

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ULTRASONİK PÜSKÜRTME PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÇİNKO OKSİT  
(ZnO) İNCE FİLMLEİN BİRİKTİRİLMESİ**

**Mehmet PEKEROĞLU**

**Danışman  
Prof. Dr. Murat ÖZTÜRK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
ISPARTA- 2019**



© 2019 [Mehmet PEKEROĞLU]

## TEZ ONAYI

**Mehmet PEKEROĞLU** tarafından hazırlanan " **Ultrasonik Püskürtme Piroliz Yöntemi İle Çinko Oksit (Zno) İnce Filmlerin Biriktirilmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman** , **Prof. Dr. Murat ÖZTÜRK**  
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

**Jüri Üyesi** **Prof. Dr. Adnan ÇALIK**  
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

**Jüri Üyesi** **Dr. Öğr. Üyesi. Murat KALELİ**  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Enstitü Müdürü** **Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR**

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Mehmet PEKEROĞLU**



## İÇİNDEKİLER

|  | <b>Sayfa</b> |
|--|--------------|
| İÇİNDEKİLER .....  | i            |
| ÖZET.....  | iii          |
| ABSTRACT.....  | iv           |
| TEŞEKKÜR.....  | v            |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                       | vi           |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                    | vii          |
| 1. GİRİŞ .....   | 1            |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ .....                                   | 2            |
| 2.1. Yarı İletkenler.....                                  | 5            |
| 2.1.1. Saf Yarıiletkenler.....                             | 6            |
| 2.1.2. Katkılı Yarıiletkenler .....                        | 7            |
| 2.2. ZnO' in Özellikleri ve Kullanım Alanları .....        | 9            |
| 2.2.1. Çinko Oksit Nanopartiküllerinin Özellikleri .....   | 9            |
| 2.2.2. Mekanik Özellikler .....                            | 10           |
| 2.2.3. Kimyasal Özellikler .....                           | 11           |
| 2.2.4. Fiziksel Özellikler.....                            | 12           |
| 2.2.5. Çinko Oksitin Kullanım Alanları.....                | 13           |
| 2.3. İnce Film Biriktirme Teknikleri .....                 | 16           |
| 2.3.1. Buhar Taşınım Yöntemi (VLS) .....                   | 16           |
| 2.3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi.....              | 16           |
| 2.3.3. Hidrotermal Üretim.....                             | 16           |
| 2.3.4. Sprey Piroliz Yöntemi .....                         | 17           |
| 2.3.5. Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi.....               | 17           |
| 2.3.6. Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniği Parametreleri..... | 18           |
| 3. YÖNTEM VE ÇALIŞMALAR .....                              | 21           |
| 3.1. Alttaş Seçimi ve Temizliği .....                      | 21           |
| 3.2. Başlangıç Maddeleri ve Solüsyonun Hazırlanması.....   | 21           |
| 3.3. Filmin Kaplanması .....                               | 21           |
| 3.4. Karakterizasyon İşleminde Kullanılan Yöntemler .....  | 23           |
| 3.4.1. X-ışını Kırınım Analizi.....                        | 23           |

|  |    |
|--|----|
| 3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu.....         | 24 |
| 3.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu.....             | 25 |
| 3.4.4. UV-VIS.....                               | 26 |
| 3.4.5. Üretim Sonrası Isıl İşlem (Tavlama) ..... | 27 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....         | 28 |
| 4.1. XRD Analizi Sonuçları.....                  | 28 |
| 4.2. SEM Analizi Sonuçları.....                  | 29 |
| 4.3. AFM Analiz Sonuçları .....                  | 32 |
| 4.3. UV-VİS Analiz Sonuçları .....               | 34 |
| SONUÇ VE TARTIŞMA .....                          | 35 |
| KAYNAKLAR .....                                  | 37 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                   | 40 |

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ULTRASONİK PÜSKÜRTME PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÇİNKO OKSİT (ZnO) İNCE FİMLERİN BİRİKTİRİLMESİ

Mehmet PEKEROĞLU

Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat ÖZTÜRK

Bu tez çalışmasında, ZnO ince filmler ultrasonik sprey piroliz (USP) yöntemi ile üretildi. Kaynak olarak zinc nitrate hexahydrate ve çözücü olarak etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH %96) kullanılarak 0.2 M'lık başlangıç solüsyonu hazırlandı. Hazırlanan solüsyon USP yöntemi ile 400 °C sıcaklıktaki cam altlıklar üzerine farklı kalınlıklarda ince film formunda biriktirildi. Biriktirme sırasında püskürtme nozulün frekansı 120 kHz ve solüsyon akış oranı 0.5 ml/dk. olarak ayarlandı. Üretilen ZnO ince filmlerin kristalleşmesini arttırmak için 45 dakika boyunca atmosfer ortamında 550 °C'de tavlandı. Biriktirilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), elementel analizi (EDS) ve UV-Vis Spektrofotometresi ile araştırıldı. XRD sonuçları üretilen filmlerin polikristal yapıda olduğunu gösterdi. SEM görüntüleri ile ince filmlerin yüzeyinin homojen olduğu belirlendi. SEM kesit görüntülerinden üretilen ince filmlerin kalınlıklarının 0.25-1.40 µm aralığında olduğu görüldü. AFM sonuçlarından ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünün 15.5-18.5 nm arasında olduğu bulundu. İnce filmlerin soğurma değerleri 200-800 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrofotometre ile ölçüldü ve ZnO ince filmlerin bant aralığının 3.00-3.15 eV arasında olduğu hesaplandı. Elde edilen sonuçların yorumlanması ile USP yöntemi için ZnO ince filmlerin üretim parametreleri başarılı bir şekilde belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Ultrasonik Püskürtme Piroliz, İnce Film, ZnO, İnce Film Biriktirme.

2019, 40 sayfa

## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

### **DEPOSITION OF ZINC OXIDE (ZnO) THIN FILMS BY USING THE ULTRASOUND SPRAYING PYROLYSIS METHOD**

**Mehmet PEKEROĞLU**

**Süleyman Demirel University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics**

**Supervisor: Prof. Dr. Murat ÖZTÜRK**

In this thesis, ZnO thin films were produced by using the ultrasonic spray pyrolysis (USP) method. A 0.2 M precursor solution was prepared using the zinc nitrate hexahydrate as source and ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 96%) as the solvent. The prepared precursor solution was deposited in the form of thin films of different thicknesses on the glass substrates at 400 °C by using the USP method. During the deposition, the spray nozzle frequency was set to 120 kHz and the solution flow rate was 0.5 ml/min. The produced ZnO thin films were annealed at 550 °C in the atmosphere for 45 minutes to increase the crystallization of the thin films. The structural, morphological and optical properties of the deposited thin films were investigated by utilizing the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), elemental analysis (EDS) and UV-Vis spectrophotometer. XRD results showed that the films produced were polycrystalline in nature. SEM images showed that the surface of the thin films was homogeneous. Thin films cross-sectional SEM images showed that thickness of the films was in the range of 0.25-1.40 µm. From the AFM results, the surface roughness of thin films was found to be between 15.5 nm and 18.5 nm. Absorption values of thin films were measured by UV-Vis spectrophotometer in the wavelength range of 200-800 nm and the band gap of ZnO thin films was calculated to be between 3.00 - 3.15 eV. With the interpretation of the obtained results, production parameters of ZnO thin films for USP method were determined successfully.

**Keywords:** Ultrasonic Spray Pyrolysis, Thin Film, ZnO, Thin Film Deposition.

**2019, 40 pages**



## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmalarımnda deneysel ve teorik bilgi yönünden yararlandığım, Yüksek Lisans öğrenciliğimin her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Murat ÖZTÜRK' e ve Dr. Öğr. Üyesi Murat KALELİ' ye teşekkür ederim. Bu çalışmamı yaparken üretim ve karakterizasyon sistemlerinin kullanılmasında bana yardımcı olan Öğr. Gör. Dr. Murat KOÇ ve Öğr. Gör. Salih AKYÜREKLİ' ye, çalışmalarımızla ilgili her konuda birbirimize danıştığımız Celal Alp YAVRU' ya ve kimyasal hazırlama sürecinde yardımcı olan Öğr. Gör. Dr. Esin EREN' e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca lisans yıllarımdan beri her konuda desteğini esirgemeyen Ahmet Buğrahan BAYRAM kardeşime, bütün hayatım boyunca bana destek olan ve beni bugünlere getiren aileme ömür boyu müteşekkirim.

Mehmet PEKEROĞLU  
ISPARTA, 2019

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  | <b>Sayfa</b> |
|--|--------------|
| Şekil 2.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddelerin yasak enerji aralıklarına göre enerji-bant diyagramları ..... | 5            |
| Şekil 2.2. n - tipi yarıiletken, As katkılanmış Si kristali .....  | 7            |
| Şekil 2.3. p - tipi yarıiletken, Ga katkılanmış Si kristali .....  | 8            |
| Şekil 2.4. ZnO' nun kristal yapılarının gösterimleri (a) Kaya tuzu, (b) Zincblende, (c) Hekzagonal vürtzit .....     | 12           |
| Şekil 3.1. Sonotek Flexi USP cihazı .....  | 24           |
| Şekil 3.2. X ışını kırınımı yöntemi .....  | 25           |
| Şekil 3.3. Bruker D8 Advance Twin-Twin XRD cihazı .....  | 26           |
| Şekil 3.4. Fei Quanta Feg 250 SEM cihazı .....   | 27           |
| Şekil 3.5. Nanomagnetics ez-AFM Atomik Kuvvet Mikroskobu .....   | 28           |
| Şekil 3.6. Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sistemi ..  | 28           |
| Şekil 3.7. Protherm kül fırını .....   | 29           |
| Şekil 4.1. ZnO Kaplı Filmin XRD Grafiği .....  | 30           |
| Şekil 4.2. Tavlanmış-Tavlanmamış ZnO Filmlerin XRD Grafiği .....   | 31           |
| Şekil 4.3. 20 Geçiş ZnO İnce filmin yüzey görüntüsü .....  | 32           |
| Şekil 4.4. 30 Geçiş ZnO İnce filmin yüzey görüntüsü .....  | 32           |
| Şekil 4.5. 10 Geçiş ZnO ince filmin kesit görüntüsü .....  | 33           |
| Şekil 4.6. 20 Geçiş ZnO ince filmin kesit görüntüsü .....  | 33           |
| Şekil 4.7. 30 Geçiş ZnO ince filmin kesit görüntüsü .....  | 34           |
| Şekil 4.8. Tavlanmamış ZnO ince filmlerin sırasıyla 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri .....                     | 34           |
| Şekil 4.9. Tavlanmış ZnO ince filmlerin sırasıyla 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri .....                       | 35           |
| Şekil 4.10. UV-Vis ölçümlerinden elde edilmiş, tavlanmış ve tavlanmamış ZnO ince filmlere ait Tauc grafikleri .....  | 44           |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  | <b>Sayfa</b> |
|--|--------------|
| Çizelge 2.1. ZnO' nun sahip olduğu çeşitli özellikler..... | 10           |



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                |                               |
|----------------|-------------------------------|
| Al             | Alüminyum                     |
| AFM            | Atomik kuvvet mikroskobu      |
| As             | Arsenik                       |
| EDS            | Enerji dağılım spektrometresi |
| E <sub>g</sub> | Yasak bant aralığı            |
| eV             | Elektron volt                 |
| FTO            | Flor katkılı kalay oksit      |
| h              | Planck sabiti                 |
| In             | İndiyum                       |
| ITO            | İndiyum kalay oksit           |
| K              | Kelvin                        |
| LED            | Işık yayan diyot              |
| nm             | Nanometre                     |
| PVD            | Fiziksel buhar biriktirme     |
| SEM            | Taramalı elektron mikroskobu  |
| Si             | Silisyum                      |
| ŞİO            | Şeffaf iletken oksit          |
| ZnO            | Çinko Oksit                   |
| USP            | Ultrasonik sprej piroliz      |
| UV             | Ultraviyole                   |
| Vis            | Görünür                       |
| XRD            | X-ışını kırınımı              |
| °C             | Celsius                       |
| Ω              | Direnç birimi                 |
| ν              | Fotonun frekansı              |
| λ              | Fotonun dalga boyu            |
| α              | Lineer absorpsiyon katsayısı  |
| θ <sub>B</sub> | Bragg açısı                   |

## 1. GİRİŞ

Şeffaf iletken oksitler, özellikle elektro optik uygulamalarda yoğun olarak kullanılan ayrıca yeni üretim ve katkılama yöntemleri kullanılarak verimlilikleri her geçen gün artan popüler malzemelerdir. Bunlar arasından ITO ve FTO, özellikle güneş gözeleri uygulamalarında sıklıkla tercih edilirken, son zamanlarda çok uygun ve kontrol edilebilir elektro optik özellikleri sayesinde katkılı ve katkısız ZnO ince filmler üzerine yapılan çalışmalarda ciddi artışlar olmuştur. Bu tez çalışmasının amacı, yoğun uygulama alanlarına sahip olan ZnO ince filmleri, popüler ve güncel bir üretim tekniği olan ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile üretmektir.

1940'lı yıllardan beri yarıiletken malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine çok fazla çalışma yapılmıştır. Bu yarıiletken malzemeler ile böyle geniş bir alanda bu kadar yoğun bir çalışmalar yapılmasının sebebi yarıiletkenlerin insanlık tarihindeki en büyük sıçramalardan birinin sebebi olan elektronik devrimine yol açmasıdır. Bu yarıiletkenlerden en popüler olanı özellikle aygıt ve güneş gözesi yapımında kullanılan silikondur. Bununla beraber sensör ve görüntüleme uygulamalarında kullanılan pek çok yarıiletken malzeme bulunmaktadır ve her geçen gün bunları ya yenileri eklenmekte ya da halihazırda olanların üretim verim ve kalitesi iyileştirilmeye çalışılmaktadır.

