

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN ZnO
İNCE FİLMLERİNİN OPTİK, YAPISAL ve
MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Eyüp Fahri KESKENLER

**Doktora Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Prof. Dr. Seydi DOĞAN
2012
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN ZnO İNCE FİLMLEİNİN OPTİK,
YAPISAL ve MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Eyüp Fahri KESKENLER

FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2012**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

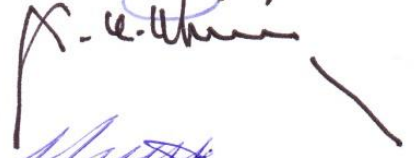
SOL-JEL YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN ZnO İNCE FİLMLERİNİN OPTİK, YAPISAL ve
MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Seydi DOĞAN danışmanlığında, Eyüp Fahri KESKENLER tarafından hazırlanan bu çalışma 26/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza : 

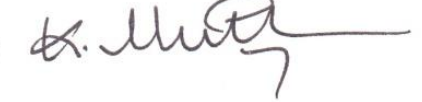
Üye : Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Seydi DOĞAN

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL

İmza : 

(imza)

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

SOL-JEL YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN ZnO İNCE FİMLERİNİN OPTİK, YAPISAL ve MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Eyüp Fahri KESKENLER

**Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Seydi DOĞAN

Katkılı ve katkısız ZnO ince filmler, sol-jel döndürme kaplama tekniği ile cam altlıklar üzerine büyütüldü ve bazı katkı (F, In ve Mn) elementlerinin, filmlerin optik, yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine etkileri incelendi. XRD sonuçlarından filmlerin hegzagonal yapıda c-ekseni yönelimine sahip olduğu gözlemlendi. İlk kısımda, farklı molariteli olarak büyütülen katkısız ZnO filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelendi ve Urbach kuralı uygulandı. Soğurma ölçümleri ve diklik parametresi hesaplamaları, 10-320 K aralığında 10 K'lık adımlarla sıcaklığın fonksiyonu olarak çalışıldı. Urbach ekstrapolasyon eğrilerinin 0.5 ve 1.0 molar ZnO filmleri için sırasıyla $(E_0, \alpha_0) = 3.65 \text{ eV}, 172.819 \text{ cm}^{-1}$ and $3.70 \text{ eV}, 653.436 \text{ cm}^{-1}$ değerlerinde birleştikleri belirlendi. İkinci kısımda, molaritenin kristallerin tanecik boyutuna ve yüzey pürüzlülüğüne etkisi incelendi. Molarite değişiminin ZnO'nun tanecik boyutunu, yasak enerji aralığını ve yüzey pürüzlülüğünü etkilediği belirlendi. Son olarak Mn ve F/In ikili katkılamanın ZnO filmlerin yapısal, optiksel ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi incelendi. Optik soğurma değerleri, 405 nm dalgaboyunda, katkısız ZnO için %82 ve 0.25, 0.50 ve 0.75 mol katkı değerleri için sırasıyla %80, %78 ve %75 olarak bulundu.

2012, 114 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Sol-jel, Optiksel özellik, Morfolojik analiz, Yapısal özellik, ZnO ince filmler, Katkılama, Urbach kuralı

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION of OPTIC, STRUCTURAL and MORPHOLOGICAL PROPERTIES of ZnO THIN FILMS DEPOSITED BY SOL-GEL TECHNIQUE

Eyüp Fahri KESKENLER

**Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Prof. Dr. Seydi DOĞAN

Undoped and doped ZnO films were synthesized onto glass substrate by sol-gel spin coating technique and the effects of dopants on the structural, morphological and optical properties of films were investigated. The XRD results indicated that ZnO films were strongly oriented to the c-axis of the hexagonal nature. In the first part, the structural and optical properties of undoped ZnO thin films grown under different molarity were investigated and Urbach Rule was applied. Absorption measurements and steepness parameter calculations were carried out as a function of temperature with 10 K steps in the range 10–320 K. The extrapolations of Urbach plots converged at $(E_0, \alpha_0) = 3.65 \text{ eV}, 172.819 \text{ cm}^{-1}$ and $3.70 \text{ eV}, 653.436 \text{ cm}^{-1}$ for 0.5 and 1.0 molarity ZnO thin films, respectively. In the second part, the effects of molarity onto the grain size and surface roughness of crystals were investigated. It was concluded that the molarity had affected the grain sizes, band gap and surface roughnesses. In the third part, Mn doping and F/In co-doping effects on structural, optical and morphological properties of ZnO films were investigated. The optical transmission values were found to be 82% for undoped ZnO and 80%, 78% and 75% for the Mn doped ZnO with 0.25, 0.50 and 0.75 mole %, respectively, at the wavelength of 405 nm.

2012, 114 Pages

Keywords: Sol-Gel, Optical characteristics, Morphological analysis, Structural Characteristics, ZnO thin films, Doping, Urbach rule

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım kapsamında gerek teorik gerekse deneysel ortam hazırlanmasında göstermiş olduğu özverili katkılarından dolayı ve çalışmam sırasında büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, çalışmanın her safhasında maddi ve manevi desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen ve bundan sonraki yaşantımda fikirlerine her daim ihtiyaç duyduğum tez danışmanım değerli hocam Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Seydi DOĞAN'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca, yine deneysel çalışmalarım sırasında önerileriyle beni yönlendiren, yardımlarını esirgemeyen Sayın Bekir GÜRBULAK'a, Sayın Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM'a, Sayın Doç.Dr. Songül DUMAN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL'e, numune ölçümleri için Sayın Yrd. Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ'e, Sayın Arş. Gör. Güven TURGUT'a, Sayın Arş. Gör. Serdar AYDIN'a, yardım ve katkıları için Rize Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden Sayın Prof. Dr. Vagıf NEVRUZOĞLU'na, Sayın Doç. Dr. Hasan BALTAŞ'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat TOMAKİN'e ve oda arkadaşım Sayın Arş. Gör. M. Yasin HACISALİHOĞLU'na teşekkür ederim. Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü ve Rize Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan ve benden yardımlarını ve katkılarını hiçbir zaman esirgemeyen tüm kıymetli hocalarıma saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Herşeyimi borçlu olduğum aileme; her türlü desteklerinden dolayı babama, anneme ve kardeşlerime özellikle kardeşim Mustafa Furkan'a, hayat arkadaşım Elif Hanım'a ve canım kızım Ayşe Betül'e şükranlarımı sunuyorum. İyi ki varsınız...

Eyüp Fahri KESKENLER

Ocak 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	14
2.1. Katılar ve Özellikleri.....	15
2.1.1. Amorf katılar.....	15
2.1.2. Kristal katılar.....	15
2.2. Kristallerde Enerji Bantları.....	16
2.3. Yarıiletkenler.....	19
2.3.1. Katkısız yarıiletkenler.....	19
2.3.2. Katkılı yarıiletkenler.....	20
2.3.2.a. n-tipi yarıiletkenler.....	20
2.3.2.b. p-tipi yarıiletkenler.....	22
2.3.3. II-VI grubu yarıiletkenleri.....	23
2.3.4. Geniş enerji aralıklı yarıiletkenler.....	24
2.3.5. Oksit yarıiletkenler.....	24
2.3.6. Polikristal yarıiletkenler.....	25
2.4. Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri.....	26
2.4.1. Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri.....	26
2.4.2. Yarıiletkenlerin taşıyıcı konsantrasyonu.....	27
2.4.2.a. Katkısız yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu.....	27

2.4.2.b. Katkılı yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu.....	29
2.4.3. Yarıiletkenlerin optik özellikleri.....	29
2.4.3.a. Temel soğurma olayı.....	30
2.4.3.b. Doğrudan (Direct) bant geçişi.....	32
2.4.3.c. Dolaylı (Indirect) bant geçişi.....	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	36
3.1. Giriş.....	36
3.2. Çinko Oksit (ZnO).....	36
3.2.1. ZnO özellikleri.....	38
3.2.1.a. Kristal yapısı.....	38
3.2.1.b. Latis parametreleri.....	39
3.2.1.c. Elektronik bant yapısı.....	40
3.2.1.d. Mekanik özellikleri.....	41
3.2.1.e. Termal özellikleri.....	43
3.2.1.f. Elektriksel özellikleri.....	46
3.3. Sol-Jel Yöntemi.....	46
3.4. Genel Numune Hazırlama.....	50
3.5. Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	51
3.5.1. Optik soğurma.....	51
3.5.1.a. UV-vis spektrofotometre.....	52
3.5.1.b. İnce filmlerde kalınlık hesabı.....	54
3.5.2. X-ışınları kırınımı (XRD).....	55
3.5.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	60
3.5.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	64
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	67

4.1. Farklı Molariteye Sahip ZnO filmlerinin Urbach Enerjisi ve Diklik Parametresi Analizi	67
4.2. ZnO İnce Filmlerine Ön Çözelti Molaritesinin Etkisi.....	74
4.3. Flor ve İndiyum İkili katkılı ZnO Filmlerin Optiksel ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	79
4.4. Nanokristal Mn katkılı ZnO İnce Filmlerin Sol-jel Tekniği ile Üretilmesi: Optiksel ve Yapısal Analiz.....	86
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	93
KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER DİZİNİ

E_g	Yasak enerji aralığı
T	Sıcaklık (Kelvin cinsinden)
K	Kelvin
$^{\circ}C$	Santigrat derece
θ	Bragg açısı
E_f	Fermi seviyesi
$*e_m$	Elektronların etkin kütlesi
$*h_m$	Boşlukların etkin kütlesi
n_i	Katkısız yarıiletkende taşıyıcı konsantrasyonu
σ	İletkenlik
μ	Mobilite
μ_n	Eksi yük taşıyıcıların mobilitesi
μ_p	Artı yük taşıyıcıların mobilitesi
n_n	Elektron yoğunluğu
n_p	Boşluk yoğunluğu
$g_e(E)$	Elektronların durum yoğunlukları
$g_h(E)$	Boşlukların durum yoğunlukları
ν	Frekans
λ	Dalga boyu
I, I_0	Işık şiddeti
t	Materyalin kalınlığı
α	Soğurma katsayısı
c	Işık hızı
h	Planck sabiti
E_p	Fononun enerjisi
H	Viskotizite
Å	Angstrom
$\%$	Yüzde
D	Düzlemler arası mesafe
(hkl)	Düzlem indisleri

F	Flor elementi simgesi
Ga	Galyum elementi simgesi
Mn	Mangan elementi simgesi
P	Fosfor elementi simgesi
In	İndiyum elementi simgesi
ZnO	Çinko Oksit
FIZO	Flor/İndiyum katkılı ZnO
PVD	Fiziksel buhar kaplama
CVD	Kimyasal buhar kaplama
XRD	X Işınları Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
UV-VIS	Ultraviyole-görünür (Mor ötesi görünür bölge)
DMS	Seyreltilmiş Yarı İletkenler
PPm	Milyonda Bir Ölçek
M	Molarite veya molar

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Serbest elektron için k dalga vektörünün bir fonksiyonu olarak elektron enerji (E) grafiği.	18
Şekil 2.2. Yakınsak elektron modelinin geniş-bölge gösterimi; Parabolik E(k)'nın modifikasyonunun serbest elektronlara bağlılığı.	18
Şekil 2.3. Azaltılmış-bölge gösterimi.	19
Şekil 2.4. Katkısız yarıiletkenlerde farklı sıcaklıklarda enerji bant diyagramı a) T=0 K, b) T>0 K	20
Şekil 2.5 a) n tipi yarıiletken için kovalent bağ oluşumu, b) n tipi için safsızlık enerji düzeyi	21
Şekil 2.6. a) p tipi yarıiletken için kovalent bağ oluşumu, b) p tipi için safsızlık enerji düzeyi	22
Şekil 2.7 n ve p tipi yarıiletkenlerde fermi seviyesi ve elektron, boşluk konsantrasyonu.....	29
Şekil 2.8. Üst ve alt bantlardaki enerji durumları	31
Şekil 2.9. Bir yarıiletkende temel soğurma spektrumu.....	31
Şekil 2.10. Bir yarıiletkende doğrudan (direkt) bant geçişi	33
Şekil 2.11. Bir yarıiletkende dolaylı (indirekt) bant geçişi.....	34
Şekil 3.1. ZnO'nun kristal hali genellikle, a) roksalt (B1), b) zink-blend (B3) ve c) vürtzit (B4)	38
Şekil 3.2. Çinko Oksit'in (ZnO) hekzagonal vürtzit (wurtzite) kristal yapısı.	39
Şekil 3.3. X-ışını toz kırınım yöntemini kullanarak ZnO kristali latis parametrelerinin 4.2-296 K aralığında sıcaklığa bağlılığının gösterimi (Reeber 1970).....	43
Şekil 3.4. Isıl iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı (Florescu 2000).....	45
Şekil 3.5. Sol-jel Metodu ve basamakları.	48

Şekil 3.6. Döndürülerek altlık üzerine ince film kaplanması.....	48
Şekil 3.7. Sol-jel yöntemi ile ince film üretiminde izlenen yol.....	51
Şekil 3.8. Bir UV spektrofotometresinin temel bileşenleri.....	52
Şekil 3.9. Yarıiletkenlerde ışık soğurmasını ölçmek için şematik diyagram.....	53
Şekil 3.10. Maksimum noktalarının gösterildiği UV-VIS spektrumu	54
Şekil 3.11. Çinko Oksit'e ait x-ışınları kırınımı ölçümü (Vinodkumar 2010).....	56
Şekil 3.12. X-ışınları tüpü	58
Şekil 3.13. a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve b) kırınım	59
Şekil 3.14. Atomik kuvvet mikroskopunun şematik diyagramı	62
Şekil 3.15. AFM çalışma mekanizması şematik diyagramı.....	63
Şekil 3.16. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünüşü	65
Şekil 3.17. Taramalı elektron mikroskopunun ölçüm yaptığı esnadaki elektronların dağılım durumu.	66
Şekil 4.1. ZnO filmlerin elde edilme sürecini gösteren akış diyagramı.....	68
Şekil 4.2. İki farklı molaritede elde edilen ZnO ince filmlerinin XRD deseni.....	69
Şekil 4.3. 10, 80, 160, 240 ve 320 K değerleride elde edilen tipik optik soğurma grafiği a) ZnO (0.5 M), b) ZnO (1.0 M) ince filmleri.	70
Şekil 4.4. ZnO ince filmleri için optik yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlılığı.	71
Şekil 4.5. 10, 80, 160, 240 ve 320 K sıcaklık değerlerinde elde edilen foton enerjisine karşı Urbach grafiği a) 0.5 M ZnO; b) 1.0 M ZnO.....	72
Şekil 4.6. 0.5 M ve 1.0 M ZnO ince filmleri için Diklik parametresinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	73
Şekil 4.7. Farklı ön çözelti molaritelerinde üretilen ZnO ince filmlerinin XRD spektrumu.....	75
Şekil 4.8. Molaritenin değişimine göre (002) XRD pikinin şiddetinin ve filmlerin yüzey pürüzlülüğü değişim grafiği.....	76

Şekil 4.9. Farklı ön çözelti molaritelerinde elde edilen ZnO ince filmlerin AFM görüntüleri a) 0.5 M; b) 1.0 M; c) 1.5 M.....	76
Şekil 4.10. S1 , S2, ve S3 numuneleri için optik soğurma spektrumu.....	77
Şekil 4.11 S1, S2, ve S3 numuneleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerine karşın foton enerjisi grafiği ve yasak enerji aralıklarının gösterimi.....	77
Şekil 4.12 0.5 M ZnO ince filmi için film kalınlığı	78
Şekil 4.13. Katkısız ve F/In katkılı ZnO ince filmlerinin üretim sürecini gösteren akış diyagramı.	81
Şekil 4.14. Katkısız ZnO ve farklı F ve In katkı miktarları ile elde edilen FIZO filmlerin XRD deseni.	82
Şekil 4.15. Katkısız ZnO ve FIZO filmlerinin SEM mikrografları a) Katkısız; b) FIZO-1; c) FIZO-2; d) FIZO-3; e) FIZO-4	83
Şekil 4.16. 350-1000 nm ve 380-450 nm dalgaboyu aralığında katkısız ZnO ve FIZO filmlerinin optik geçirgenlik spektrumu.....	84
Şekil 4.17. Katkısız ZnO ve FIZO filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ karşı foton enerji $(h\nu)$ grafiği ve yasak enerji aralıklarının gösterimi	84
Şekil 4.18. Katkısız ZnO ve farklı mol % Mn katkılı MZO ince filmlerinin XRD spektrumu	88
Şekil 4.19. Katkısız ZnO ve MZO ince filmlerinin 2D ve 3D AFM görüntüleri a) Katkısız; b)%0.25 mol ; c) %0.50 mol; d) %0.75 mol.....	89
Şekil 4.20. Katkısız ZnO ve MZO ince filmlerinin optik geçirgenlik spektrumu.....	90
Şekil 4.21. Elde edilen filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değerlerine göre foton enerji $(h\nu)$ grafiği ve yasak enerji aralıklarının gösterimi	90
Şekil 4.22. Farklı Mn katkısına göre yasak enerji aralığı ve pürüzlülüğün değişim grafiği	91
Şekil 4.23. Farklı Mn katkısına göre Urbach enerjisi ve diklik parametresinin değişim grafiği.....	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Üç boyutta 7 kristal sistemi.	16
Çizelge 3.1.	ZnO için ölçülen ve hesaplanan a , c sabitleri ile u değerleri.....	40
Çizelge 4.1.	Farklı sıcaklıklarda 0.5 ve 1.0 M ZnO ince filmlerinin yasak enerji aralığı ve diklik parametresi değerleri.....	73
Çizelge 4.2.	S1, S2 ve S3 numuneleri için molarite, FWHM, tane boyutu ve pürüzlülük değerleri.....	78
Çizelge 4.3.	ZnO ve FIZO filmleri için standart ve hesaplanan düzlemler arası mesafe (d) verileri.....	85
Çizelge 4.4.	ZnO ve FIZO filmleri için kristal parametreleri.....	85
Çizelge 4.5.	Katkısız ZnO ve MZO ince filmlerinin temel pikleri (002), (100) ve (101) için standart ve hesaplanan düzlemler arası (d) mesafesi değerleri.....	92
Çizelge 4.6.	Katkısız ZnO ve MZO ince filmleri için X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı veriler.....	92
Çizelge 4.7.	Katkısız ZnO ve MZO ince filmleri için ölçülen ve hesaplanan bazı veriler.....	92

1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojideki hızlı ilerleme, kullanılacak malzemelerin aranan özellik ve performanslarında artışa neden olmuştur. Malzeme bilim ve mühendisliği bu gelişmelere paralel olarak hızla ilerlemekte, hem gelişen teknolojilerin ihtiyacı olan malzemeler üretmekte hem de üretilen yeni malzemeler sayesinde teknolojik alanda bazı yeni gelişmelere yol açmaktadır. İleri mühendislik seramiklerinin üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mikron altı boyutta, düşük maliyete sahip, saf reaktif ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir olması istenmektedir. Tüm bu zorlayıcı etkiler sonunda seramik malzemeler ve ince film alanında son yıllarda hızla gelişen bir konuda “sol-jel” yöntemidir. Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde çalışılan bir seramik üretim yöntemi olup, kelime anlamıyla solüsyon-jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem seramik, fiber ve ince film üretiminde kullanılan kimyasal bir süreçtir. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir (Evcin 2010). Sol-jel amorf veya kristal oksit kaplamalarının yapılabildiği bir yöntemdir (Ezz *et al.* 2006).

Başlıca ince film büyütme tekniklerini RF/DC Magnetik sıçratma (sputtering) depolama, Darbeli (pulsed) lazer depolama, Kimyasal buhar depolama (CVD), Fiziksel buhar depolama (PVD), Kimyasal püskürtme (Sprey pyrolysis), Elektrokimyasal depolama, İyon bombalama, Sol-jel metodu vb. şeklinde sıralayabiliriz. Vacuum gerektiren büyütme tekniklerine (PVD veya CVD) bir alternatif olarak, Sol-jel metodu gibi çözelti-tabanlı işlemler basit, düşük maliyetli, geniş ince film kaplama alanına sahip yöntemlerdir (Tsay *et al.* 2008). Sol-jel metodu çeşitli uygulamalar için yeni materyaller sentezlemede çok yönlülüğünden dolayı en önemli materyal işleme teknolojilerinden biri olarak kabul edilmiştir (Yadav 2004).

Yukarıda kısaca bahsedilen kristal büyütme teknikleriyle, bileşiklerin ya da elementlerin ITO (İndiyum Tin Oksit), cam, safir vb. altlıklar üzerine atomik boyutta büyütülmesi sonucu elde edilen amorf, polikristal veya tek-kristal yapıya ince film denir. İnce filmler

içerisinde Çinko Oksit (ZnO) mikroelektronik ve optoelektronik aygıtlarda birçok farklı uygulama için dikkat çeken bir malzemedir (Kavak *et al.* 2009). Geniş band aralığına (>3 eV) sahip saydam oksitler fotovoltaik ve optiksel-elektriksel aygıtlarda yaygın olarak kullanılmıştır. Bu saydam oksit malzemeler arasında Çinko Oksit (ZnO) alışılmışın dışında cihaz uygulamaları için gelecek vadeden bir aday malzemedir (Tsai *et al.* 2008). Bu uygulamalardan bazıları düz panel göstergeleri, fotovoltaik güneş pilleri (Herrero *et al.* 2004), yüzey akustik dalga aygıtları (SAW), laser cihazları ve gaz sensörleridir (Wang *et al.* 2006). Bununla beraber şeffaf iletken oksitler (Transparent conducting oxides, TCOs) optoelektronik ve yarıiletken aygıt uygulamalarında yaygın bir şekilde çalışılmaktadır (Faiz *et al.* 2006). Bu bağlamda; ışık yayan diyotlar (LEDs), sıvı kristal ekranlar (Tsai *et al.* 2010), kısa dalgaboylu lazer diyotlar, film bulk akustik resonatör (FBAR), yüzey akustik dalga aygıtları (Gao *et al.* 2010), ultraviolet (UV) detektör (Navamathavan *et al.* 2008) vb. sayılabilir. TCO'ların yaygın bir biçimde çalışmaları onların, elektriksel, optik ve piezoelektrik özelliklerinin eşsiz uyum göstermelerinden kaynaklanmaktadır. (Kim *et al.* 2007). Ayrıca düşük dirence sahip olmaları ve görünür bölgedeki yüksek geçirgenlikleri önemli bir özelliktir (Ajimsha *et al.* 2010). TCO'ların arasında Çinko Oksit (ZnO) geniş band aralığı ($\sim 3,37$ eV) (Ashour *et al.* 2006) ve oda sıcaklığında 60 meV'luk eksiton enerjisine sahip bir yarıiletkendir (Tvarozek *et al.* 2007). Çinko ve Oksijen sırasıyla II-B ve VI-A guruplarına ait oldukları için, ZnO, II-VI grubu yarıiletken olarak adlandırılır ve kristal yapısı hekzagonal (wurtzite) yapıdadır (Ozgun *et al.* 2005). Bu malzeme yüksek elektron mobilitesi, optiksel saydamlığı, direk ve geniş band aralığı, güçlü oda-sıcaklığı lüminesansı vb. gibi özelliklerinden dolayı, araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Diğer taraftan ZnO düşük maliyeti (Mosbah *et al.* 2006), zehirli olmayışı (Yakuphanoglu *et al.* 2007) ve yüksek kimyasal kararlılık gibi avantajlarından dolayı oldukça önemli yarıiletkendir (Çağlar *et al.* 2009).

Yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60meV) sahip olması, bu kristal ile oda sıcaklığının üzerinde çalışan optoelektronik devreler yapılmasına imkân sağlar. Ayrıca teknolojik öneme sahip GaN yarıiletkeni ile hemen hemen aynı örgü parametrelerine ve aynı kristal yapıya sahip olması ise heteroeklem devrelerin fabrikasyonunu mümkün

kılmaktadır. Bunlara ilaveten, yüksek sıcaklık yarıiletkeni ve özellikle radyasyona karşı mükemmel dayanıklı olması uzay uygulamaları için, ZnO yarıiletkenini oldukça avantajlı kılmaktadır. Islak kimyasal aşındırma (etch) metotları mevcut olduğundan bu kristal ile çeşitli elektronik aygıtların fabrikasyonu oldukça kolaydır.

Yarıiletken ince filmler amorf, tek kristal filmler, polikristal filmler olmak üzere üç farklı yapıda elde edilmektedir. Amorf yapı filmler düzensiz özelliklerinden dolayı özel çalışmalarda kullanılabilirler ve yine tek kristal filmlerin elde edilme maliyeti gelişmiş teknoloji gerektirmesi nedeniyle oldukça yüksektir. Polikristal filmler daha düşük maliyetli yöntemlerle elde edilebilirler. Elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodetektörler, lazerler gibi birçok uygulama alanlarına sahiptirler. Bu nedenle polikristal filmler akademik araştırmalarda da yaygın olarak kullanılırlar. Yapılan çalışmada amaç ve hedefe ulaşılması hususunda büyütme tekniği kararı önemli bir konudur. Bu yapılırken büyütme yönteminin pratik olması, fazla zaman kaybına sebep olmaması, ucuz olması, kaliteli film üretilmesi, malzeme sarfiyatının en aza indirilmesi gibi parametreler göz önünde bulundurulmuştur. Bu parametreler doğrultusunda uygun büyütme yöntemi belirlendikten sonra teknolojik açıdan önemli olan yarıiletken ince filmler büyütülmüş, daha sonra bu numunelerin teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için elektrik, optik ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Optik, elektrik ve yapısal özellikleri incelenen bu malzemeler geniş yasak enerji aralıklı olup özellikle lazer yapımında büyük önem arz etmektedirler. ZnO, CdS, ZnSe ve ZnS gibi geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenler elektromanyetik spektrumun kısa dalga boylu bölgesinde optoelektronik aygıt üretiminde kullanılabilirlerinden dolayı çok fazla ilgi çekmektedirler. Bunun yanında, bu malzemelerin yüksek termal iletkenliğe sahip olması ve yüksek sıcaklıkta kararlı bir yapıya sahip olmaları sebebiyle yüksek sıcaklık, yüksek frekans aygıt üretiminde Si, GaAs, InP tabanlı teknolojiler yerine tercih edilmeye başlamıştır (Kundakçı 2007). Sol-jel metodu ile büyütülen ZnO ince filmler ve çalışmada kullanılan Sol-jel yöntemi ile ilgili literatür taraması aşağıda verilmektedir.

ZnO elektromanyetik spektrumun geniş bir aralığında yüksek geçirgenliğe sahip bir malzemedir (Sorar vd. 2009). Bouderbala *et al.* (2008) tarafından yapılan optiksel ölçümler filmlerin görünür bölgede %80 den daha fazla geçirgenliğe sahip olduklarını göstermiştir. Alver *et al.* 2007 tarafından yapılan bir çalışmada filmlerin soğurma kenarları 340-380 nm aralığında ölçülmüş olup taban malzeme sıcaklığının artmasıyla birlikte, üzerine büyütülen ZnO ince filmlerinin geçirgenliklerinin arttığı gözlenmiştir. Abrarov *et al.* (2005) tarafından yapılan sıcaklığa bağlı PL ölçümleri ile ilgili bir çalışmada, UV-mavi spektrumda ZnO'nun eksiton pikinin 30K ile 240K sıcaklık aralığında baskın olduğu belirlenmiş olup en yüksek ve geniş pikin 510 nm civarında olduğu gözlemlenmiştir.

Kawano ve Imai (2010) yeterli derecede çalışılmamış bir teknik olan Aqua (sulu) çözelti sistemleri tekniğini kullanarak ZnO kristalinin nano skalada morfolojik özelliklerinin değişimindeki ana unsurları incelemiştir. Kaynak kimyasallarını, kullanılan altlıkların rollerini ve şekil değiştirici olarak molekülerin varlığını kapsayan hazırlama şartlarının ZnO kristalinin morfolojisi üzerine olan etkilerini çalışmışlardır. Sonuç olarak ZnO kristalinin morfolojik özelliklerini birkaç kategoride sınıflandırmışlardır. Aşırı doygunluğun derecesini kontrol ederek, çekirdek parçacıklarının ve çekirdek-kaplı veya tek kristal altlıklara bağlılığına bakarak ve spesifik gruplarla birlikte organik moleküller ekleyerek ZnO kristalinin morfolojik özelliklerine etki eden faktörleri incelediler.

