin XRD sonuçları incelendiğinde; 25,64, 34,37, 38 ve 58,85 dereceli piklerin JCPDS 01-089-1397 numaralı kartla uyumluluk gösterdiği görülmektedir.

# 4.3.3. 100 tur SILAR döngüsü uygulanan n-tipi Si altlıktan elde edilen SEM ve XRD ölçüm sonuçları

100 SILAR turu neticesinde n-tipi silisyum altlık üzerine büyütülen numunenin 5000, 20000 ve 60000 büyütme sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.11'de verilmektedir.



Şekil 4.11. a) x5000, b) x20000 ve c) x60000 büyütme ile 100 tur SILAR döngüsü uygulanan n-tipi Si altlığın SEM görüntüleri

İlgili görüntülerden 80 SILAR turu sonunda elde edilen numunenin SEM görüntülerinde olduğu gibi yüzeyde boşluk olmadığı, çapları 100 nm civarında olan nano çubuklar oluştuğu göze çarpmaktadır. 100 SILAR turu neticesinde elde edilen numunedeki nano yapıların, 80 SILAR turu sonucunda elde edilen numuneye göre birbirine daha yakın ve sık olduğu görülmektedir.

Bu numunenin XRD ölçüm sonucu Şekil 4.12'de verilmektedir.



Şekil 4.12. SILAR yöntemi ile n-tipi Si üzerine 100 turda büyütülen ZnO'ya ait XRD ölçüm sonucu

İlgili numunenin XRD sonuçları incelendiğinde 32,9, 34,2 ve 38 dereceli piklerin JCPDS 01-089-1397 numaralı kartla uyumluluk gösterdiği görülmektedir.

# 4.3.4. 100 tur SILAR döngüsü uygulanan p-tipi Si altlıktan elde edilen SEM ve XRD ölçüm sonuçları

100 SILAR turu neticesinde p-tipi silisyum altlık üzerine büyütülen numunenin 5000 ve 20000 büyütme sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.13'de verilmektedir.



Şekil 4.13. a) x5000 ve b) x20000 büyütme ile 100 tur SILAR döngüsü uygulanan n-tipi Si altlığın SEM görüntüleri

SILAR yöntemiyle büyütülen diğer numunelerde olduğu gibi bu numunenin yüzeyinde de herhangi bir boşluk olmadığı ve ortalama 120 nm çaplı nano çubukların oluştuğu görülmektedir.

Bu numunenin XRD ölçüm sonucu Şekil 4.14'de verilmektedir.





İlgili numunenin XRD sonuçları incelendiğinde; 25,64, 34,37, 38 ve 58,85 dereceli pikler JCPDS 01-089-1397 numaralı kartla uyumluluk göstermektedir.

SILAR yöntemiyle büyütülen tüm numunelerin SEM görüntüleri göz önüne alındığında, nano çubukların altlık yüzeyinin her yerini kapladığı ve nano çubuk yoğunluğunun SILAR tur sayısıyla doğru orantılı olduğu görülmüştür.

# 4.3.5. Dönel kaplama yöntemi ile n-tipi Si üzerine büyütülen numunenin SEM ve XRD ölçüm sonuçları

Dönel kaplama yöntemi ile n-tipi silisyum üzerine büyütülen numunenin 5000, 20000 ve 60000 büyütme sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.15'de verilmektedir.



(a) (b) (c) Şekil 4.15. a) x5000, b) x20000 ve c) x60000 büyütme ile dönel kaplama uygulanan n-tipi Si altlığın SEM görüntüleri

İlgili numunenin SEM ölçüm sonuçları incelendiğinde, ortalama 30 nm çaplı nano çubukların oluştuğu ve bu nano çubukların yüzeyin her noktasında homojen bir dağılım oluşturduğu görülmektedir. Bu numunenin XRD ölçüm sonuçları şekil 4.16 ile verilmektedir.



Şekil 4.16. Dönel kaplama yöntemi ile n-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'ya ait XRD ölçüm sonucu

İlgili numunenin XRD sonuçları incelendiğinde; 32,9, 34,2 ve 38 dereceli piklerin JCPDS 01-089-1397 numaralı kartla uyumluluk gösterdiği anlaşılmaktadır.

# 4.3.6. Dönel kaplama yöntemi ile p-tipi Si üzerine büyütülen numunenin SEM ve XRD ölçüm sonuçları

Dönel kaplama yöntemi ile p-tipi silisyum üzerine büyütülen numunenin 5000, 20000 ve 60000 büyütme sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.17'de verilmektedir.