Şeffaf iletken oksit malzemeler görüntüleme sistemlerinde ve güneş gözelerinde destek katmanı ve aktif katman olarak mecburen kullanılmaktadır. Bu malzemelerin ince film formunda, homojen kalınlıklarda, iletkenliği kontrol edilebilir bir şekilde ve özellikle görünür bölge için şeffaf olacak şekilde üretilebilmesi gerekmektedir. Bu üretim yönteminin geniş alanlarda maliyet etkin bir şekilde yapılabilmesi de oldukça önemlidir.

Son zamanlarda bilim insanları özellikle değiştirilebilir elektro-optik özellikleri nedeniyle ZnO malzemesini ve maliyet etkin özellikleri nedeniyle Ultrasonik Sprej Piroliz yöntemini yoğun şekilde çalışmaktadır. Bu tez çalışmasında bu yöntem ve malzeme birleştirilerek ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile ZnO ince film üretim parametreleri ortaya konulmaya çalışılmıştır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu çalışmada kullanılacak olan ultrasonik sprey piroliz yöntemini ve bu yöntem ile üretim için belirlenmesi gereken parametreleri, biriktirme sonrasında üretilen ince filmlerin elektro-optik, morfolojik ve yapısal karakterizasyonunda kullanılan yöntemleri içeren literatür çalışmalarının bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Optik şeffaflık 3.3 eV'dan daha büyük bant aralığı gerektirdiğinden yüksek elektronik iletim ile ilişkilendirilmez. Bu noktada Şeffaf İletken Oksit (ŞİO) ince filmler istisna malzemelerdir. Bu konudaki çalışmaları 1954 yılında Rupperecht'in raporladığı In katkılı kalay oksiti ( $In_2O_3:Sn$  (ITO))  $SnO_2$  ve  $ZnO$  gibi diğer malzemeler ile yapılan çalışmalar takip etmiştir. Daha sonraları p tipi katkılamayı da sağlayan  $CuAlO_2$  gibi malzemeler ile yarı iletken formda şeffaf ince filmler üretilmiştir. Bunlar ışık yayan diyot (LED) gibi elektronik elemanlarda kullanılmaktadır (Hosono, 2007).

Püskürtme piroliz yöntemi; öncül bir solüsyonun damlacık formundan atomize edilmesini, bu atomize taneciklerin taşıyıcı bir gaz ile taşınmasını ve bir ısıtıcı reaktör üzerinde piroliz edilerek biriktirilmesini içerir. Bu yöntemde solüsyonu atomize hale getirme işlemi ultrasonik frekansta titreşen bir nozul kullanılarak gerçekleştirilir. Isıtıcı reaktör; solüsyondaki çözücülerin buharlaşmasını ve solüsyondaki çözülmüş malzemenin alttaş üzerinde piroliz olarak ince film formunda birikmesini sağlar. Püskürtme tekniği solüsyon-katı ve gaz-katı proseslerin ikisinin avantajlarını da kullanır. Mikron altına kadar atomize olabilen parçacıklar oluşturulabildiğinden bu yöntem sadece ŞİO ince film üretiminde değil yarıiletken ve süper iletken malzeme üretiminde de kullanılabilir. Üretim esnasındaki pek çok parametrelerin uygun şartlar altında değiştirilmesiyle biriktirme şartları istenilen amaca göre çeşitlendirilmesi sağlanabilir. Öncül solüsyonun kimyası, etanol/su oranı gibi çözücü konsantrasyonu, hava akış oranı, alttaş nozul arası mesafe, alttaş sıcaklığı gibi pek çok parametre ince filmin karakteristiğini belirler. Son dönemlerde çeşitli parametrelerle üretilmiş ŞİO ince filmlerin yapısal elektriksel ve optik özelliklerini inceleyen pek çok çalışma yapılmıştır (Exarhos vd., 2007).

Taşıyıcı gazın ve alttaş sıcaklığının  $ZnO$  filmler üzerine etkisini inceleyen bir çalışmada cam alttaşlar üzerine  $ZnO$  ince filmler Ultrasonik Püskürtme Piroliz

Yöntemi ile biriktirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak hava veya azot ( $N_2$ ) gazları, alttaş sıcaklık aralığı da 350 - 470 °C aralığında çalışılmış ve biriktirilen filmlerin yapısal elektriksel ve optik özellikleri XRD, SEM, elektriksel iki prob ve optik geçirgenlik ölçümleri yapılarak incelenmiştir. Biriktirilen ZnO ince filmlerin alttaş sıcaklığı 400 °C'ye kadar (100) yöneliminde bu sıcaklığın üzerinde ise (002) yönelimli olduğu görülmüştür. Ayrıca taşıyıcı gaz ile üretilen filmlerin direncinin birbirine bağlı olduğu görülmüştür.  $N_2$  gaz akışında yapılan biriktirmelerde 550 nm dalga boyunda %70-80 optik geçirgenlik bulunmuş ve yasak bant aralığının taşıyıcı gaz ile ilgili olduğu tespit edilmiştir (Jongthammanurak vd., 2013).

Yine ince film üretiminde kullanılan alttaşın yüzey morfolojisine etkisi başka bir çalışmada incelenmiştir. Burada yüzeyi değiştirilmemiş ve aşındırılmış İndiyum Kalay Oksit (ITO)/cam alttaşlar kullanılmıştır. Her iki yüzey için de; ITO yüzeylerin morfolojisi, ZnO çekirdeklenme mekanizması ve ZnO nanorodların gelişimi AFM ve SEM yöntemleri ile incelenmiştir. Yüzeyi aşındırılmış ITO/cam alttaşlarda çekirdeklenme merkezlerinin çok fazla sayıda olduğu görülmüş bunun sonucunda da iyi biçimli, uzun ve c-ksen yönelimli ZnO nanorodlar biriktirilmiştir. Bunun aksine yüzeyi değiştirilmemiş alttaşlarda rastgele yönelimli faklı büyüklük ve şekillerde ZnO nanorodlar oluşmuştur (Dedova vd., 2012).

Yine solüsyon temelli biriktirme yöntemlerinin kullanıldığı bir başka çalışmada ZnO ince filmler karakterize edilmiş ve potansiyel uygulamalarından bahsedilmiştir. ZnO şeffaf iletken oksit olarak ve gaz sensör aygıtlarda kullanımıyla geniş bir uygulama alanına sahiptir. Sol-jel yöntemi ile biriktirilen 350 °C'de tavlandığında amorf iken daha yüksek sıcaklıklarda tavlandığında kristal faza geçtiği görülmüştür. Elektriksel karakterizasyonunda malzemelerin yüksek dirence sahip olduğu fakat bu sonuçların ölçümlerin vakumda ya da atmosferde yapılmasıyla değiştiği görülmüştür. Bunun aksine aerosol destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanıldığında filmlerin gözeneksiz, polikristal ve iletken olduğu görülmüştür ve bu sonuç ölçüm yapılan ortamın değişmesiyle değişmemiştir (O'Brien vd., 2010).

Bir diğer çalışmada farklı biriktirme zamanları ile aerosol püskürtme piroliz tekniğiyle ZnO filmler sentezlenmiştir. Biriktirilen filmlerin yüzey morfolojisi, kristal yapısı ve kesit analizi XRD, FIB-SEM, AFM ve HR-TEM ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

XRD analizinden filmlerin polikristal formda olduğu, kesit analizinden filmlerin nanoparçacıklar içerdiği ve sütun yapılar halinde alttaşa dik yöneldiği tespit edilmiştir. ZnO kristallenme boyutlarının ve mertebesinin, hidrojen ve metan gazlarını tespit edebilme performansı tespit edilmiştir. Yüksek hassasiyeti ve güvenilirliği ile ZnO nanoparçacıklar pek çok avantaja sahiptir (Motaung vd., 2013).

Başka bir çalışmada; filmlerin yüzey morfolojisini, optik ve elektriksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla indiyum katkılı çinko oksit (ZnO:In) ince filmler; su, asetik asit ve metanol karışımı içinde 0,2 M indiyum sülfat ve 0,2 M çinko asetat karıştırılarak hazırlanmıştır. İndiyum kaynağı olarak kullanılan indiyum sülfat sırasıyla % 1, 2 ve 3 olarak üç farklı atomik konsantrasyonda seçilmiştir. Filmler 385 °C ve 445 °C aralığındaki sıcaklıklarda biriktirilmiştir. Elektriksel ve optik özelliklerin alttaş sıcaklığı ve katkılama konsantrasyonuna bağımlılığı (etkisi) çalışılmıştır. % 3'lük ZnO:In için elektriksel direnç  $1.6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 'ye kadar düşmüş, elektron mobilitesi yaklaşık  $11 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , taşıyıcı konsantrasyonu  $4.96 - 8.98 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  aralığında ve optik geçirgenlik yaklaşık % 80 civarında elde edilmiştir (Biswal vd., 2014).

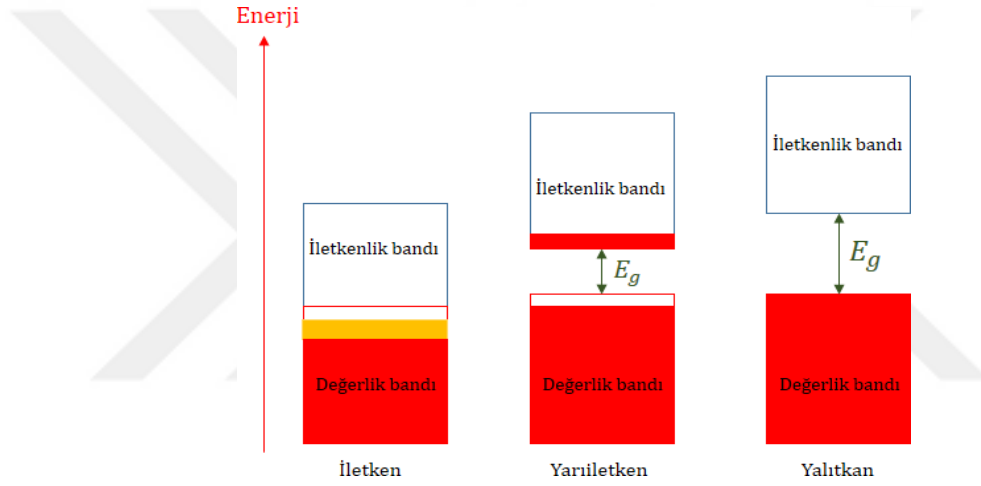
Bir diğer çalışmada da Ultrasonik Sprey Piroliz yöntemiyle üretilen ZnO ve ZnO:Al filmlerin morfoloji, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde öncül maddenin cinsi, biriktirme zamanı ve katkılama konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada öncül madde olarak Zn asetat ve Zn nitrat kullanılmıştır. Bu öncül maddesi içerisine Al katkılayarak ve katkılama yapılmadan filmlerin özelliklerine bakılmıştır. Alttaş sıcaklığı 400 °C olarak belirlenmiştir. Biriktirme zamanı olarak 30, 60 ve 120 dk seçilmiştir. 30 dk için filmlerin kalınlığı 30 nm - 45 nm arasındadır. Zn asetat için biriktirme 1 nm/dk, Zn nitrat için 1,5 nm/dk olarak belirlenmiştir. Biriktirilen filmlerde iyi yapışma ve mükemmel optik geçirgenlik mevcuttur. Çinko asetatla kayda değer ölçüde düşük direnç vardır (30 dk için  $14 \Omega\text{cm}$  ). % 5 oranına kadar Al katkılama, filmlerin optik geçirgenliğini etkilemeksizin direnci  $4 \Omega\text{cm}$  daha aşağı çekmiştir. Sonuç olarak çinko nitrat ile biriktirilen filmlerin foto iletkenliğinin çinko asetatla biriktirilen filmlere göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir (Kenanakis vd., 2014).



## 2.1. Yarıiletkenler

Katı malzemeler elektriksel özelliklerine göre iletken, yarıiletken ve yalıtkan olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Bunlar;  $10^{-6} - 10^{-4} \Omega\text{m}$  aralığında öz direnç değerlerine sahip olan metaller,  $10^{-4} - 10^{10} \Omega\text{m}$  aralığında öz direnç değerlerine sahip yarıiletkenler ve öz dirençleri  $10^{10} \Omega\text{m}$  değerine eşit veya büyük olan yalıtkanlardır.

İletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olarak gruplandırılan bu maddeler arasında temel farklılıklar vardır. Bu farklılıklar maddelerin Şekil 2.1’ de görüldüğü gibi, malzemelerin enerji bant yapıları ile açıklanabilir.



Şekil 2.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddelerin yasak enerji aralıklarına göre enerji bant diyagramları (Koç, 2018)

Şekil 2.1’ de görüldüğü gibi, bu üç grup malzemelerin enerji bant yapıları karşılaştırıldığı zaman yarıiletken malzemelerin enerji bant yapılarının daha çok yalıtkan maddelere benzediği görülmektedir. Tek farklılığın enerji bant aralığının yalıtkan maddeye göre daha küçük olmasıdır. Yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda elektronlarla dolu olan değerlik bandı ve boş olan iletkenlik bandı arasında kalan bu bölge, yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) olarak da bilinir (Bilgen, 2008).

Diğer taraftan, yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla değişir, bunun nedeni değerlik bandında bulunan elektronların aldıkları ısı enerjisi ile değerlik bandından iletkenlik bandına geçme olasılıklarının artmasından kaynaklanır. Onun için, sıcaklık arttıkça yarıiletkenlerin iletkenliği de artar. Fakat mutlak sıfırda ( $T = 0 \text{ K}$ ) elektronların

yukarıda bahsedilen bantlar arası geçiş olasılığı sıfır olacağı için elektriksel iletkenlik özelliği bakımından yalıtkan gibi davranırlar. Genellikle, yarıiletkenlerin yasak bant aralığı 3,8 eV'den küçük ve yalıtkanların da 4 eV'den büyüktür.