Xu *et al.* (2008-a) yaptıkları bir çalışmada elektron ışın buharlaştırma yöntemini kullanarak ilk kez Si altlık üzerine TiO₂ tampon tabakaları ürettiler ve daha sonra bu tabakalar üzerine yine elektron ışın yöntemi ve sol-jel yöntemini kullanarak ZnO ince filmler büyüttüler. X-ışını kırınımı ölçümlerinde hegzagonal vürzite yapıyla birlikte ZnO'ya ait (002) düzlemine karşılık gelen sadece bir kırınım piki tespit ettiler. Bunun anlamı Si altlık yada TiO₂ tampon tabakalar üzerine büyüyen ZnO kristallerin altlık yüzeyi üzerine dik olarak c-ekseni boyunca yöneldiklerini gösterdiğini ifade etmişlerdir. (002) pikinin 2θ değerini 34.45° olarak tespit ettiler. Yüzey morfolojisi incelemelerinde kristal yapısının üniform (tekdüze) tanecik olarak granüllü yapıda olduğunu

gözlemler. Sol-jel yönteminde filmlerin kurutulması gerektiğinin ve ön-ısıtma işlem uygulanması gerektiği sonucunu elde ettiler. Ön-ısıtma işlem boyunca bazı granüllerin oluşmaya başladığı ve büyümenin gerçekleştiğini gözlemler. Tüm kaplama işlemleri bittiğinde ve düzenli olarak yüksek sıcaklıklarda son-tavlama yapıldıkça granüllerin daha da büyüyeceklerini ifade ettiler.

Xu *et al.* (2008-b) tarafında yapılan bir çalışmada Potasyum (K) katkı ZnO ince filmleri Si (111) ve cam altlıklar üzerine sol-jel yöntemiyle büyütülerek, K katkı konsantrasyonunun ZnO kristalinin optik ve yapısal özellikleri üzerine etkilerini araştırdılar. Sonuçlar %1 civarında K katkı ZnO ince filmlerin en iyi kristalleşme özelliği sergilediğini ve filmlerin ultraviyole emisyon (yayımlama) kabiliyetinde ani düşüş olduğunu gözlemler. X ışını kırınımından Si (111) altlık üzerine büyütülen ZnO ince filmlerin kırınım pikinin (002) düzlemine ait bir pik olduğunu saptadılar. Düşük miktarda katkılamadan dolayı bu film kırınım desenlerinde ikinci bir faz görülmediğini gözlemler. Taramalı prob mikroskobu ölçümlerinden saf ZnO için düzlem de ortalama granül boyutunu 95 nm civarında olarak hesapladılar. K katkılamasının ZnO filmlerin yoğunluğunu arttırdığını ve bu artışla birlikte ortalama granül boyutunun 108 nm'ye kadar çıktığını gözlemler.

Hoon *et al.* (2010), direk akım (DC) magnetron püskürtmeli büyütme tekniğiyle cam altlıklar üzerine kalınlıkları 150 ile 750 nm aralığında değişen ZnO ince film büyüttüler. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektrometre ile kalınlığın, altlık sıcaklığının ve basınç değişiminin ZnO ince filmlerin optik ve elektriksel özellikleri üzerine yaptıkları etkileri incelediler ve filmlerin optiksel, yapısal ve elektriksel özelliğine önemli etkiler yaptıklarını tespit ettiler. Daha ince filmlerin düşük büyütme süresiyle birlikte yüksek geçirgenliğe katkı sağladıkları için tercih edildiğini ve bununla birlikte film kalınlığının azalmasıyla elektriksel özelliklerin değiştiğini vurguladılar. Bundan dolayı çok çeşitli kalınlıklarda ZnO ince filmler üzerine çalışarak, büyütme süresiyle film kalınlığının lineer olarak arttığını ve büyüme oranının yaklaşık 12 nm/dakika olduğunu elde ettiler.. Film kalınlığının 700 nm'ye

yükseldiğinde granüllerin daha ince filmlerin granülleriyle karşılaştırdıklarında çok daha büyük olduğunu tespit ettiler.

Kapustianyk *et al.* (2007) tarafından yapılan çalışmada kalınlık değişiminin, altlık çeşitliliğinin ve tavlamanın kristal parametreleri ve ZnO ince filmlerin optik ve luminesans özellikleri üzerine etkilerini araştırılmıştır. İnce filmleri argon ortamında ZnO hedefler kullanılarak cam ve amorf kuartz altlıklar üzerine standart RF-magnetron püskürtme yöntemi ile büyüttüler. Cam altlık üzerine büyütülen filmlerde açık bir şekilde boyut (büyüklük) etkisi buldular. Kalınlıklarına bağlı olarak hem yapısal hem de optiksel özelliklerde azalma gözlemlenildi. Değişik kalınlıklarda büyütülen ZnO filmlerin yüzey morfolojilerini AFM ile görüntülediler. Film yüzeylerinin değişik parçalarında karekök ortalama (rms) pürüzlülük ve granül boyutu ölçümleri yaptılar. Cam altlık üzerine büyütülen ZnO için film kalınlığını dört numune için sırasıyla 10, 18, 120 ve 245 nm olarak ölçtüler. Yine aynı numuneler için sırasıyla rms pürüzlülük değerlerini 1.12, 0.99, 8.00 ve 12.2 nm olarak ortalama granül büyüklüğünü ise 40 ± 5 , 10 ± 2 , 93 ± 14 ve 83 ± 12 nm olarak belirlediler. En düşük rms pürüzlülük ve granül büyüklüğü değerini cam üzerine büyütülen 18 nm tabaka kalınlığına sahip ince filmde gözlemlenildi. Bu durumun ortalama granül büyüklüğünün ZnO (5 nm) için uyarılmanın Bohr yarıçapına yakın olduğunu ve kuantum sınırlama (confinement) etkilerinin görüldüğünü ifade ettiler. AFM çalışmalarının temel hedeflerinden birinin de; ada (island) yapılarına sahip çok ince filmleri ve aynı zamanda sönümleme katsayısının yanı sıra kırılma indisinin minimal etkin değerleri ile karakterizasyonunun sonuçlandırılabilirliğini ifade ettiler.

Abdullah *et al.* (2010) tarafından yapılan çalışmada nano yapılı In (İndiyum) katkılı ZnO ince filmler Sol-jel metodu kullanılarak kuartz altlıklar üzerine büyütülmüştür. İnce filmler hava ortamında 1 saat süreyle 400, 500 ve 600 °C sıcaklıkta tavlanylarak yapısal ve optik karakteristikleri incelenilmiştir. In katkılı ZnO filmlerin yüzey morfolojilerinin, katkısız ZnO filmlerden farklı olduğu belirlendi. Yüzey morfolojisi incelemelerinde yüzey üzerinde çok miktarda tane sınırları ile ayrılmış parçacıklı yapılar ve az miktarda mikro gözenek gözlemlenmiştir. Bu tür yapıların özellikle de

sol-jel yöntemiyle sentezlenen filmlerde görüldüğünü vurgulamışlardır. Aynı zamanda ZnO ince filmlerin sol-jel yöntemine atfedilen çift katmanlı yapıda olduğunu SEM çapraz kesit (cross section) çalışmalarıyla gözlemlediler. Katkısız ZnO ince filmlerin hekzagonal vürtzit yapıda olduğu ve (100), (002), (101) kırınım pikleri olduğunu XRD ile tespit ettiler. Granül boyutunun tavlama sıcaklığı ile arttığını ve 400, 500 ve 600 °C için sırasıyla 14.33, 20.28 ve 31.04 nm olduğunu ve burada katkılamanın etkisi ile daha da arttığını belirlediler. Optik özelliklerinde, soğurma katsayısını (α) aşağıda verilen formül ile hesaplamışlardır.

$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{d}$$

Burada T geçirgenlik ve d film kalınlığıdır. Direk (doğrudan) geçişli yarıiletkenlerde, optik bant aralığının soğurma katsayısına verilen eşitlik ile bağlı olduğunu ifade etmişlerdir.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Burada A , E_g ve $h\nu$ sırasıyla sabit, optik bant aralığı ve foton enerjisidir. Tüm ZnO ince filmlerin bant aralığının, bulk ZnO'dan daha yüksek olduğunu buldular. Bant aralığı değerinin 400 °C için 3.64 eV, 500 °C için 3.82 eV ve 600 °C için ise 3.64 eV olduğunu belirlediler.

Zhang *et al.* (2008) Li (Lityum) katkısının ZnO ince filmlerin lüminasans ve ferroelektrik özellikleri üzerine etkilerini araştırdılar. Pt/Ti/SiO₂/Si altlıklar üzerine Zn_{1-x}Li_xO (0.005 ≤ x ≤ 0.12) ince filmleri sol-jel yöntemini kullanarak hazırladılar. Katodolüminans (CL) ölçümleri numunelerin lüminesans verimlerinin Li katkı konsantrasyonunun artması ile keskin bir şekilde düştüğünü tespit ettiler ve bu durumun yapıda non-radiative merkezlerin katkılama süreci ile oluşması sonucu oluştuğunu açıkladılar. Düşük sıcaklık CL çalışmalarında iki lüminesans pikinin 3.28 eV ve 3.31 eV değerlerinde yer aldığını Li konsantrasyonunun artmasıyla birlikte gittikçe arttığını

gözlemler. Şöyle ki, sırasıyla Li_{Zn} and $Li_{Zn}-Li_i$ kompleksi ile ilişkili akseptöre (alıcı) bağlı uyarılma geçişleri olarak belirlediler. X ışını kırınımı çalışmalarında baskın (002) kırınım piki açısının Li katkısı ile hafifçe arttığını tespit ettiler. Bu sonucu Li (0.6 Å) atomunun, Zn (0.74 Å) atomundan daha küçük olması ve buna bağlı olarak ZnO kristallerinin latis sabitlerinin azalmasından kaynaklandığını açıkladılar.

Lin *et al.* (2010) darbeli magnetron püskürtme yöntemi Corning 1737 cam altlık üzerine iletken şeffaf ZnO:Mo (MZO) ince filmleri üretmeyi amaçlamışlardır. Çeşitli proses parametrelerinin, güç dahil, çalışma basıncının, darbe frekansının, film kalınlığının ve altlık sıcaklığının MZO ince filmlerin optoelektriksel ve mikro yapısal özellikleri üzerine etkilerini incelediler. Deneysel sonuçlar, MZO ince filmlerin yaklaşık $8.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ile düşük özdirence sahip olduklarını ve %80 den daha fazla görünür ışık geçişlerinin ve %1.77 Mo katkısı, püskürtme gücü 100 W, çalışma basıncı 0.4 Pa, darbe frekansı 10 kHz ve ısıtmasız 500 nm film kalınlığı ile elde edilebileceğini gösterdiler. MZO ince filmlerin kristalliğinin artmasıyla birlikte yasak enerji aralığının da 3.30 eV dan 3.35 eV değerine arttığını gördüler. Basıncın artmasıyla birlikte (002) kırınım pikinin şiddetinin gittikçe azaldığını ve kırınım pikinin yarı maksimumdaki tam genişliğinin (FWHM) 0.451° den 0.465° değerine arttığını tespit ettiler. Bu yüzden film kristalliğinin kötüye gitmesi görünür bir şekilde özdirencin artmasına neden olduğu kanaatine vardılar.

Lupan ve arkadaşları. (2009) elektrokimyasal büyütme yöntemiyle büyütülen ZnO ince filmlerin özelliklerine tavlama sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Flor katkılı kalay oksit (FTO) altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülmüş ZnO film özelliklerini, bilhassa oda sıcaklığında gözlemlenen UV ışımalarının, büyütme sonrası termal tavlama işlemlerine son derece hassa olduğunu gösterdiler. XRD çalışmalarıyla kristallerin genellikle (002) yöneliminde büyüdüklerini gözlemler. Tavlama ZnO filmlerin (002) kırınım pikine ait 2θ pozisyonunun 34.34° değerinden 34.47° değerine kayması neden olmuştur ve bunun da ZnO'da bulunan atomların yeniden düzenlenerek gerilme stresini azalttığı sonucunu elde ettiler.

Kim *et al.* (2010) tarafından yapılan çalışmada, lazer tavlamanın ZnO ince film tranzistörler (TFTs) üzerine etkilerini araştırılmıştır. ZnO tabakası alt-geçit desenli Si altlıklar üzerine oda sıcaklığında radio-frekans sıçratma tekniği ile büyütüldüler. Lazer darbesi uygulanmayan ZnO filminin 2θ değeri 34.4° olan (002) kırınım pikinin, lazer darbesinin artmasıyla birlikte şiddetinin arttığını ve bu pikin yarı maksimumdaki tam genişliğini (FWHM) değerinin 0.49° değerinden 0.1° değerine düştüğünü gözlemlediler. Böylece tavlamanın, dislokasyon ve aşırı büyük granül boyutu gibi kusurları azaltarak kristal kalitesini geliştirdiğini gösterdiler. AFM görüntüleri lazer darbesinin 100'den 400'e artırılmasıyla birlikte granül boyutunun 72 nm değerinden 124 nm değerine arttığını, yüzey pürüzlülüğünün ve granül boyutunun lazer darbe sayısına bağlı değişimlerini gözlemlediler. Yüksek sıcaklıklarda fırın tavlamalarından sonrada yüzey pürüzlülüğünün genellikle yeniden büyüme ve yeniden kristalleşme etkilerine bağlı olarak arttığını, bununla birlikte sonrasında granül boyutunun artmasına karşın yüzey pürüzlülüğünün yaklaşık 5.4 nm'den 4.6 nm değerine düştüğünü gözlemlediler. Böylece, XRD ve AFM sonuçları yardımıyla, lazer tavlamanının pürüzsüz ve düşük sıcaklıklarda kristal elde etmede etkili bir yöntem olacağı sonucunu elde ettiler.

Kim *et al.* (2008) düşük basınçlı metal organik kimyasal buhar yöntemiyle Si altlıklar üzerine düşük büyütme sıcaklıklarında ZnO ince film büyütme reaksiyon basıncının ve filmler üzerinde oluşan mikro tepeliklerin ZnO film karakteristiğine etkilerini incelediler. Mikro tepeliklerin filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerine etkilerinin yok sayılabileceği sonucunu elde ettiler. 1 ile 10 Torr basınç altında büyütülen filmlerin SEM kesit görüntülerini incelediler. 1 Torr basınç görüntülerinde ince film yüzeyinde yüksek yoğunluklu sütun şeklinde granüllü yapı gözlemlediler. Nispeten düşük büyütme sıcaklığı (210°C), normal büyütme sıcaklıklarıyla da ($500\text{--}700^\circ\text{C}$) karşılaştırılacak olunursa, ZnO filmlerin en düşük olası yüzey enerjisine sahip (002) yöneliminin rastgele dağılımı ile birlikte polikristal yapıların oluşmasına yol açtığı sonucuna vardılar. Büyütme odasının basıncının artırılması ile büyüme oranının düştüğünü, 3 Torr'dan az olan basınç değerlerinde yüzey üzerinde piramit ve mikro tepelik şeklinde çıkıntılarının oluştuğunu, 3 ve 5 Torr aralığında büyütülen film tabakalarında çok yoğun olarak mikro tepeliklerin oluştuğunu ve bunların

yoğunluğunun 10 Torr değerine gidildikçe azaldığını gözlemlədiler. 1 Torr basınç altında büyütölen film hariç, bütün filmlerin 3.278 eV (378.8 nm), ve 1 Torr basınç altında büyütölen filmin ise 3.19 eV (388.5 nm) civarında yakın kenar bant emisyonuna sahip olduğunu buldular.

Wu *et al.* (2008), darbeli lazer büyütme tekniğı ile (001) SrTiO₃ (STO) tek kristal altlıklar üzerine epitaksiyel olarak (110) yönelimine sahip ZnO ince filmleri büyütörek, büyütme sıcaklığına bağılı olarak bu filmlerin yapısal ve elektriksel özelliklerinde ki değışmeyi incelediler. XRD sonuçlarından, STO altlıklar üzerine büyütölen ZnO'ya ait tek keskin pik olan (110) pikini 54.6° (2θ) değıerinde gözlemlədiler. Örgü aralığını ZnO (110) düzlemi için $d_{\text{ZnO}(110)} = 1.630 \text{ \AA}$ olarak hesapladılar. ZnO ince filmler ile STO altlıklar arasında latis (örgü) uyumsuzluğu olduğunu ve bununda film yönelimini etkilediğini tespit ettiler.

Nomoto *et al.* (2010) Magneton püskürtme tekniğıyle (dc-MS) cam altlıklar üzerine kirlilik katkılı ZnO ince filmlerin ürettiler. Bu filmler için, elde edilebilir en düşük özdirenç değıeri ve yüzey üzerinde uzaysal özdirenç dağılımının geliştirilmesi üzerine çalışma yaptılar. İnce film ile cam altlık arasına aynı MS tekniğı ve aparatlarıyla çok ince bir tabaka ilave edilerek, Al ve Ga katkılı (AZO ve GZO) ince filmlerde özdirençte düşüşle beraber uzaysal özdirenç dağılımında gelişme gözlemlədiler. Hem AZO, hemde GZO ince filmler için ara tabaka kalınlığını en uygun 10 nm civarı olarak hesapladılar. Özdirençteki düşüşün, temel olarak ara tabakanın katkılanmasından dolayı kitalleşmenin iyileşmesinin bir sonucu olarak boşluk (hall) hareketliğinin yerine taşıyıcı konsantrasyonunun artmasından kaynaklandığını söylediler. Özdirenci, 100 nm ara tabakalı GZO için $3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ve 10 nm AZO için $4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ olarak ölçtüler.

Liu *et al.* (2005) cam üzerine Mg ve Li katkılı ZnO ince filmleri sol-jel döndürerek kaplama yöntemini ile ürettiler ve iki-adımda büyütme üzerine çalıştılar. Sıcaklık ve katkılamanın c eksenini ve direnç üzerinde oluşturduğu etkilerin sonuçlarını incelediler. İki adımda oluşturulan ZnO ince filmler için, birinci oluşturulan tabakanın c eksenini yönelimine çok büyük bir etkisinin olduğunu gördüler. Mg katkısının Li:ZnO

filmlerinin direncini arttırdığını, tanecik boyutunu düşürdüğünü ve c eksenine yönelimine olumlu yönde katkı sağladığını gözlemladiler. MgO'nun Li:ZnO filminin içine katkılı olduğu zaman, katı çözünmesinden kaynaklanan oluşumun Gibbs enerjisinde bir artışa neden olduğu sonucuna vardılar. Bu durumun MgO'nun oluşum enerjisinin (569.30 kJ/mol) ZnO'nun oluşum enerjisinden (320.50 kJ/mol) daha büyük olduğundan kaynaklandığını ileri sürdüler. Yüzey enerjisindeki büyük farklılıkların büyük ölçüden kristal yönelimiyle ilgili olduğunu ifade ettiler. Yaptıkları çalışmada ZnO'nun c-ekseni yöneliminin Mg katkısıyla gelişimini, katkılı ZnO da (001) düzlemi ile diğer düzlemler arasındaki spesifik yüzey enerjisinin farkının artmasından kaynaklandığı söylediler. Kimyasal kusur reaksiyonu ($ZnO \rightarrow Zn_i^+ + V_{Zn} + O_O$) olan ZnO içinde, çinko atomları donör seviyeleri oluşumuna neden olan arayer formları oluştururlar. Böylece donör seviyelerinden termal olarak uyarılan elektron taşıyıcıları ile birlikte ve düşük direnç değerine sahip olarak, ZnO n-tipi yarı iletken olur. Li katkılı olduğu zaman ilave kimyasal kusur reaksiyonu ($LiO_2 \rightarrow Li_{Zn} + Li_i^+ + O_O$) oluşur. Zn tarafında tek değerlikli Li bir boşluk (hole) oluşturur ve bu durumda p-tipi yarı iletken oluşumuna neden olur. Mg katkılanması ile birlikte katı çözünme enerjisi artacağından dolayı çinko arayer atomlarının ve oksijen boşluklarının oluşumuna olumsuz yönde bir etkisinin olacağını ifade ettiler. Aynı zamanda MgO'nun yasak enerji aralığının 7.7 eV ve ZnO'nun 3.3 eV yasak enerji aralığına sahip olmasından dolayı, Mg katkısının ZnO'nun yasak enerji aralığını arttırdığını gözlemladiler. Sonuç olarak ZnO ince filmlerin en yüksek öz direnç değerini $11.18 \times 10^7 \Omega \cdot cm$ olarak hesapladılar.

Houng *et al.* 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada gümüş katkısının, alüminyum katkılı ZnO ince filmlerin optik ve yapısal özellikleri üzerine etkilerini incelediler. Gümüş katkısının ZnO filmlerin kristal yapısını artırdığını gözlemladiler. 650 °C sıcaklıkta Ag katkı konsantrasyonunun 0.01 M'den 0.2 M'ye değişmesiyle tanecik büyüklüğünün 30 nm değerinden 70 nm değerine ulaştığını gördüler. Ağdaki Ag fazının ara bağlantısı etkin bir iletkenlik yolu oluşmasını sağlayarak elektriksel öz direncin $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ değerine düşmesi neden olduğunu ifade ettiler. Filmlerin optik geçirgenliklerinin görünür bölgede %80'den fazla olduğunu ve Ag katkı konsantrasyonunun artmasıyla birlikte yüksek dalga boylarına kaydığını tespit ettiler. Ag fazına ait (111) kırınım

pikinin 350 °C sıcaklığından sonra çok düşük sinyaller ile görülmeye başladılar ve tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte sinyalin gücünün yani pik şiddetinin arttığını gözlemlədiler. Film morfolojisinin optiksel ve elektriksel özellikler üzerindeki etkileri hakkında daha kaliteli bilgi edinmek için, filmlerin yapısal özelliklerini FSEM ve AFM çalışmaları ile incelediler. Düşük katkı konsantrasyonunda 25-35 nm gibi düşük yoğunluklu paketler ve katkı konsantrasyonunun artmasıyla birlikte bu değerin 50-70 nm değerlerine kadar çıktığını gözlemlədiler.

Kim *et al.* (2008) tarafından yapılan bir çalışmada sol-jel yöntemiyle hazırlanmış Ni katkılı ZnO ince filmlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Şeffaf ve iletken yüksek c-eksenli yönelime sahip Ni katkılı ZnO ince filmleri, çinko asetat ve nikel asetat tuzlarını başlangıç malzemesi, susuz etanolü ve 2-metoksietanolü çözücü kullanarak, Ni miktarının bir fonksiyonu olarak, sol-jel yöntemiyle hazırladılar. Nikel'in katkı miktarının artmasıyla birlikte ZnO filmlerin tanecik yapısının azaldığını gördüler ve bu durumun XRD ve SEM görüntülerinde uyumlu olduğunu gözlemlədiler. Ortalama tanecik boyutunu katkısız ve katkılı ZnO için 10-40 nm olarak tespit ettiler. Ni elementinin filmler içerisindeki kimyasal durumunu XPS (X ışını fotoelektron spektroskopisi) ölçümleri ile analiz ettiler. Düşük nikel katkısı için Ni 2p_{3/2} pikinin 852.6 ve 858.9 eV değerlerine yerleştiğini tespit ettiler. Bu değerlerin metal Ni bağlarından geldiğini ifade ettiler. Yüksek katkı konsantrasyonu (%0.8 mol) için bu değerleri 853.5 ve 859.8 eV olarak buldular ve bununda NiO'nun bir sonucu olduğunu söylediler. Ni katkısı ile birlikte öz direncin düştüğünü gördüler ve en düşük değeri %0.2 mol katkı konsantrasyonu için $4.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ olarak buldular ve bu analizlerden metal Ni atomlarının sayısının artmasıyla birlikte taşıyıcı konsantrasyonunun arttığı sonucuna vardılar. Film geçirgenliklerinde genel itibariyle bir düşüş gözlemlədiler ve bu durumun Ni katkısından ve yapıda görülen NiO ikincil fazından kaynaklandığı kanısına vardılar.

Ilıcan *et al.* (2008) flor katkılı nano yapılı ZnO yarıiletken ince filmleri sol-jel yöntemiyle elde ettiler ve bu filmlerin optik, elektriksel ve yapısal özelliklerini incelediler. Filmlerin (002) düzlemine ait yönelimle birlikte polikristal yapıya sahip

olduğunu gözlemlerler. Filmlerin tanecik boyutunu 24-35 nm aralığında buldular. %10 F katkılı ZnO filmler nanorod (nanoçubuk) yapısı sergiledi. Optik geçirgenlik ölçümleri filmlerin yüksek geçirgenliğe sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Soğurma kenarının eksponansiyel genişlemesi olarak nitelendirilen Urbach enerji hesabı yaptılar. Flor katkısının artmasıyla birlikte Urbach enerjisinde bir artış meydana gelmiştir. 62 meV değerinde olan Urbach enerjisi katkılama ile birlikte 77 meV değerine yükselmiştir.

Bu tez çalışmasında, ZnO ve F, In ve Mn katkılı ZnO ince filmleri sol-jel döndürme kaplama tekniği ile büyütüldüler. Elde edilen filmlerin optik, yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Sıcaklığın, katkı konsantrasyonunun, çözelti molaritesinin ZnO ince filmleri üzerine etkileri ile birlikte Urbach enerjisi ve diklik parametresi çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Yarı iletken fiziği ve teknolojisindeki gelişmeler 19. Yüzyılın ikinci yarısından itibaren başlamıştır. 1947 yılında transistorün üretilmesiyle birlikte elektronik ve fotonik endüstrisi hızlı bir gelişim sürecine başlamıştır. Bilgisayarlar (CPU ve hafıza), optik depolama aygıtları (CD, DVD), İletişim altyapısı (fiber optik ve cep telefonu teknolojisi), aydınlatma (LEDler) gibi yaygın kullanılan teknolojiler yarı iletken aygıtların temeli üzerine kurulmuşlardır. Böylece, insanlığın teknolojiye gösterdiği gelişmeye yarı iletkenlerin ve ürünlerinin büyük katkısı olmuştur.

Yarı iletkenler, metaller ve yalıtkanlar arasında yaklaşık 10^{-3} ile 10^9 Ω -cm olan elektriksel öz dirence sahiptirler. Genellikle negatif sıcaklık direnç katsayısına sahiptirler. Yarı iletkenlerin elektriksel iletkenlikleri kirlilik miktarının (örneğin katkılama), sıcaklığın, yük taşıyıcılarının aşırı enjeksiyonu ve optiksel uyarılmanın bir fonksiyonu olarak değiştirilebilir (hem işaret hem de büyüklük olarak). Yarı iletkenlerin diğer önemli bir özelliği de iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığıdır yani yarı iletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlikte artar ancak metallerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Üzerinde durulan temel konulardan biride yasak enerji aralığıdır (E_g , valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji ayrımı) ve 0 ile 4 eV aralığında değişir. Yarı iletkenlerde hem öz direnç için hem de yasak enerji aralığının üst limiti için verilen sınırlar yalnızca yaklaşık değerlerdir. Örneğin elmas gibi bazı materyaller uygun işlemde geçirilirse (katkılama vb.) yasak enerji aralığı 5.5 eV olmasına karşın yarı iletken aygıt üretiminde kullanılabilirler.

IV. grup elementleri (Si ve Ge), III-V grubu (mesela; AlAs, GaAs, GaP, GaN, InP, InAs ve InSb), II-VI grubu (mesela; ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, CdS, CdSe ve CdTe), ve IV-VI grubu (mesela; PbS, PbSe, and PbTe) yarı iletken bileşikleridir. Ayrıca elektronik ve opto-elektronik uygulamalarda çok geniş alanda kullanılan yaygın yarı iletkenlerdir. Ayrıca spesifik aygıt uygulamaları ve istenilen özellikte aygıt üretimi için bu element ve ikili yarı iletken bileşiklerin üçlü ve dörtlü bileşikleride kullanılabilir.

2.1. Katılar ve Özellikleri

Hacimleri, sıcaklık ve basınçla ihmal edilecek kadar az değişen sert maddelere genel olarak katı maddeler denir. Katılar kristal ve amorf katılar olmak üzere iki durumda olabilirler.