Şekil 4.17. a) x5000, b) x20000 ve c) x60000 büyütme ile dönel kaplama uygulanan p-tipi Si altlığın SEM görüntüleri

İlgili SEM görüntüleri incelendiğinde, n-tipi altlık üzerine dönel kaplama yöntemiyle büyütülen numuneye benzer şekilde çapları 25 nm ile 30 nm arasında değişen nano çubukların homojen dağılımı dikkat çekmektedir.





Şekil 4.18. Dönel kaplama yöntemi ile p-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'ya ait XRD ölçüm sonucu

İlgili numunenin XRD sonuçları incelendiğinde; 38 dereceli pikin JCPDS 01-089-1397 numaralı kartla uyumluluk gösterdiği görülmektedir.

Tüm SEM ölçüm sonuçları göz önüne alındığında, dönel kaplama yöntemiyle büyütülen numunelerin, SILAR yöntemiyle büyütülen numunelere nazaran homojenlik bakımından daha iyi sonuçlar verdiği söylenebilir. Ayrıca dönel kaplama yöntemi ile elde edilen numunelerde oluşan nano çubuk çaplarının, SILAR yöntemiyle elde edilen numunelerde oluşan nano çubuk çaplarına göre daha küçük olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak homojen bir dağılım ve daha küçük nano çubuk çapı istenildiğinde, dönel kaplama yönteminin SILAR yöntemine göre daha üstün olduğu görülmektedir.

Ayrıca XRD ölçüm sonuçları göz önüne alındığında, SILAR yöntemiyle büyütülen numunelerde, XRD pikleri birden fazla derecede ortaya çıkarken dönel kaplama yöntemiyle büyütülen numunelerde pik sayısı azalmıştır. Bu durum SILAR yöntemiyle büyütülen numunelerin tercihli yönelimlerinin, dönel kaplama yöntemiyle büyütülen numunelerin tercihli yönelimlerine göre daha fazla olduğunu göstermektedir.

#### 4.4. Numunelerin Optik Karakterizasyon Ölçüm Sonuçları

Fotolüminesans (PL) ölçümleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma Merkezi İleri Spektroskopi Laboratuvarı'nda alınmıştır. Ölçümler için Şekil 4.19'da görülen PL ölçüm sistemi kullanılmıştır.



Şekil 4.19. PL ölçüm düzeneği

Bu ölçüm sisteminde HeCd lazerin gücü belirli kademelere (%0,5, %1,5, %7, %15, %30, %50 ve %100) ayarlanabilmektedir. Ancak ölçümler sırasında lazer güç kademesinin artırılması ile detektörün doyuma gittiği görülmüştür. Bu nedenle bazı numunelerde üç farklı güç kademesinde ölçüm alınırken, sadece bir numune için dört farklı güç kademesinde ölçüm alınabilmiştir. 80 SILAR turu neticesinde n-tipi ve p-tipi silisyum altlıklar üzerine büyütülen ZnO'lar için ise sadece %1,5 güç kademesinde birer ölçüm alınabilmiştir.

Şekil 4.20'de 80 SILAR turu neticesinde n-tipi silisyum altlık üzerine büyütülen ZnO'ya ait PL ölçüm sonucu gösterilmektedir. Bu şekil incelendiğinde, numunenin UV bölgeye karşılık gelen 380 nm dalgaboyu civarında ve görünür bölgede emisyon yaptığı görülmektedir.



Şekil 4.20. 80 SILAR turu ile n-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'nun PL ölçüm grafiği

Şekil 4.21'de ise 80 SILAR turu neticesinde p-tipi silisyum altlık üzerine büyütülen ZnO'ya ait PL ölçüm sonucu yer almaktadır. Bu şekilden numunenin UV bölgeye karşılık gelen 380 nm dalgaboyu civarında ve görünür bölgede emisyon yaptığı görülmektedir.



Şekil 4.21. 80 SILAR turu ile p-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'nun PL ölçüm grafiği

Şekil 4.22'de 100 SILAR turu neticesinde n-tipi silisyum altlık üzerine büyütülen ZnO'ya ait PL ölçüm sonuçları yer almaktadır. Lazer güç kademesi sırasıyla %0,5, %1,5 ve %7'ye ayarlanarak ilgili numuneden üç ölçüm alınmıştır.



Şekil 4.22. a) %0,5, b) %1,5 ve c) %7 uyartım kademesi için 100 SILAR turu ile n-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'nun PL ölçüm grafiği

İlgili numuneye ait PL ölçüm sonuçları incelendiğinde, lazer kaynağının gücü artırıldıkça hem UV, hem de görünür bölge için lüminesans şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.22 (a)'da 650 nm'de ortaya çıkan pik uyartım için kullanılan He-Cd lazere aittir.