Diğer taraftan, yarıiletken maddeleri elektrik ve optik özelliklerinden dolayı saf ve katkılı olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Bu iki çeşit yarıiletken maddenin elektro-optik özellikleri aşağıdaki bölümde kısaca açıklanmıştır.

### **2.1.1. Saf Yarıiletkenler**

İletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu ile değerlik bandındaki boşluk (hole) yoğunluğu eşit ise; böyle yarıiletkenlere saf (öz) yarıiletkenler denir (Yacobi vd., 2002).

Bir saf yarıiletkende bağlanma elektronları, bir metalin bağlanma elektronları gibi rastgele dolaşamazlar. Yarıiletkenin bağlanma elektronları komşu iyonlarla sıkı bir şekilde bağlıdır (Park vd., 2002).

Safsızlık veya kusur içermeyen bir saf yarıiletkende 0 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısıl olarak uyarılmış elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçerler. Geride değerlik bandında elektron tarafından doldurulmamış konumlar oluşur. Bu konumlar boşluk olarak adlandırılır ve bu boşluk elektriksel olarak pozitif yüklüdür (Çolak, 2010).

Saf yarıiletkenlerde elektronlar ve boşluklar akıma katkı sağlarlar. Kristal örgüsünden ayrılan elektronlar iletkenlik bandına çıkar ve malzeme içerisinde hareket ederler. Buna ek olarak, diğer elektronlar da örgü pozisyonları arasında sıçrama (hopping) şeklinde iletkenlik bandına çıkan elektronlardan boşalan yerleri doldurarak hareket ederler. Elektronların hareketinin tersi yönde gerçekleşen bu harekete boşluk iletimi denir (Kırmızıgül, 2008)

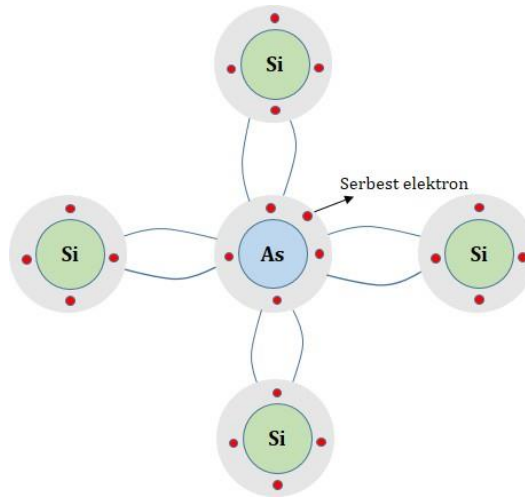
## 2.1.2. Katkılı Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin önemli özelliklerinden biri de içerisine katkılanan uygun atomlar ile elektriksel özelliklerinin değiştirilebilmesidir. Bir yarıiletkene uygun katkı atomları katkılıandığında, çoğunluk taşıyıcıları ya elektronlar ya da boşluklar olur. Burada yarıiletkene katkılanan atomlara safsızlık (impurity) atomları denir. Katkılama oranı, arzu edilen özelliğe ve kullanım alanına bağlı olarak değişir. Yarıiletkenlere katkılanan safsızlık atomları ya elektron verici (donor) ya da elektron alıcı (acceptor) olarak görev yaparlar. Yarıiletkenler, katkılama işlemi sonucunda n - tipi veya p - tipi karakter gösterirler.

### 2.1.2.1. N Tipi Yarı İletkenler

Bir yarıiletken kristal, verici atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olur. Çoğunluk taşıyıcısı elektron olan yarıiletkenlere n - tipi yarıiletkenler denir. Periyodik tablonun IV. Grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline belirli yöntemlerle V. Grup elementlerinden (As, P, Sb, N) herhangi birisinin katkılanması ile n- tipi yarıiletkenler elde edilir (Çolak, 2010).

Yarıiletken endüstrisinde kullanılan Si % 99.9999999 mertebesinde saflıktadır. Si kristaline bir As atomu katkılanırsa bu As atomu ile bir Si atomu yer değiştirir ve kristaldeki komşu Si atomlarıyla dört elektron paylaşarak dört bağ oluşturur (Şekil 2.2).

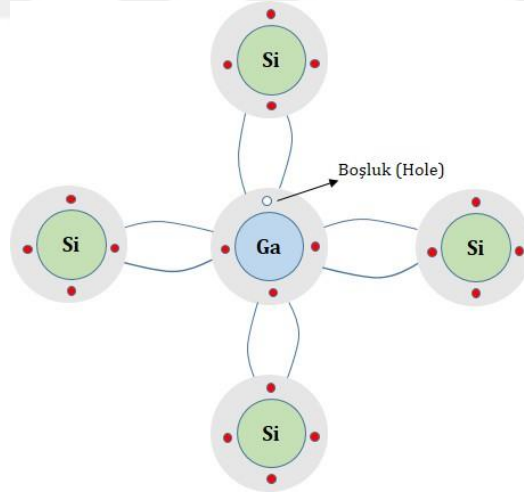


Şekil 2.2. n - tipi yarıiletken, As katkılanmış Si kristali (Koç, 2018)

As atomunun beşinci elektronu bağ yapmaz, ancak As atomuna çok zayıf bir elektriksel kuvvetle bağlıdır. Bu beşinci elektronu, bağlı olduğu atomundan koparmak için gerekli enerji Ge için 0,01 eV, Si için 0,05 eV mertebesindedir. As atomunun yapıya girmesiyle Si kristali fazla bir elektron kazanmıştır. Bu nedenle As atomu, elektron verici (donör) atomdur. Bu beşinci elektron iletkenlik bandındadır ve kristal içinde serbest halde hareket etmektedir ve elektriksel iletkenliğe katkıda bulunur (Studtmann vd., 1988).

### 2.1.2.2. P Tipi Yarı İletkenler

Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik boşluklar (holler) ile sağlanıyorsa bu tip yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken denir. p-tipi yarıiletkenlerde boşluk yoğunluğu elektron yoğunluğundan fazladır. Örneğin Si elementi, IIIA gurubu elementlerinden olan Ga ile katkılandırıldığında, silisyum atomu ile arasında kovalent bağ oluştururken silisyumun bir elektronu boşta kalır ve boşta kalan bu elektron silisyumun başka bir elektronunu yakalayarak Şekil 2.3' de olduğu gibi bağ oluşturur (Sarıoğlu, 2008).



Şekil 2.3. p - tipi yarıiletken, Ga katkılanmış Si kristali (Koç, 2018)

Bu eksik elektronun bağlanma bandından yani Si-Si kovalent bağından alınarak doldurulması için gerekli enerji seviyesi oldukça küçüktür (0,04 eV) (Kırmızıgül, 2008; Sarıoğlu, 2008). Bu durumda Ga atomu elektron alan alıcısıdır (akseptördür) ve dışarıdan elektron almış olması boşlukların oluşmasını sağlar. Bu şekilde değerlik

bandında boşluk oluşurken iletim bandına elektron çıkamaz ve p tipi yarıiletken oluşmuş olur (Borazan, 2007; Çolak, 2010).

## **2.2. ZnO' in Özellikleri ve Kullanım Alanları**

ZnO, yoğunluğu  $5.605 \text{ g/cm}^3$  ve örgü parametreleri  $a = 3.2495 \text{ \AA}$  ve  $c = 5.2069 \text{ \AA}$  olan altıgen birim hücreye sahiptir (Lide, 1992). Zn'nin son yörüngesindeki elektronlar ile O atomlarının son yörüngesindeki elektronlar hibritleşerek, O atomu ile tetrahedral uyumluluk sağlar. Bu iki element arasındaki bağlar büyük ölçüde iyoniktir. Bunun sebebi; Zn ile O atomlarının elektronegatiflik değerleri (Zn için 1.65, O için 3.44) arasındaki büyük farktan kaynaklanır.

ZnO, bir çok özelliğinden dolayı elektronik ve optoelektronik alanda kullanılan bir malzemedir. ZnO, 3.37 eV direkt yasak bant aralığına ve normal koşullarda 60 meV gibi yüksek bir eksiton bağ enerjisine sahiptir (Coleman ve Jagadish 2006).

ZnO'ya Sn katkılanması yapılarak üretilen ince filmler incelendiğinde elektriksel özelliğinin değiştiği belirlenmiş. Sn katkılanan ZnO ince filmlerin kristal yapısında,  $\text{Sn}^{+4}$  iyonunun,  $\text{Zn}^{+2}$  iyonunun yerini alması ile  $\text{Sn}^{+4}$  iyonundaki fazla 2 elektron elektriksel iletkenliğe katkıda bulunur.  $\text{Sn}^{+4}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  iyonik yarıçaplarının birbirine yakın olması ( $r_{\text{Zn}}=0.74 \text{ \AA}$  ve  $r_{\text{Sn}}=0.69 \text{ \AA}$ ) (Tsay vd. 2008.; Sangeetha vd., 2016) geçiş işlemini kolaylaştırırken, iyonik yarıçapların aynı olmaması kristal örgüde çeşitli kusurların oluşumuna sebep olur.

### **2.2.1. Çinko Oksit Nanopartiküllerinin Özellikleri**

İnorganik bir bileşik olan çinko oksitin (ZnO) toz hali, birçok alanda ürünlere katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Doğada mineral çinko taşı olarak bulunmasına rağmen, ticari uygulamaların çoğunda kullanılan ZnO, sentetik şekilde üretilmektedir.

Çinko ve oksijen periyodik tablonun II. ve VI. grubunda bulunmaktadır. ZnO, genellikle II-VI grubu yarıiletken malzeme olarak bilinmektedir. ZnO malzemesi birçok avantajlı özelliğe sahiptir. Görünür bölgede yüksek geçirgenlik, yüksek elektron mobilitesi, geniş yasak bant aralığı ve normal koşullardaki sıcaklıklarda

ışıldama olarak bilinen (lüminesans) elektronların uyarılması ile ışık yayması önemli özellikleri arasında sıralanabilir. Günümüzde, sıvı kristal görüntüleme aygıtlarında ve ısı-koruma pencerelerinde kullanılan ZnO, yakın gelecekte ince film transistör ve ışık yayan diyot uygulamalarında elektro-optik özellikleri sayesinde kullanılabilir olacaktır (Erdoğan, 2010). Tablo 2.1 de ZnO'nun çeşitli özellikleri verilmektedir.

Tablo 2.1. ZnO'nun sahip olduğu çeşitli özellikler (Erdoğan, 2010)

| Özellikler                      |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| Moleküler formülü               | ZnO                     |
| Yoğunluk                        | 5.606 g/cm <sup>3</sup> |
| Erime noktası                   | 1975 °C                 |
| Kaynama noktası                 | 2360 °C                 |
| Bant aralığı                    | 3.3 eV (direk)          |
| Kırılma indisi                  | 2.0041                  |
| Kristal Yapısı                  | Wurtzite                |
| 300 K' de ki örgü parametreleri |                         |
| $a_0$                           | 0.32495 nm              |
| $c_0$                           | 0.52069 nm              |
| $a_0 / c_0$                     | 1.602                   |
| Statik dielektrik sabiti        | 8.656                   |

### 2.2.2. Mekanik Özellikler

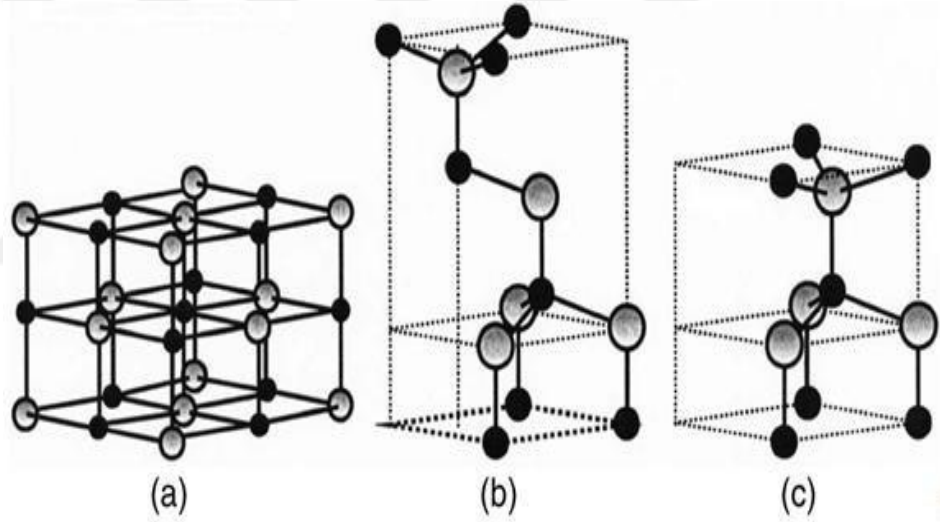
Yaklaşık 4.5 sertliği ile ZnO, mohs sıkalasında yumuşak bir malzeme olarak düşünülebilir. ZnO'nun elastik sabitleri, III-V grubu yarıiletkenler ile kıyaslandığı zaman daha küçüktür. ZnO yüksek erime sıcaklığı, yüksek ısı kapasitesi ve iletkenliği, vb. özelliklerinden dolayı seramikler malzemelerde kullanılmaktadır.

Tetrahedral yapıya sahip olan yarıiletkenler arasında bulunan ZnO, en yüksek piezoelektrik tensöre sahiptir ve GaN ve AlN bileşikleriyle karşılaştırılabilir. Bu özelliğinden dolayı, birçok piezoelektrik uygulamalarında kullanılmaktadır (Erdoğan, 2010).