2.1.1. Amorf katılar

Atom ya da molekülleri belli bir düzene göre istiflenmemiş maddeler amorf katılardır. Örnek olarak cam ve plastik verilebilir. Kristal olmayan katı, düzensiz katı olarak ta adlandırılan yapının “hiçbir ölçekte kristal olmayan” yapı olduğu kabul edilmiştir. Düzenli yapının başlıca parametresi en yakın komşu uzaklığının sabit oluşudur.

2.1.2. Kristal katılar

Kristal, Yunancada saydam buz anlamına gelmektedir. Atomların, atom gruplarının veya moleküllerin üç boyutta düzenli olarak tekrar etmesiyle oluşan yapılardır. Bir kristal kararlı bir ortamda büyümeye başladığında meydana gelen yapı birbirine özdeş yapıtaşlarının art arda eklenmesi ile oluşur. Bu yapı taşları tek atomlar veya atom grupları olabilir. O halde kristal, atom gruplarından oluşan üç boyutlu bir örgüdür. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Örgü, uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir.

Çizelge 2.1. Üç boyutta 7 kristal sistemi

Sistem	Sistem içinde örgü sayısı	Örgü sembolü	Birim hücre elemanları	Belirtilmesi gereken elemanlar
Triklinik	1	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	a,b,c α, β, γ
Monoklinik	2	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90, \neq \beta$	a,b,c β
Ortorombik	4	P, C, I, F	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	a, b, c
Tetragonal	2	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	a, c
Kübik	3	P, I, F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	a
Trigonal	1	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120, \neq 90$	A α
Hekzagonal	1	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90,$ $\gamma = 120$	a, c

*Basit yapı (P) ; sadece köşe noktalarında atom veya molekül bulunan örgüdür.

Taban merkezli yapı (C) ; köşelerdeki atomlara ek olarak taban ve tavan merkezlerinde de birer atom bulunduran örgüdür.

Yüzey merkezli yapı (F) ; köşelerdeki atomlara ek olarak tüm yüzey merkezlerinde de atom bulunduran örgüdür.

Cisim merkezli yapı (I) ; köşelerdeki atomlara ek olarak tam merkezde de atom bulunduran örgüdür.

2.2. Kristallerde Enerji Bantları

Genel olarak, katıların fiziksel özelliklerini tanımlamak için iki yol vardır. Birincisi periyodik potansiyel ifadesine gerek duyulmayan ve bunun yerine malzemedeki kimyasal bağlara dayalı bir tanımlama yapılabilir. Diğer metot, geniş aralıktaki periyodik potansiyelde bulunan elektronların özelliklerinin tanımlanmasını içerir. Yasak enerji aralığının varlığı ve ilgili özellikleri, malzemedeki kimyasal bağlardan bir elektronu çıkarmak ve o elektronun malzeme içerisinde serbestçe dolaşabilmesine imkân sağlanması için gerekli enerji olarak kabul edilebilir. Kristallerde ki enerji bantlarının daha iyi tanımlanması için yarı iletkenlerin elektronik özelliklerinin önemli karakteristiklerinin aydınlatılmasında kolaylık sağlayan $E(k)$ ilişkisinin türetilmesi gereklidir. Serbest elektron için bu ilişki,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c}$$

buradan,

$$k = (2m_c E / \hbar^2)^{1/2}$$

tek boyutlu durum için,

$$k_x = (2m_c / \hbar^2)^{1/2} E^{1/2}$$

bu bir parabolik fonksiyondur (Şekil 2.1). Kronig–Penney modelinden,

$$\frac{P \sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka$$

serbest elektron için (Yani $P = 0$),

$$\cos \alpha a = \cos ka$$

Kosinüs fonksiyonu 2π de periyodiktir, bu nedenle,

$$\cos \alpha a = \cos ka \equiv \cos(ka + n2\pi)$$

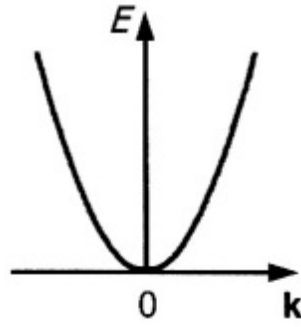
burada $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ve

$$\alpha a = ka + n2\pi$$

fakat $\alpha = (2m_e / \hbar^2)^{1/2}$, ve böylece

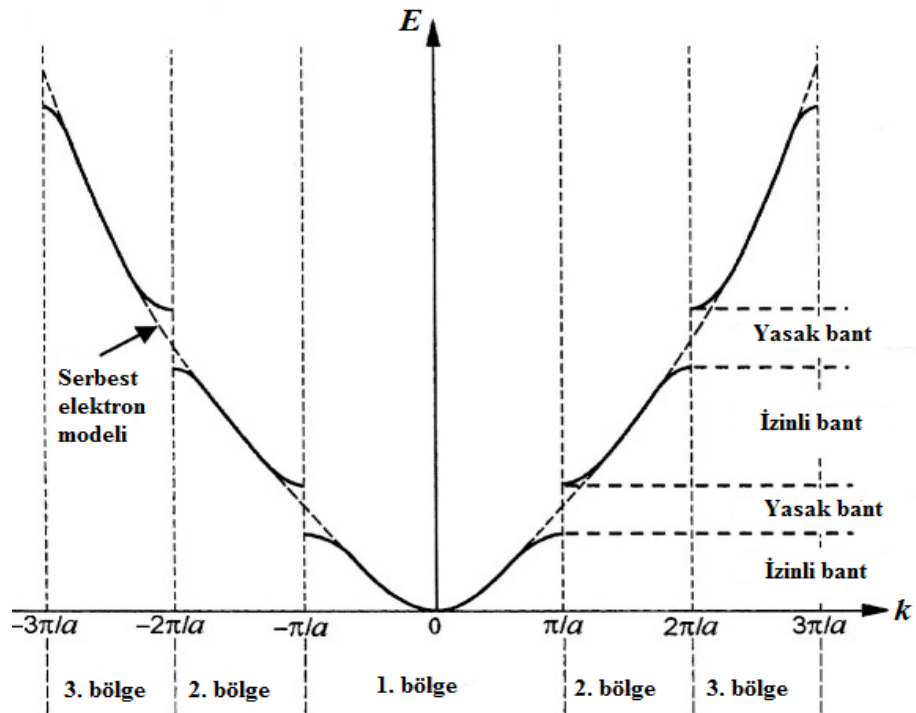
$$(2m_c / \hbar^2)^{1/2} E^{1/2} = k + n2\pi/a$$

Bu parabolün $n2\pi/a$ ile periyodik olarak tekrar ettiğini gösterir. Diğer bir ifadeyle enerji, $2\pi/a$ 'nın periyodik olarak tekrarlanmasıyla birlikte k 'nin bir periyodik fonksiyonudur. Enerjideki süreksizlikler, $\cos ka = \pm 1$ olduğunda bir izinli bandın sınırında oluşurlar. Yani $k = n\pi/a$ ($n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$)



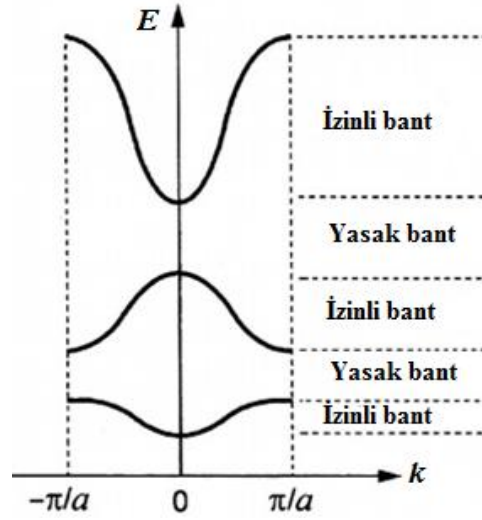
Şekil 2.1. Serbest elektron için k dalga vektörünün bir fonksiyonu olarak elektron enerji (E) grafiği.

k 'nın bu değerleri için, $E(k)$ parabolik eğrisinden sapma meydana gelir. Şöyle ki, periyodik bir latisde $k = n\pi/a$ için hariç elektronlar serbest parçacıklara benzer şekilde davranır. Şekil 2.2 de $E(k)$ ya bağlılığının genişletilmiş bölge temsili gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Yakınsak elektron modelinin geniş-bölge gösterimi; Parabolik $E(k)$ 'nin modifikasyonunun serbest elektronlara bağlılığı.

Aynı zamanda bu şekil Brillouin bölgelerininide göstermektedir, yani k değerleri özel enerji bantlarıyla da ilişkilidir (Şekilde bunlar 1. bölge, 2. bölge, 3. bölge, vb. olarak belirtilmiştir). Başka uygun bir gösterimde, Şekil 2.3'de 1. Brillouin zonunun arakasına katlanarak türetilen azalan bölge gösterimidir.



Şekil 2.3. Azaltılmış-bölge gösterimi.

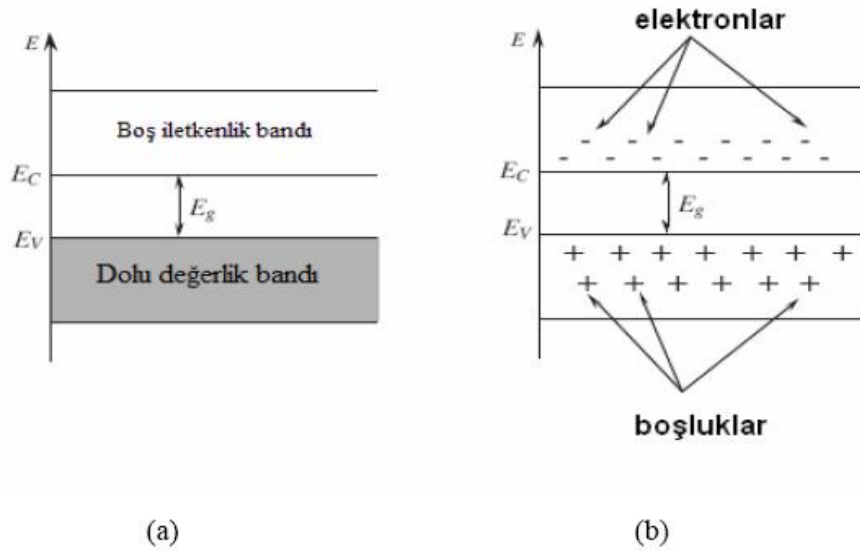
2.3. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler, oda sıcaklığında öz dirençleri $\rho=10^{-2}$ ohm.cm ile 10^9 ohm-cm olan malzemelerdir. Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri optiksel uyarılma, katkılandırma, ısıl işlem uygulaması gibi yöntemlerle değiştirilebilir. Bu nedenle yarıiletken malzemeler transistor, anahtar, diyot, dedektör, termistör, sensör gibi pek çok aygıt yapımında kullanılır.

2.3.1. Katkısız yarıiletkenler

Mutlak sıfırda (0 K'de) yarıiletkende, iletkenlik bandı boş olup dolu değerlik bandından E_g yasak enerjisi ile ayrılmıştır. Yarıiletken bu sıcaklıkta tam bir yalıtkan gibi davranır.

Sıcaklık 0 K 'den itibaren yükseldiğinde elektronların ısı enerjileri artar ve bu enerji yasak enerji değerine ulaşırsa elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçer. Bu şekilde yer değişen elektronlar geride boşluklar (hole) bırakır. Boşluk elektronun yüküyle zıt işaretli fakat aynı değerdedir. Değerlik bandında olan bu boşluklar, aynı banttaki başka elektronlar tarafından doldurulur ve yer değişen elektronlar yeni boşluklar oluşturmuş olur. Böylelikle boşluk hareket etmiş olur. Elektron ve boşluklar bu şekilde serbest taşıyıcı gibi davranarak elektriksel iletkenliğe katkı sağlamış olur. Şekil 2.4 Katkısız bir yarıiletkende enerji bant diyagramını göstermektedir.



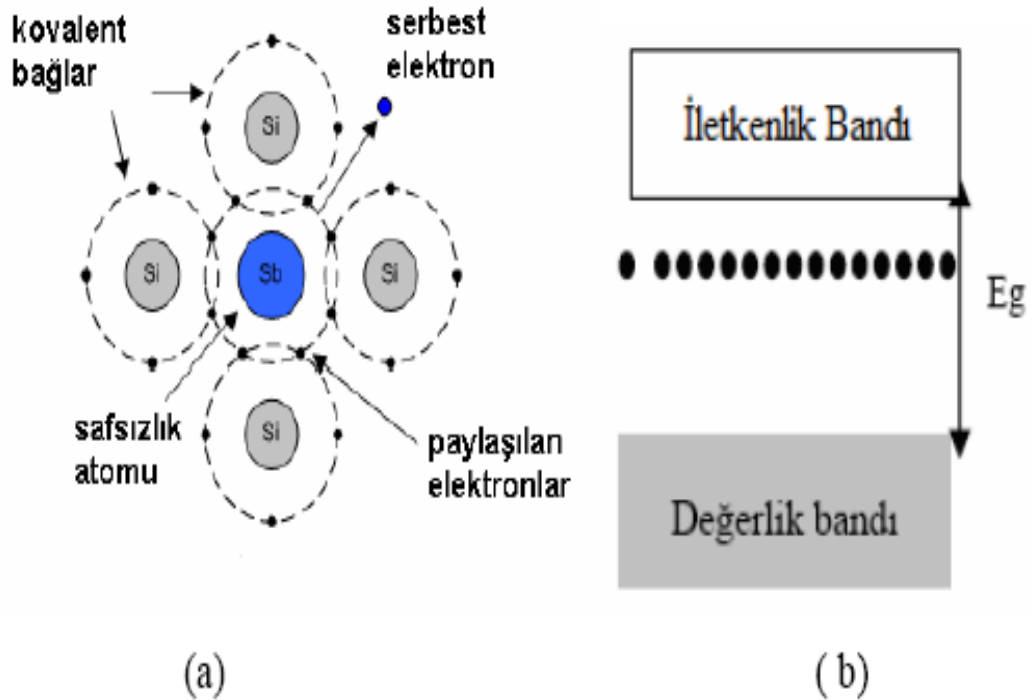
Şekil 2.4. Katkısız yarıiletkenlerde farklı sıcaklıklarda enerji bant diyagramı a) $T=0$ K, b) $T>0$ K

2.3.2. Katkılı yarıiletkenler

2.3.2.a. n-tipi yarıiletkenler

Periyodik cetvelin IV-A grubunda bulunan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) dört değerlik elektronuna sahip yarıiletkenlerdir. Si atomunun sahip olduğu elektronlar diğer Si atomlarının elektronlarıyla kovalent bağ yaparlar. Buna periyodik cetvelin V-A grubu elementleri (P, As...) eklendiğinde kristal yapı içinde safsızlıklar meydana gelir. Bu

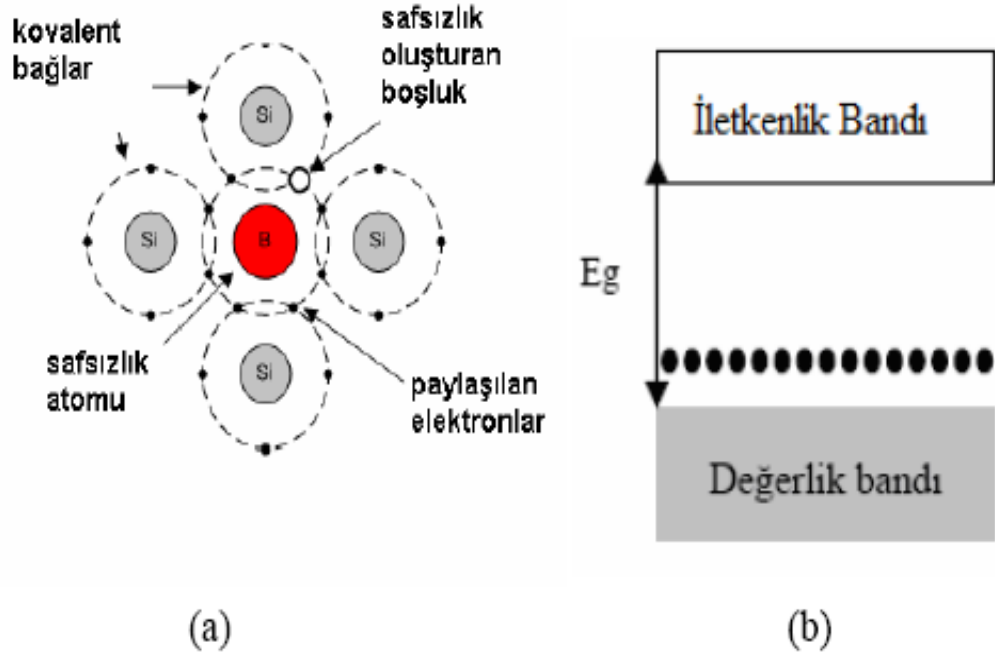
safsızlık atomlarının beş elektronundan dördü Si atomlarıyla bağ oluşturulabilir. Bağ yapmayan bu beşinci elektronun bağlanma enerjisi çok düşüktür ve böylece kristal içinde serbest elektron olarak hareket etmeye başlar. Kristal içerisindeki bağ yapmayan elektronlar enerji seviyesi meydana getirir. Bu ek seviye yasak bant aralığında iletkenlik bandının hemen altında bulunur. Elektronun bu seviyesinden uyarılması için (bağ yapmayan beşinci elektronun hareketi için) çok küçük bir enerjiye ihtiyaç vardır. Her uyarılmayla bir elektron iletkenlik bandına geçer. Bu tip safsızlıklara verici (donor) denir. Her bir verici elektronu safsızlık seviyesinden uyarılır ve böylece değerlik bandında hiçbir boşluk meydana gelmez. Oda sıcaklığındaki ısı enerjisi, çok sayıda elektronu verici seviyeden uarmak için yeterlidir. Buna ek olarak değerlik-iletim bandı arasında saf atomun oluşturduğu geçişler meydana gelir fakat bu ihmal edilir. Böylece değerlik bandındaki boşlukların sayısından fazla iletkenlik bandında elektronlar bulunur. Bu tip malzemelere n-tipi yarıiletkenler denir.



Şekil 2.5. (a) n tipi yarıiletken için kovalent bağ oluşumu, (b) n tipi için safsızlık enerji düzeyi

2.3.2.b. p-tipi yarıiletkenler

Si veya Ge gibi yarıiletkenler içine periyodik cetvelin IIIA grubundan (Al, Ga...) gibi safsızlıklar eklenirse oluşan kovalent bağda bir elektron eksik olacaktır. Bu eksiklik safsızlık atomuna bağlı bir boşluk gibi görülebilir. Bu boşluk, elektron geçişiyle safsızlık atomu içinde hareket edebilir. Böyle bir safsızlık atomu bant aralığı içinde enerji seviyesi oluşturur ve bu ek seviye değerlik bandının hemen üstündedir. Boşluğun bir elektronun değerlik bandından safsızlık seviyesine ısısal uyarılması sonucunda oluştuğu düşünülebilir. Böyle bir geçişle sadece değerlik bandı içinde bir boşluk yani bir taşıyıcı olur. Serbest elektron safsızlık seviyesi veya iletim seviyesinin hiçbirinde oluşmaz. Bu tip safsızlıklar alıcı (akseptör) olarak adlandırılır ve bant aralığında meydana gelen ek seviyeye ise alıcı seviyesi adı verilir. Bu tip yarıiletkenlerde boşlukların sayısı elektronların sayısından fazla olduğu için p-tipi yarıiletken olarak adlandırılır.



Şekil 2.6. a) p tipi yarıiletken için kovalent bağ oluşumu, b) p tipi için safsızlık enerji düzeyi

2.3.3. II-VI grubu yarıiletkenleri

Zn ve Cd kalkojenürlerinin (yani O, S, Se ve Te ile yaptıkları bileşiklerin) yasak enerji aralıklarındaki çok çeşitlilikten dolayı optiksel ve elektriksel özelliklerinde meydana gelen büyük değişiklikleri kapsar. Aynı zamanda bu bileşikler çeşitli özelliklerinin sürekli ayarlanmasına imkân sağlayacak şekilde nispeten kolayca karıştırılabilirler. Bununla birlikte yüksek kalitede malzeme hazırlanmasında ve işleme teknolojilerinde Si ve bazı III-V grubu bileşikleriyle karşılaştırıldığında yeterince geliştirilmiş değillerdir. II-VI grubu bileşikleri, p-tipi ZnTe hariç genellikle n-tipi yarı iletken oluştururlar. Bu bileşikler arasında, CdTe bileşiğinin iletkenliği katkılama yapılarak n-tipi yada p-tipi malzeme elde edilecek şekilde değiştirilebilir. ZnSe, ZnS, CdS gibi diğerlerinde ise ekseriyetle az miktarda holl (boşluk) oluşturacak şekilde katkılama yapılabilir. Farklı II-VI grubu yarıiletkenlerden n ve p taraflı kavşak içeren heterojunction yapıların oluşturulması ve taşıyıcı-enjeksiyon aygıt uygulamaları için metal-yarı iletken veya metal-yalıtkan-yarı iletken yapıların kullanılması gereklidir. Bu bileşik yarı iletkenler direk (doğrudan) enerji aralığına sahip oldukları için elektromagnetik radyasyonun absorpsiyonu (soğrulması) veya etkili bir emisyon (yayınlama) beklenebilir. Bu nedenle bu bileşik malzemeler optiksel özelliklerinden dolayı oldukça önemlidirler. Bunlara ilaveten II-VI ikili bileşiklerin, istenilen bazı özelliklerin eldesinde üçlü ($Zn_{1-x}Cd_xS$ ve ZnS_xSe_{1-x}) yada dördümlü ($Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$) alaşımları da meydana getirilebilir. Bu bileşiklerin cihaz uygulamalarında kendiliğinden dengeleme olgusu önemli bir konudur (CdTe hariç). Yani katkı atomlarını dengeleyecek bir çeşit doğal nokta kusur oluştururlar ve böylece bu yarı iletkenlerin çoğunda p-n kavşaklarının oluşumunu önlerler. Bu bileşikler kısmen iyonik oldukları için kendiliğinden dengeleme olgusu mantıklıdır. Bu şekilde, örneğin anyon boşluğu akseptör (alıcı) yada katyon boşluğu donör (verici) olarak hareket edebilir. Elektrolüminesans ince film flat ekran ($ZnS:Ag$ ve $ZnS:Mn$) gibi çeşitli görüntü unsurları, aydınlatmada kullanılan fosforlar, görüntüleme sistemleri için foto dedektörler, koruyucu pencereler ($ZnSe$ ve ZnS), nükleer radyasyon dedektörleri (CdTe) ve güneş pilleri (CdS ve CdTe) II-VI grubu bileşiklerin önemli ticari uygulamalarındandır. Kısa-dalga boylu ışık yayan diyotlar

(Örneğin mavi lazer) ve optiksel işlemler ve hesaplamalar için entegre optoelektronik sistemler (Si ve GaAs ile birlikte).

2.3.4. Geniş enerji aralıklı yarıiletkenler

Geniş enerji aralıklı yarı iletkenler yüksek sıcaklık işlerinde kullanıldıkları için aynı zamanda ısıya dayanıklı yarı iletkenler olarakta adlandırılırlar. İlaveten, geniş enerji aralığına sahip olmaları, yüksek termal iletkenlik, yüksek doyumluk elektron sürüklenme hızı, yüksek kırılma elektrik alan ve üstün fiziksel ve kimyasal kararlılık gibi elmas, SiC ve III-V grubu nitratların çeşitli ortak özelliklerini kapsar. Geniş enerji aralığı bu malzemelere, kısa dalga boyu bölgesinde mavi ve ultraviyole ışıkları da içeren yayılım ve dedekte etme olanağının yanı sıra içsel (intrinsic) iletim etkileri yaşamaksızın nispeten çok yüksek sıcaklıklarda (600°C'den daha büyük) çeşitli elektronik aygıt üretimine imkân sağlar. Yüksek termal iletkenlik özelliği ile işlem sırasında oluşan aşırı ısı kolayca giderilebildiğinden geniş enerji aralıklı yarı iletkenlerde çok yüksek güç gerektiren işlemler yapılabilir. Yüksek doyumluk elektron sürüklenme hızı yüksek frekanslarda (RF ve mikrodalgalar gibi) işlem yapılabilmesine ve yine yüksek kırılma elektrik alan yüksek-güçte elektronik aygıtların üretilmesine ve aynı zamanda entegre devrelerde ileri aygıt paketleme yoğunluğuna olanak sağlar. II-VI grubu yarı iletkenlerin termal iletkenlikleri diğer bileşik yapılarda çok daha düşüktür. Potansiyel (açığa çıkmamış) cihazların üretimi yukarıda bahsi geçen özelliklerin bir sonucu olarak geniş enerji aralıklı yarı iletkenlere bağlıdır ve ilke olarak, bu aygıtlar özellikle yüksek güç, yüksek sıcaklık, yüksek frekans ve kısa dalga boyunda çalışabilen aygıtlardır.

2.3.5. Oksit yarıiletkenler

Oksit yarıiletkenler aynı zamanda seramik yarıiletkenler olarak da isimlendirilirler. Bu tip yarıiletkenler genellikle granül (tanecik) boyutu 1 ile 10 µm aralığında değişen polikristal yapıda ve çok fazlı olarak bulunan malzemelerdir. Granül ve granül sınırlarının özellikleri bu malzemelerin uygulamalarında ve anlaşılmasında kritik role

sahiptir. Granüllerin mikro yapılarının ve bileşenlerinin kontrolü ve özellikle granül sınırları bu malzemelerin geliştirilmesi konusunda büyük öneme sahiptir. Granül sınırları genelde malzemenin kusur yapıları tarafından kontrol edilen uzay-yük bölgesi ile ilişkilidir ve çeşitli kirlilikler için hızlı difüzyon yollarıdır. Ayrıca granül sınırlarının ayrılması, çökmesi ve oksitlenmesi bu malzemelerin birçok özelliğine etki eder. Enerji aralıklarıyla birlikte örnek verecek olursak, Cu_2O (2.1 eV), Bi_2O_3 (2.8 eV), ZnO (3.4 eV), SnO_2 (3.7 eV), BaTiO_3 (3 eV), SrTiO_3 (3.3 eV), LiNbO_3 (4 eV). Bu malzemeler, elektronik aygıtların ve devrelerin korunması için kullanılan PTC termistörler, varyastörler (doğrusal olmayan ama simetrik dirençlerin akım-voltaj karakteristiği), MOS yapılarında (dinamik rasgele erişimli bellek, DRAM) kullanılan yüksek dielektrik sabitli kapasitörler, gaz sensörleri ve elektro-optik modülatörler gibi çeşitli elektronik aygıt ve sensörlerde kullanılırlar.

2.3.6. Polikristal yarıiletkenler

Tanecik sınırları polikristal yarıiletkenlerin özelliklerinin anlaşılmasında kritik rol oynarlar. Bu yarıiletkenler kolayca şu şekilde sınıflandırılabilirler; i) genellikle ince film olarak hazırlanan mikro yada nano kristaller ii) külçe yada levha şeklinde dilimlenmiş iri taneli malzemeler. Polikristal malzemelerde tane boyutu, ince filmin büyütülmesi sırasındaki altlık sıcaklığına, film kalınlığına ve filmlerin büyütme sonrası tavlama sıcaklıklarına bağlıdır. Tane sınırları genellikle malzemedeki kusur yapıları tarafından kontrol edilen uzay-yük bölgesiyle ilişkilendirilmişlerdir ve tane sınırları, polikristal malzemelerin çeşitli özelliklerini etkileyen kirliliklerin hızlı difüzyonu için yollardır. Polikristal yarıiletkenlerde tane sınırı üzerinde potansiyel bariyerlerin olmasının önemli bir sonucuda onun elektriksel öz direncinin artmasıdır. Kirliliklerin çökeltilmesi, tane dekorasyonu sürecinde önemli yer tutar.