Şekil 4.23'de ilgili numunenin 369,65 nm dalgaboyundaki lüminesans şiddetlerinin, üç farklı uyartım kademesi için çizilmesi ile elde edilen uyartım gücülüminesans şiddeti grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.23. 369,65 nm için lüminesans şiddetleri

Şekil 4.24'de 100 SILAR turu neticesinde p-tipi silisyum altlık üzerine büyütülen ZnO'ya ait PL ölçümleri yer almaktadır. Lazer kademesi sırasıyla %0,5, %1,5 ve %7'ye ayarlanarak ilgili numuneden üç ölçüm alınmıştır.



Şekil 4.24. a) %0,5, b) %1,5 ve c) %7 uyartım kademesi için 100 SILAR turu ile p-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'nun PL ölçüm grafiği

İlgili numuneye ait PL ölçüm sonuçları incelendiğinde, 100 SILAR turu ile n-tipi silisyum altlık üzerine büyütülen numuneye ait PL ölçüm grafiklerinin benzerlik gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.25'de ilgili numunenin 376,3 nm dalgaboyundaki lüminesans şiddetlerinin, üç farklı uyartım kademesi için çizilmesi ile elde edilen uyartım gücü-lüminesans şiddeti grafiği yer almaktadır.



Şekil 4.25. 376,3 nm için lüminesans şiddetleri

Şekil 4.26'de dönel kaplama yöntemiyle n-tipi silisyum altlık üzerine büyütülen ZnO'ya ait PL ölçüm sonuçları yer almaktadır. Lazer kademesi sırasıyla %0,5, %1,5 ve %7'ye ayarlanarak ilgili numuneden üç ölçüm alınmıştır.



Şekil 4.26. a) %0,5, b) %1,5 ve c) %7 uyartım kademesi için dönel kaplama yöntemi ile n-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'nun PL ölçüm grafiği

İlgili numuneye ait PL ölçüm grafikleri incelendiğinde diğer numunelerin aksine UV bölgedeki emisyonun görünür bölgedeki emisyona baskın olduğu görülmüştür. Diğer numunelerde de olduğu gibi lazer kaynağının gücü artırıldıkça lüminesans şiddeti de artmıştır.

Şekil 4.27'de ilgili numunenin 379,15 nm dalgaboyundaki lüminesans şiddetlerinin, üç farklı uyartım kademesi için çizilmesi ile elde edilen uyartım gücülüminesans şiddeti grafiği yer almaktadır.



Şekil 4.27. 379,15 nm için lüminesans şiddetleri

Şekil 4.28'de dönel kaplama yöntemiyle p-tipi silisyum altlık üzerine büyütülen ZnO'ya ait PL ölçüm sonuçları yer almaktadır. Lazer kademesi sırasıyla %0,5, %1,5, %7 ve %15'e ayarlanarak ilgili numuneden dört ölçüm alınmıştır.



Şekil 4.28. a) %0,5, b) %1,5, c) %7 ve d)%15 uyartım kademesi için dönel kaplama yöntemi ile p-tipi Si üzerine büyütülen ZnO'nun PL ölçüm grafiği

Şekil 4.28 (a)'da 380 nm civarında herhangi bir emisyon piki oluşmadığı görülmektedir. Lazer güç kademesinin artırılmasıyla UV bölge emisyon piki elde edilebilmiştir. Şekil 4.29'da ilgili numunenin 377,25 nm dalgaboyundaki lüminesans şiddetlerinin, dört farklı uyartım kademesi için çizilmesi ile elde edilen uyartım gücülüminesans şiddeti grafiği yer almaktadır.



Şekil 4.29. 377,25 nm için lüminesans şiddetleri

Tüm numunelerin PL ölçüm sonuçları göz önüne alındığında, numunelerin 380 nm'de UV ışık çıkışı potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Ancak elde edilen PL ölçüm sonuçlarında görünür dalgaboylarında da şiddetli emisyon olduğu gözlemlenmiştir. Görünür dalgaboylarındaki bu emisyon, kristal kusurlarından kaynaklanır. ZnO'nun iç yapısında yer alan oksijen boşlukları ve çinko yarıkları bu durumun ortaya çıkmasındaki temel etkendir. Büyütme parametrelerinin daha dikkatli seçilmesi ile kusurlardan kaynaklanan istenmeyen durumlar azaltılabilir. Dönel kaplama yöntemi kullanılarak büyütülen ve görünür dalgaboylarındaki emisyonun en düşük olduğu numunelerin, SILAR yöntemi kullanılarak büyütülen numunelere nazaran üstünlüğü PL ölçüm sonuçlarından anlaşılmaktadır. Bu gözlem XRD ölçüm sonuçları ile de desteklenmektedir.