### 2.2.3. Kimyasal Özellikler

Çinko oksit, beyaz toz olarak bulunur. Çinko oksit termokromik bir malzemedir, yani ısıtıldığı zaman rengi beyazdan sarıya dönerken, soğumaya bırakıldığında da tekrar beyaza döner. Bu renk değişimi, yüksek sıcaklıklarda daha fazla oksijenin yapıya girmesi, soğutulduğunda ise tekrar yapıdan çıkması ile açıklanabilir.

Hekzagonal (vürtzit), kübik çinko sülfür (cubic zinc blende) ve nadiren kübik kaya tuzu olarak çinko oksiti üç farklı kristal formda görebiliriz. Vürtzit yapısı en kararlı formudur ve en yaygın olanıdır. Kaya tuzu formu sadece 10 GPa gibi yüksek basınçta oluştuğundan dolayı daha nadir bulunmaktadır. Şekil 2.4' de ZnO'nun kristal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 2.4. ZnO'nun kristal yapılarının gösterimleri (a) Kaya tuzu, (b) Zincblende, (c) Hekzagonal vürtzit (Özgür ve ark, 2005)

Hekzagonal ve zinc blende kristal yapıları yansıma (inversiyon) simetrisine sahip değildir. Hekzagonal ve zinc blende ZnO'nun tüm bu örgü simetri özellikleri piezoelektrik ve hekzagonal ZnO'nun piroelektrik (yani sıcaklık değişimleri ile materyalin içinde kendiliğinden manyetik alan oluşması) karakteristikte davranmasına neden olur.

Oda sıcaklığında, ZnO malzemesinin, bant aralığı (3.3 eV) seviyesi oldukça yüksektir, buna bağlı olarak, saf ZnO renksiz ve geçirgen bir yapıya sahiptir. Yüksek geniş bant aralığı da bazı uygulamalarda avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu avantajlar ise, daha yüksek kırılma voltajı, yüksek elektrik alanlara dayanma kabiliyeti, daha düşük elektronik gürültü, yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek güç etkinliği olarak sıralanabilir. ZnO' nun bant genişliği, magnezyum oksit ve kadmiyum oksit ile alaşım yapılarak farklı değere (~3-4 eV) değiştirilebilir.

ZnO, katkılama işlemi yapılmadan önceki elektriksel durumlarında n-tipi karakteristiğe sahip bir yarı iletken özellik gösterir. n-tipi karakteristiğin, stokiometrik olmayan durumlardan kaynaklandığı gösterilmektedir, ancak bu konuda herhangi bir anlaşmaya varılamamıştır. Bu durumdan hidrojen safsızlıklarının sorumlu olduğu görüşü teorik çalışmalar ile açıklanmaya çalışılmıştır. Katkılamanın kontrol edilebilir olması, Zn 'ın ile Al, Ga, In gibi III. grup elementleri ile yer değiştirmesi veya oksijen ile VII. grup elementlerinde olan klor veya iyodun yer değiştirmesi işlemi kolayca gerçekleştirilebilmektedir.

#### **2.2.4. Fiziksel Özellikler**

ZnO' un p tipi yarıiletken özelliklere sahip olabilmesi için yapılan katkılama işleminde çeşitli problemler ile karşılaşılabilir. Bu problem, p-tipi katkılayıcıların yoğunluğunun düşük olmasından ve çok miktardaki n-tipi safsızlık atomlarının bunların yerini doldurmasından kaynaklanmaktadır. Buna benzer problemler GaN ve ZnSe bileşiklerinde de görülmektedir. n-tipi bir malzemenin p-tipi olarak ölçülmesinin karmaşıklığı, homojen olmamasından dolayı kaynaklanmaktadır.

Günümüzde p-tipi yarıiletken üretimi için yapılan katkılama işlemlerindeki sınırlamalar, ZnO ile yapılan elektronik ve optoelektronik çalışmaları sınırlamamaktadır. p-tipi özellik göstermesi için kullanılan katkılayıcılar arasında, Li, Na, K ( I. grup); N, P, As, Cu ve Ag gösterilebilir. Böyle olmasına rağmen, bunların büyük çoğunluğu derin alıcılar oluştururlar ve oda sıcaklığı şartlarında dikkate değer p-tipi iletkenlik sağlamazlar.



ZnO' nun elektron taşınabilirliği sıcaklığa bağlı olarak çok büyük bir hızla değişmektedir ve 80 K' de maksimum değeri olan 2000 cm<sup>2</sup>/Vs değerine sahip olmaktadır. Deşiklerin taşınabilirliği ise 5-30 cm<sup>2</sup>/Vs aralığındaki değerlerle sınırlıdır (Erdoğan, 2010).

Çinko oksit (ZnO) geleceğin önemli malzemelerinden biri olarak gösterilmektedir. Bu malzeme, oda sıcaklığı şartlarında 3,4 eV gibi geniş bir iletim bant aralığına ve 60 meV' luk yüksek bağlanma enerjisine, 400 - 2000 nm dalga boyu aralığında yüksek geçirgenliğe sahiptir. Ayrıca, 60 meV' luk yüksek bağlanma enerjisi ve optik pompalama için düşük eşik değerine sahip olmasının yanında, radyasyon direnci ve iyi biyo-uyumluluk gibi özellikleri ile de öne çıkmaktadır. 3,4 eV' den daha büyük yasak enerji aralığına sahip bileşikler keşfedilmiş olmasına rağmen, yukarıda bahsedilen özellikleri ile birçok aygıt uygulamasında ideal bir aday olarak çalışılmaya devam edilmektedir. Ergime noktası yaklaşık 1975 °C, atom ağırlığı 81.408 g/mol, yoğunluğu 5.606 g/cm<sup>3</sup> ve ısı kapasitesi 40,3 J/mol K' dir (Jagdish vd., 2007).

#### **2.2.5. Çinko Oksitin Kullanım Alanları**

Çinko oksit malzemeleri geniş bant aralığına sahip yarıiletken özelliği sahiptir. Bundan dolayı yüksek mekanik, termal-kimyasal kararlılık, yüksek bağlanma enerjisi ve iyi iletkenliğe sahiptir. Ayrıca, düşük üretim maliyetine sahip olmaları; elektronik, optoelektronik ve piezoelektrik özelliklerinin uygun elementlerle katılanmasıyla değiştirilebilmektedir. Bu özelliklere sahip olması, ZnO nanoyapıların çok çeşitli uygulama alanlarında kullanımını mümkün kılmaktadır (Ergin vd., 2009; Romero vd., 2006).

##### **2.2.5.1. Elektronikte Kullanımı**

ZnO nanoyapılarının sahip oldukları çarpıcı özellikleri elektronik sektörü için her geçen gün daha fazla aranan bir malzeme olmasını sağlamaktadır. Örneğin, elektronik sektöründeki önemli uygulama alanlarından bir tanesi varistörlerdir. Varistörler, yüksek gerilim iletim-dağıtım hatlarında ve elektronik devrelerde ani voltaj dalgalanmalarına karşı koruma sağlamaktır. Düşük maliyetle üretilen bu cihazlar ve yüksek güvenilirliğe sahiptirler. Lineer olmayan akım-voltaj

karakteristikleri ve enerji depolama kapasiteleri nedeniyle ZnO varistörler, düşük akım elektronik devrelerinde dalga emici devre elemanı olarak kullanılırlar. Varistörler için kritik çalışma gerilim değeri, tanecik boyutlarıyla orantılıdır. Şöyle ki, küçük boyutlu ZnO parçacıkları kritik voltaj değerini düşürmektedir. Varistörler, ZnO temelli yapılar olmalarına rağmen, farklı metal oksit malzemelerle ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  gibi) katkılama işlemi yapılabilmektedir (Singhal vd., 1997).

ZnO partiküllerinin elektronik endüstrisindeki önemli kullanım alanlarından bir diğeri, biyosensör uygulamalarda kullanılmak için üretilen elektrotlardır. ZnO'nun koloidal taneciklerin elektrik alanda hareket etmediği pH değeri olan izoelektrik noktasının yüksek olması (9,5), biyo-uyumluluk ve hızlı elektron transfer kinetiği gibi özellikleri biyosensör uygulamalarında ZnO'yu dikkat çekici bir malzeme konumuna getirmiştir. Yüksek izoelektrik noktaya sahip olması düşük izoelektrik noktaya sahip proteinlerin emilimi için ZnO'yu tercih edilebilir bir yapı haline getirmektedir (Kumar vd., 2008).

Son yıllarda artan opto-elektronik cihazların kullanımı, düşük maliyetli şeffaf iletken oksit filmlere duyulan ihtiyacı da artırmıştır. Gaz-sensör uygulamaları bu uygulama alanlarından bir tanesidir. Çinko oksit ince filmler diğer oksit filmler ile karşılaştırıldığında yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığa sahiptir. Bu da çevreye karşı duyarlı bir malzeme olduğunu göstermektedir. ZnO nanotellerin oda sıcaklığındaki duyarlı çalışabilirlikleri kanıtlanmıştır fakat ince film gaz-sensörleri verimli olarak çalışabilmek için yüksek sıcaklık değerlerindeki ortamlarda çalıştırılmalıdır. Gaz-sensör uygulamalarında, çalışma hassasiyeti ZnO film yüzeyindeki oksijen boşluk miktarlarının yardımıyla kontrol edilir. ZnO'nun yüzeyindeki serbest elektronlar, elektriksel olarak iletken durumdadır. Ancak hava ile temas eden ZnO, oksijen atomlarını yakalar ve serbest elektronların sayısında bir azalma olur. Serbest elektronların sayısındaki azalma ise elektriksel iletkenliğin azalmasıyla sonuçlanır. Bundan farklı olarak indirgeyici bir gazın bulunduğu bir ortamda oksijen ve elektronlar serbest konuma geçerler ve elektriksel iletkenlik yükselir. Elektronik yarıiletkenin havadaki gaz yoğunluğunu

tespit etmesine dayanan bu sistemde, önemli olan yarıiletkenin hangi gaza karşı tam seçici olduğunu ayarlayabilmektir (Schmidt vd., 2007).

Yapılan bir diğer çalışmada; ZnO yarıiletken malzemelerin, ışık yayan diyot araştırmalarında geniş bir çalışma alanına sahip olduğu rapor edilmiştir. ZnO nanotellerden morötesi lazerler üzerine yapılan çalışmanın yayınlandığı tarihten sonra, diyot yapımında kullanılan bir boyutlu ZnO nanoyapılara duyulan ilgi oldukça artmaktadır. Uzun yıllar boyunca, mor ötesi ışık yayan diyotların büyük bir çoğunluğu diğer tekniklere göre görece pahalı olan buhar faz biriktirme metodu ve GaN malzemesiyle üretilmiştir. Ancak ZnO, daha ucuz ve karmaşık koşullar (vakum gibi) gerektirmeyen, düşük sıcaklıkta çözelti bazlı elektrokimyasal biriktirme tekniğiyle üretilebilmek (Liu vd., 2006). ZnO nanoyapılar, yukarıda bahsedilen elektro-optik özellikleri sayesinde elektronik uygulamalarda kullanımı her geçen gün artmaktadır.

#### **2.2.5.2. Kimya Sektöründe Kullanımı**

Kimya endüstrisinde ZnO nanoparçacıklar yüzey boyalarına, dokumalara ve plastik vb. malzemelere katıldığında, bu malzemelerin antibakteriyel özellik ve mantar önleyici özellik kazanmasını sağlamaktadır. Boya, ZnO nanopartiküller ile katkılanarak; koku önleyici, UV absorbe edici ve antibakteriyel özellikler kazanmaktadır.

ZnO nanopartiküller kozmetik endüstrisinde, bakteri ve mantarların gelişiminin önlenmesini sağlamak amacıyla ve nano boyutta şeffaf olması nedeniyle, UVA ve UVB ışınlarına karşı koruma özellikleri sebebiyle başta güneş kremlerinin üretimi olmak üzere kişisel bakım ürünlerinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bazı tekstil ürünlerine ZnO nanoparçacık katılması, ürünlere uzun süreli antimikrobiyal özellik kazandırır. Böylece mikropların gelişmesi ve çoğalması engellenmiş olur. ZnO, UV ışınlarına karşı koruma sağladığından dolayı tekstil ürünlerinde kullanılır. Ayrıca, ZnO renksiz olduğundan dolayı, çalışılan malzeme üzerinde gözle görülemez (Lines, 2008).

## **2.3. İnce Film Biriktirme Teknikleri**

### **2.3.1. Buhar Taşınım Yöntemi (VLS)**

Buhar taşınım yönteminde tüp fırın içerisinde elde edilen kaplanacak malzemenin buharı, taşıyıcı gaz ile altlık üzerine taşınarak alttaş üzerinde yoğun bir ortam oluşmaktadır. Belli bir seviyeye ulaştığında çökelme işlemi başlar, kaplanacak malzeme sıvı- katı arayüzeyine doğru çökelir ve sıvı yüzeyinde birikme olur. Bu süreçte seçilen katalizörün nano yapısı bileşiklerinden daha kararlı olması gereklidir. (Jian vd., 2006).

### **2.3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi**

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yüksek saflıkta ve iyi özelliklere sahip ince filmler üretilebilmektedir. Genellikle yarıiletken sanayinde ince film üretimi için kullanılır. Bu yöntem; kapalı bir ortam içerisinde kimyasal gazların salınımıyla meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucunda alttaş üzerine ince filmlerin biriktirilmesi ile gerçekleşir. Bu yöntemde ince filmlerin kalınlığı üretilecek ince filme ve ortam koşullarına bağlı olarak 1 ile 100 nanometre aralığındadır.

### **2.3.3. Hidrotermal Üretim**

Saf oksit toz üretiminde en iyi yöntemlerden biri hidrotermal üretimdir. Bu üretim tekniğinde H<sub>2</sub>O katalizör ve bazen de katı faz bileşeni olarak gerekmekte ve öncül malzeme mümkün olduğunca saf ve homojen olmalıdır. Hidrotermal üretim yöntemiyle üretilen tozlar doğrudan çözeltiden elde edilir. Toz üretim sıcaklığına bağlı olarak susuz, kristal veya amorf özellik gösterebilirler. Bu yöntemde partikül boyutu sıcaklıkla, partikül şekli ise başlangıç malzemesiyle kontrol edilebilmektedir (Sömiya vd., 2000).