Genel olarak tane sınırları bir yarıiletkenin enerji aralığında bulunan izinli seviyeleri tanımlarlar ve azınlık taşıyıcılar için etkin rekombinasyon merkezleri olarak davranırlar. Bu durum fotovoltaiik güneş pilleri gibi azınlık taşıyıcı tabanlı cihazları etkiler. Genellikle tane boyutunun artmasıyla birlikte aygıtın verimliliği artar. Bu bağlamda

sütun taneli yapılar (polikristal materyallerde tabaka kalınlığı boyunca uzanan taneler), aygıt yapısının önünden arkasına uzanmayan ince (iyi) tanelere göre daha çekicidirler. Azınlık taşıyıcıların tane-sınırı rekombinasyonunu engellemek için, aynı zamanda yanal tane boyutlarının azınlık taşıyıcı difüzyon uzunluğundan daha büyük olmasında istenilen durumdur. Şundan da bahsedilmelidir; tane sınırı boyuncaki katkıların olası tercihli difüzyonları (ve/veya tane sınırında kirlilik elementleri çökeltileri) aygıt eklemlerinde karşıdan karşıya akım için paralel yollar (yani iletim) sağlayabilir.

Polikristal silikon aygıtlarda, örneğin fotovoltaik pillerde, tane sınırlarının hidrojen pasivasyonu (etkisizleşmesi), onların fotovoltaik performans verimliliğinin geliştirilmesi için etkin bir methoddur.

2.4. Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri

2.4.1. Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri

Ohm kanununa göre iletkenlik;

$$J = \sigma \cdot E,$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \frac{e^2}{m_e} \tau = n\mu e$$

şeklindedir. Elektronların iletkenliğe katkısı;

$$\sigma_n = n_n \mu_n e$$

ile verilirken hollerin (boşlukların) katkısı;

$$\sigma_p = n_p \mu_p e$$

eşitliği ile verilir.

Saf bir yarıiletkende elektron ve boşluk sayısı eşittir, çünkü değerlik bandındaki her bir boşluk ancak bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasıyla oluşabilir. Yani,

$n_n = n_p$ olduğundan toplam iletkenlik ;

$$\sigma = n_n(\mu_n + \mu_p)e$$

denklemleri ile verilir.

Katkılı yarıiletkenlerde ise elektron ve boşluk sayısı eşit olmadığından elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = (n_n\mu_n + n_p\mu_p)e$$

şeklindedir.

n_n : Aktif elektron yoğunluğu

μ_n : Eksi yük taşıyıcı mobilitesi

n_p : Deşik yoğunluğu

μ_p : Artı yük taşıyıcı mobilitesi

2.4.2. Yarıiletkenlerin taşıyıcı konsantrasyonu

2.4.2.a. Katkısız yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu

Yarıiletkenlerde elektronlar ve boşluklar serbest yükler olarak tanımlanırlar ve serbest yükler elektriksel iletkenliği sağlar. Katkısız bir yarıiletkende elektron ve boşluk sayısı eşittir.

İletkenlik bandındaki elektronların konsantrasyonu,

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_c/E_f)kT}$$

Değerlik bandındaki hollerin konsantrasyonu,

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m^* \hbar kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_f - E_v)kT}$$

eşitlikleri ile verilir.

E_F = Fermi seviyesi

E_V = Valans bandının üst sınırı

E_C = İletkenlik bandının alt sınırı

m_e^* = Elektronların etkin kütlesi

m_h^* = Boşlukların etkin kütlesi

Katkısız bir yarıiletkende $n = p$ olduğundan iki ifadeyi eşitlersek Fermi seviyesi enerjisi,

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)$$

şeklindedir. Görüleceği gibi E_F , T ve etkin kütle değerlerine bağlıdır. $m_e^* = m_h^*$ olduğunda $E_F = E_g / 2$ olur. Yani katkısız bir yarıiletkende Fermi seviyesi yasak enerji aralığının ortasında bulunur. Katkısız yarıiletkende taşıyıcı konsantrasyonu n_i olmak üzere,

$$n_i = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\eta} \right)^{3/4} \left(\frac{m_e^*}{m_h^*} \right) e^{-E_g/2kT}$$

eşitliği ile verilir. Elektronların ve boşlukların yoğunlukları katkısız bir yarıiletken için,

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m_e^*}{\eta^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}, \quad E > E_v \text{ için}$$

$$g_h(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m_h^*}{\eta^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}, \quad E < E_v \text{ için}$$

eşitlikleri verilir (Kittel 1986).

2.4.2.b. Katkılı yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu

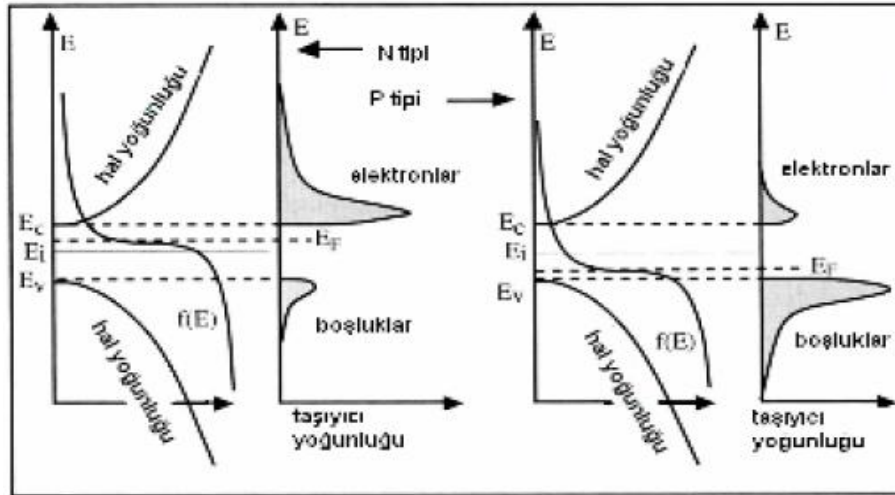
n tipi yarıiletken malzemelerde elektron konsantrasyonu etkindir. Bu nedenle elektronlar çoğunluk taşıyıcıları, boşluklar da azınlık taşıyıcılarıdır. Verici (donor) atomların iyonlaşma enerjisi düşüktür. Tüm verici atomlar iyonlaştığında elektronlar iletkenlik bandına geçer ve böylelikle $n=N_d$ olur. Taşıyıcı konsantrasyonu şöyledir;

$$n = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\eta^2} \right)^{3/2} (m_e^*)^{3/2} e^{E_F - E_g / kT}$$

P tipi yarıiletken içinde çoğunluk taşıyıcılar boşluklardır. Taşıyıcı konsantrasyonu;

$$p = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\eta^2} \right)^{3/2} (m_h^*)^{3/2} e^{-E_F / kT}$$

ile verilir.



Şekil 2.7. n ve p tipi yarıiletkenlerde fermi seviyesi ve elektron, boşluk konsantrasyonu

2.4.3. Yarıiletkenlerin optik özellikleri

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorption), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı

optik olaylar meydana gelebilir. Değerlik bandında bulunan elektronlar iletkenlik bandına termal yollarla uyarılabildiği gibi optik yollarla da uyarılabilir. Temel şart gönderilen fotonun enerjisinin en az yarıiletkenin yasak enerjisine eşit olmasıdır.

Fotonun frekansı ν ve dalga boyu λ olduğuna göre fotonun enerjisi; $E = h\nu = hc / \lambda$ eşitliği ile verilir. Bu işlem fotoiletkenlik olarak bilinir, çünkü uygun dalga boyundaki bir ışık demeti birçok iletkenlik elektronu ve boşluk oluşturur. Böylece dikkate değer miktarda iletkenliği artırır. Bunun tersi işlemde gerçekleşebilir, yani, iletkenlik bandındaki bir elektron değerlik bandındaki boşlukla birleşerek, sahip olduğu enerjiyi foton yayınımla dışarı verir. Bu da ışık yayan diyotların (LED, lightemitting diodes) ve yarıiletken lazerlerin temelini oluşturur.

2.4.3.a. Temel soğurma olayı

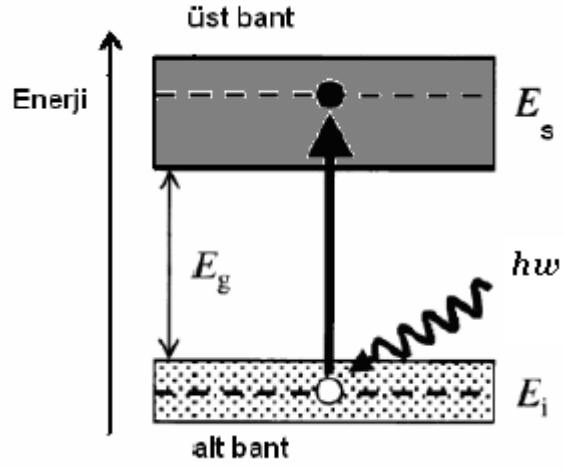
Banttın banda geçişi temsil eden temel soğurma olayı, valans bandındaki bir elektronun gelen ışıktan bir foton soğurarak iletkenlik bandına geçmesi olarak adlandırılabilir. Bunun için gelen fotonun enerjisinin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olması gerekir. Şekil 2.8 temelde bu durumu göstermektedir. Gelen fotonun frekansı ν ise, enerjisi $h\nu$ olmak üzere,

$$h\nu \geq E_g$$

yazılabilir. Gelen fotonun dalga boyu λ_g ise,

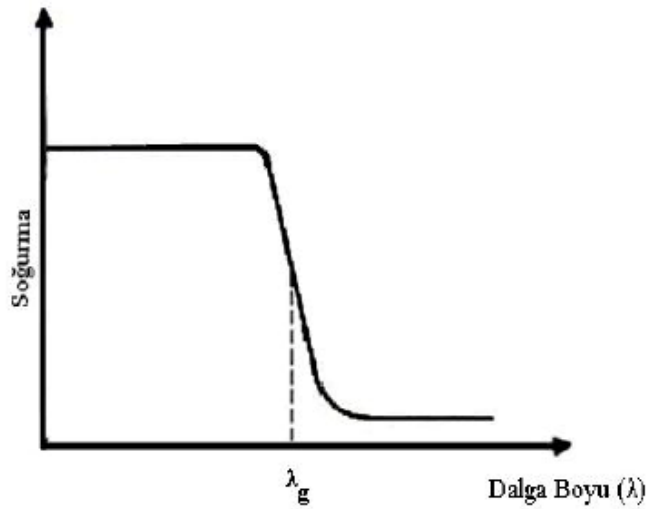
$$\lambda_g \leq hc / E_g$$

olmalıdır. İfadelerde E_g , yarıiletkenin yasak enerji aralığını; h , Planck sabitini; c , ışık hızını temsil etmektedir.



Şekil 2.8. Üst ve alt bantlardaki enerji durumları

Yüksek dalga boylu ışınlar, yasak enerji aralığını geçmek için yeterli enerjiyi sağlayamayacaklarından yarıiletkenler bu ışınlar için saydamdır. Şekil 2.9.'da gösterildiği gibi λ_g değerinden büyük dalga boylu ışınlarda yani düşük enerjili ışınlarda yarıiletken soğurma yapmazken, gelen ışının dalga boyu λ_g değerine ulaştığında soğurması keskin bir şekilde artmış ve belli bir değere ulaştıktan sonra sabit kalmıştır. Kısaca, yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel soğurma sınırı olarak adlandırılır (Ilıcan *et al.* 2005).



Şekil 2.9 Bir yarıiletkende temel soğurma spektrumu

Temel soğurma sınırında yarıiletkenlerde,

a) doğrudan bant geçişi

b) dolaylı bant geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

2.4.3.b. Doğrudan (Direct) bant geçişi

İletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji momentum uzayında aynı k değerinde ise ($k=0$) bu tür geçilere doğrudan (direct) bant geçişi denilmektedir. (Şekil 2.10) ZnS, GaAs, CdS gibi yarıiletken malzemeler doğrudan bant yapısına sahiptirler. Değerlik bandından iletkenlik bandına $h\nu$ enerjili fotonu soğurarak; E_i yarıiletkende ilk durum enerjisi, E_s son durum enerjisi olmak üzere enerjinin korunumu yasasından yola çıkarak;

$$E_s = E_i + h\nu$$

eşitliği yazılır. Parabolik bantlarda;

$$E_s - E_g = \frac{h^2 k^2}{2m_e^*}$$

$$E_i = \frac{h^2 k^2}{2m_h^*}$$

$$h\nu - E_g = \frac{h^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

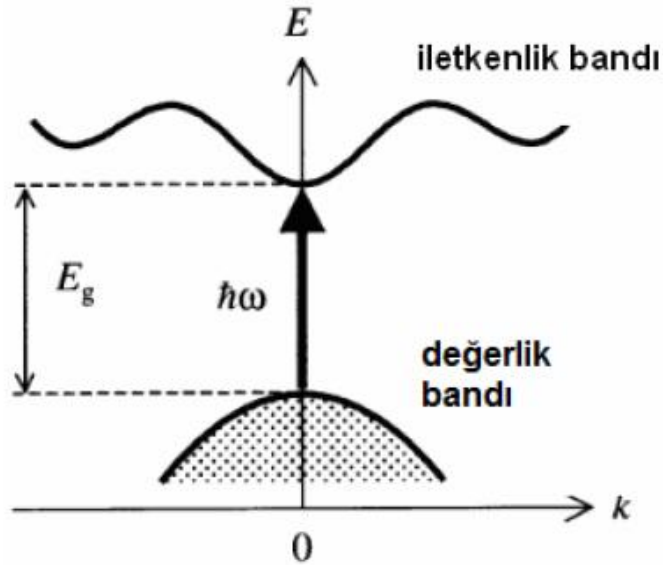
şeklinindedir. Doğrudan geçilerde eksiton oluşumu veya elektron boşluk etkileşimi dikkate alınmazsa soğurma katsayısı α , gelen fotonun enerjisine ve elektronların bantlardaki yoğunluğuna bağlıdır. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken için soğurulma katsayısı teorik olarak;

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

eşitliğiyle verilir. Buradaki A^* değeri,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)}{nch^2 m_e^*}$$

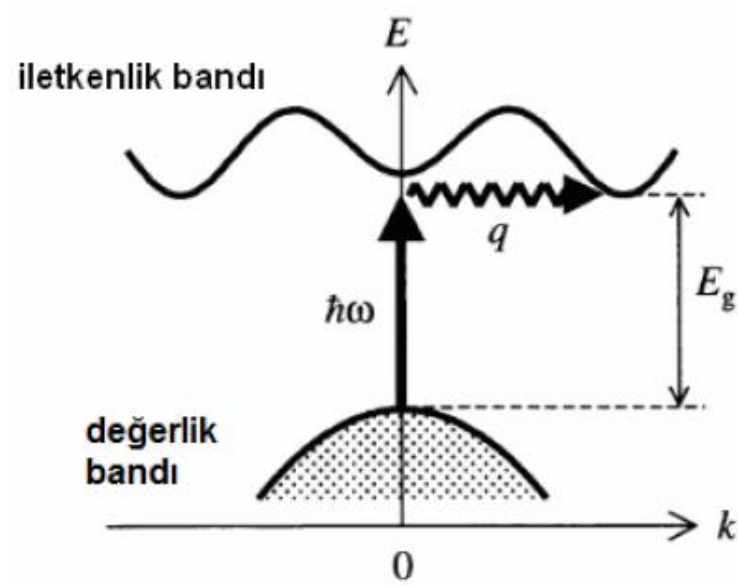
ile verilir. Burada n değeri ise izinli doğrudan geçişler için 1/2, yasaklı doğrudan geçişler için ise 3/2 değerlerini alabilen bir sabittir.



Şekil 2.10 Bir yarıiletkeninde doğrudan (direkt) bant geçişi

2.4.3.c. Dolaylı (Indirect) bant geçişi

İletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji momentum uzayında aynı k değerinde değilse ($k \neq 0$) bu tür geçişlere dolaylı (indirect) bant geçişi denilmektedir. (Şekil 2.11) Burada minimum enerji aralığında doğrudan bir foton geçişi dalga vektörü korunumu şartını sağlamaz.



Şekil 2.11. Bir yarıiletkende dolaylı (indirekt) bant geçişi

İletkenlik bandına elektron geçerken momentumun korunabilmesi için bir fotonun soğurularak bir fononun da salınması ya da soğurulması gereklidir.

Bu geçişler;

$h\nu = E_s = E_i + E_p$ (fonon salınımı gerçekleştiğinde)

$h\nu = E_s = E_i - E_p$ (fonon soğurulması gerçekleştiğinde)

bağıntılarıyla verilir. E_p , fononun enerjisidir.

Fonon soğurmalı geçişlerde soğurma (absorpsiyon) katsayısı $h\nu > (E_g - E_p)$ için,

$$\alpha_a = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{\exp\left[\frac{E_p}{kT}\right] - 1}$$

şeklindedir.

Fonon salınımlı geçişlerde soğurma (absorpsiyon) katsayısı $h\nu > (E_g + E_p)$ için,

$$\alpha_a = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{1 - \exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right]}$$

eşitliği ile verilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Giriş

ZnO ince filmler, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2(H_2O)$ (Çinko asetat dihidrat) gibi kimyasal bileşikler ve laktik asitin katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilen solüsyonların cam, ITO vb. altlıklar üzerine Döndürme-kaplama (Spin-coating) veya Daldırma-kaplama (Dip-coating) Sol-jel metodu ile büyütülürler (Du *et al.* 1995).

3.2. Çinko Oksit (ZnO)

Son dönemlerde çinko oksit (ZnO) yarıiletken ince filmler çalışma alanı olarak çok büyük ilgi görmektedir. ZnO'ya olan bu büyük ilgi onun direk geniş yasak enerji aralığı gibi optoelektronik uygulamalara yatkınlığından kaynaklanmaktadır ($E_g \sim 3.3$ eV; 300 K). Diğer bir geniş aralıklı yarıiletken GaN ($E_g \sim 3.4$ eV; 300 K) ile birlikte yeşil-mavi ultraviyole ve beyaz ışık yayan diotlar gibi bir çok optiksel uygulamada kullanılırlar. Bununla birlikte ZnO yarıiletkeni, oldukça yüksek kaliteli balk tek kristalinin mevcudiyeti ve geniş uyarılma enerjisiyle (~ 60 meV) GaN'a göre daha avantajlıdır (Ozgur *et al.* 2005). ZnO aynı zamanda, ZnO tabanlı aygıt uygulamalarında daha az maliyet ve kolaylık getiren kristal büyütme teknolojisine sahiptir.

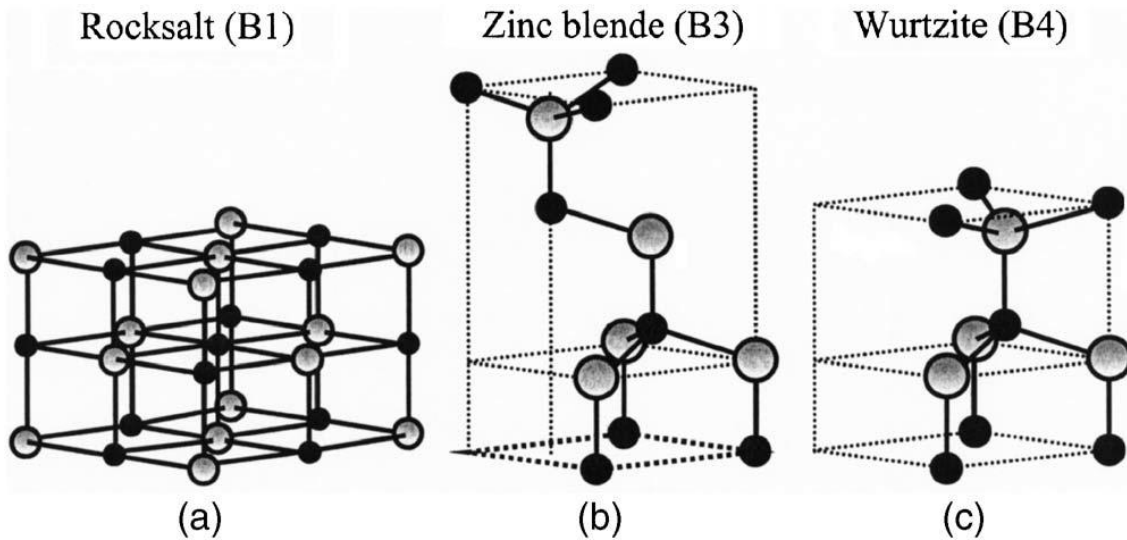
ZnO şuanda çok çalışılan bir malzeme olmakla birlikte yeni keşfedilmiş bir yarıiletken değildir. ZnO üzerine sürdürülen çalışmalar bundan 10 yıllar öncesine dayanır. Çinko oksit'in karakteristik özellikleri hakkında iletilen ilk raporlar 1935 yılları ve hatta daha öncelerine varmaktadır. Örneğin latis parametreleri ve kırılma indisi gibi optiksel özelliklerinin yanı sıra titreşimsel özellik olan Raman taraması gibi konular uzun yıllar önce üzerine en çok çalışılan ZnO özelliklerinin başında gelmekteydi. Büyütme teknikleride son zamanlarda ZnO'nun özelliklerinden çok da farklı olmaksızın araştırma alanı olarak çok büyük ilgi görmektedir.

Yüksek kaliteli ZnO fimleri düşük sıcaklıklarda üretilebilir (700°C den daha az). Yaklaşık 60 meV'lik geniş uyarılma (eksiton) enerjisi, oda sıcaklığının termal enerjisinden ($k_B T=25$ meV) 2.4 kat daha büyük olduğundan dolayı, oda sıcaklığı ve daha yüksek sıcaklıklarda yoğun bir eksitonik band kenarı emisyonuna yol açar. Aynı zamanda, oda sıcaklığı ve üzerinde ZnO tabanlı yapılardan yayımlanan laser üzerine birçok çalışma mevcuttur. ZnO'nun yukarıda bahsedilen özelliklerine ilaveten, yüksek enerji radyasyon dayanıklılığı ve asite tabi tutarak oyma (etching) vb. ıslak kimyasal işlemlere müsait olması gibi özellikleri, diğer geniş yasak enerjili malzemelere tercih edilmesine sebep olmaktadır. Birçok deney ZnO yapısının yüksek enerjili radyasyona karşı dayanıklı olduğunu göstermektedir ve bu özelliği onu uzay uygulamaları için aranan bir malzeme haline getirmektedir (Look *et al.* 1999; Polyakov *et al.* 2003; Kucheyev *et al.* 2003). ZnO hemen hemen bütün asitlerle kolayca oyulabilir bir özelliğine sahip olmasıda onu çok küçük boyutlu aygıt uygulamaları için uygun bir aday malzeme yapmaktadır. Ayrıca ZnO, GaN ile uyumlu latis parametrelerine ve benzer kristal yapıya sahip olması hasebiyle epitaksiyel GaN kritali büyütülme işlemlerinde altlık olarakta kullanılabilir. Bununla birlikte ZnO, görünür bölgedeki ışığın transistöre zarar vermesine engel olarak koruyucu bir tabaka teşkili ile şeffaf ince film transistör fabrikasyonu gibi diğer uygulamalar içinde uygundur. ZnO kristali içerisine kendi yerine geçecek ağır katkılama yapılmak suretiyle yük taşıyıcı değeri $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ değerinden daha yüksek elde edilebilir. Katkı konsantrasyonu kontrol edilerek, ZnO'nun elektriksel özellikleri, yalıtkindan n-tipi yada p-tipi bir yarıiletken ve hatta metale yakın özellikler olarak değiştirilebilmesi ve yine katkı kontrolü ile, şeffaf elektrot, düz panel ekran ve güneş pili uygulamaları için büyük önem arz eden şeffaflık gibi optiksel özellikleride amaca uygun olarak değiştirilebilir. Yine ZnO spintronik uygulamalarına izin veren bir malzemedir. Dietl *et al.* (2000) Mn katkılı ZnO için Cure sıcaklığını >300 K olarak tespit etmiştir.

3.2.1. ZnO özellikleri

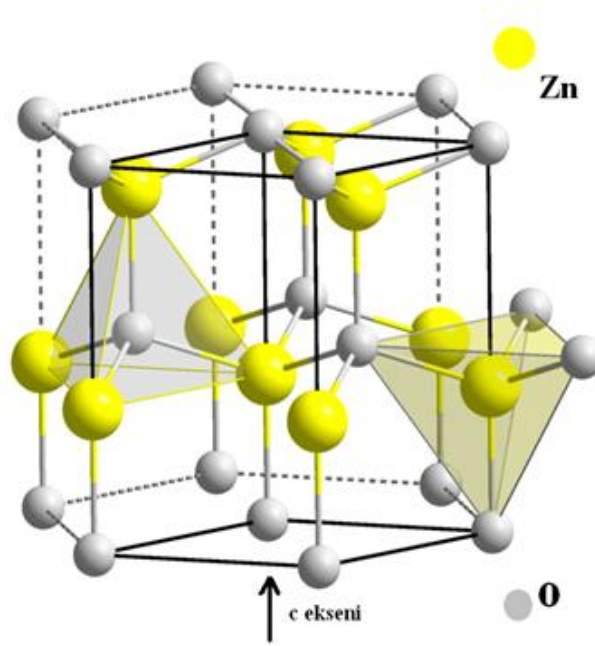
3.2.1.a. Kristal yapısı

II-IV gurubu ikili bileşik yarıiletkenlerin bir çoğu, her anyonu bir dört yüzlü yapının (tetrahedron) köşelerinde bulunan dört katyon tarafından çevrelenen (ve tam tersi), kübik zinc-blend (cubic zinc-blende) ya da hekzagonal vürtzit (hexagonal wurtzite) yapıdadırlar. Bu tetrahedral koordinasyon sp^3 kovalent bağlanmanın bir sonucudur, bununla birlikte bu tür malzemeler aynı zamanda önemli iyonik karaktere sahiptirler. ZnO, iyonikliği (ionicity) kovalent ve ionik yarıiletkenlerin ortasında sınırdaki bulunan II-VI gurubu yarıiletkendir. ZnO'nun kristal hali genellikle, vürtzit (B4), zinc-blend (B3) ve roksalt (B1) yapıdadır (Şekil 3.1). Ortam şartlarında termodinamiksel dengeli fazı vürtzit yapısıdır. ZnO zinc-blend yapısı dengeli olarak ancak kübik altlık kullanılarak büyütülebilir ve yine roksalt (NaCl yapısı) yapısı ancak düzenli basınç ortamında büyütülerek elde edilebilir. Vürtzit, zinc-blend ve roksalt yapısında bulunan ZnO'nun toplam temel-hâl enerjisi, birim hücre hacminin bir fonksiyonu olarak Jaffe and Hess'e (1993) ait olan atomik orbitallerin birinci-prensip periyodik Hartree-Fock (HF) lineer kombinasyon teorisinden (LCAO) hesaplanabilir.



Şekil 3.1. ZnO'nun kristal hali genellikle, a) roksalt (B1), b) zinc-blend (B3) ve c) vürtzit (B4)

Vürtzit yapı, birbirine oranları $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ olan ve C_{6v}^4 veya $P6_3mc$ uzay gurubuna ait olan a ve c olmak üzere iki latis parametresiyle birlikte hekzagonal birim hücreye sahiptir. Şekil 3.2’de ZnO için vürtzit hekzagonal yapısının bir şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.2. Çinko Oksit'in (ZnO) hekzagonal vürtzit (wurtzite) kristal yapısı.

3.2.1.b. Latis parametreleri

Bir yarıiletkenin latis parametreleri genellikle şu faktörlere bağlıdır.

1. Bu elektronlar tarafından minimum işgal edilmiş olan iletkenlik bandının bozulma potansiyeli ile birlikte, serbest elektron konsantrasyonundaki hareketlilik
2. Yabancı atom ve kusur konsantrasyonu ve asıl atomla yerdeğiştirme ile birlikte iyonik yarıçaplarda meydana gelen farklılık
3. Sıcaklık
4. Dış zorlamalar (gerilme), örneğin altlık tarafından oluşturulabilir.

Birçok kristal malzeme için latis parametreleri yaygın ve en doğru şekilde, simetrik ve asimetric yansımalar için Bond metodu kullanılarak yüksek çözünürlüklü x-ışını

kırınımı (HRXRD) ile ölçülebilir. Çizelge 3.1’de ZnO’nun vürtzit yapısı için a , c ve u parametreleri için elde edilmiş deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 3.1. ZnO için ölçülen ve hesaplanan a , c sabitleri ile u değerleri (Ozgur *et al.* 2005).