Detektörün doyuma gitmesi nedeniyle, uyarılmış emisyon eşik pompalama seviyesinde ve eşik pompalama seviyesinin üstünde PL ölçümü alınamamıştır. Bu nedenle numunelerin uyarılmış emisyon durumları incelenememiştir. Detektörün doyuma gitmediği bir PL sisteminin kullanılması durumunda, artan uyartım şiddetine bağlı olarak 380 nm civarında artış gösteren PL emisyonları göz önüne alınarak, numunelerin rastgele lazer olarak çalıştırılabileceği anlaşılmaktadır.

#### 4.5. ZnO Rastgele Lazer Simülasyonu

Büyütülen ZnO ince film yapısı göz önüne alınarak iki boyutlu düzensiz ZnO ince film modellenmiş ve ZnO rastgele lazer çıkış karakteristikleri incelenmiştir. Elde edilen model için TE ve TM modları ayrı ayrı simüle edilmiştir.

Modellenen iki boyutlu uzayda TE modunun saçılımını ve girişimini elde etmek için (3.9), (3.10) ve (3.11) ile ifade edilen Maxwell denklemleri FDTD yöntemiyle çözülmüştür. Ayrıca uyartımla elektronların enerji seviyeleri arasındaki geçişleri, dört seviyeli bir kazanç ortamı düşünülerek modellenmiştir. Elektrik alana bağlı olarak elektron geçişlerinin bulunması için aşağıdaki oran denklemleri kullanılmıştır.

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{N_2}{\tau_{21}} - W_p N_1 \tag{4.5}$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = \frac{N_3}{\tau_{32}} - \frac{N_2}{\tau_{21}} - \frac{E_x}{h\omega_l} \frac{\partial P_x}{\partial t} - \frac{E_y}{h\omega_l} \frac{\partial P_y}{\partial t}$$
(4.6)

$$\frac{\partial N_3}{\partial t} = \frac{N_4}{\tau_{43}} - \frac{N_3}{\tau_{32}} + \frac{E_x}{h\omega_l} \frac{\partial P_x}{\partial t} + \frac{E_y}{h\omega_l} \frac{\partial P_y}{\partial t}$$
(4.7)

$$\frac{\partial N_4}{\partial t} = -\frac{N_4}{\tau_{43}} + W_p N_1 \tag{4.8}$$

Kutuplanma yoğunluğunu ifade eden  $P_x$  ve  $P_y$  ise aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır.

$$\frac{\partial^2 P_x}{\partial t^2} + \Delta \omega_l \frac{\partial P_x}{\partial t} + \omega_l^2 P_x = \mathcal{K} \Delta N E_x$$
(4.9)

$$\frac{\partial^2 P_y}{\partial t^2} + \Delta \omega_l \frac{\partial P_y}{\partial t} + \omega_l^2 P_y = \mathcal{K} \Delta N E_y$$
(4.10)

Benzer şekilde TM modunun saçılım ve girişimini gözlemlemek için (3.12), (3.13) ve (3.14) ile ifade edilen Maxwell denklemleri yine FDTD metodu ile çözülmüştür. TM modu için kullanılan oran denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{N_2}{\tau_{21}} - W_p N_1 \tag{4.11}$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = \frac{N_3}{\tau_{32}} - \frac{N_2}{\tau_{21}} - \frac{E_z}{h\omega_l} \frac{\partial P_z}{\partial t}$$
(4.12)

$$\frac{\partial N_3}{\partial t} = \frac{N_4}{\tau_{43}} - \frac{N_3}{\tau_{32}} + \frac{E_z}{h\omega_l} \frac{\partial P_z}{\partial t}$$
(4.13)

$$\frac{\partial N_4}{\partial t} = -\frac{N_4}{\tau_{43}} + W_p N_1 \tag{4.14}$$

Kutuplanma yoğunluğunu ifade eden  $P_z$  ise denklem (4.15) ile hesaplanmıştır.

$$\frac{\partial^2 P_z}{\partial t^2} + \Delta \omega_l \frac{\partial P_z}{\partial t} + \omega_l^2 P_z = \mathcal{K} \Delta N E_z$$
(4.15)

İlgili denklemlerde yer alan  $\tau_{21}$ ,  $\tau_{32}$ ,  $\tau_{43}$  ve T<sub>2</sub> değerleri sırasıyla 5x10<sup>-12</sup>, 10<sup>-10</sup>, 10<sup>-13</sup> ve 2x10<sup>-14</sup> sn olarak alınmıştır. İlgili sabitler denklem (3.20) ve (3.21)'de yerine yazılarak  $\Delta \omega_l$  ve  $\mathcal{K}$ değerleri sırasıyla 1,0001x10<sup>14</sup> ve 1,8288x10<sup>-6</sup> olarak bulunmuştur.