### 2.3.4. Sprey Piroliz Yöntemi

Sprey piroliz yöntemi, diğer yöntemlere kıyasla (vakum, yüksek sıcaklık vb. gerektirmediğinden dolayı) ekonomik olması sebebi ile çözelti haline getirilebilen materyallerin üretiminde tercih edilebilir. Nozüle gönderilen çözülden aerosol damlacıkları elde edilir ve oluşan bu damlacıklar alttaş üzerine gönderilir. Böylece, alttaş üzerinde biriken damlacıkların dönüşümü gerçekleşir ve ince film kaplama oluşur.

### 2.3.5. Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi

Ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile manyetik, optik, yarıiletken ve süper iletken özelliklere sahip olan çeşitli malzemeler ince film formunda üretilebilmektedir. Bu yöntem hazırlanan çözeltinin şırınga ile hatta sürülmesi ve nozüle gelen çözeltinin ultrasonik ses dalgaları ile atomize edilerek ısıtılmış olan alttaş üzerine püskürtülmesi ile gerçekleşmektedir. Isıtılmış taban üzerine atomize edilerek püskürtülen damlacıkların alttaşın üzerine düşmeden piroliz işleminin gerçekleşmesiyle alttaşın üzerine tutunması ile ince filmler elde edilmektedir. Genel olarak elde edilen ince filmler polikristal yapıdadır. Bu yöntem basit, ekonomik, geniş alan kaplama imkanı ve vakum gerektirmediği için en çok tercih edilen yöntemlerdendir. Bu teknikte ürettiğimiz ince filmler üzerine birçok parametre etki etmektedir. Bu parametreler; alttaş sıcaklığı, nozül frekansı, akış hızı, şekillendirme havası basıncı, alttaş ile nozül arası mesafe, püskürtme zamanı, çözelti konsantrasyonu, çözelti miktarı, başlangıç çözeltisi, geçiş sayısı, çözelti damlacıklarının aerodinamiğidir. Üretilmek istenen filmlerin bütün parametreleri ayarlanabilmekte ve istenilen filmler elde edilebilmektedir. Bu yöntemle üretim yapılırken herhangi bir parametrenin değiştirilmesi elde edeceğimiz filmin bütün özelliklerini değiştirmektedir. Üreteceğimiz filmlere göre parametreler belirlenmekte ve ona göre üretim yapılmaktadır. Bu yöntemin avantajları ve dezavantajları;

*Avantajları;*

1. Düşük donanım maliyeti,
2. Yüksek kaplama oranı,
3. Geniş alan kaplama,

4. Hazırlanan çözeltiye istediğimiz miktarda katkı yaparak üretilen filmin özelliklerinin ayarlanabilmesidir.

*Dezavantajları;*

1. Atmosfer şartlarından etkilenmesi,
2. Pürüzlü yapıların oluşabilmesidir.

### **2.3.6. Ultrasonik Sprey Piroлиз Tekniği Parametreleri**

#### **2.3.6.1. Konsantrasyon Etkisi**

Partikül oluşumuna en fazla etki eden parametrelerden birisi de çözelti konsantrasyonudur. USP tekniğinde üretilen damlacığın merkezindeki konsantrasyon, damlacık sıcaklığındaki çözelti denge durumuna eşit veya büyük ise yüzeyde oluşan çekirdeklenme damlacık boyunca oluşan çökeltmenin hızını artırmakta ve hacimsel çökeltme görülmektedir. Damlacığın merkezindeki konsantrasyon denge durumundan küçük ise yüzey çekirdeklenmesi gerçekleşmektedir. Üreteceğimiz üründe istediğimiz özelliklere göre çözelti konsantrasyonu belirlenebilmektedir. Hacimsel çökeltme için yüksek konsantrasyon, yüzey çökeltmesi için düşük konsantrasyon uygundur. Hacimsel çökeltmenin olduğu durumlarda partiküller ısıtılmış bölgede yeterli sürede kalabiliyorsa boyut dağılımı küçük ve yoğun katı partiküller elde edilmektedir. Damlacıklar ısıtılmış bölgede yeterli sürede kalamazlarsa dar boyut dağılımına sahip partiküller elde edilmektedir. Yüzey çökeltmesi olduğunda küçük boyut dağılımına sahip içi boş veya yoğun yapılar elde edilmektedir. Bu durum her zaman geçerli olmamaktadır. Bazı durumlarda ise geniş boyutlara da sahip olabilmektedir (Jokanović vd., 2004). USP yönteminde başlangıç çözeltisi hazırlanırken genellikle çözücü olarak su ya da alkol kullanılırken, çözünen malzemenin nitrat, klorür ve asetat gibi tuzları kullanılmaktadır. Farklı tuzlar kullanılarak hazırlanan başlangıç çözeltilerinden elde edilen partiküllerin yüzey morfolojilerinde farklılık olurken kristal yapıları aynı kalmaktadır (Wang vd., 2004).

#### **2.3.6.2. Frekans Etkisi**

Üretime etki eden parametrelerden biriside frekanstır. Nozül frekansı aerosol damlacıklarının boyutlarını etkilemektedir. Frekans artırıldığı zaman aerosol

damlacıklarının boyutlarında küçülme meydana gelmektedir. Frekans azaltıldığı zaman ise damlacık boyutlarında büyüme meydana gelmektedir. Frekans aerosol damlacık boyutu ile ters orantılıdır (Tsai vd., 2004). Frekans ile damlacık boyutu arasındaki ifade aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir (Peskin vd., 1963).

$$D= 0,34 \times \left( \frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.1)$$

Burada D ortalama damlacık çapını,  $\rho$  çözelti (sıvı) yoğunluğunu,  $\gamma$  yüzey gerilimini ve  $f$  gönderilen ultrasonik dalganın frekansını göstermektedir.

### **2.3.6.3. Çözelti Akış Hızı ve Süresi**

Çözeltinin akış hızı üretilecek filmlerin kalitesini etkileyen önemli bir parametredir. Çözelti akış hızının normal değerinin üzerinde olması gözenekli film oluşmasına ve taban sıcaklığının kontrolünün zorlaşmasına sebep olmaktadır. Çözelti akış hızının normal değerinin altında olması ise enerji ve zaman kaybına neden olmaktadır. Püskürtülecek çözeltilerin akış hızını belirlemek için akış ölçer kullanılmaktadır. Her çözeltinin kendine uygun akış hızı bulunmaktadır. Akış hızının yanında akış süreside önemli etkenlerdendir. Akış hızının süresinin uzun ya da kısa olması biriktirilen filmlerin kalınlıklarını ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir (Özer, 2010).

### **2.3.6.4. Püskürtme Başlığı ile Taban Arasındaki Mesafe**

Püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, üretilen filmlerin kalitesini ve kalınlıklarını etkilemektedir. Aradaki mesafe normal değer üzerinde olursa çözelti alttaşa ulaşmadan buharlaşmakta, damlacık sayısı azalmakta ve alttaş üzerinde kaplanmayan bölgeler kalmaktadır. Aradaki mesafe normal değer altında olursa alttaş üzerinde tortular oluşabilmekte ve daha kalın filmler elde edilmektedir. Genellikle aradaki mesafe 30 ile 40 cm arasındadır (Özer, 2010).

### 2.3.6.5. Taban Sıcaklığı Etkisi

Taban sıcaklığının sabit bir değerde tutulması zor olduğundan dolayı taban sıcaklığında  $\pm 5$  °C gibi bir sapma olmaktadır. Püskürtme sırasında kullanılan çözeltiler ve şekillendirici hava taban sıcaklığının bir miktar düşmesine neden olmakta ve istenen sıcaklık değerlerinde kalabilmek için taban önceden yüksek sıcaklıkta ısıtılmalıdır (Köse, 1993; Atay, 2001). Kimyasal püskürtme tekniğinin kullanıldığı üretim tekniklerinde taban sıcaklığı önemli bir parametredir. Taban sıcaklığı üretilen filmin fiziksel özelliklerini ve kalınlığını etkilemektedir. Taban sıcaklığı ince filmin oluşması için gereken sıcaklık değerinde olmadığı zaman filmlerin yüzeye tutunması kuvvetli veya zayıf olmaktadır. Taban sıcaklığının düşük ya da yüksek olması oluşan filmlerin kalınlığını da etkilemektedir. Yüksek taban sıcaklıkları filmlerin ince ve düşük taban sıcaklıkları ise filmlerin kalın olmasına sebep olmaktadır (Ceylan, 2012).



### **3. YÖNTEM VE ÇALIŞMALAR**

#### **3.1. Alttaş Seçimi ve Temizliği**

Bu çalışmamızda alttaş olarak mikroskop camı kullanılmıştır. Camlar yapacağımız üretim ve karakterizasyon işlemlerine uygun olarak  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  ve  $3 \times 1 \text{ cm}^2$  boyutlarında kesilmiştir.

Camların iki yüzü de sünger, deterjan ve su ile cama zarar vermeyecek şekilde temizlenmelidir. Sünger ile temizlerken yumuşak tarafı kullanılmalı ve cama zarar verilmemelidir. Camlar iyi bir şekilde su ile durulanmalıdır. Durulanan camlar saf sudan geçirilerek beherin büyüklüğüne göre içerisine birbirini çizmeyecek şekilde yerleştirilmeli ve camların yüzeyini biraz geçecek şekilde saf su eklenmelidir. Beherler ultrasonik banyoda  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 20 dakika bekletilmelidir. Camlar banyo işleminden sonra kurutulup etanol ve aseton karışımı içerisine yerleştirilerek tekrar ultrasonik banyoda  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 20 dakika bekletilmelidir. Daha sonra camlar kurutulup temizlik işleminin son aşamasına geçilerek camlar hidroklorik asit içerisinde ultrasonik banyoda  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de bekletilmelidir. Bu işlemden sonra camlar azot gazı ile kurutulup numune kabında kaplama işlemi yapılana kadar muhafaza edilmelidir. Kaplama yapılmadan önce tekrar azot gazı ile varsa üzerinde kalan toz parçacıkları temizlenmeli ve camımız üretim için alttaş ısıtıcının üzerine yerleştirilmelidir.

#### **3.2. Başlangıç Maddeleri ve Solüsyonun Hazırlanması**

ZnO film elde etmede farklı başlangıç malzemeleri kullanılabilir. Bu çalışmada başlangıç solüsyonu olarak Zinc nitrate hexahydrate  $(\text{CH}_3 \text{COO})_2 \text{Zn} \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$  ve çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Başlangıç solüsyonu 0.2 M Zinc nitrate hexahydrate ile etanol balon joje içerisinde yarım saat ultrasonik banyoda bekletildikten sonra kullanıma hazır hale getirilmiştir.

#### **3.3. Filmin Kaplanması**

Üzerine ince film biriktirilecek olan cam altlıklar uygun boyutlarda kesilmiştir ve yukarıda anlatıldığı gibi temizlik işlemlerinden geçirilmiştir. Böylece üzerine ince film

biriktirmeye hazır duruma getirilmiş ve cam altlıklar üzerine ultrasonik spreylendirme yöntemi kullanılarak ZnO ince filmlerinin biriktirilmesi aşamasına geçilmiştir.

Hazırlanan çözelti sıcaklığı 400 °C' ye olan camlar üzerine 10, 20 ve 30 dakika süreyle ultrasonik spreylendirme yöntemi ile kaplanmıştır. Alttaşı ısıtılmasının sebebi kaplama sırasında piroliz işleminin istenilen şekilde gerçekleşmesi ve ZnO ince film elde etmek içindir. Kaplama parametreleri olarak nozül frekansı 120 kHz, alttaş nozül arası mesafe 12 cm, şekillendirici hava basıncı 1 kPa, akış hızı 0.5 ml/dk ve 30 dakika kaplama süresi kullanılarak kaplama atmosfer basıncı altında yapılmıştır.

Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra ZnO ince filmler atmosfer koşullarında 550 °C' de 45 dakika tavlama işlemine tabi tutulmuştur. İnce film kaplama işlemi Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesindeki üretim laboratuvarlarında bulunan ve Şekil 3.1' te gösterilen SONOTEK FLEXİ USP cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



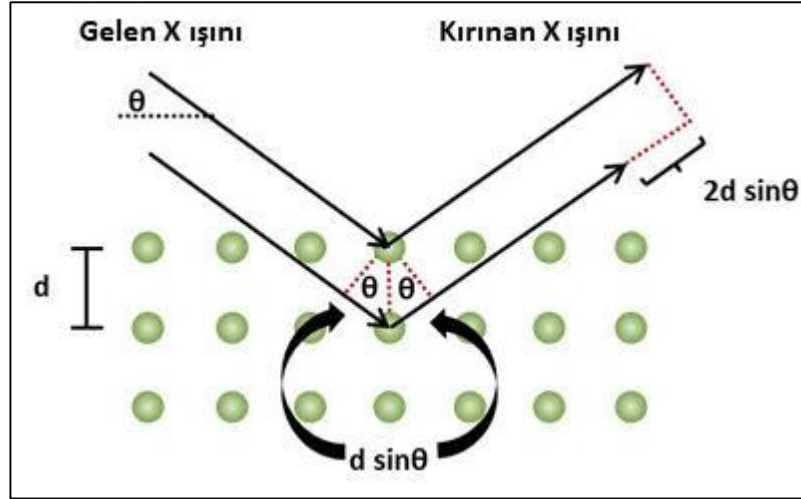
Şekil 3.1. Sonotek Flexi USP cihazı

### 3.4. Karakterizasyon İşleminde Kullanılan Yöntemler

#### 3.4.1. X-ışını Kırınım Analizi

X Işını Kırınımı (XRD) yöntemi, X ışınları kullanılarak bir kristal düzlemin atomlarının yaptığı saçılma ile oluşturdukları girişim desenine dayalı yapısal analiz yöntemidir. XRD analizi ile kayaçların, ince filmlerin, polimerlerin ve kristal malzemelerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. Bu analiz yöntemi ile malzemenin kristal yapıları, tanecik boyutları, kristaldeki atom düzlemleri arasındaki mesafe ve kristaldeki atom dizilimleri hakkında bilgi sahibi olunabilir.