Vürtzit ZnO				
	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)	u
Deneysel	3.2496	5.2042	1.6018	0.3819
Deneysel	3.2105	5.2071	1.6021	0.3817
Deneysel	3.286	5.241	1.595	0.383
Deneysel	3.2498	5.2066	1.6021	
Deneysel	3.2475	5.2075	1.6035	
Deneysel	3.2497	5.206	1.602	
Teorik			1.593	0.3856
Teorik			1.600	0.383

Vürtzit ZnO’nun oda sıcaklığında latis sabitleri bir biri ile iyi uyum gösteren çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla tespit edilmiştir. Latis sabitleri, a parametresi için en fazla 3.2475 Å değerinden 3.2501 Å değerine kadar olan aralıkta ve c parametresi için 5.2042 Å değerinden 5.2075 Å değerine kadar olan aralıkta sıralanmıştır. c/a oranı ve u parametresi, sırasıyla 1.593’den 1.6035’e ve 0.383’den 0.3856’ya hafifçe genişleyen bir aralıkta değişmektedir. İdeal vürtzit kristalinden sapma muhtemelen latis stabilitesinden ve iyonlamadan kaynaklanmaktadır.

3.2.1.c. Elektronik bant yapısı

Verilen bir yarıiletkenin bant yapısı onun kullanım potansiyelinin anlaşılması için asıl olan özelliğidir. Eğer bahsi geçen yarıiletken aygıt uygulamaları için kabul görmüş malzemeler arasında olacaksa, onun bant yapısı hakkında elde edilen bilgilerin doğruluğu son derece kritik bir öneme sahiptir. ZnO’nun çeşitli tipleri olan vürtzit, zink-

blend ve roksalt için bant yapısı komplekslik derecesi değişen birkaç teorik yöntemle hesaplanmaya çalışılmıştır. Bunun yanı sıra, ZnO'nun vürtzit yapısına ait elektronik halinin bant yapısını ortaya çıkarmak için sayısız deneysel çalışmalar yapılmıştır. X-ışınları ve Uv yansıtma/soğurma veya yayma, katılardaki elektronik çekirdek seviyelerinin ölçülmesi için kullanılan geleneksel tekniklerdir. Temel olarak bu metodlar elektronik seviyeler arasındaki geçişlerden kaynaklanan enerji farklarının ölçülmesi esasına dayanır. Örnek olarak, valans bandının üst ve alt seviyelerinden iletkenlik bandının üst seviyelerine geçişler verilebilir. Yine enerji bölgesinin araştırıldığı önemli tekniklerden bazılarında, x-ışını bölgesine uzanan fotoelektrik etkiye bağlı fotoelektron spektroskopisi (PES) ve son zamanlarda kullanılmaya başlanılan açığozülmesi fotoelektron spektroskopisi (ADPES) olarak verilebilir. ZnO'nun bant yapısını ortaya çıkarmak için birçok teorik çalışma yapılmış olmasına karşın en çok tercih edileni LDA (yerel yoğunluk yaklaşımı) tekniği olmuştur. Bu tekniğe göre vürtzit ZnO'nun yasak enerji aralığı deneysel değer olan $E_g=3.37$ eV değerinden 0.23 eV daha düşük olarak elde edilmiştir (Zakharov *et al.* 1994). Bant yapısındaki nitel değişiklikler çoğunlukla yapısal geçişlerdeki simetrisinin değişmesinden kaynaklanmaktadır.

3.2.1.d. Mekanik özellikleri

Malzemelerin mekaniksel özellikleri sertlik, katılık, piezoelektrik sabitleri, Young ve bulk (yığın) modülü, güç verimi gibi kavramları kapsar. Hekzagonal kristallerde, beş bağımsız elastik sabitleri mevcuttur ve bunlar C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} ve C_{44} olarak sembolize edilirler. C_{11} ve C_{33} elastik sabitleri, sırasıyla [1000] ve [0001] yönelimleri boyunca uzunlamasına modlara karşılık gelir. C_{44} ve $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ (simetriden dolayı) elastik sabitleri, sırasıyla [1000] ve [0001] yönelimleri boyunca enine modların ses hızından bulunur. Kalan C_{13} elastik sabiti, [0011] gibi simetrik olmayan yönelimlerde mod yayılma hızlarında, diğer dört sabit ile kombinasyonundan bulunur. Bulk modülü için elastik sabitleri ile ilgili eşitlik:

$$B = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}$$

İfadesi ile verilir (Polian *et al.* 1996). Akustik (işitsel) olarak vürtzit ZnO kristali anizotropik (eş yönsüz) olmasına rağmen, [100] ve [001] yönelimleri boyunca esneklik (shear) ses hızları sırasıyla v_{TA1} ve v_{TA2} yayılması arasında çok küçük bir fark vardır ($v_{TA2}/v_{TA1} \cong 0.98$). İzotropik (eş yönlü) yaklaşımda, Young Modülü E ve Esneklik modülü G , sırasıyla $E = 3B(1 - 2\nu)$ ve $G = E/2(1 + \nu)$ eşitlikleri ile ifade edilir. ν Poisson oranı olarak adlandırılır ve $\nu = C_{13}/(C_{11} + C_{12})$ ifadesi ile verilir. Bileşik malzemelerin elastik modülü birçok kusursuz ultrasonik ölçüm teknikleri ile analiz edilebilir. Kristal boyunca akustik düzlem-dalga darbelerinin yayılması için zaman gerektiren hassas ölçümlerin yapılabilmesi, kalın tek kristal numuneler (1 cm üzeri kalınlık) gerektirir. Benzer-uzunlama (quasilongitudinal) ve benzer-esneklik (quasishear) dalga hızları aşağıda verilen denklemde kullanılarak C_{13} hesaplanabilir.

$$C_{13} = \frac{1}{\cos \alpha \sin \alpha} [(\lambda_{22} - \rho V)(\lambda_{33} - \rho V^2)]^{1/2} - C_{44}$$

burada hekzagonal simetri için;

$$\lambda_{22} = C_{11} \cos^2 \alpha + C_{44} \sin^2 \alpha$$

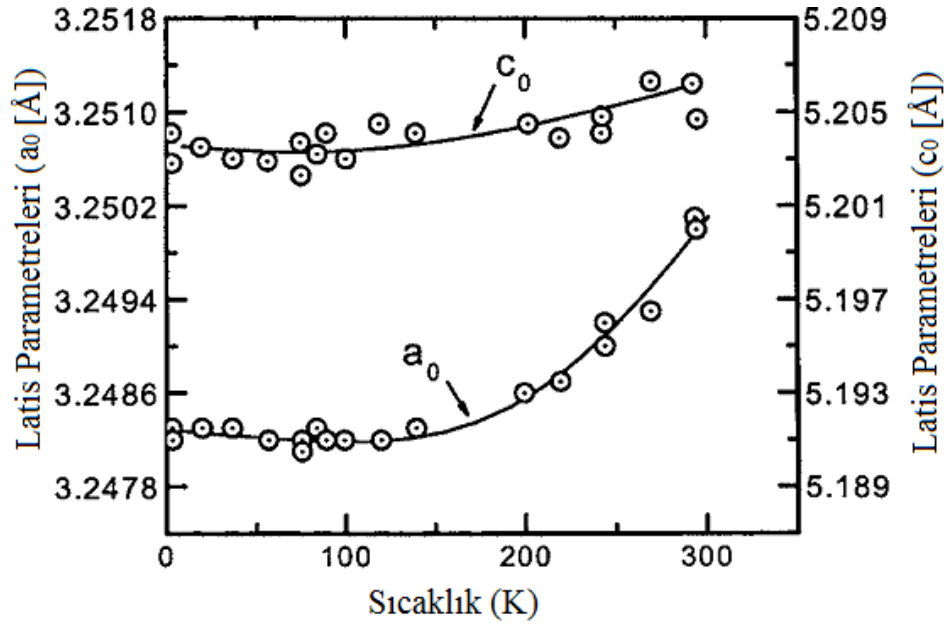
$$\lambda_{33} = C_{44} \cos^2 \alpha + C_{33} \sin^2 \alpha$$

olarak alınır. Burada α yayılma yönü ile c-ekseni arasındaki açı, ρ birim hacim başına kütle ve V ya benzer uzunlama ya da benzer esneklik hızıdır.

X-ışınları kırınımı (XRD), enerji ayırmalı x-ışınları kırınımı (EDX), açı ayırmalı x-ışınları kırınımı (ADX) ve x-ışınları soğurma spektroskopisi gibi tekniklerle latis parametrelerinin basınca bağlılığının anlaşılması üzerine çalışma yapılabilir.

3.2.1.e. Termal özellikleri

Yarıiletkenlerin latis parametreleri, sıcaklığa bağlıdır ve nicel olarak $\Delta a/a$ veya α_a ve $\Delta c/c$ veya α_c (sırasıyla düzlem içi ve dışı) terimleriyle ifade edilen termal-genişleme sabiti ile ifade edilmiştir. Bunlar stekiyometriye (elementlerin birbirleriyle ne nispette birleştiklerinin belirtisine), kusurların yokluğuna ve serbest taşıyıcı konsantrasyonuna bağlıdır. Latis parametreleri a ve c ile termal genişleme katsayısı kapasitive metot ile tespit edilmiştir (Ibach 1969). Reeber (1970) x-ışını toz kırınım yöntemini kullanarak ZnO kristalinin 4.2-296 K aralığında sıcaklığa bağlılığını incelemiştir. Sonuçlar Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. x-ışını toz kırınım yöntemini kullanarak ZnO kristali latis parametrelerinin 4.2-296 K aralığında sıcaklığa bağlılığının gösterimi (Reeber 1970).

Latis parametreleri sıcaklığa bağlı analiz edildiği zaman dördüncü dereceden bir polinom ;

$$a_T = 3.24853 - 1.0811 \times 10^{-5} T + 6.820 \times 10^{-8} T^2 - 6.109 \times 10^{-11} T^3 + 2.143 \times 10^{-14} T^4,$$

en küçük kareler metodu ile fit edildi ve 93 K'de a_0 parametresi için bir minimum elde edilir. c parametresi minimum vermemiştir, bu durum büyük ihtimalle ölçümlerin hassas olmayışından ve belirsizliğinden dolayıdır.

Titreşim, rotasyon ve elektronik serbestlik derecelerinin katkıları tarafından belirlenen bir kinetik özellik olan termal iletkenlik (κ), yüksek-güç veya yüksek-sıcaklık gerektiren elektronik ve optoelektronik aygıtlar için düşünüldüğünde son derece önemli bir özelliktir. Saf kristaller için, ideal olarak Debye sıcaklığı üzerinde T^{-1} ile orantılı olan fonon-fonon saçılması termal iletkenliği sınırlayan işlemdir. Isı taşınması ağırlıklı olarak *Umklapp* fonon fonon saçılmalarına (*Umklapp işlemi*: saçılma işleminin sonucu olarak elde edilen bir dalga vektörünü yansıtma ya da çevirme gibi işlemlere tabi tutularak başka bir Brillouin bölgesine taşınması işlemidir ve termal iletkenlikte çok önemli bir faktördür), boşluklar, kirlilikler ve izotop dalgalanması (kütle dalgalanması) gibi nokta ve geniş kusurlardan fonon saçılmasına bağlıdır. Diğer yarıiletkenler için ise kusur durumları ve nokta kusurlar onların termal iletkenliklerinde büyük etkiye sahiptir. Termal iletkenliğe latis katkısı (fonon saçılması) Kinetik teoriden şu şekilde elde edilebilir (Bhandari and Rowe 1988);

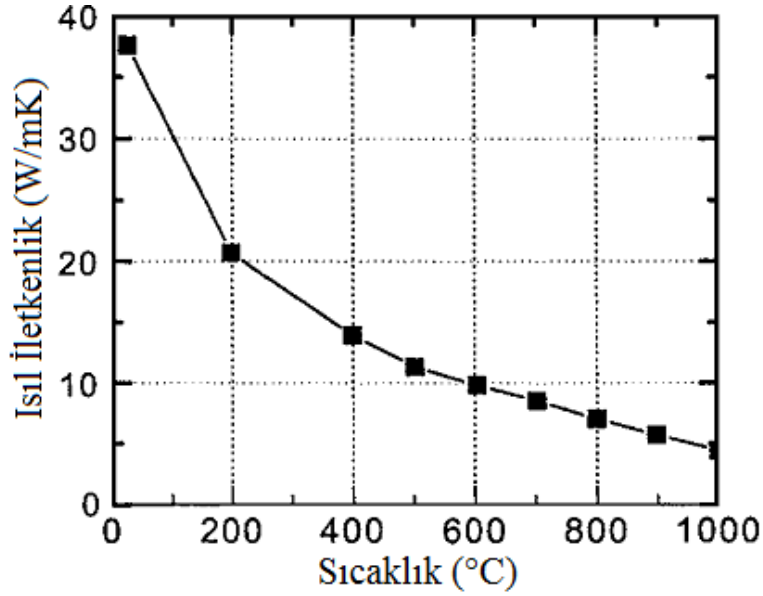
$$\kappa_{latis}(T) = \frac{1}{3} v_s C_{latis}(T) L(T)$$

burada v_s ses hızı (neredeys sıcaklık bağımsız), T sıcaklık, $C_{latis}(T)$ latis özel ısısı, $L(T)$ fonon orkalama serbest yoludur. Hemen hemen tüm malzemelerin $\kappa(T)$ değeri sıcaklıkla birlikte ilk olarak yükselir, bazı karakteristik sıcaklıklarda maksimum değere ulaşır T_k ve sonra düşer. Düşük sıcaklıklarda L , nispeten daha uzun ve kusurlar, sınırlı krsital boyutu ve $C_{latis}(T) \sim (T/\theta_D)^3$ (θ_D ; Debye sıcaklığı) gibi dışsal etiler tarafından baskılanır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte $C_{latis}(T)$ doymaya başlar ve içsel sıcaklığa bağlı umklapp süreci baskın hale gelir ve böylece L değerinde bir düşüşe neden olur.

Termal iletkenliğe elektriksel katkı (taşıyıcı konsantrasyonu $\leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ olanlar için ihmal edilebilir) şeklinde verilebilir (Kittel 1986);

$$\kappa_{elekt} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau_{elekt}}{3 m_c^*}$$

burada n taşıyıcı yoğunluğu, k_B Boltzman sabiti τ_{elekt} elektronların saçılma süresi ve m_c^* iletkenlik bandının etkin kütesidir. Genel termal iletkenlik genellikle taşıyıcı konsantrasyonunun artmasıyla birlikte düşer. Çünkü hem serbest elektronlardan ve hemde kirliliklerden dolayı oluşan fonon saçılmasındaki artıştan dolayı κ değerinin latis bileşeni katkısının azalması, κ 'nın elektriksel iletkenliğinin artmasında ağırlıklı rolü üstlenir (Florescu 2000). Şekil 3.4'de ısı iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Isıl iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı (Florescu 2000).

Bir yarıiletkenin spesifik (özel) ısısına latis titreşimlerinin, düşük sıcaklıklarda çok etkili olan serbest taşıyıcılarının, nokta ve geniş kusurların katkısı çok fazladır. İyi kalitede yarı izole kristal için, spesifik ısı çoğunlukla latis titreşimlerinden anlaşılır. ZnO için spesifik ısı verisi mevcudiyeti çok sınırlıdır. Sadece Lawless and Gupta (1986) ZnO'nun saf ve varistör tipi numuneleri için 1.7 K ile 25 K aralığında değişen sıcaklıklarda inceleme yapmışlardır.

3.2.1.f. Elektriksel özellikleri

Direk (doğrudan) ve geniş yasak enerji aralıklı malzeme olarak ZnO çok çeşitli optoelektronik ve elektronik uygulamalar için dikkat çekici materyaldir. Avantajları; yüksek kırılma voltajı dâhil geniş yasak enerji aralığı, büyük elektrik alanlara dayanabilme özelliği, düşük gürültü üretimi, yüksek sıcaklık ve yüksek güç operasyonları olarak sıralanabilir. Yarıiletkenlerde elektron taşınması için yüksek ve düşük elektrik alan dikkate alınır. Yeteri kadar düşük elektrik alanlarda, uygulanan elektrik alandan dolayı elektronlar tarafından kazanılan enerji, elektronların termal enerjilerine oranla çok daha düşüktür ve bu yüzden, elektronların enerji dağılımları bu gibi düşük elektrik alan durumlarından etkilenmez. Elektron dağılım fonksiyonuna bağlı olan elektron mobilitesini belirlenmesinde saçılma oranları için, elektron mobilitesi uygulanan elektrik alandan bağımsız kalır ve Ohm kanuna göre uyar. Elektrik alan bir noktaya kadar arttırıldığında burada dış alandan dolayı elektronlar tarafından kazanılan enerji artık elektronların termal enerjilerinin yanında ihmal edilemez olur. Elektron dağılım fonksiyonu dengelerini önemli ölçüde değiştirir. Bu elektronlar latis sıcaklığından daha büyük bir elektron sıcaklığı ile karakterize edilen sıcak elektronlar durumuna gelirler. Dahası, cihazın boyutları mikron altı boyutlara düşürülür. Alan etkili tranzistörün geçitinden (gate) ya da bipolar tranzistörün tabanı üzerinden taşıma gibi kısa ve kritik zaman periyoduda sırasında latiste enerji kaybı olmadığı ya da minimum olduğu zaman geçici taşıma meydana gelir. Geçici taşıma balistik (atış) başlangıcı veya hız aşımı olayı ile karakterize edilir (Ozgur *et al* 2005).

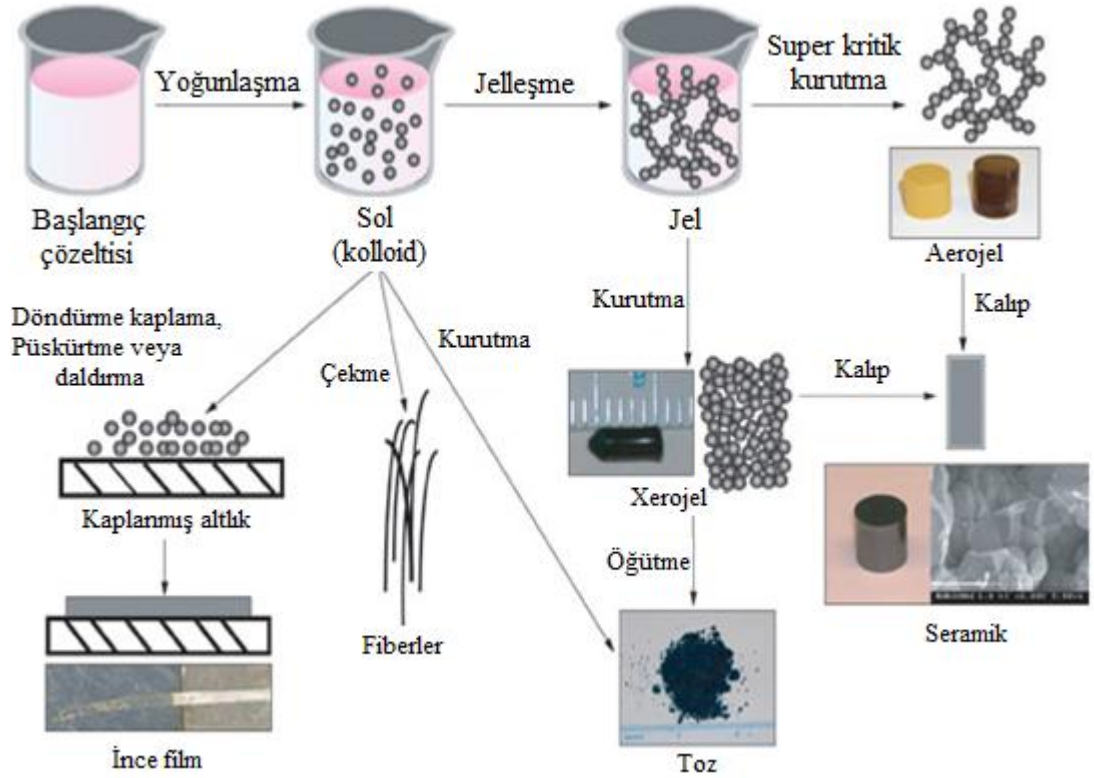
3.3. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel kaplama sistemleri ilk olarak 1950'lerde Schott Glass tarafından kapsamlı olarak çalışılmaya başlandı. Buna rağmen tek oksit optiksel kaplamaların hazırlanması ve başlıca TiO₂, SiO₂ olmak üzere karışık oksitlerin incelemeleri ilk olarak Schroeder tarafından 1962 yılında vurgulandığı ve tanımlandığı görülür. Daha sonra kendisi 1969 yılında bu çalışmalarını daha detaylı hale getirmiştir. Sol-jel yöntemine birçok araştırmacının ilgisinin artması 1970'lerin ortalarında görünür hale gelmiştir ve

çalışmaların yayınlanma miktarı bu zamandan itibaren gelişme göstermiştir (Thomas 1988). Günümüzde tıp alanında dahi, örneğin tümörlerin yerel tedavisi için yapılan çalışmalarda Sol-jel yöntemi gibi optiksel uygulamalara hitap eden tekniklere ilgi her geçen gün artmaktadır (Hołowacz *et al.* 2004).

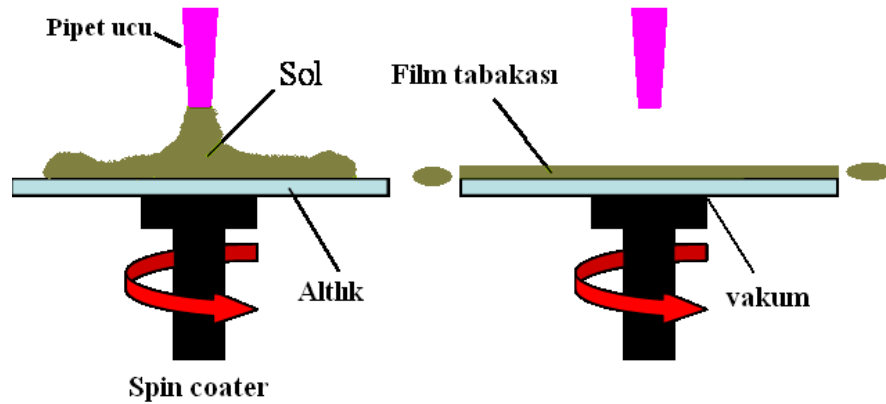
Bu çalışmada kristaller sol-jel metodu kullanılarak büyütüldü. Sol-jel iyi kristal üretimine olanak sağlayan bir tekniktir (Feofilov *et al.* 2000). Sol-jel işlemi ince filmleri, cam materyalleri, küresel tanecikler, seramik fiberler, küçük gözenekli inorganik membranlar ve son derece gözenekli aerogel materyaller üretmek için kullanılan çok önemli bir çözelti işlemidir. Genelde, sol-jel işlemi sıvıdan (sol) katıya (jel) olan bir geçişi içermektedir. Sol-jel yöntemiyle malzeme büyütülmesi ile ilgili basit bir şekil aşağıda Şekil 3.5’de verilmiştir.

Sol-jel ile malzeme büyütmede daldırma kaplama, döndürme, püskürtme, vb. yöntemler kullanılabilir. Çalışmamızda kullanacağımız döndürerek kaplama yöntemi genelde ince altlıkların kaplanması ya da ince tabakalı filmler büyütülmesi çalışmalarında kullanılmaktadır. Örneğin pek çok katot ışın tüpü üreticisi mat ve yansıtıcı olmayan kaplama elde etmek üzere bu tekniği kullanmaktadırlar. Döndürerek kaplama için kullanılacak materyal yardımıyla solüsyon hazırlanır. Daha sonra bu kaplama solüsyonu kaplanması yapılacak yüzey üzerine damlatılır.



Şekil 3.5. Sol-jel Metodu ve basamakları.

Şekil 3.6'daki gibi uniform bir tabaka oluşturacak şekilde döndürülmek suretiyle yayılması sağlanır. Numuneler kurutma işlemine tabi tutulurlar. İstenilen film kalınlığı elde edilinceye kadar kaplama işlemi farklı sayılarda tekrarlanır ve sonunda tavlama işlemlerinden geçirilerek ince film elde edilir.



Şekil 3.6. Döndürülerek altlık üzerine ince film kaplanması

Sol-jel metodunun esası metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesidir. Sol, gözle görülemeyecek kadar küçük (~500 nm) katı taneciklerinin (kolloidal) kararlı bir süspansiyonudur (Toplan 2010). Bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalar ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir. Jel koloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeltilerdir (Toplan 2010). Jel oluşumunun en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkân vermeden kurutulmasıdır. Jellerde kurutma, çözücünün (alkol, su) fazlalığının giderilmesidir. Kurutmada jel büzülür ve meydana gelen katı yüksek miktarda gözeneklilik içerir. Bu katıya Xerojel denir (Evcin 2010).

Bu metot kısaca kimyayı temel alması, düşük sıcaklıkta çalışabilmesi (Langlet *et al.* 2000), saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılması sonucu homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması, filmin yüksek saflıkta elde edilebilmesi, son ürünün optiksel özellikleri, karışımın kontrol edilebilirliği gibi birçok avantaja sahip olmasından dolayı tercih edilmektedir (Fernandez *et al.* 2008).

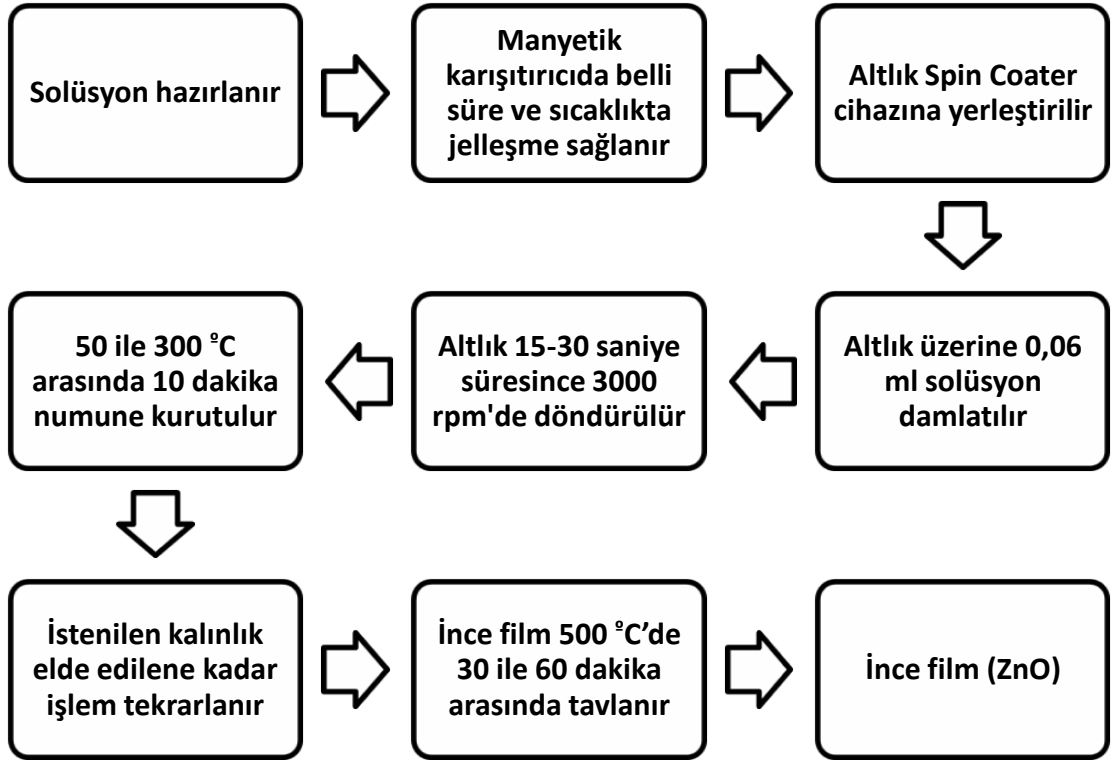
Bu metodun çalışma prensibi kısaca;

1. Çok saf olan maddelerin kullanılması sonucu homojen çözeltilerin hazırlanması,
2. Gerekli maddeler eklenerek çözeltinin sol duruma getirilmesi,
3. Sol üzerinde kondensasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesinin sağlanması,
4. Jelin büyütülmek istenilen taban malzeme üzerine herhangi bir teknik ile ince film şeklinde büyütülmesi ve uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) arzulanan malzemeye dönüşmesinin sağlanması şeklindedir.