Modellemeye öncelikle Şekil 4.30'da görülen boyutları 2µm x 2µm olan iki boyutlu bir problem uzayı tanımlanarak başlanmıştır.



Problem uzayının içine ZnO nano çubukları temsilen sayıları yaklaşık 350 olan, çapları 80 nm ile 120 nm arasında rastgele değişen çemberler çizdirilmiştir. ZnO nano çubukların arasında hava bulunduğu düşünülmüştür. Simülasyonlarda ZnO'nun kırılma indisi 2,1 olarak tanımlanmıştır. Problem uzayındaki adım aralıkları ( $\Delta x ve \Delta y$ ) 10 nm olarak seçilmiştir. İncelemek istediğimiz dalgaboyu adım aralıklarının 38 katı olduğundan bu değerler FDTD analizi için uygundur. Bu adım aralıklarına bağlı olarak hesaplama zaman aralığı ( $\Delta t$ ) denklem (4.16)'da verilen eşitlikle hesaplanmış ve 1,667x10<sup>-17</sup> saniye olarak elde edilmiştir. ZnO ince filmi uyarmak için dışarıdan uygulanan ışığın Gauss biçimli olduğu düşünülmüştür.

$$\Delta t = \frac{1}{\sqrt{2}c_{\sqrt{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2}}}$$
(4.16)

W<sub>p</sub> pompalama miktarının 10<sup>11</sup> olması durumunda TE modu için emisyon sonucu oluşan elektrik alan bileşenlerinin şiddetlerinin oluşturduğu desenler Şekil 4.31'de gösterilmektedir.



Bu desenler incelendiğinde uyarılmış emisyon için eşik pompalama seviyesi geçildiğinde, elektrik alan bileşenlerinin belirli bölgelerde diğer bölgelere nazaran çok daha yüksek değer aldığı görülmektedir. Bu bölgeler alanların yapıcı girişim yaptığı ve uyarılmış emisyon oluşturduğu bölgelerdir. Aynı pompalama miktarı için  $E_x^2$  ve  $E_y^2$ 'nin en yüksek değere ulaştığı noktalardaki elektrik alan-dalgaboyu grafikleri sırasıyla Şekil 4.32. a ve b'de verilmektedir.



Şekil 4.32. a)  $E_x$ , b)  $E_y$  emisyon spektrumu

İlgili grafikler incelendiğinde 380 nm civarında uyarılmış emisyonun baskın olduğu görülmektedir.

 $W_p$  pompalama miktarının 10<sup>4</sup> olması durumunda, TE modu için  $E_x^2$  ve  $E_y^2$  emisyon şiddetlerinin desenleri sırasıyla Şekil 4.33. a ve b'de gösterilmektedir. Bu şekillerden problem uzayının tamamında kendiliğinden emisyonun baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.33. a)  $E_x^2$ , b)  $E_y^2$  emisyon deseni

Aynı pompalama miktarı için  $E_x^2$  ve  $E_y^2$ 'nin diğer noktalara nazaran yüksek olduğu birer noktadan elde edilen elektrik alan-dalgaboyu grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.34. a ve b'de verilmektedir.



Şekil 4.34. a) E<sub>x</sub>, b) E<sub>y</sub> emisyon spektrumu

Şekil 4.34. a ve b'de birçok farklı dalga boyunda yüksek elektrik alan bileşeni oluştuğu yani kendiliğinden emisyonun baskın olduğu görülmektedir.

 $W_p$  pompalama miktarının 10<sup>11</sup> olması durumunda TM modu için emisyon sonucu oluşan elektrik alan bileşeninin şiddetinin oluşturduğu desen Şekil 4.35'de gösterilmektedir.



Şekil 4.35. Ez<sup>2</sup> emisyon deseni

Bu desen incelendiğinde uyarılmış emisyon için eşik pompalama seviyesi geçildiğinde, elektrik alan bileşeninin belirli bölgelerde diğer bölgelere nazaran çok daha yüksek değer aldığı görülmektedir. Bu bölgeler alanların yapıcı girişim yaptığı ve uyarılmış emisyon oluşturduğu bölgelerdir. Aynı pompalama miktarı için Ez<sup>2</sup>'nin en yüksek değere ulaştığı noktadaki elektrik alan şiddeti-dalgaboyu grafiği Şekil 4.36'da verilmektedir.



Şekil 4.36. Ez emisyon spektrumu

İlgili grafik incelendiğinde 380 nm civarında uyarılmış emisyonun baskın olduğu görülmektedir.