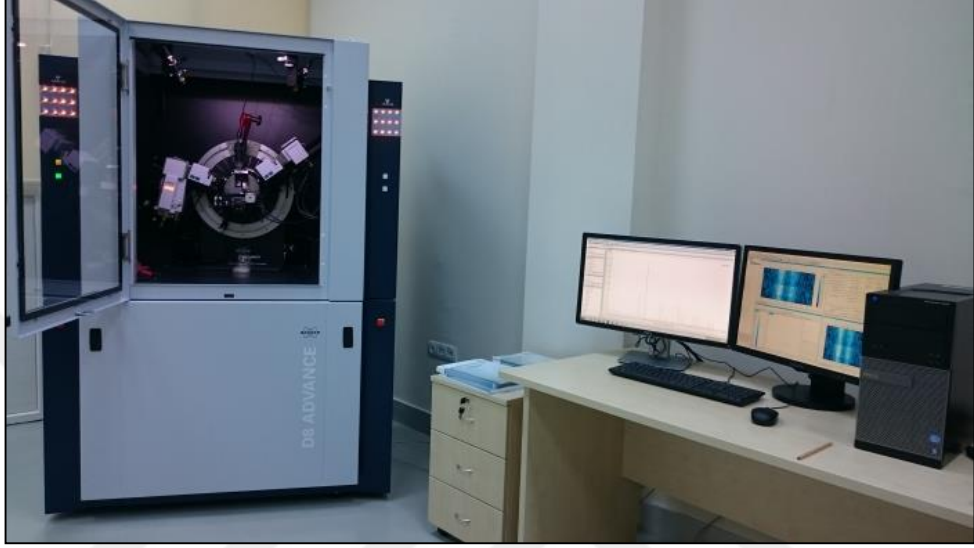
Kristallerde kırınım olayı Bragg kanunu ile fiziksel bir model oluşturur. Kristal düzleme gönderilen karakteristik X ışınlarının malzeme yapısı hakkında bilgi verebilmesi için düzlemden saçılan ışınların yapıcı bir girişim deseni oluşturması gerekir. Gönderilen ışın ile düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katları;  $n\lambda = 2d \sin\theta$  ise yapıcı bir girişim deseni oluşur (Lines, 2007). Bu bağlantıya Bragg kanunu denir.



Şekil 3.2. X ışını kırınımı yöntemi (Wiki.anton-paar, 2017)

X-ışınları difraksiyonu (XRD) alttaş üzerine büyütülen ince filmlerin karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. X-ışınları difraktometresinin dizaynı; difraktometre; goniometre, tüp, tüp duruşu, ölçümler için gerekli slit sistem, numune taşıyıcı ve

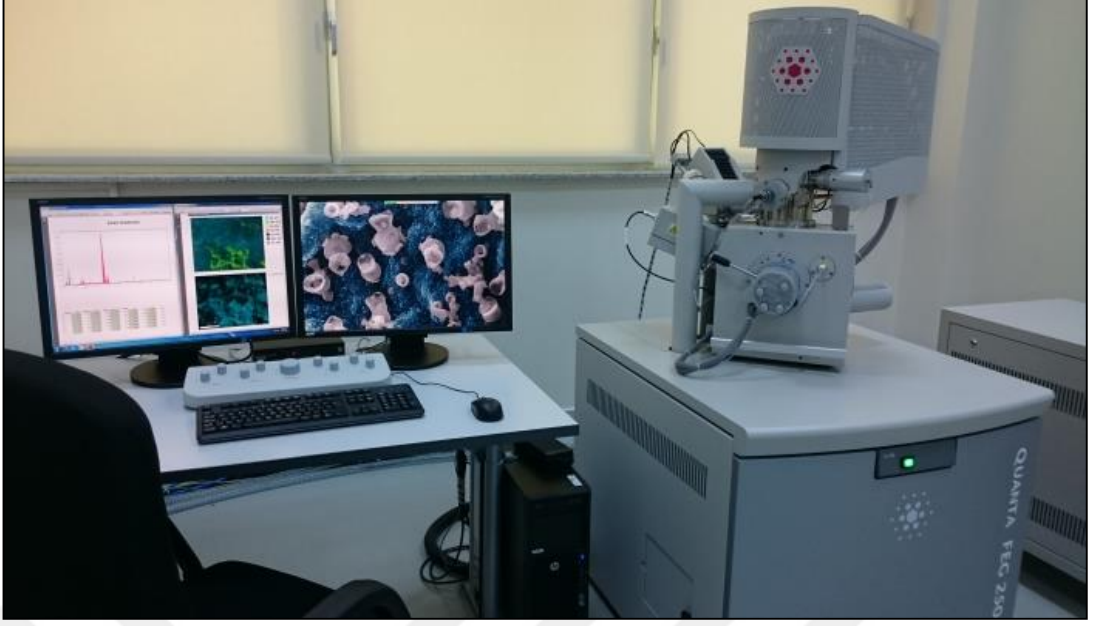
dedektörden oluşur. Bu birim dikey ve yatay olarak radyasyon koruması yerleşmesinde veya ayırma masasında yüklenir. Bu tez kapsamında üretilen numunelerin XRD ölçümleri Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde dalgaboyu  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  olan  $\text{CuK}\alpha$  olan XRD cihazı ile yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yapıldı.



Şekil 3.3. Bruker D8 Advance Twin-Twin XRD cihazı

### 3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu

Elektron mikroskobunun kısaca çalışma prensibi bir elektron kaynağından salınan elektronların numune ile etkileşmesi ile elde edilen verilerin algılayıcılar tarafından işlenerek görüntü elde edilmesidir. Elektron mikroskobu ile üretilen malzemelerin yüzey görüntüleri, elementel analizi, faz dağılımları ve bileşenleri incelenmektedir. Üretilen ZnO ince filmlerin yüzey görüntüleri ve kalınlıkları Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi karakterizasyon laboratuvarlarında bulunan ve Şekil 3.4' de gösterilen FEI QUANTA FEG 250 SEM Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope) ile ölçülmüştür. Filmlerin elementel analizi SEM cihazına bağlı olan EDAX METEK Enerji-Ayrımlı X-Işını Analiz (EDS) detektörü ile yapılmıştır.



Şekil 3.4. Fei Quanta Feg 250 SEM cihazı

### 3.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu

AFM esnek bir maniveladan ve (yüzeyi taramak için kullanılan) buna bağlı sivri bir uçtan oluşmaktadır. Uç, numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile yüzey arasındaki kuvvetler Hooke kanunu manivelanın bükülmesine yol açmaktadır. Genellikle maniveladaki bükülme, manivelanın bir ucundan dedektöre yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülmektedir. Zno ince filmlerinin yüzey morfolojisi ve yüzey pürüzlülüğü Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesindeki karakterizasyon laboratuvarlarında bulunan ve Şekil 3.5' de gösterilen NANOMAGNETICS ez-AFM Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile yapılmıştır.



Şekil 3.5. Nanomagnetics ez-AFM Atomik Kuvvet Mikroskobu

### 3.4.4. UV-VIS

ZnO ince filmlerin optik özellikleri Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesindeki karakterizasyon Laboratuvarı bünyesinde bulunan ve Şekil 3.6' de gösterilen Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sistemi ile belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sistemi

### 3.4.5. Üretim Sonrası Isıl İşlem (Tavlama)

Tavlama işlemi, Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesindeki ince film üretim laboratuvarında bulunan ve Şekil 3.7' de gösterilen PROTHERM marka kül fırınında gerçekleştirilmiştir.



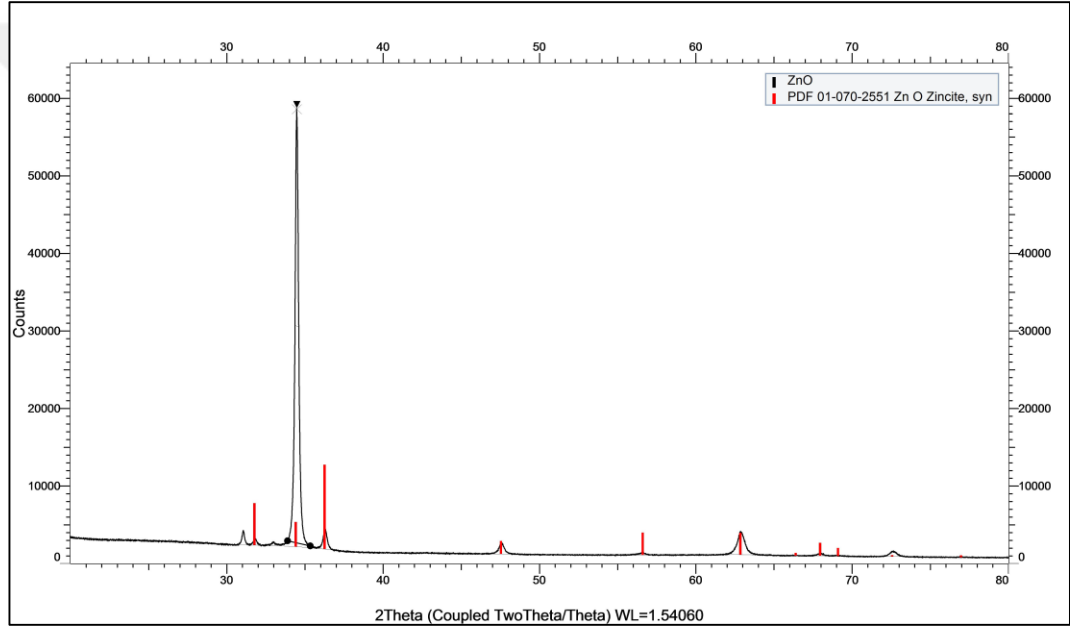
Şekil 3.7. Protherm kül fırını

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Üretilen numuneler atmosfer ortamında 45 dakika süreyle tavlandı. Tavlama işleminin ardından tavlanan ve tavlınmayan 30 geçişteki numunelerin SEM, XRD, AFM, optik soğurma ve EDX analizleri yapıldı.

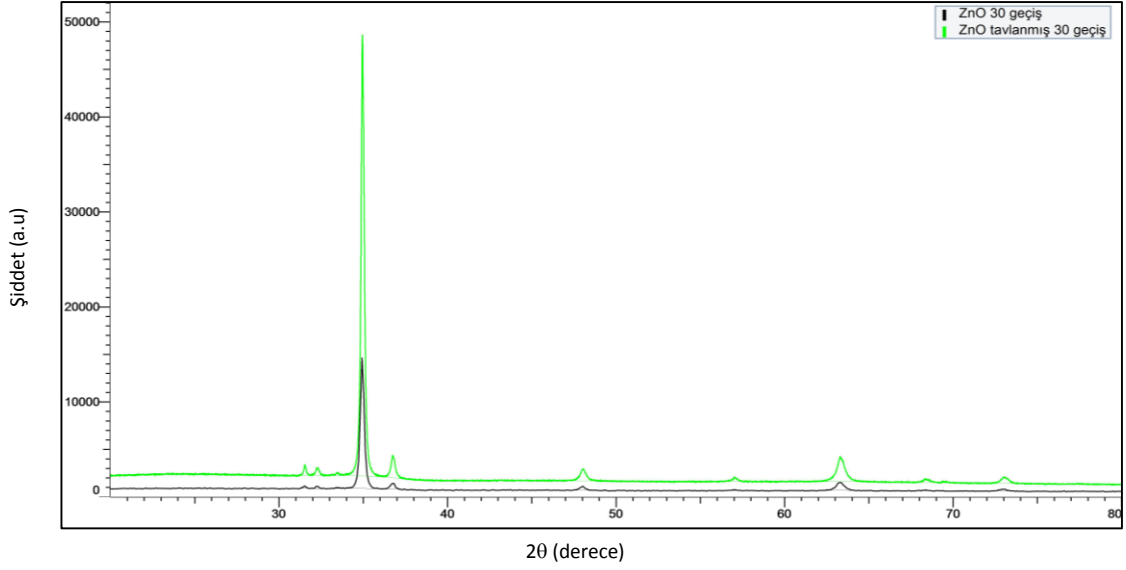
### 4.1. XRD Analizi Sonuçları

Şekil 4.1’ de ZnO kaplı filmin XRD deseni verilmektedir. Kaplanan filmin 38,2 nm kristal büyüklüğüne sahip olduğu hesaplanmış ve PDF 01-075-9187 kart numarasıyla eşleştiği görülmüştür.