3.4. Genel Numune Hazırlama

Yapılan çalışmalarda, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2(H_2O)$ (Çinko asetat dihidrat) kompleks bileşiği önce 2-Methoxyethanolamine kimyasalında çözüldü. Monoethanolamine (MEA) veya diethanolamine (DEA) çözeltide stabilizer (dengeleyici) olarak kullanıldı. Bu şekilde oluşturulan solüsyon kullanılan malzemenin özelliği dikkate alınarak belli bir süre (2-3 saat) ve sıcaklıkta (50-60 °C) manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Amaç solüsyondaki molekül dağılımını homojen hale getirerek jel elde etmektir. Bir çok araştırmacı tarafından solüsyondaki ZnO ve monoethanolamine'nin (ya da diethanolamine) molar oranı 1:1 olarak alınmıştır. Oksit oluşumu için hidrolitik reaksiyon oranına bağlı olarak kaplama çözeltisine su ilave edilebilir (Klein 1988). Altlık olarak cam, safir, ITO, silikon vb. malzemeler kullanılır. Çağlar *et al.* (2009) tarafından yapılan bir çalışmada cam altlıklar kullanılmış, bu altlıklar ilk olarak deterjanla daha sonra metanol ve aseton kullanılarak ultrasonik temizleyicide kirliliklerden arındırılmıştır. En sonunda altlıklar deionize su ile durulanıp, nitrojen ile kurutulmuşlardır.

Döndürme kaplama cihazı, üzerine belli bir basınçta (~4-5 bar) yerleştirilen altlığı dakikada 100 ile 8000 devir aralığında belli bir süre döndürerek istenilene yakın bir kalınlıkta ince film elde edilmesine imkân sağlar. Daha önce bahsedilen temizleme işlemlerinden geçirilen altlık döndürme kaplama cihazına yerleştirilir. Bundan sonra yapılacak işlem kullanılan altlığın yüzey alanıyla ilişkili olarak 50 ile 100 µl arasında çözelti bir mikro pipet yardımıyla altlığa damlatılır. Genel olarak 10-30 saniye süresince 2000-4000 rpm döndürme hızı ile çözeltinin altlık üzerine homojen bir şekilde ince bir tabaka halinde yayılması sağlanır. Her bir kaplamadan sonra filmler 50-300°C'de 10-15 dakika kadar pişirme işlemine tabi tutularak kurutulurlar. İstenilen kalınlık elde edilene kadar bu işlem tekrarlanır. Son işlem olarak ZnO ince filmler >400°C'de 30 ile 60 dakika arasında tavllanır. Tavlama işlemi ile ince filmlerin mümkün olduğu kadar kusurlardan arındırılması hedeflenir. Sol-jel yöntemiyle ince filmlerin büyütülmesinde izlenen yol Şekil 3.7'de kabaca verilmiştir. Yadav (2004) tarafından yaklaşık bu işlemler yapılarak tek kaplama için film kalınlığı 1200 Å olarak bulunmuştur.



Şekil 3.7. Sol-jel yöntemi ile ince film üretiminde izlenen yol

3.5. Kullanılan Analiz Yöntemleri

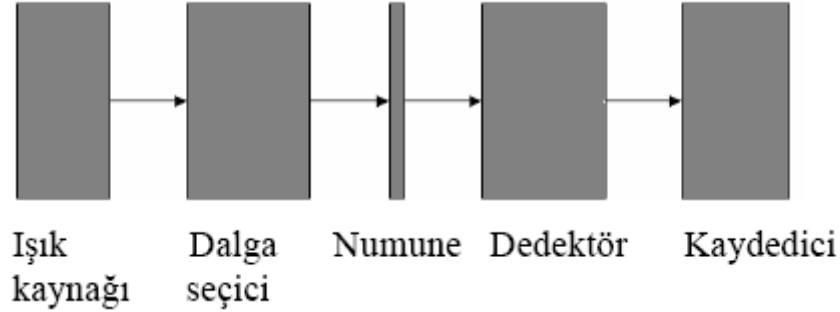
3.5.1. Optik soğurma

Elektromagnetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalına spektroskopi denir ve ışımının madde (atomlar veya moleküller) tarafından soğrulması veya yayınması incelenirse, sırasıyla, soğurma (absorbsiyon) ve yayınma (emisyon) spektroskopileri olarak adlandırılır. Elektromagnetik ışımının organik moleküller tarafından soğrulması, moleküldeki atomların türüne, düzenlenmesine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne vb. bağlı olduğundan organik kimyada spektroskopik yöntemler, organik maddelerin kalitatif (niteleyici) ve kantitatif analizi, yapılarının aydınlatılması, stereokimyasal özelliklerinin bulunması ve saflık kontrolü vb. gibi çok geniş bir alanda uygulanmaktadır. Soğurma spektrumlarının kaydedilmesi için kullanılan cihazlara spektrofotometre (yani kısaca spektrometre) denir. Spektrometrelerde, elektromagnetik ışıma elektronik cihazlarla elektriksel impulslara çevrilerek ölçülür (Edik 2007). Optik

soğurma yarıiletkenlerin bant aralıklarını ve numunelerin optiksel özelliklerini kullanarak molekül yapılarını belirlemek için kullanılan tekniktir (Gnyba *et al.* 2005).

3.5.1.a. UV-vis spektrofotometre

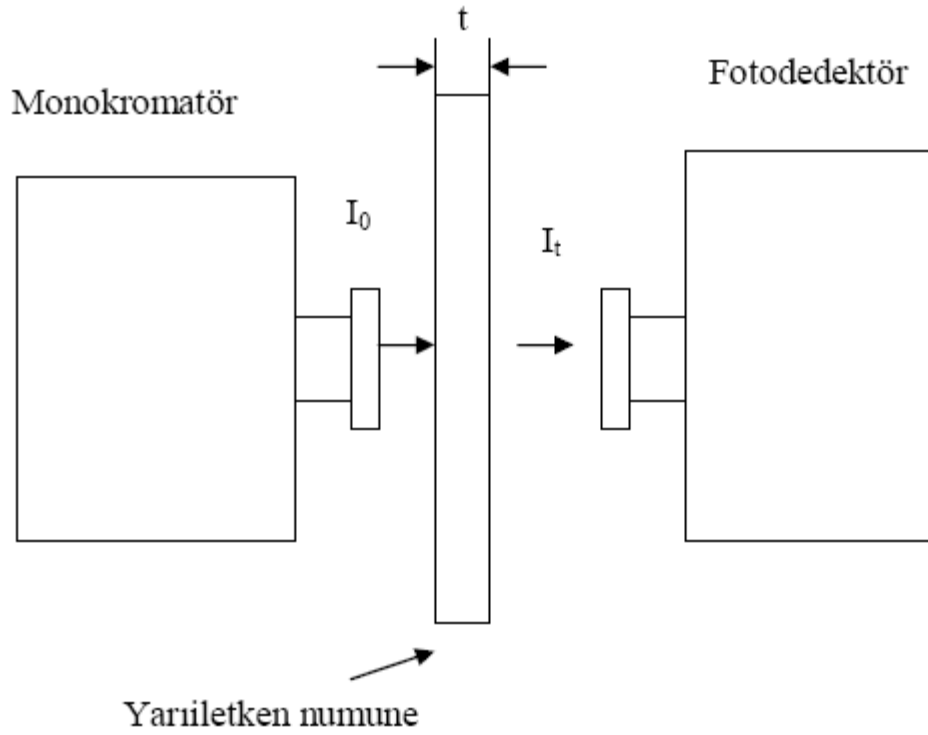
UV spektrometresi ışık kaynağı, dalga boyu seçici ve dedektörden olur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici ile ölçülür.



Şekil 3.8. Bir UV spektrofotometresinin temel bileşenleri

Işık kaynağı olarak döteryum ve hidrojen lambalar, xenon ark lambalar, tungsten telli lambalar kullanılır. Işık kaynağından gelen polikromatik ışık, monokromatör sayesinde tek bir dalga boyunda ışık olarak gönderilir. Monokromatör olarak prizmalar veya optik ağ adını alan parçalar kullanılır. Daha sonra tek dalga boylu ışık numune üzerine düşer. Eğer fotonun enerjisi, yasak enerji aralığından daha büyük ise fotonlar soğurulur, küçük ise fotonlar soğurulmadan direk geçer. Maddeden geçen ışığın ne kadar soğurulduğunu anlamak için geçen demet şiddetini ölçmek üzere düzeneğe dedektör yerletirilmiştir. Üç türlü dedektör vardır. Bunlar, fotovoltaiik dedektörler, fototüpler ve foto çoğaltıcı tüplerdir.

Bir yarıiletkende foton enerjisinin, malzemenin soğurma katsayısına etkisi ölçülerek enerji bant aralığı elde edilebilir.



Şekil 3.9. Yarıiletkenlerde ışık soğurmasını ölçmek için şematik diyagram

Görüldüğü gibi t kalınlıklı numuneye I_0 ışık şiddetli ve λ dalga boylu bir ışık demeti gönderilir. Geçen ışığın şiddeti gelen ışığın şiddetine, fotonun dalga boyuna ve numunenin kalınlığına bağlıdır.

$$I_t = I_0 e^{-\alpha t}$$

$$e^{\alpha t} = \frac{I_0}{I_t}$$

Denklem 'in logaritması alındığı zaman

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right)$$

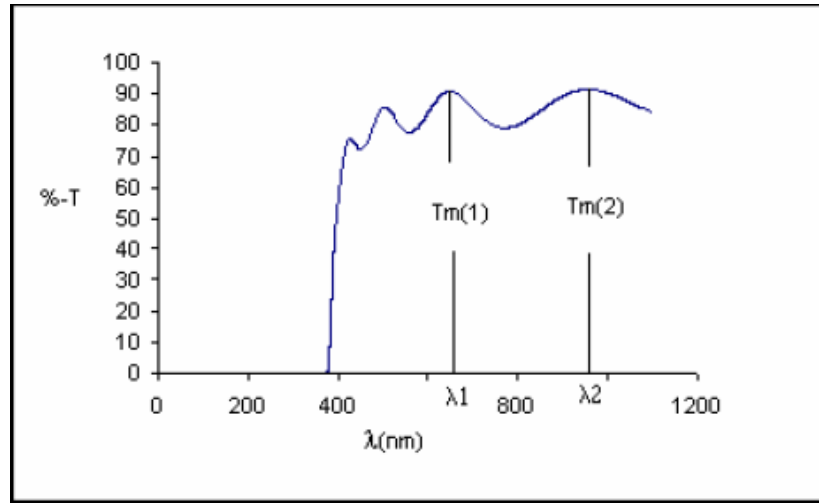
elde edilir.

α ; soğurma katsayısı olarak bilinir ve birimi cm^{-1} dir. Bu katsayı fotonun dalgaboyuna ve numuneye bağlı olarak değişir.

Soğurma ölçümleri Perkin Elmer firması tarafından üretilmiş UV-VIS Lambda-45 spektrometresi tarafından alınmıştır. Tüm ölçümler oda sıcaklığında ve 350–600 nm arasında alınmıştır.

3.5.1.b. İnce filmlerde kalınlık hesabı

İnce filmlerin kalınlığı kalınlık ölçen cihazlarla bulunduğu gibi UV-VIS spektrumundan yararlanarak ta hesaplanabilir. UV-VIS spektrumunda pik veren ve girişim saçaklarına sahip filmlerde, piklerin maksimum veya minimumlarından yararlanılır.



Şekil 3.10. Maksimum noktalarının gösterildiği UV-VIS spektrumu

T_m :UV-VIS spektrumunda elde ettiğimiz maksimum piklere karşılık gelen geçirgenlik

$$n_f = \left[\frac{\left(n_s(2 - T_m) + 2n_s(1 - T_m)^{\frac{1}{2}} \right)}{T_m} \right]^{\frac{1}{2}}$$

n_s : camın kırılma indisi

Denklem $T_m(1)$ ve $T_m(2)$ değerleri yazılarak $n_f(1)$ ve $n_f(2)$ değerleri hesaplanır. Filmin kalınlığı:

$$t = \frac{(\lambda_1 \lambda_2)}{(2(n_f(1)\lambda_2 - n_f(2)\lambda_1))}$$

denkleminde $n_f(1)$ ve $n_f(2)$ değerleri yazılarak hesaplanabilir (Şener 2006).

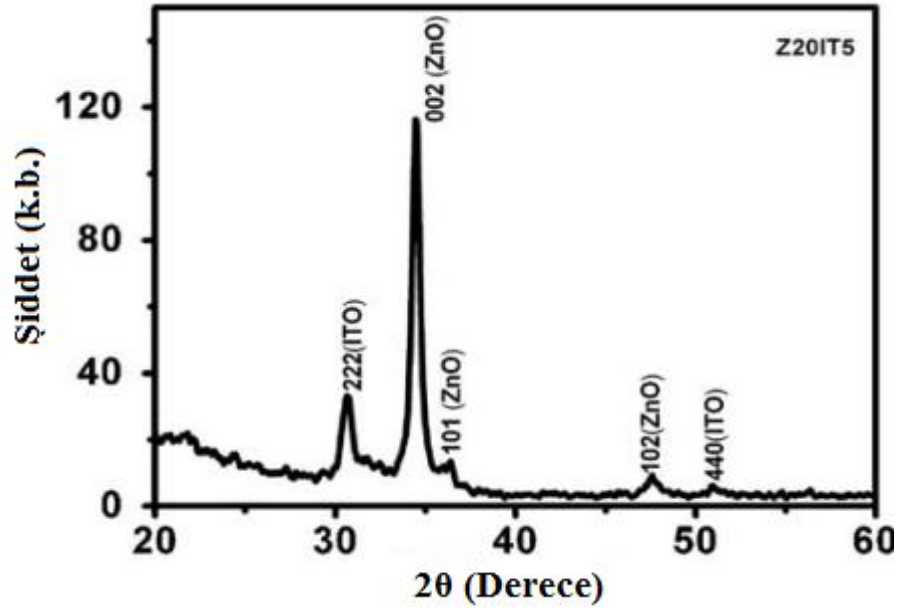
3.5.2. X-ışınları kırınımı (XRD)

Başka bir karakterizasyon tekniği ise x-ışınları kırınımıdır. X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçisi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Bu ışınlar kısa dalga boylu elektromagnetik dalgalardır. X-ışınları, ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngelerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşan kısa dalga boylu elektromagnetik ışınlardır. X-ışınlarının dalga boyu $0,1\text{Å} < \lambda < 100\text{Å}$ aralığındadır. Hedef metale çarpan elektronlar ilk çarpışmada durdurulamazlar, metal içerisinde ardışık birçok çarpışma yapabilirler. Bu çarpışma sonucunda beyaz ışınım (white radiation) denilen sürekli spektrum ortaya çıkar. Bu tür ışınım minimum dagaboyu aşağıdaki denklemdeki gibi hesaplanabilir;

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} = \frac{(6,62 \times 10^{-34} \text{ Joule.s}) \cdot (2,9979 \times 10^8 \text{ m/s})}{(1,6022 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}) \cdot (V \text{ Volt})} = \frac{12,398 \times 10^{-7}}{V} = \frac{12398}{V} \text{ Å}$$

Karakteristik x-ışınları ise atomların elektronlarının uyarılmış oldukları L tabakasından K tabakasına ve M tabakasından K tabakasına geçişlerinde ortaya çıkar.

Birçok deneysel kırınım yöntemi vardır ve bizim çalışmamızda bunlardan Toz kırınımı yöntemi kullanılacaktır (Şekil 3.11). Toz kırınımı yönteminde, incelenecek kristal çok küçük parçacıklar (mikrometre) haline getirilir ya da sağlamlaştırılmış mikroskobik tanecikler formundadır.



Şekil 3.11. Çinko Oksit'e ait x-ışınları kırınımı ölçümü (Vinodkumar 2010)

X-ışınları toz kırınım verilerinden aşağıdaki bilgiler toplanabilir.

1. Kristal malzemeyi oluşturan atomlar belirlenebilir,
2. Kırınım deseninin indislenmesi ile kristal yapı tanımlanabilir.
3. İndislinmiş kırınım deseninden ve düzlemler arası uzaklıktan örgü parametreleri bulunabilir,
4. Malzemede bir yönelimin olup olmadığı başka düzlemlerden gelen yansımalarla kıyaslanarak öğrenilebilir,
5. Karışımın bağıl miktarlarının hesaplanması yapılabilir,
6. Yapıdaki safsızlıklar ortaya çıkarılabilir (Kabak 2004).

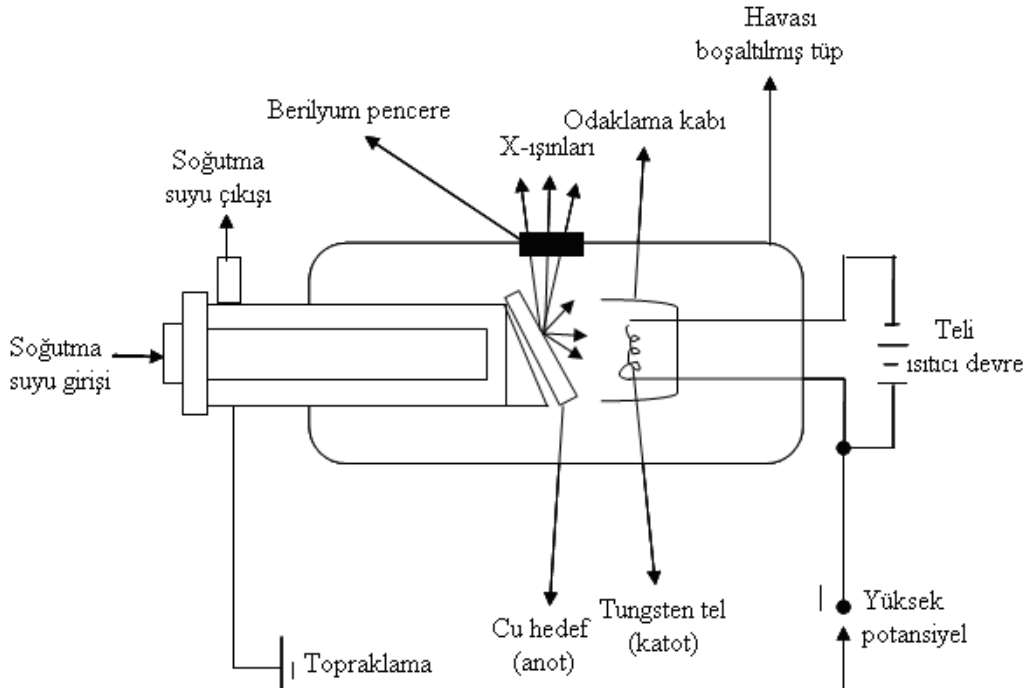
Bazı kristal katıların yapıları hakkındaki yararlı bilgiler bir malzemenin makroskopik ve mikroskopik gözlemleri sonucunda elde edilir. Örneğin görünür ışığın yüzey kusurlarından yansmasıyla kristal yapısı bilinen tek kristalin yapının kristalografik yönelimi hakkında değerli bilgiler elde edilir. Yinede görünür ışık veya morötesi ışıklar atomlar arası mesafenin ve konumlarının belirlenmesinde gerekli olan çözünürlüğe sahip değildirler. Atomlar arası mesafe yaklaşık olarak 1 \AA civarındadır. Dolayısı ile kristal yapı hakkında bilgi edinebilmek için kullanılacak olan enerji bu dalgaboyu

civarında olmalıdır. Kristal yapıların belirlenmesinde kırınım teknikleriyle ilgilenilir. Kırınım bize düzlemlerin arasındaki ortalama mesafeyi, bu düzlemler arasındaki açıları, nokta grubu simetrisi ve atomların konumları hakkında bilgiler verir.

Bragg yasası, kırınımın olabilmesi için λ ve θ 'nin uyumlu olmasını gerektirmektedir. Verilen herhangi üç boyutlu bir kristale rasgele bir açıyla çarpan λ dalga boyu tek renkli x-ışınları genellikle yansıtamayacak dolayısıyla bir kırınım deseni oluşamayacaktır. λ ve θ nin değişme durumuna göre üç temel kırınım yöntemi vardır.

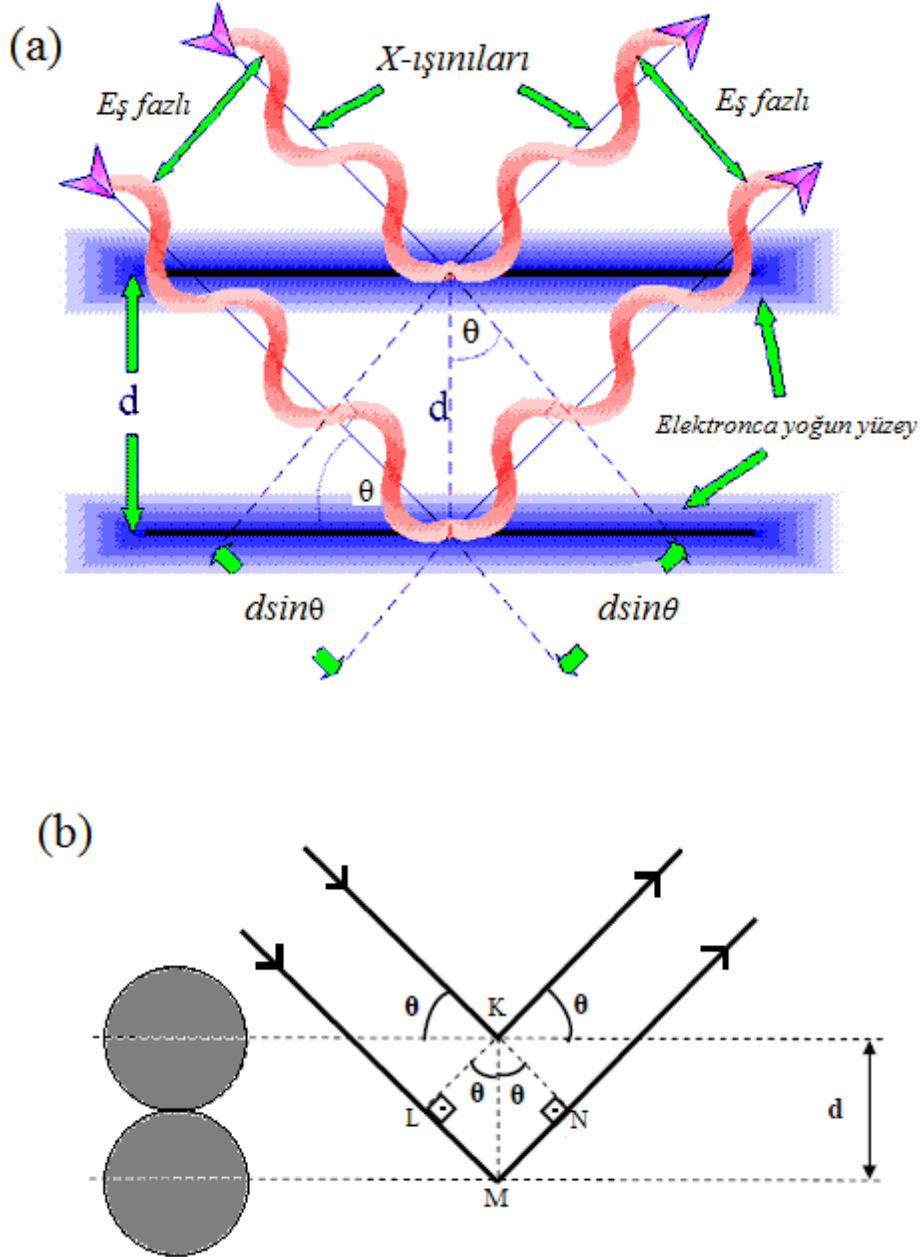
1. Laue Yöntemi λ değişken, θ sabit
2. Döner Kristal Yöntemi λ sabit, θ değişken
3. Toz Yöntemi λ sabit, θ değişken

XRD çalışmalarında, monokromatik X-ışınları tercih edilir. Şekil 3.12'de gösterildiği gibi bir X-ışınları tüpünde ısıtılan bir katottan (tungsten vb.) yayınlanan elektronlar 100 kV'luk elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılırlar. Bu şekilde yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır vb.) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartabilir ve oluşan elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer. Boş kalan elektron yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden bir enerji farkı kaynaklanır ve bu fark X-ışını fotonu olarak yayınlanır. Paralel hale getirilmek için X-ışınları bir yarıktan geçirilir ve dönen bir levha üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine ulaşır. Elektromanyetik ışın türlerinde olduğu gibi, X-ışınının elektrik alan vektörüyle ışının içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşme sonucu saçılma meydana gelir. X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışığın dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan



Şekil 3.12. X-ışınları tüpü

ışınlar girişim (olumlu veya olumsuz etki) yaparlar. Bu durum genel olarak kırınım olarak adlandırılır. Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine de ulaşır yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen X-ışınları demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini söndürürler. Bunun sonucu olarak herhangi bir difraksiyon piki gözlenmez. X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, uygun geliş açısında dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda kırınım deseni (paterni) oluşur. Kırınım deseni elde edebilmek için; X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir X-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine, θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek



Şekil 3.13. (a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.

kristal yapısında ise, X-ışınları kristal düzleminde aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir (Öznülür 2007). Kırınımın meydana gelişi Şekil 3.13.a'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil

3.13.b'de gösterilen LMN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 3.13.b'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir.

Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$LMN = LM + MN$$

olarak yazılabilir. KLM ve KNM dik üçgenlerinden;

$$LM/d = MN/d = \sin \theta$$

$$LM = MN = d \sin \theta$$

şeklinde yazılır. Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$LM + MN = 2d \sin \theta$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan X-ışınının dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı X-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder.

3.5.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

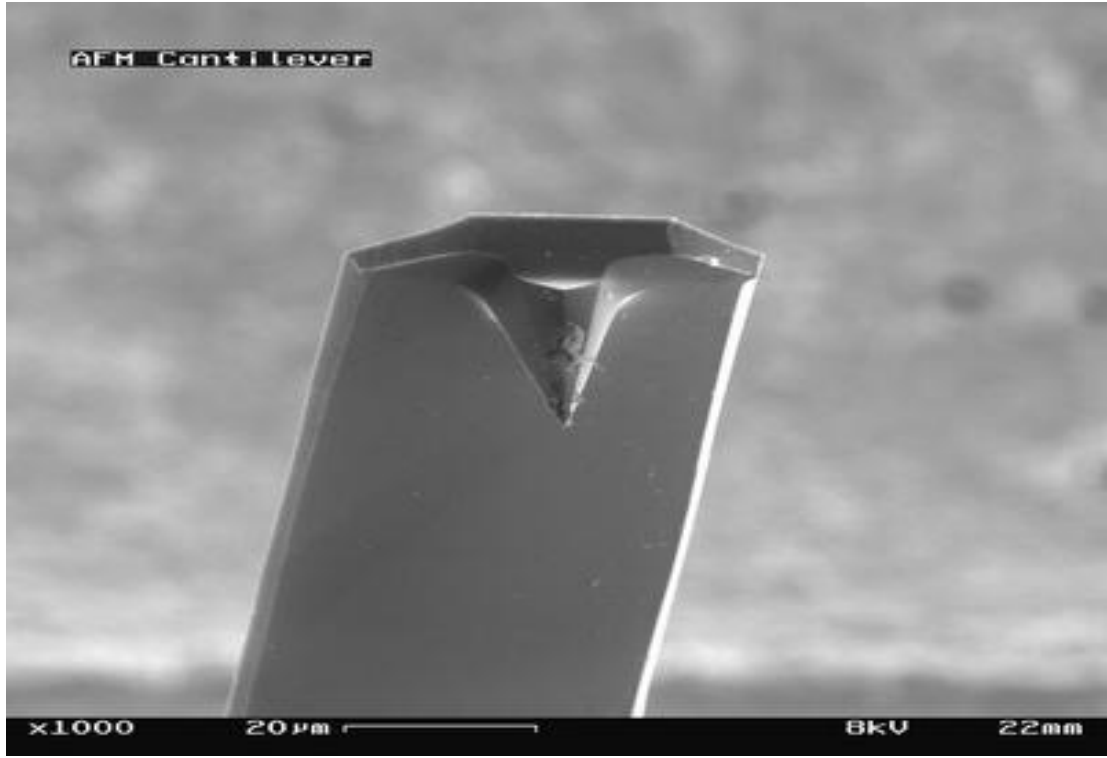
Binnig, Quate ve Gerber tarafından 1986 yılında üretildi. Aletin ismi mikroskop, ama aslında bilinen mikroskoplar gibi değildir. Nedeni ise şu:

normal mikroskopla bir cisim gerçekten görebilirsiniz, ama atomik kuvvet "mikroskobu" ile bir cismin ya da yüzeyin nasıl olduğunun sadece bir resmi görülebilir.