 $W_p$  pompalama miktarının 10<sup>4</sup> olması durumunda, TM modu için  $E_z^2$  emisyon şiddetinin deseni Şekil 4.37'de gösterilmektedir. Bu şekillerden problem uzayının tamamında kendiliğinden emisyonun baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.37.  $E_z^2$  emisyon deseni

Aynı pompalama miktarı için  $E_z^2$ 'nin diğer noktalara nazaran yüksek olduğu bir noktadan elde edilen elektrik alan-dalgaboyu grafiği Şekil 4.38'de verilmektedir.



İlgili grafik incelendiğinde, birçok farklı dalga boyunda yüksek elektrik alan bileşeni oluştuğu yani kendiliğinden emisyonun baskın olduğu görülmektedir.

#### **5. SONUÇ ve ÖNERİLER**

Yürütülen tez çalışmasında ilk olarak dönel kaplama ve SILAR yöntemleri kullanılarak n-tipi ve p-tipi silisyum altlık üzerine ZnO ince film kaplanmıştır. Elde edilen numunelerin SEM fotoğrafları incelendiğinde; dönel kaplama yöntemiyle büyütülen numunelerin yüzeylerinde oluşan nano boyutlu yapıların, SILAR yöntemiyle büyütülen numunelerin yüzeylerinde oluşan nano boyutlu yapılara nazaran daha küçük olduğu dikkat çekmektedir. Ayrıca homojenlik bakımından kıyaslama yapılacak olursa yine dönel kaplama yönteminin üstünlüğü göze çarpmaktadır. Elde edilen numunelerin XRD sonuçlarından ise, dönel kaplama yöntemiyle üretilen numunelerin, SILAR yöntemi ile üretilen numunelere nazaran daha iyi kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür. Dönel kaplama yöntemiyle büyütülen numunelerin yönelimleri, SILAR yöntemiyle büyütülen numunelerin yönelimlerin göre daha az sayıdadır.

PL ölçüm sonuçları incelendiğinde, her iki yöntemle de büyütülen numunelerin 380 nm civarında (UV bölge) emisyon yaptığı anlaşılmıştır. Ancak SILAR yöntemiyle büyütülen numunelerde görünür bölgedeki emisyon, UV bölgedeki emisyona baskındır. Dönel kaplama yöntemiyle n tipi silisyum üzerine büyütülen numunenin UV bölge emisyonunun görünür bölge emisyonuna baskın olduğu görülürken, aynı yöntemle p tipi silisyum üzerine büyütülen numunenin UV bölgede ve görünür bölgede emisyonlarının birbirine yakın değerlerde olduğu görülmüştür.

Bu sonuçlar, ZnO ince film büyütmek için dönel kaplama yönteminin SILAR yönteminden daha iyi sonuçlar verdiğini ifade etmektedir. Ancak her iki yöntemin büyütme parametrelerinde uygun değişiklikler yapılarak daha iyi sonuçlar alınabileceği öngörülmektedir. Dönel kaplama yöntemiyle üretilen numuneler tavlamaya tabi tutulurken, SILAR yöntemiyle üretilen numunelere herhangi bir tavlama işlemi uygulanmamıştır. Tavlama yapılması durumunda SILAR yönteminin de daha iyi sonuçlar üreteceği öngörülerimiz arasındadır. Ayrıca SILAR yönteminde ZnO çözeltisi için çinko klorür çözeltisi kullanılırken, dönel kaplama yönteminde çinko asetat di hidrat kullanılmıştır. SILAR yönteminde de çinko asetat di hidrat kullanılması durumunda sonuçlar daha da iyileştirilebilir.

Tez çalışmasının son kısmında ZnO ince film modellemesi yapılmış ve ZnO rastgele lazer simülasyonu gerçekleştirilmiştir. TE ve TM modlar ayrı ayrı incelenmiş ve farklı pompalama miktarları için emisyon gözlenmiştir. Beklenildiği üzere, eşik pompalama miktarının altında kendiliğinden emisyon baskınken, eşik pompalama miktarının üzerine çıkıldığında uyarılmış emisyon baskın hale gelmiştir.

Bu sonuçlardan hareketle ZnO tabanlı rastgele lazerin SILAR ve dönel kaplama yöntemleri ile üretilebileceği anlaşılmaktadır. Literatürde SILAR ve dönel kaplama yöntemleri kullanılarak ZnO tabanlı rastgele lazer üretimine rastlanmamıştır. Bu yöntemler ucuz ve seri üretim için uygun yöntemler olmaları açısından diğer ZnO ince film üretim yöntemlerine üstündür. Çalışmamızın ilerleyen aşamalarında SILAR ve dönel kaplama metotları ile üretilen ZnO ince filmlerden oda sıcaklığında çalışan ve elektrikle sürülebilen rastgele lazerler üretilmesi ve bu lazerlerin operasyonel stabilizasyonlarının gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır.