Şekil 4.1. ZnO Kaplı Filmin XRD Grafiği





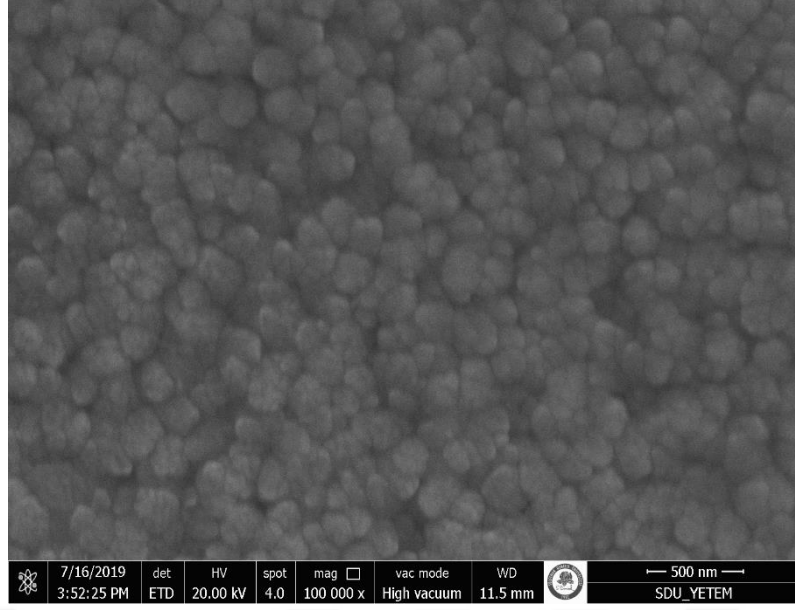
Şekil 4.2. Tavllanmış-Tavlınmamış ZnO Filmlerin XRD Grafiği

Şekil 4.2’ de tavllanmış filmlerden daha yüksek pik şiddetleri elde edilmiştir. Bu sonuçtan da daha kristal yapıların oluştuğu anlaşılmaktadır.

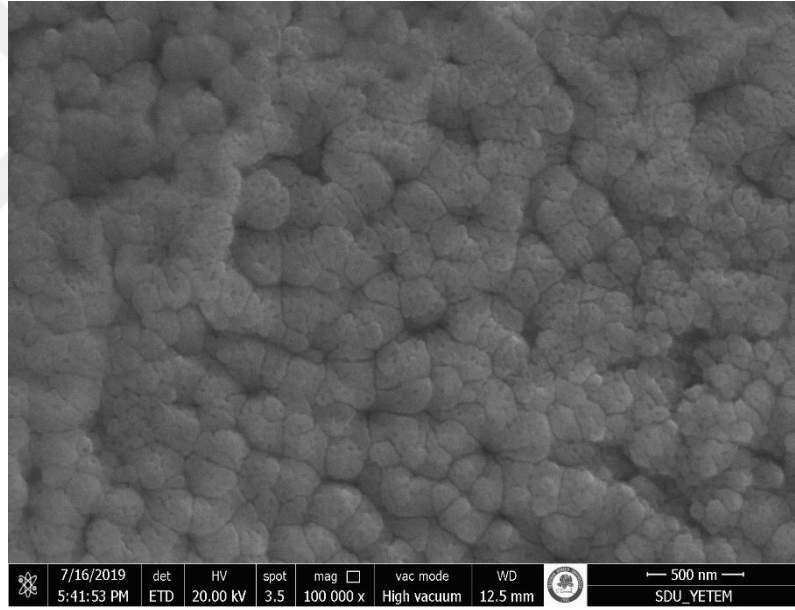
XRD deseninden üretilen numunelerde (002), (101) ve (103) çinko piklerinin baskın olduğu ve tüm piklerin PDF 01-075-9187 kart numarası ile örtüştüğü görüldü. Birim hücrelerin farklı yönelimdeki dizilişlerinden büyütülen numunelerin hekzagonal yapıda kristalleştiği görülmektedir. XRD ölçümünden elde edilen bu sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Tavlamanın etkisiyle kristallenme oranının ve baskın pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Ganesh Kumar Mani ve ark. (Kumar vd., 2008) çinko oksit malzemesini spreylendirilme yöntemiyle cam alttaş üzerine büyütmüş ve farklı tavlama zamanlarında numuneleri tavlama işlemi yapmışlardır. Yapılan çalışmada tavlama süresinin artmasıyla filmlerin kristalinitesinin ve düzlemlerarası mesafesinin arttığını gözlemlemişlerdir.

#### 4.2. SEM Analizi Sonuçları

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’ de 20 ve 30 geçiş şeklinde hazırlanan 550 °C’ de tavlama işlemi yapılmış ZnO ince filmlerin yüzey morfolojileri görülmektedir.

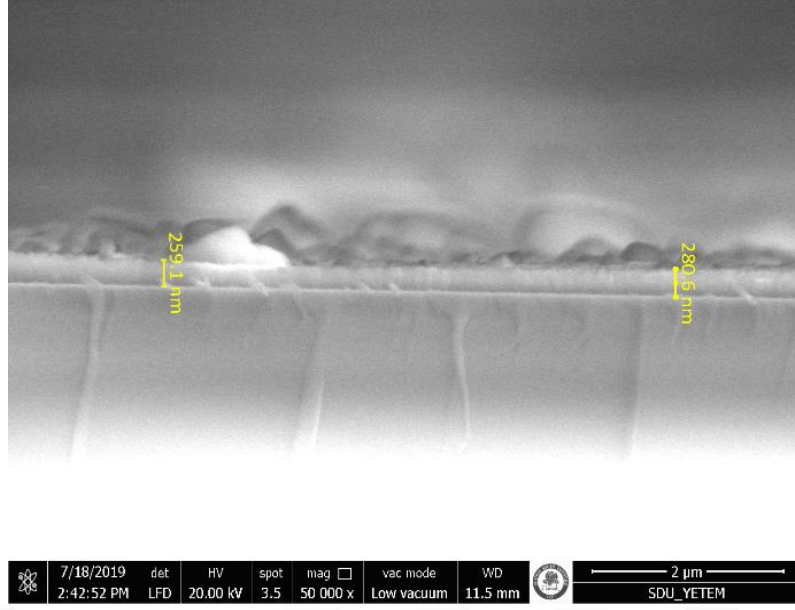


Şekil 4.3. 20 Geçiş ZnO İnce filmin yüzey görüntüsü

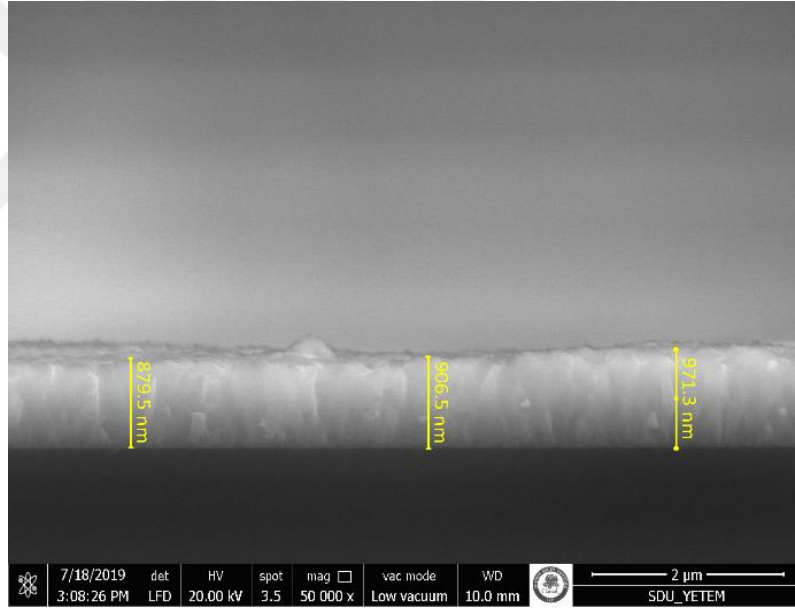


Şekil 4.4. 30 Geçiş ZnO İnce filmin yüzey görüntüsü

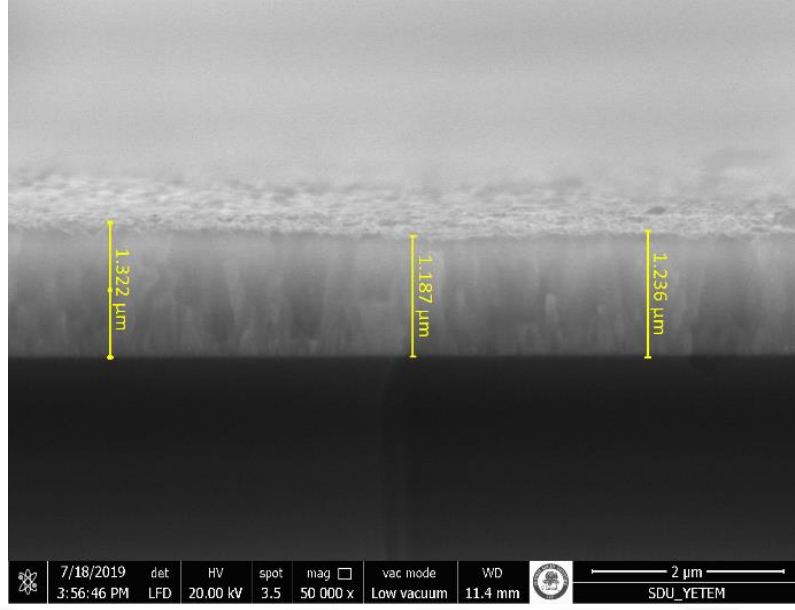
20 ve 30 geçiş ile üretilen ZnO filmler incelendiğinde 30 geçiş yapılan ince filmin kristal boyutları daha büyük olduğu gözlemlenmiş ve 30 geçiş olan filmde küçük gözenekler olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum geçiş sayısı arttıkça filmin yüzeyindeki sıcaklık değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.5' de kaplama kalınlığı past sayısı arttıkça yüzeydeki buharlaşma hızı azaldığı için kalınlık orantısız olarak artmıştır.



Şekil 4.5. 10 Geçiş ZnO ince filmin kesit görüntüsü

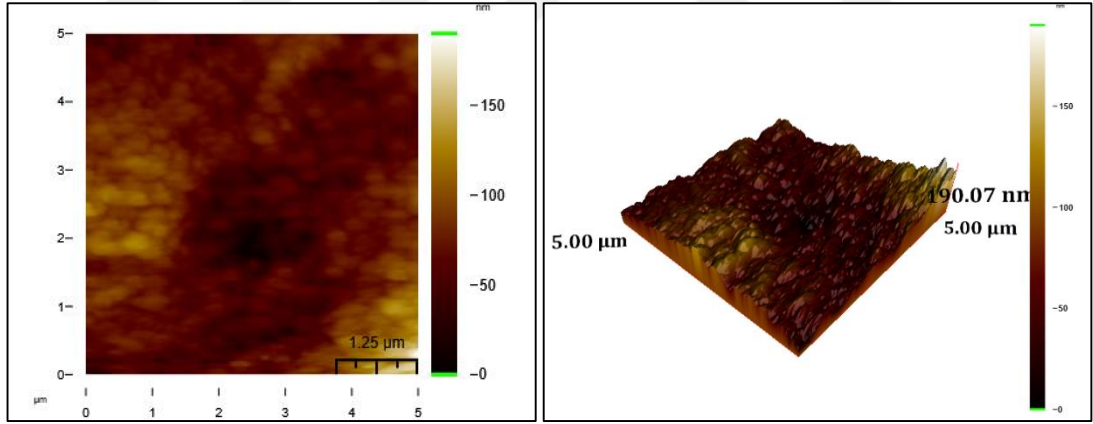


Şekil 4.6. 20 Geçiş ZnO ince filmin kesit görüntüsü

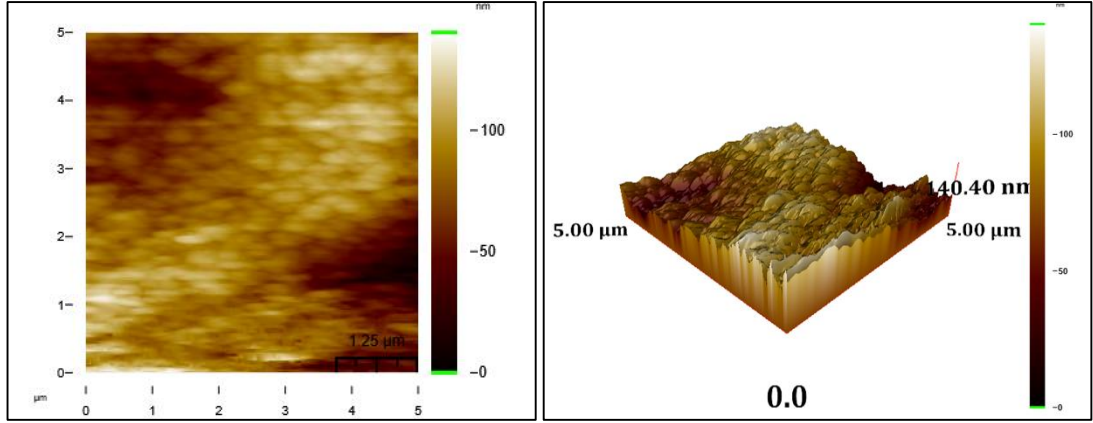


Şekil 4.7. 30 Geçiş ZnO ince filmin kesit görüntüsü

### 4.3. AFM Analiz Sonuçları



Şekil 4.8. Tavlanmamış ZnO ince filmlerin sırasıyla 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 4.9. Tavlanmış ZnO ince filmlerin sırasıyla 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