Atomik Kuvvet Mikroskobu yüzey morfolojisini angstrom (Å) mertebesinde 100 mikrona (μ) kadar görüntüleyebilen bir mikroskoptur. Mikroskop olarak en önemli avantajı, özel bir hazırlama işlemi uygulamadan örneklerin doğrudan ve her ortamda görüntülenebilmesidir. İnce ve kalın film kaplamalar, seramikler, alaşımlar, camlar, sentetik ve biyolojik örnekleri, metaller, polimerler ve yarıiletkenlerin yüzey özelliklerini inceleme olanağı sağlar. AFM’de silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrürden yapılmış keskin bir tip, genellikle silisyum oksitten yapılan kantilever adı verilen ve belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna tutturulmuştur. Denge çubuğu yüzeye yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasındaki kuvvetler denge çubuğunun z ekseninde boyunca (yüzeye dik olarak) yukarı ve aşağı doğru eğilmesine neden olur ve bu yer değişimlerin optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. AFM tipinin hareketinin temelini Hook yasası oluşturur. Hook yasası; denge çubuğunun z mesafesi kadar yer değiştirmesi için uygulanan kuvvet (F) ve kantileverin yay sabiti (k) ile ifade edilir. Böylece tip ve örnek arasındaki etkileşim kuvvetleri bulunabilir.

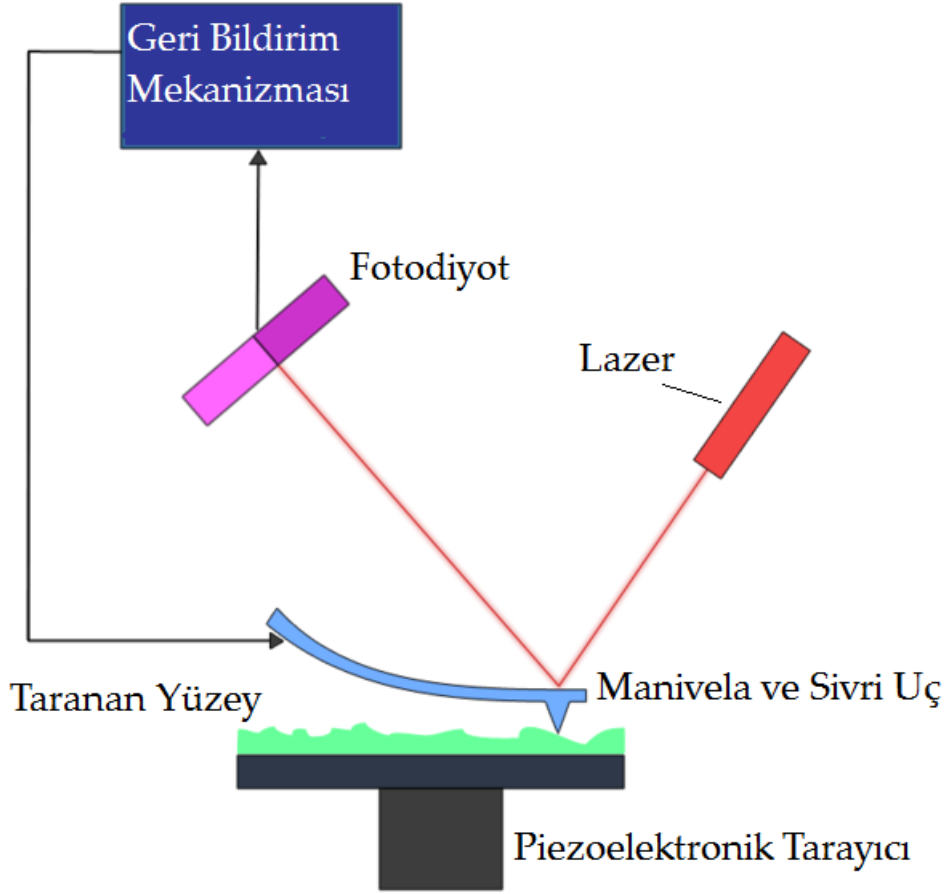
$$F = -kz$$

Denge çubukları genellikle 100 m uzunluğuna, 20 m genişliğine ve 0,1 m kalınlığa sahiptir. Bir atomik kuvvet mikroskobunun performansı denge çubuğunun niteliklerine bağlıdır.



Şekil 3.14. Atomik kuvvet mikroskopunun şematik diyagramı

Numune yüzeyinin iğne ile taranması sırasında kuvvet etkileşimi sonucunda denge çubuğunda küçük oynamalar olur ve bu oynamaların optik araçlarla ölçülmesiyle yüzey yapısı tespit edilir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak, fotodiyoda ulaşır. Denge çubuğunun hareketleri yansıyan ışınların fotodiyodun farklı bölümlerinin etkilemesine sebep olduğundan, fotodiyot pozisyona duyarlıdır. Daha sonra fotodiyot çıkışı, denge çubuğunun aşağı yukarı hareketiyle uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar. Bir atomik kuvvet mikroskopunun performansı denge çubuğunun ve ucun fiziksel niteliklerine bağlıdır (Şişman 2006).



Şekil 3.15. AFM çalışma mekanizması şematik diyagramı

AFM çalışma ilkesi özellikleri ve kullanımı şöyle özetlenebilir (Şekil 3.15):

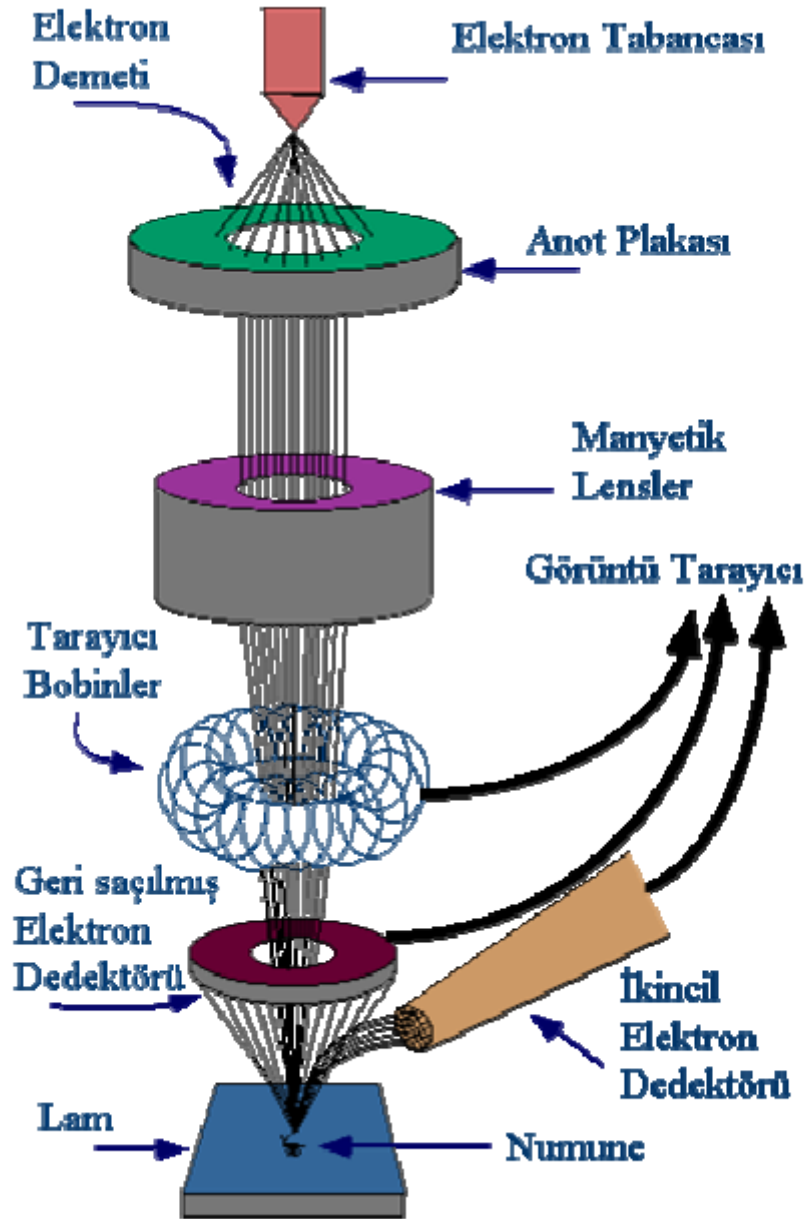
- Hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü üç boyutlu görüntüsünü verir.
- Örneğin iletken olma koşulu yoktur.
- Hava, sıvı, vakum ortamlarında görüntüleme yapabilir.
- Biyolojik örnekler, kaplamalar, seramikler, kompozitler, camlar, metaller, polimerler ve yarıiletkenler gibi metaryellerin yüzeyleri ayrıntılı görüntülenebilir özellikleri belirlenebilir.

Büyütülen ince filmlerin yüzeyinin üç boyutlu görüntüleri ve yüzey pürüzlülükleri "Nanomagnetics Instruments" şirketine ait, 20 bit çözünürlüklü 56 µm XY düzlemi tarayabilen Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yardımıyla incelenmiştir.

3.5.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromagnetik lenslerle inceltiren elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkânı sunar. Mikroskopta oluşan görüntüler, malzeme yüzeyine gönderilen elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışınlar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur. Bunlar ikincil elektron yansımaları (*secondary electron image*) geri yansımaya uğramış elektronlar (*backscattered electrons*), karakteristik x ışınları, Auger elektronlarıdır (Bahar 2009).

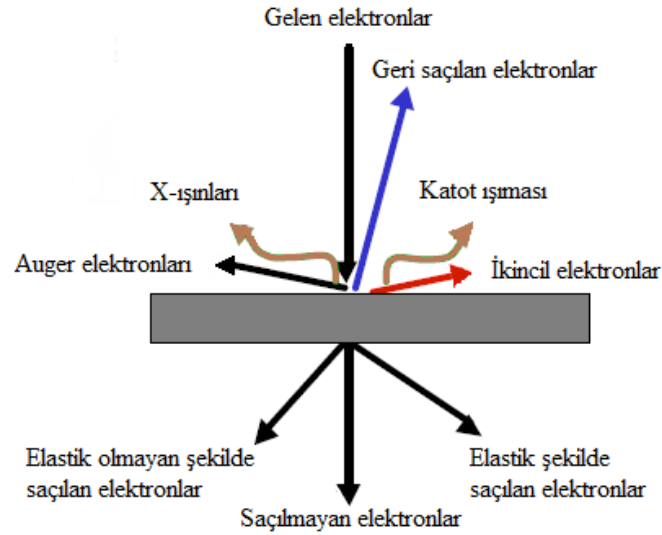
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ayırma gücü, netlik derinliği, görüntü ve analizi birleştirme özelliğiyle araştırma ve incelemelerde çok kullanılan aygıt haline gelmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu, Optik Kolon, Numune Haznesi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik Kolon, elektron kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot tabakası, demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan kondenser ve objektif mercekleri, demet çapını sınırlandırmak kullanılan açıklıklar, numune yüzeyini taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinlerinden oluşur. Optik kolonun alt kısmında numune haznesi bulunmaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Torr gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.



Şekil 3.16. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü

Görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanarak, numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilerek bilgisayar monitörüne aktarılır.

SEM de vakum sistemi oldukça önemlidir, basınç elektron tabancasının çalışmasını engellemeyecek kadar düşük olmalıdır. Elektron yayan yüzeylerin koroze olmasını engellemek için düşük olması istenir. Tungsten filamant için 10^{-5} torr olması ve LaB6 (lantanium heksaboride) filamant içinse 10^{-5} ile 10^{-6} torr arası ve FEG filament için 10^{-9} torr'dur. Eğer iyi bir vakum yoksa yüzeyde kirler birikecektir. Bu tür kirler Elektron Tabanca haznesinde birikip performansını etkileyecektir. Çünkü bu tür yüzeyler voltaj ölçümlerinin hassasiyetini azaltır. Elektron tabancasının haznesi ve kolon ortak olarak vakuma alınır. SEM lerde difüzyon pompası kullanılır ve bazende rotary pompalarla desteklenir. Yüksek vakum için FEG iyon pompaları kullanılır (Bahar 2009).



Şekil 3.17. Taramalı elektron mikroskopunun ölçüm yaptığı esnadaki elektronların dağılım durumu.

Filamentten elde edilen elektronların numune ile çarpışması sonucu ortaya çıkan sonuçlar elektron sinyalleri ve foton sinyalleri olarak iki kategoriye ayrılır. Sonuç olarak elde edilen bu sinyallerin kendilerine özgü taşıdığı verilerden görüntü elde edilir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

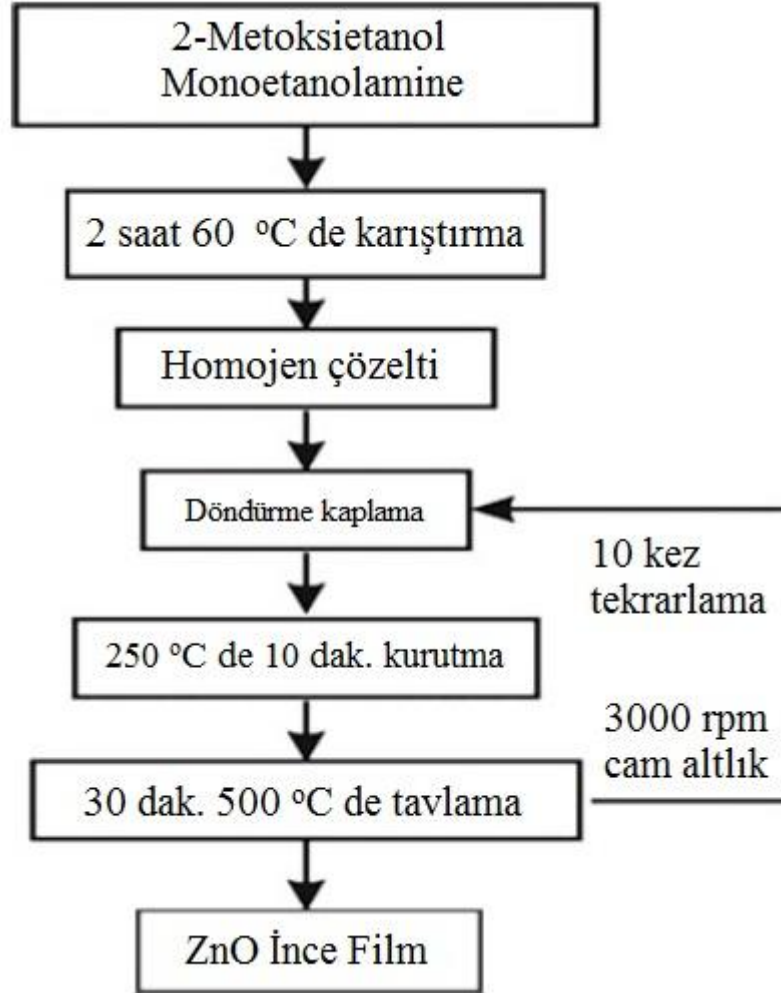
4.1. Farklı Molariteye Sahip ZnO filmlerinin Urbach Enerjisi ve Diklik Parametresi Analizi

Bu çalışmada ZnO ince filmlerin yapısal özellikleri ve 10-320 K sıcaklığı aralığında 10 K adımlarla sıcaklık değişimine karşın soğurma ölçümleri yapılmıştır. Yasak enerji aralığı ve diklik (*steepness*) parametresi soğurma katsayısına spektral bağılıktan hesaplanmıştır.

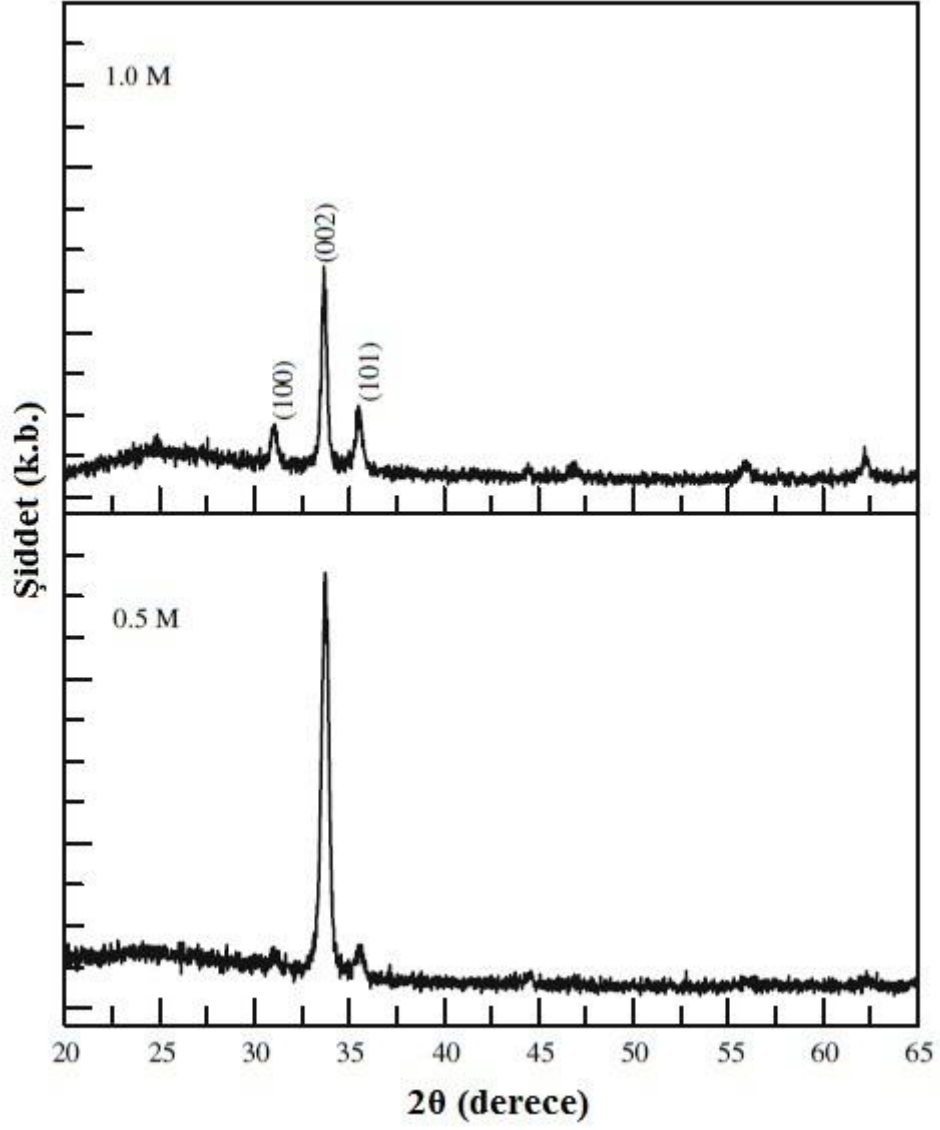
ZnO ince filmler sol-jel döndürme kaplama yöntemiyle cam altlıklar üzerine büyütüldüler. 0.5 ve 1.0 M çözelti hazırlamak için, çinko asetat dihidrat [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2(H_2O)$] başlangıç malzemesi olarak kullanıldı. Monoethanolamine (C_2H_7NO , MEA) and 2-Methoxyethanol ($C_3H_8O_2$) sırasıyla stabilizer (dengeleyici) ve çözücü olarak kullanıldı. Çinko ve MEA oranı çözeltide 1:1 olarak alındı. Kompleks çözelti, 2 saat $60^\circ C$ 'de homojen ve açık bir çözelti elde etmek için manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Taban malzemesi olarak kullanıla cam altlıklar önce asetonda bekletildiler ve de-iyonize su ile durulandılar. Sonra methanolde bekletilen altlıklar yine son olarak de-iyonize su ile durulanıp azot gazı ile kurutuldular. Hazırlanan öz çözelti, spin kaplama cihazına yerleştirilen cam altlıklar üzerine 60 μl olacak şekilde mikro pipet yardımıyla damlatıldılar ve 25 saniye süresince 3000 rpm (dakikada tur sayısı) hızında döndürüldüler. Kaplanmış filmler $250^\circ C$ sıcaklıkta 10 dakika çözeltiyi buharlaştırarak kristal yapının elde edilmesi için kurutulma işlemine tabi tutuldular. Şekil 4.1'de numune hazırlama akış diyagramı gösterilmiştir.

ZnO ince filmlerin kristal yapısı ve yönelimleri dalgaboyu 1.5418 nm olan Rigaku D/Max-IIIC markalı x-ışını kırımı (XRD) ile 2θ değeri 20° ile 80° derece aralığında taranmıştır. Sıcaklığa bağlı optiksel ölçümler 10 K sıcaklık adımlarıyla, ± 0.3 nm değerinden daha iyi doğrulukta sonuç gösteren Perkin Elmer UV/VIS Lambda 2S marka spektrometre ve ona bağlı bir kriyostat yardımıyla analiz edilmiştir. Spektrometrenin bu

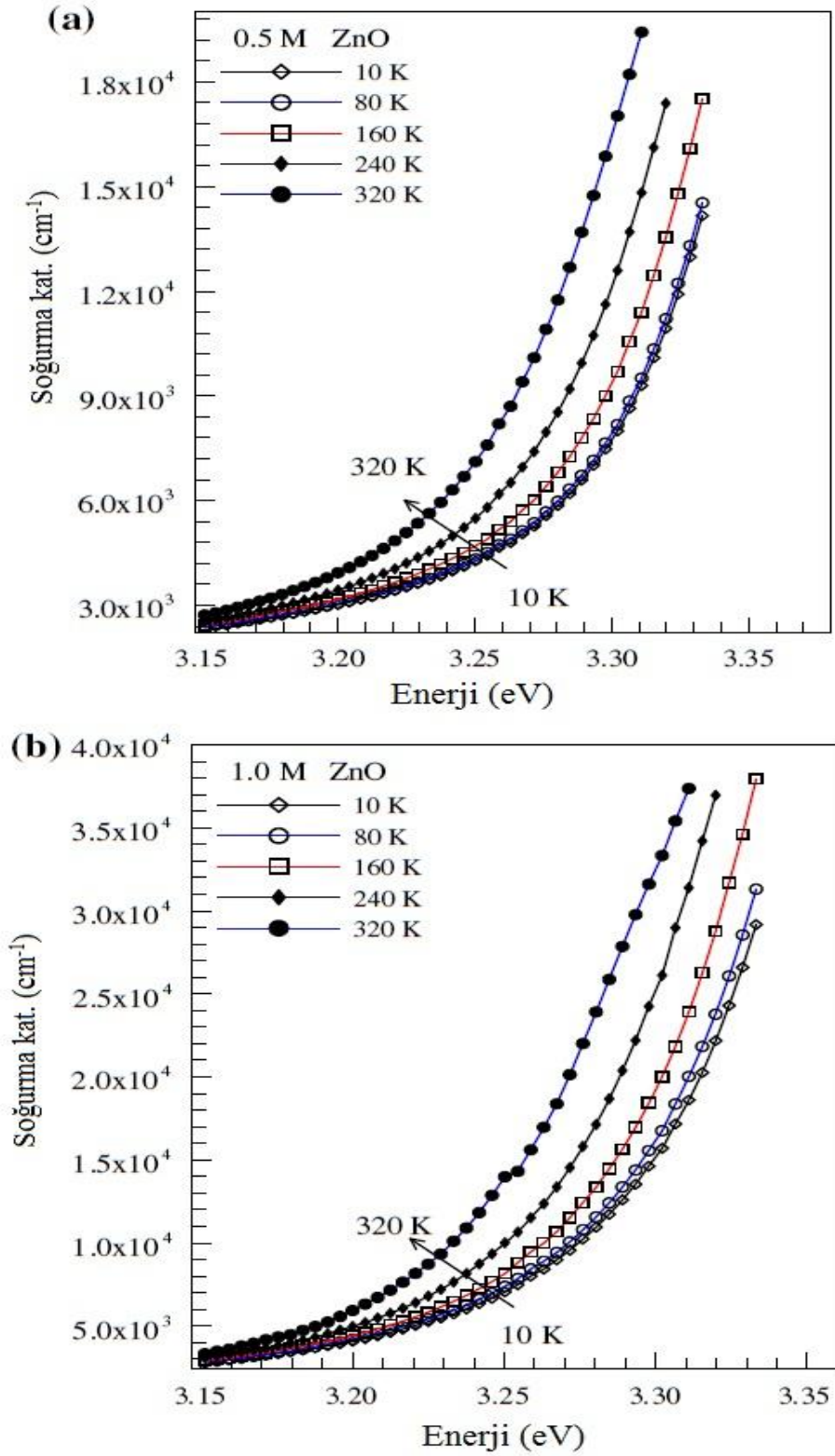
kadar ince doğrulukta değer gösterdiği göz önünde bulundurulduğunda elde edilen yasak enerji değerlerindeki doğruluk derecesi ± 0.001 eV değerinde olmuştur.



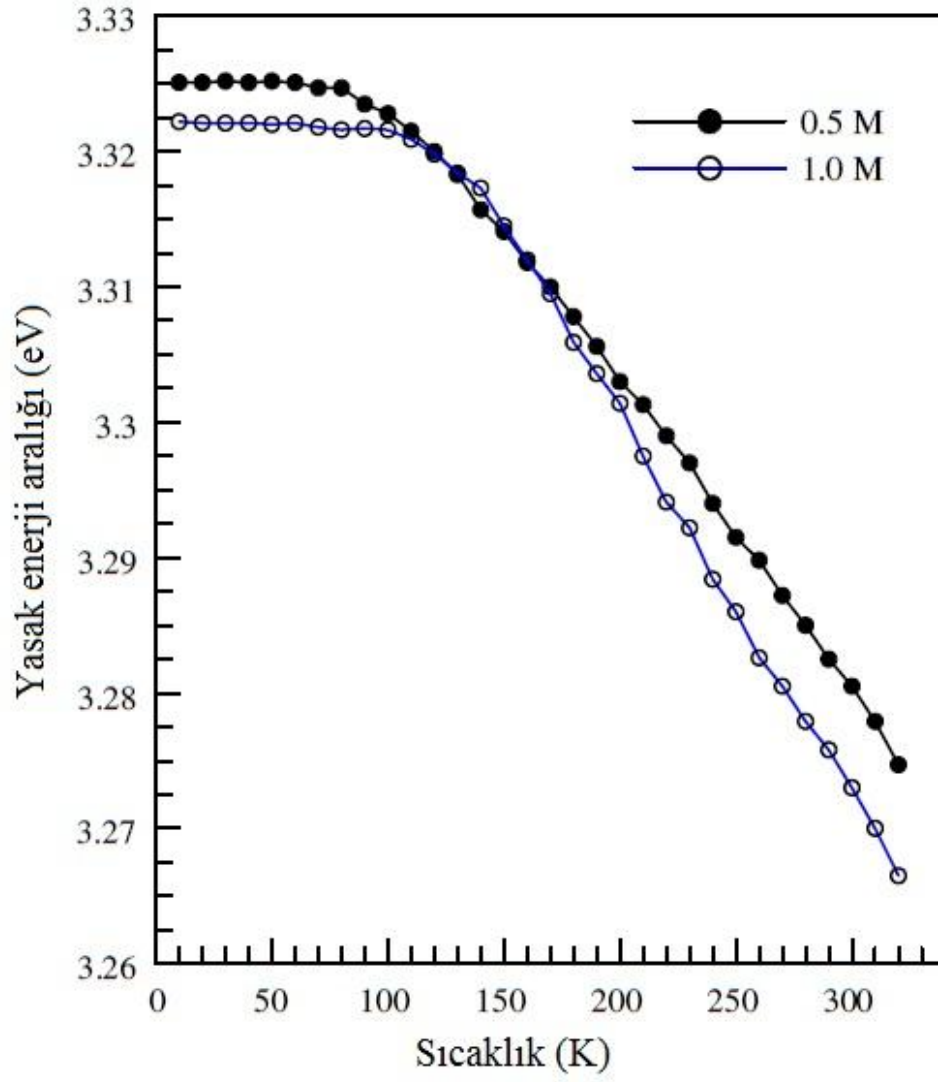
Şekil 4.1. ZnO filmlerin elde edilme sürecini gösteren akış diyagramı.