#### KAYNAKLAR

- Asim, N., Ahmadi, S., Alghoul, M.A., Hammadi, F.Y., Saeedfar, K. ve Sopian, K., 2014. Research and Development Aspects on Chemical Preparation Techniques of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells. International Journal of Photoenergy, 518156.
- Astam, A., 2006. InSe İnce Filmlerin SILAR Yöntemiyle Büyütülmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Erzurum.
- Bilgin, V., 2003. ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Bougrine, A., El Hichou, A., Addou, M., Ebothé, J., Kachouane, A. ve Troyon, M., 2003. Structural, Optical and Cathodoluminescence Characteristics of Undoped and Tin-doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. Materials Chemistry and Physics, 80, 438–445.
- Cao, H., Xu, J.Y., Zhang, D.Z., Chang, S.H., Ho, S.T., Seelig, E.W., Liu, X. ve Chang, R.P.H., 2000. Spatial Confinement of Laser Light in Active Random Media. Physical Review Letters, 84-24, 5584-5587.
- Duman, Ç. ve Kaburcuk, F., 2019. A Numerical Study of ZnO Random Lasers Using FDTD Method. Optik International Journal for Light and Electron Optics, 181, 993–999.
- Elsherbeni, A.Z. ve Demir, V., 2016. The Finite-Difference Time-Domain Method for Electromagnetics with MATLAB Simulations. The Institution of Engineering and Technology, New York, U.S.A.
- Farooq, A. ve Kamran, M., 2012. Effect of Sol Concentration on Structural and Optical Behavior of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating. International Journal of Applied Physics and Mathematics, 2-6, 430-432.
- Gao, X.D., Li, X.M. ve Yu, W.D., 2004. Preparation, Structure and Ultraviolet Photoluminescence of ZnO Films by a Novel Chemical Method. Journal of Solid State Chemistry, 177, 3830–3834.

- Güney, H. ve Duman, Ç., 2016. Influence of Te and Se Doping on ZnO Films Growth by SILAR Method. American Institute of Physics Conference Proceedings, 1726, 020122.
- Güney, H. ve Ertarğın, M.E., 2015. Effective Annealing of ZnO Thin Films Grown by Three Different SILAR Processes. Eastern Anatolian Journal of Science, 1-1, 20-24.
- Hernandez, C.V., Garcia, F.N.J., Jurado, J.F. ve Granada, V.H., 2008. Comparison of ZnO Thin Films Deposited by Three Different SILAR Processes. Microelectronics Journal, 39, 1349–1350.
- Ilıcan, S., Caglar, Y. ve Caglar, M., 2008. Preparation and Characterization of ZnO Thin Films Deposited by Sol-Gel Spin Coating Method. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 10-10, 2578-2583.
- Kaburcuk, F., 2018. Fast Solutions for Lossless Anisotropic Electromagnetic Scattering and Radiation Problems Using the FDTD Method. Cumhuriyet Sci. J., 39-4, 1107-1117
- Kandjani, S.A., Mirershadi, S. ve Nikniaz, A., 2015. Inorganic–Organic Perovskite Solar Cells. Intech Open Book Citation Index in Web of Science Core Collection (BKCI), (DOI:10.5772/58970).
- Kedia, S. ve Sinha, S., 2018. Random Lasing from Dyed Polystyrene Spheres in Disordered Environment. Journal of Laser Applications, 30, 3.
- Kim, Y.S., Lee, C.S., Kim, I.J., Ko, H., Tai, W.P., Song, Y.J. ve Suh, S.J., 2004. Crystal Growth and Optical Properties with Preheating Temperature of Sol-Gel Derived ZnO Thin Films. Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 14-5, 187-192.
- Klein ve Lisa C., 1988. Sol gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes. Noyes Publications, New Jersey, U.S.A.
- Kokubun, Y., Kimura, H. ve Nakagomi, S., 2003. Preparation of ZnO Thin Films on Sapphire Substrates by Sol-Gel Method. Japanese Journals of Applied Physics, 42-8A, 904-906.
- Kurt, B. B., 2009. Zaman Ortamında Sonlu Farklar Yöntemi İle İki Boyutlu Yer Radarı Modellemesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeofizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