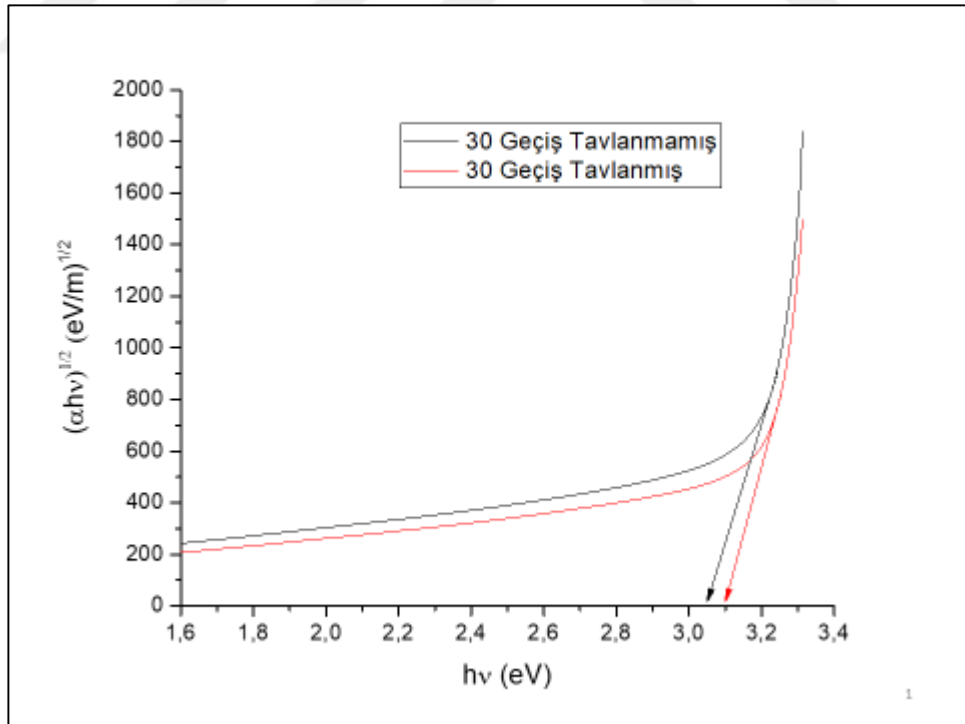
Tavlanmamış ve tavlanmış ZnO ince filmlerin  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  lik alanlarda AFM sistemiyle yüzey analizleri yapılmış ve AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.8. ve 4.9' de verilmiştir. Verilen AFM görüntülerinde koyu renkler filmin az biriktiği, açık renkler ise daha çok biriken bölgeleri göstermektedir. Alınan ölçümler sonucu tavlanmamış ince filmlerin ortalama yüzey pürüzlülüğünün  $16,32 \text{ nm}$ , tavlanmış ince filmlerin ortalama yüzey pürüzlülüğünün ise  $18,13 \text{ nm}$  olduğu belirlenmiştir. AFM görüntülerinden tepe olan kısımların oldukça homojen şekilde film yüzeyinde biriktiği ve tavlama ile beraber pürüzlülüğün arttığı sonucuna varılmıştır.

### 4.3. UV-VİS Analiz Sonuçları

ZnO indirek bant aralığına sahip bir yarıiletkenidir . Literatürde ZnO ince filmlerinin band aralığı 3.30 ile 3.40 eV arasında değişim göstermektedir (Krishnan vd, 2019). Direk bant aralığına sahip yarıiletken ince filmlerin band aralığını belirlemede Tauc tarafından verilen aşağıdaki denklem yaygın bir biçimde kullanılmaktadır:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

Burada h Planck sabiti,  $\nu$  fotonun frekansı,  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $E_g$  yarıiletkenin band aralığı ve A bir sabittir. Şekil 4.10 'da tavllanmış ve tavlانmamış ZnO ince filmlerine ait Tauc grafikleri verilmektedir. Bu grafiklerin lineer kısmına yapılan fitten tavllanmış ve tavlانmamış ZnO ince filmleri için band aralığı değerleri sırasıyla 3.05 eV ve 3.10 eV olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden görülebileceği gibi tavlama ile ZnO ince filmlerinin band aralığında bir daralma meydana gelmiştir. Tavllanmış ve tavlانmamış ince filmlerinin band aralığı değerleri literatürde verilen değerler ile uyum içindedir.



Şekil 4.10. UV-Vis ölçümlerinden elde edilmiş, tavllanmış ve tavlانmamış ZnO ince filmlere ait Tauc grafikleri

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında ZnO malzemesi ultrasonik sprey püskürtme (USP) yöntemi ile temiz cam altlıklar üzerine kontrollü ve homojen bir şekilde kaplanmıştır. Üretim sırasında uygulanan 400 °C' lik altaş sıcaklığı ile piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kaplama işlemi sırasıyla; 10, 20 ve 30 geçiş ile yapılmış ve sem kesit ölçümlerinden geçiş sayısı arttıkça ortalama kalınlık değerlerinin 280, 900 ve 1300 nm ile değiştiği tespit edilmiştir. Bu geçiş sayısı ile ZnO ince filmlerin kalınlığının başarılı bir şekilde kontrol edilebildiğini göstermektedir.

X-ışını kırınımı (XRD) sistemi ile yapılan yapısal analiz ölçümlerinde filmlerin üretildikleri halde bile PDF 01-075-9187 Kütüphane numarası ile ZnO faza ait olduğu tespit edilmiştir. 500 °C de 30 dakika tavlama ile filmlerin kırınım yoğunlukları 4 kat artmış ve kristal boyutları 38.2 nm olarak tespit edilmiştir.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri ile film topoğrafyalarının homojen olduğu ve geçiş sayısı arttıkça ve tavlama işlemi ile bu homojenliğin iyileştiği tespit edilmiştir. Ortalama parçacık boyutları 50 nm iken tavlama ile bu değer 75 nm seviyelerine çıkmıştır. Yüzey pürüzlülük analizlerinde ince filmlerin ortalama yüzey pürüzlülüğünün ortalama 16.32 nm, tavllanmış ince filmlerin ortalama yüzey pürüzlülüğünün ise 18.13 nm olduğu belirlenmiştir.

UV-Vis spektrofotometre ölçümleri ile geçiş sayısı arttıkça geçirgenliğin beklenen şekilde azaldığı görülmüştür. Fakat tavlama işlemi uygulanan filmlerin geçirgenliği tekrar artmıştır. Ayrıca UV-Vis ölçümlerinden elde edilen soğurma değerlerinin Tauc yöntemine uygun olarak yapılan analizlerinde ZnO ince filmlerin yasak band aralığı 3.05 eV olarak hesaplanmıştır. Tavlama işlemi sonrasında yasak bant aralığı 3.10 eV seviyesine yükselmiştir.

Bu tez çalışması ile ZnO ince filmleri yüksek sıcaklık ve vakum gerektirmeden, solüsyon bazlı bir üretim yöntemi olan ultrasonik sprey piroliz yöntemi kullanılarak

başarılı ve kontrollü bir şekilde üretilebilmiştir. USP tekniğinin ZnO ince filmlerin atmosfer koşullarında ve geniş alanlarda üretilebileceği gösterilmiştir.

Sonraki çalışmalarda; geçiş sayısı ve tavlamanın yanında metal katkılama ile (Al gibi) ZnO malzemesinin elektro optik özellikleri kullanım alanlarına göre istenilen değerlere ulaşacak şekilde değiştirilebilir. Ayrıca bu katman aktif soğurucu bir katman ile birleştirilip güneş gözeleri uygulamaları çalışılabilir.





## KAYNAKLAR

- Atay, F., 2001. Cd<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>S Filmlerinin Elektriksel, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 145s, Eskişehir.
- Bilgen Y., 2008. Sol-Gel Yöntemiyle Üretilen Nano Kristal ZnO:Ga İnce Filmlerin Optik ve Mikro Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Gebze Üniversitesi, İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 59 sayfa, Gebze.
- Biswal, R. R., Maldonado, A., & Olvera, M. D. L. L. (2014). Optoelectronic properties of ZnO:In thin films by ultrasonic spray pyrolysis. 2014 11th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, CCE 2014.
- Borazan, H., Yarıiletkenlerde Kinetik (Taşınma) Olayların Deneysel Araştırma Yöntemleri. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 44 sayfa. Van
- Ceylan E., 2012. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen Cd<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>S Filmlerinin Bazı Fiziksel ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 55s, Eskişehir.
- Çolak, H., 2010. Değişik Metal Katkılı tipi Yarıiletkenlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel İletkenliklerinin Ölçülmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 193 sayfa, Kayseri.
- Dedova, T., Acik, I. O., Krunks, M., Mikli, V., Volobujeva, O., & Mere, A. (2012). Effect of substrate morphology on the nucleation and growth of ZnO nanorods prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*.
- Erdoğan, N. H., P-tipi Çinko oksit ZnO yarıiletken ince filminin atmalı katodik vakum ark depolama yöntemi ile elde edilmesi ve karakterizasyon. Ç.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 189 sayfa.
- Eren, O., 2006. Aliminyum Katkılı ZnO İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 78 sayfa. Eskişehir.
- Ergin, B., Ketenci, E., & Atay, F. (2009). Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Exarhos, G. J., & Zhou, X. D. (2007). Discovery-based design of transparent conducting oxide films. *Thin Solid Films*.
- Hosono, H. (2007). Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application. *Thin Solid Films*.
- Jagadish, C., & Pearton, S. (2006). Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. In *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*.
- Jian, J. K., Wang, C., Zhang, Z. H., Chen, X. L., Xu, L. H., & Wang, T. M. (2006).

- Necktie-like ZnO nanobelts grown by a self-catalytic VLS process. *Materials Letters*.
- Jokanović, V., Spasić, A. M., & Uskoković, D. (2004). Designing of nanostructured hollow TiO<sub>2</sub> spheres obtained by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278(2), 342–352.
- Jongthammanurak, S., Witana, M., Cheawkul, T., & Thanachayanont, C. (2013). The effects of carrier gas and substrate temperature on ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*.
- Kenanakis, G., Katsarakis, N., & Koudoumas, E. (2014). Influence of precursor type, deposition time and doping concentration on the morphological, electrical and optical properties of ZnO and ZnO:Al thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*.
- Krishnan, D., Sreedev, P., Rakhesh, V., Roshima, N. S., Shankar, B., & Sunil, S. M. (2019). Comparative optical study of ZnO thin films prepared by SILAR method. 020132.
- Kırmızıgül, F., 2008. CdO İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 108 sayfa, Adana.
- Koç, M., 2018. Farklı Azot Akış Hızına Sahip Ortamlarda Isıl İşlem Uygulanmış Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemiyle Oluşturulan Sn-Katkılı İndiyum Oksit İnce Filmlerin Fiziksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 80 sayfa, Isparta
- Köse, S., 1993. Sprey Piroliz Metodu ile Elde Edilen Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 112s, Eskişehir.
- Kumar, S. A., & F Chen, S. M. (2008). Nanostructured zinc oxide particles in chemically modified electrodes for biosensor applications. *Analytical Letters*.
- Lines, M. G. (2008). Nanomaterials for practical functional uses. *Journal of Alloys and Compounds*.
- Liu, J., & Huang, X. (2006). A low-temperature synthesis of ultraviolet-light-emitting ZnO nanotubes and tubular whiskers. *Journal of Solid State Chemistry*.
- Motaung, D. E., Mhlongo, G. H., Kortidis, I., Nkosi, S. S., Malgas, G. F., Mwakikunga, B. W., Kiriakidis, G. (2013). Structural and optical properties of ZnO nanostructures grown by aerosol spray pyrolysis: Candidates for room temperature methane and hydrogen gas sensing. *Applied Surface Science*.
- O'Brien, S., Nolan, M. G., Çopuroglu, M., Hamilton, J. A., Povey, I., Pereira, L., ... Pemble, M. (2010). Zinc oxide thin films: Characterization and potential applications. *Thin Solid Films*.
- Özer, T., 2010. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen Cd<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>S Filmlerinin Bazı Fiziksel, Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi.

Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 91s, Eskişehir.

- Park, J. T., & Colinge, J. P. (2002). Multiple-gate SOI MOSFETs: Device design guidelines. *IEEE Transactions on Electron Devices*.
- Peskin, R. L., & Raco, R. J. (1963). Ultrasonic Atomization of Liquids. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 35(9), 1378–1381.
- Romero, R., Leinen, D., Dalchiale, E. A., Ramos-Barrado, J. R., & Martín, F. (2006). The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*.
- Sarioğlu, E., 2008. Bor Katkılı Silisyumun Optiksel Özellikleri. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 80 sayfa, Kütahya.
- Schmidt-Mende, L., & MacManus-Driscoll, J. L. (2007). ZnO - nanostructures, defects, and devices. *Materials Today*.
- Singh, P., Kumar, A., Deepak, & Kaur, D. (2007). Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Crystal Growth*, 306(2), 303–310.
- Singhal, M., Chhabra, V., Kang, P., & Shah, D. O. (1997). Synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-substituted aerosol OT microemulsion. *Materials Research Bulletin*.
- Sōmiya, S., & Roy, R. (2000). Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science*.
- Studtmann, G. D., Gunshor, R. L., Kolodziejski, L. A., Melloch, M. R., Cooper, J. A., Pierret, R. F., ... Otsuka, N. (1988). Pseudomorphic ZnSe/n-GaAs doped-channel field-effect transistors by interrupted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*.
- Tsai, S. C., Song, Y. L., Tsai, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y., & Lin, H. M. (2004). Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis. *Journal of Materials Science*, 39(11), 3647–3657.
- Wang, W. N., Itoh, Y., Lenggoro, I. W., & Okuyama, K. (2004). Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 111(1), 69–76.
- Wiki.anton-paar. 2017. Erişim Tarihi: 15.11.2019 <https://wiki.antonpaar.com/x-ray-diffraction-xrd/>.
- Yacobi, B. G., Martin, S., Davis, K., Hudson, A., & Hubert, M. (2002). Adhesive bonding in microelectronics and photonics *APPLIED PHYSICS REVIEWS* Adhesive bonding in microelectronics and photonics. *Journal of Applied Physics*.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Mehmet PEKEROĞLU

Doğum Yeri ve Yılı: Konya, 1987

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

E-posta: mehmedpkr@gmail.com

### Eğitim Durumu

Lise: Meram 75.Yıl Lisesi, 2004

Lisans: SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

### Yayınları

#### *Uluslararası Kongre Sözlü Sunum*

Kaleli, M., Bayram A., **Pekeroğlu M.**, Koç, M., Akyürekli, S., Yavru C.A., Eren E., 2017. Deposition and Characterization of Titanium Dioxide Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method, 8th International Advanced Technologies Symposium, 19-22 October, Elazığ, 120.