- Leong, E.S.P. ve Yu, S.F., 2006. Modeling of ZnO Thin Film Random Lasers. Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD), 11-14 September, Book of Abstracts, Nanyang Technological University, Singapore.
- Liang, W. Y. ve Yoffe, A. D., 2002. Transmission Spectra of ZnO Single Crystals. Physical Review Letters, 20, 59-62.
- Look, D. C., 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. Materials Science and Engineering, B80, 383–387.
- Mondal, S., Kanta, K.P. ve Mitra, P. 2013. Preparation of ZnO Film on p-Si and I-V Characteristics of p-Si/n-ZnO. Materials Research, 16, 1.
- Natsume, Y. ve Sakata, H., 2000. Zinc Oxide Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating. Thin Solid Films, 372, 30-36.
- Özdurmuşoğlu, T., 2013. Nötronlara Maruz Kalan ZnO:Al İnce Filmlerde Optik Modelin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, İstanbul.
- Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.J. ve Morkoç, H., 2005. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. Journal of Applied Physics, 98.
- Raidou, A., Aggour, M., Qachaou, A., Laanab, L. ve Fahoume, M., 2010. Preparation and Characterisation of ZnO Thin Films Deposited by SILAR Method. M. J. Condensed Matter, 12, 2.
- Sutton, M.A., Li, N., Joy, D.C., Reynolds, A.P. ve Li, X., 2007. Scanning Electron Microscopy for Quantitative Small and Large Deformation Measurements. Experimental Mechanics, 47, 775–787.
- Taflove, A. ve Hagness S.C., 1995. Finite-Difference Time-Domain (FDTD) Techniques and Applications in Computational Electrodynamics. Artech House, Boston, London, England.
- Taner, A., Kul, M., Turan, E., Aybek, A.Ş., Zor, M. ve Taşköprü, T., 2011. Optical and Structural Properties of Zinc Oxide Films with Different Thicknesses Prepared by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method. Thin Solid Films, 520, 1358–1362.

- Vanmaekelbergh, D. ve Vugt, L.K.V., 2011. ZnO Nanowire Lasers. Nanoscale, 3, 2783-2800.
- Wang, C. ve Liu, J., 2005. Polarization Dependence of Lasing Modes in Two-Dimensional Random Lasers. Physics Letters, A-353, 269-272.
- Willander, M., Nur, O., Zhao, Q.X., Yang, L.L., Lorenz, M., Cao, B.Q., Perez, J.Z., Czekalla, C., Zimmermann, G., Grundmann, M., Bakin, A., Behrends, A., Al-Suleiman, M., El-Shaer, A., Mofor, A.C., Postels, B., Waag, A., Brukos, N., Travlos, A., Kwack, H.S., Guinard, J. ve Dang, D.L.S., 2009. Zinc Oxide Nanorod Based Photonic Devices: Recent Progress in Growth, Light Emitting Diodes and Lasers. Nanotechnology, 20, 332001, 1-40.
- Xiangdong, G., Xiaomin, L. ve Weidong, Y., 2005. Preparation and Characterization of Highly Oriented ZnO Film by Ultrasonic Assisted SILAR Method. Journal of Wuhan University of Technology Material Science Education, 20-3, 23-26.
- Xu, J., 2004. Luminescence in ZnO. Master Thesis, Virginia Commonwealth University, Richmond, Virginia.
- Yaşar, U.Ş., 2018. PLC Kontrollü SILAR Cihazı Yapımı. Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzincan.
- Yee, K.S., 1966. Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 14-3, 302-307.
- Yıldırım, M.A., 2010. SILAR Tekniği ile Büyütülen ZnO Ve CdO İnce Filmlerinin Karakterizasyonu ve Sandviç Yapılarda Kullanılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Erzurum.
- Yoon, Y.C., Park, K.S. ve Kim S.D., 2015. Effects of Low Preheating Temperature for ZnO Seed Layer Deposited By Sol–Gel Spin Coating on the Structural Properties of Hydrothermal ZnO Nanorods. Thin Solid Films, 597, 125-130.
- Zhang, D., Zhang, J., Wu, Q. ve Miu, X., 2010. Ultraviolet Emission of ZnO Nano-Polycrystalline Films by Modified Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Technique. J Sol-Gel Science Technology, 54, 165–173.

## ÖZGEÇMİŞ

### <u>Kişisel Bilgiler</u>

Adı-Soyadı	:	Melih ÖZDEN
Uyruğu	:	T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri	:	27.08.1990 ERZURUM
Medeni Hali	:	Evli
Telefon	:	+90 536 693 68 66
e-mail	:	melih.ozden@erzincan.edu.tr

## <u>Eğitim</u>

Derece	Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Erzurum Teknik	2019
	Üniversitesi	
Lisans	Atatürk Üniversitesi	2013
Lise	Nevzat Karabağ Anadolu	2008
	Öğretmen Lisesi	

### <u>Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl</u>

Erzincan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi 2017-