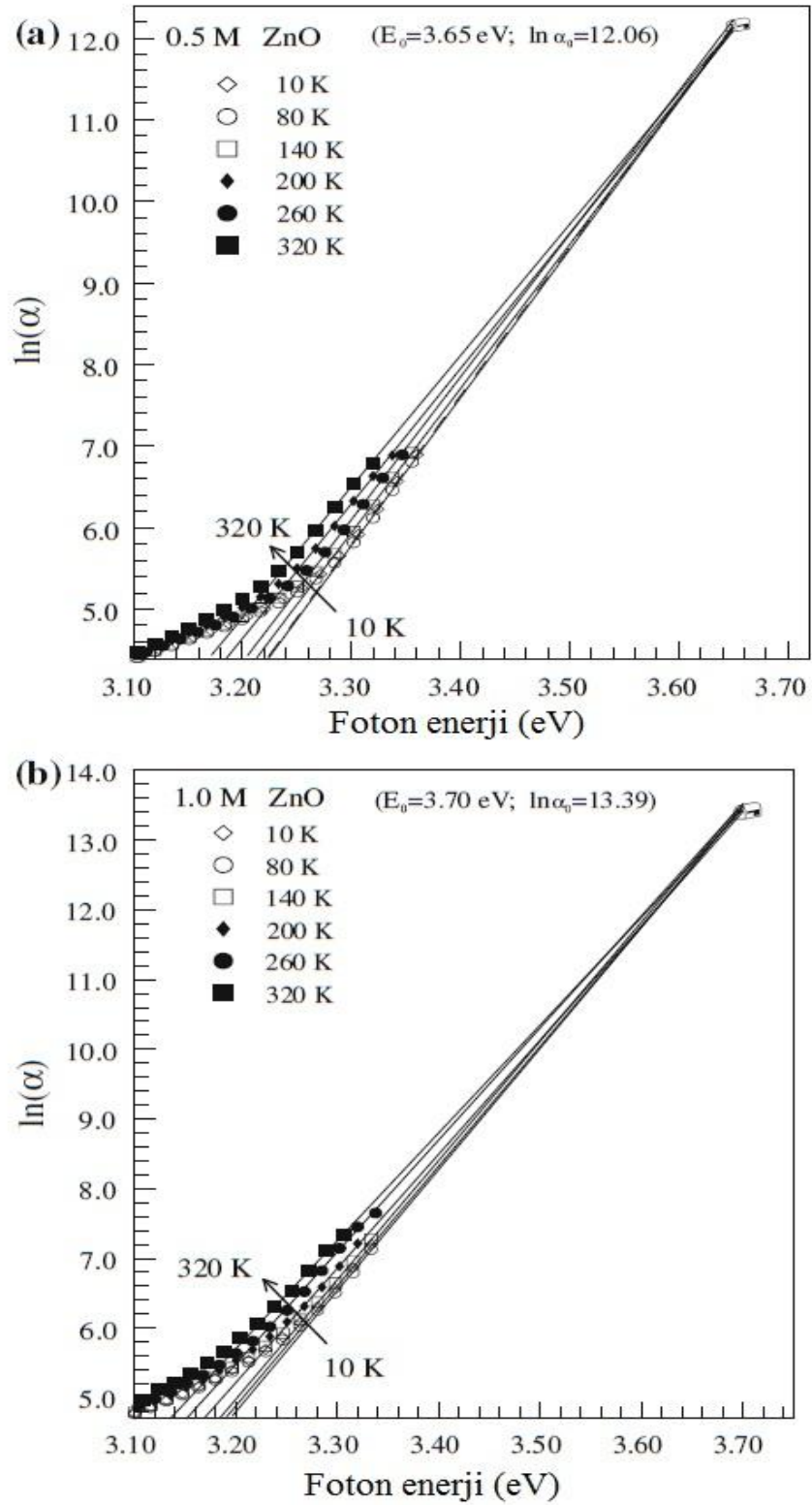
Şekil 4.2. İki farklı molaritede elde edilen ZnO ince filmlerinin XRD grafiği.



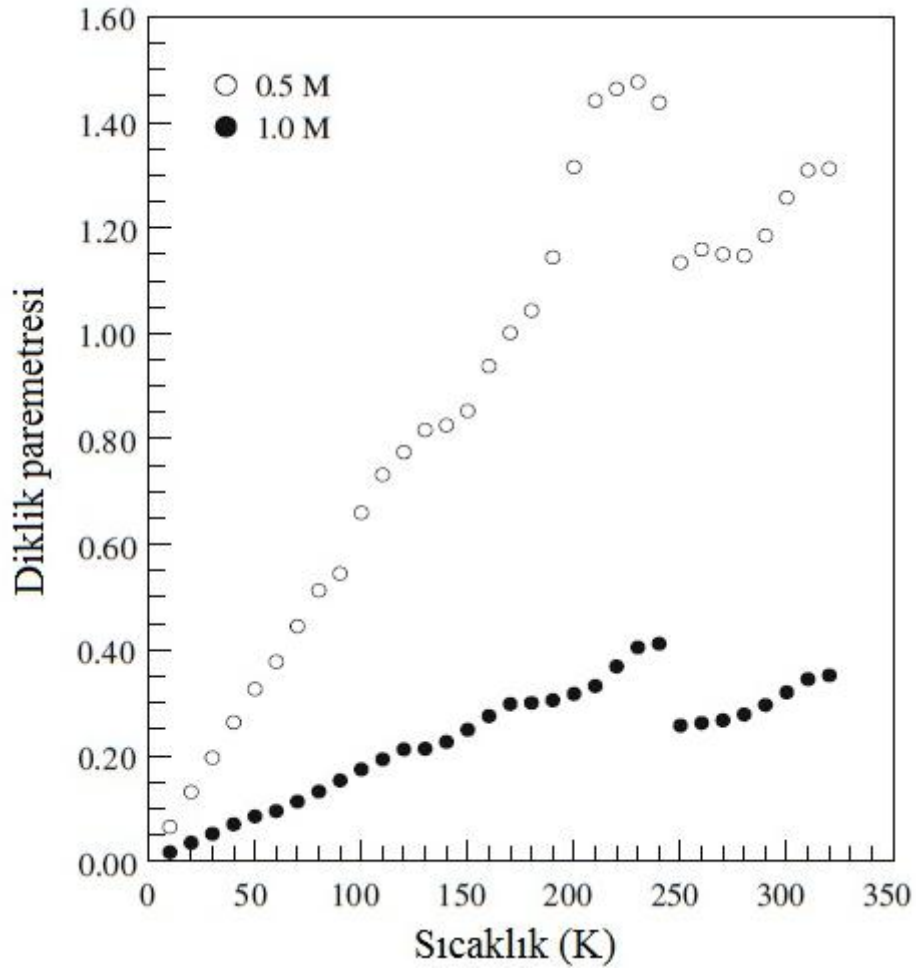
Şekil 4.3. 10, 80, 160, 240 ve 320 K değerleride elde edilen tipik optik soğurma grafiği (a) ZnO (0.5 M), (b) ZnO (1.0 M) ince filmleri.



Şekil 4.4. ZnO ince filmleri için optik yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 4.5. 10, 80, 160, 240 ve 320 K sıcaklık değerlerinde elde edilen foton enerjisine karşı Urbach grafiği (a) 0.5 M ZnO; (b) 1.0 M ZnO



Şekil 4.6. 0.5 M ve 1.0 M ZnO ince filmleri için Diklik parametresinin sıcaklıkla değişim grafiği.

Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda 0.5 ve 1.0 M ZnO ince filmlerinin yasak enerji aralığı ve diklik parametresi değerleri.

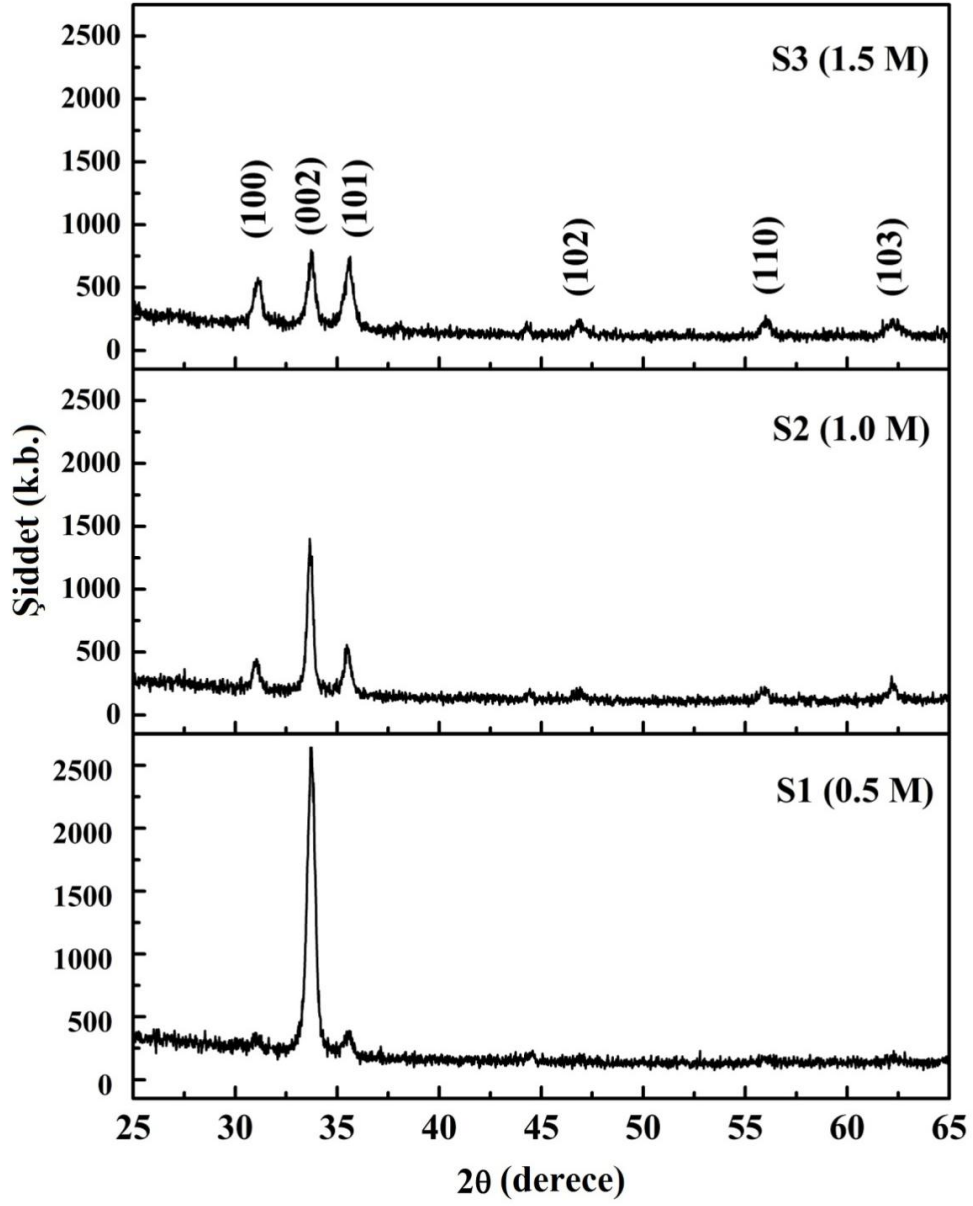
	0.5 M ZnO					1.0 M ZnO				
	Sıcaklık (K)					Sıcaklık (K)				
	10	80	160	240	320	10	80	160	240	320
Eg (eV)	3.325	3.325	3.312	3.294	3.275	3.322	3.322	3.312	3.288	3.267
Diklik Parametresi	0.065	0.513	0.938	1.437	1.312	0.017	0.132	0.275	0.412	0.352

4.2. ZnO İnce Filmlerine Ön Çözelti Molaritesinin Etkisi

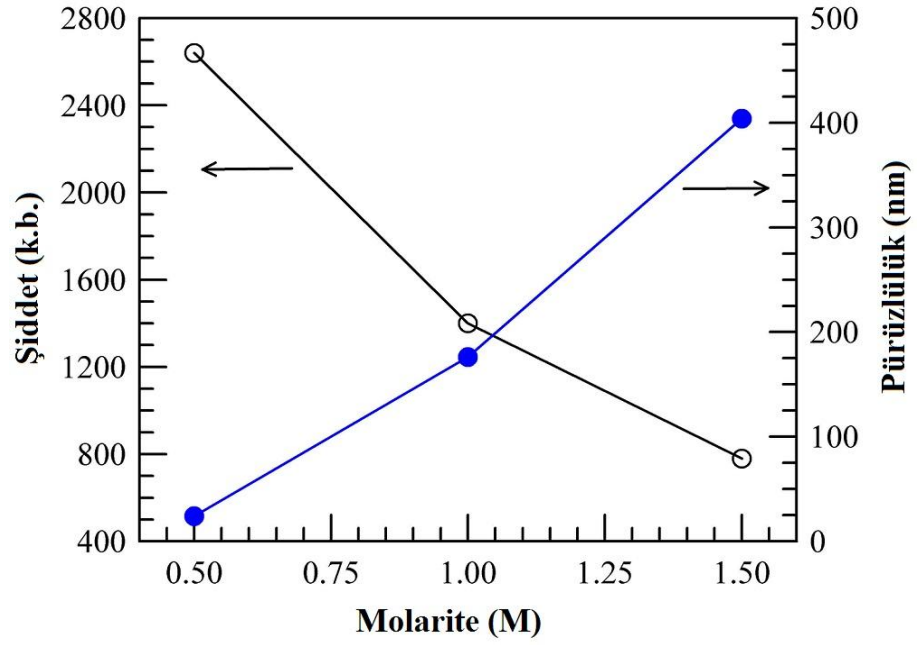
Bu bölümde, sol-jel yöntemi ön çözelti molarite değişiminin ZnO'ya olan etkisi x-ışınları, atomik kuvvet mikroskopu ve soğurma ölçümleri ile incelenmiştir. Ön çözelti molaritesindeki değişimin filmlerin yarı maksimumdaki tam genişliklerine, yasak enerji aralıklarına, kristal yüzeyine ve yasak enerji aralığına olan etkileri çalışılmıştır.

Bu çalışmada ZnO ince filmler, sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile cam altlıklar üzerine büyütüldüler. Monoethanolamine (C_2H_7NO , MEA) and 2-Methoxyethanol ($C_3H_8O_2$) sırasıyla stabilizer (dengeleyici) ve çözücü olarak kullanıldı. Çinko ve MEA oranı çözeltide 1:1 olarak alındı. Çözelti molaritesi 0.5, 1.0 ve 1.5 M olacak şekilde hazırlandı. Kompleks çözelti, 2 saat $60^\circ C$ 'de homojen ve açık bir çözelti elde etmek için manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Taban malzemesi olarak kullanıla cam altlıklar önce asetonda bekletildiler ve de-iyonize su ile durulandılar. Sonra methanolde bekletilen altlıklar yine son olarak de-iyonize su ile durulanıp azot gazı ile kurutuldular. Hazırlanan öz çözelti, döndürme kaplama cihazına yerleştirilen cam altlıklar üzerine 60 μl olacak şekilde mikro pipet yardımıyla damlatıldılar ve 25 saniye süresince 3000 rpm (dakikada tur sayısı) hızında döndürüldüler. Kaplanmış filmler $250^\circ C$ sıcaklıkta 10 dakika çözeltiyi buharlaştırarak kristal yapının elde edilmesi için kurutulma işlemine tabi tutuldular.

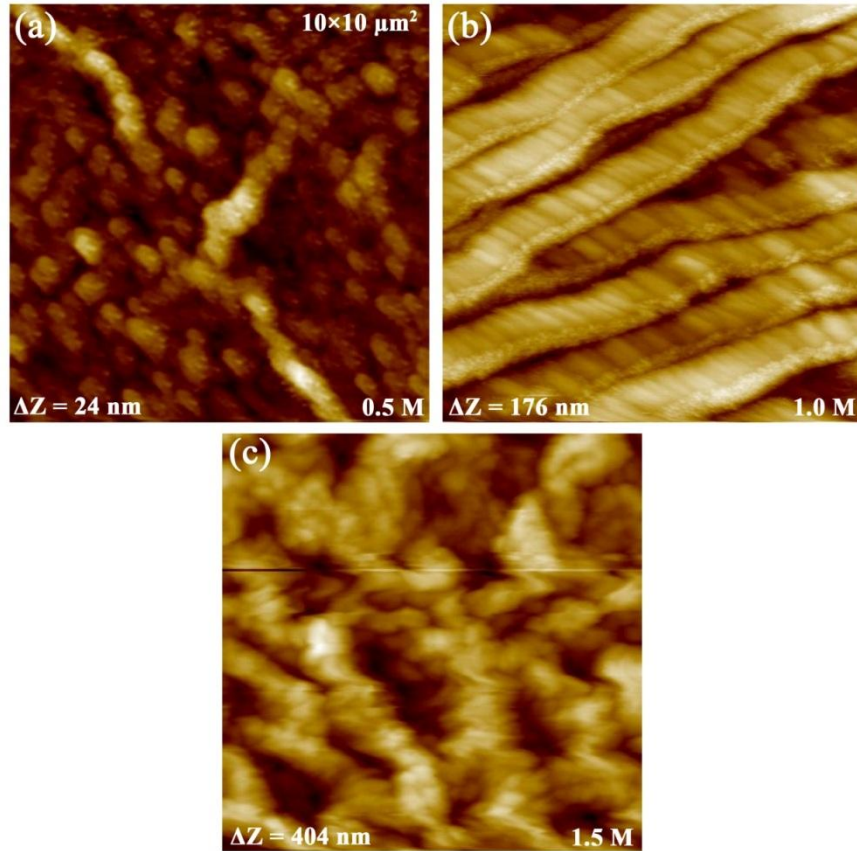
X-ışını ölçümleri Rigaku D/Max-IIIC diffractometer ile yapıldı. Dalga boyu 1.5406 \AA olarak seçildi ve 2θ 20° ile 80° derece aralığında değiştirilerek ölçüm yapıldı. Filmlerin morfolojik özellikleri dinamik mode atomik kuvvet mikroskopu (D-AFM, Nanomagnetics-Inst tarafından üretilmiş) ile yapıldı. Filmlerin AFM görüntüleri $5 \mu m \times 5 \mu m$ düzleminde hafifçe vurma modu ile (tapping mode) $3 \mu m/s$ hızı ile alınmıştır. Filmlerin optik soğurma ölçümleri Perkin Elmer UV/VIS Lambda 2S Spektrometre ile 300 K sıcaklığında 360-460 nm spektrum aralığında yapılmıştır. Ortalama film kalınlığı Nova Nanosem 430 marka SEM (taramalı elektron mikroskopu) ile elde edilmiştir.



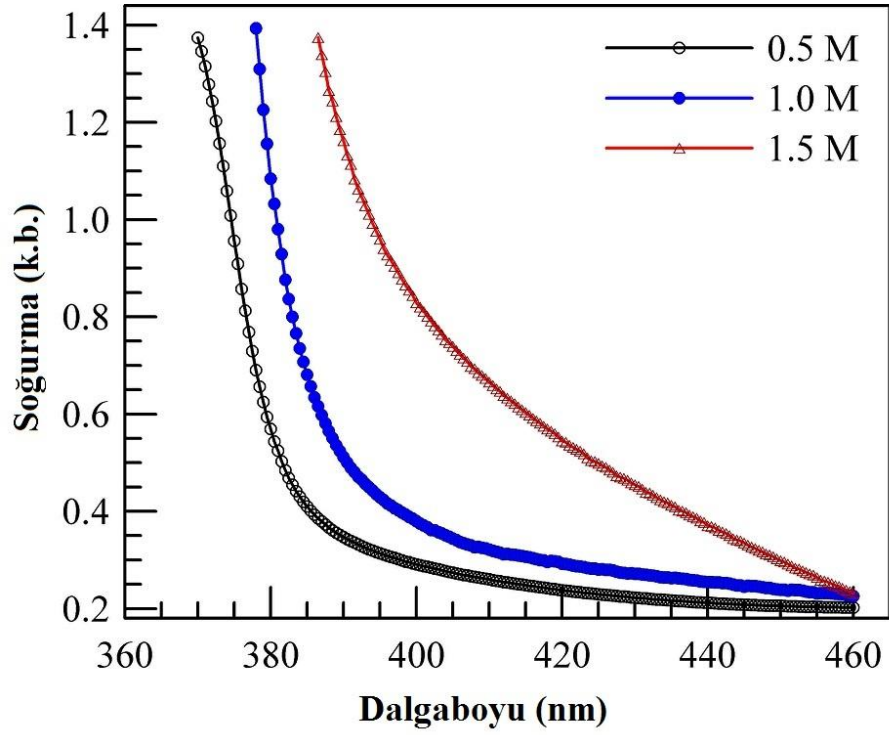
Şekil 4.7. Farklı ön çözelti molaritelerinde üretilen ZnO ince filmlerinin XRD spektrumu



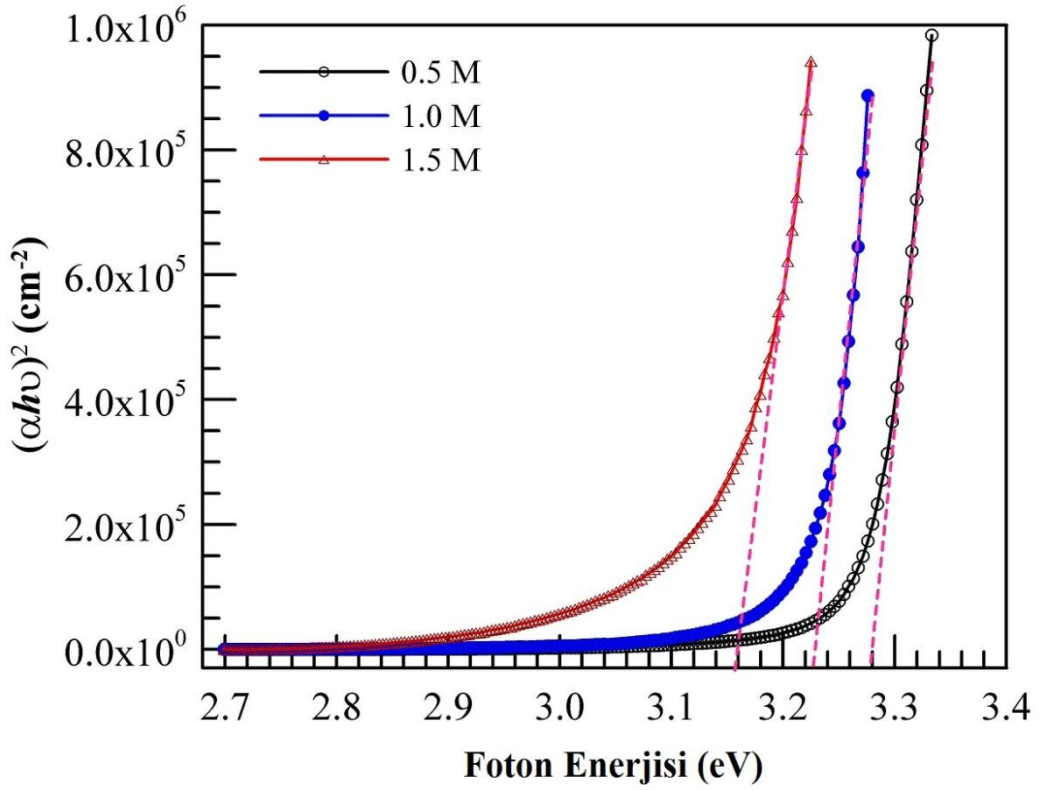
Şekil 4.8. Molarite değişimine göre (002) XRD pikinin şiddetinin ve filmlerinin yüzey pürüzlülüğünün değişim grafiği



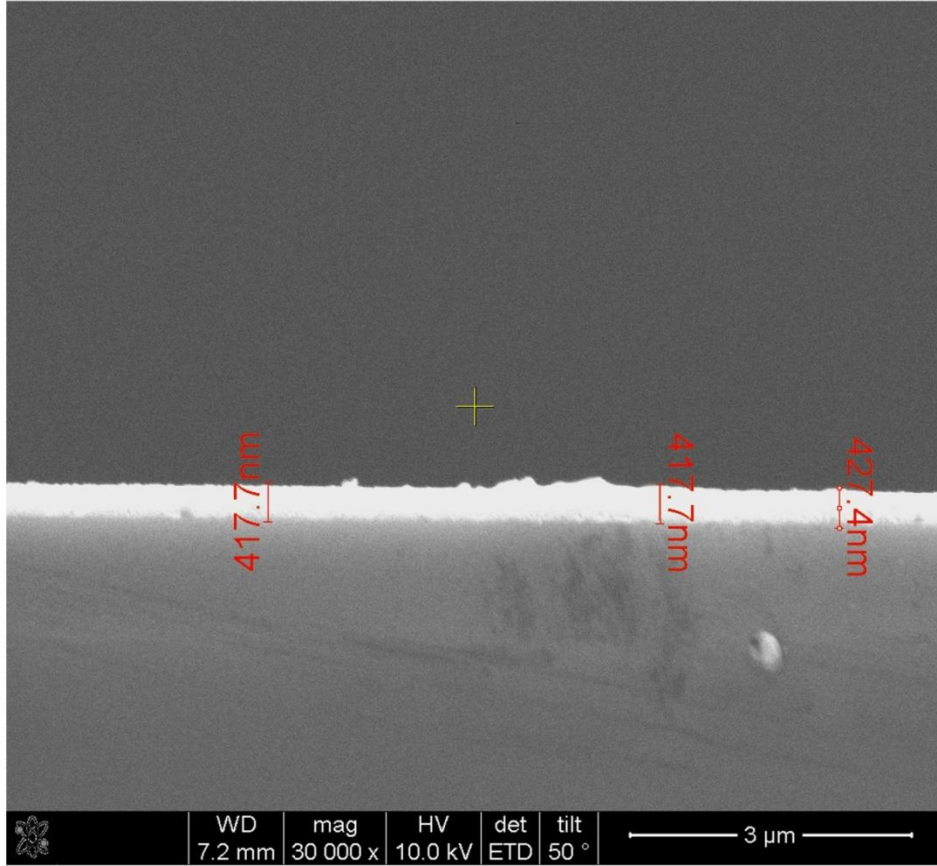
Şekil 4.9. Farklı ön çözelti molaritelerinde elde edilen ZnO ince filmlerin AFM görüntüleri (a) 0.5 M; (b) 1.0 M; (c) 1.5 M



Şekil 4.10. S1, S2, ve S3 numuneleri için optik soğurma spektrumu.



Şekil 4.11. S1, S2, ve S3 numuneleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerine karşın foton enerjisi grafiği ve yasak enerji aralıklarının gösterimi



Şekil 4.12. 0.5 M ZnO ince filmi için film kalınlığı

Çizelge 4.2. S1, S2 ve S3 numuneleri için molarite, FWHM, tane boyutu ve pürüzlülük değerleri.

Numune	Molarite (M)	FWHM (°)	Tane boyutu (nm)	Pürüzlülük (nm)
S1	0.5	0.239	36.31	24
S2	1.0	0.210	41.32	176
S3	1.5	0.205	42.33	404

4.3. Flor ve İndiyum İkili katkılı ZnO Filmlerin Optiksel ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

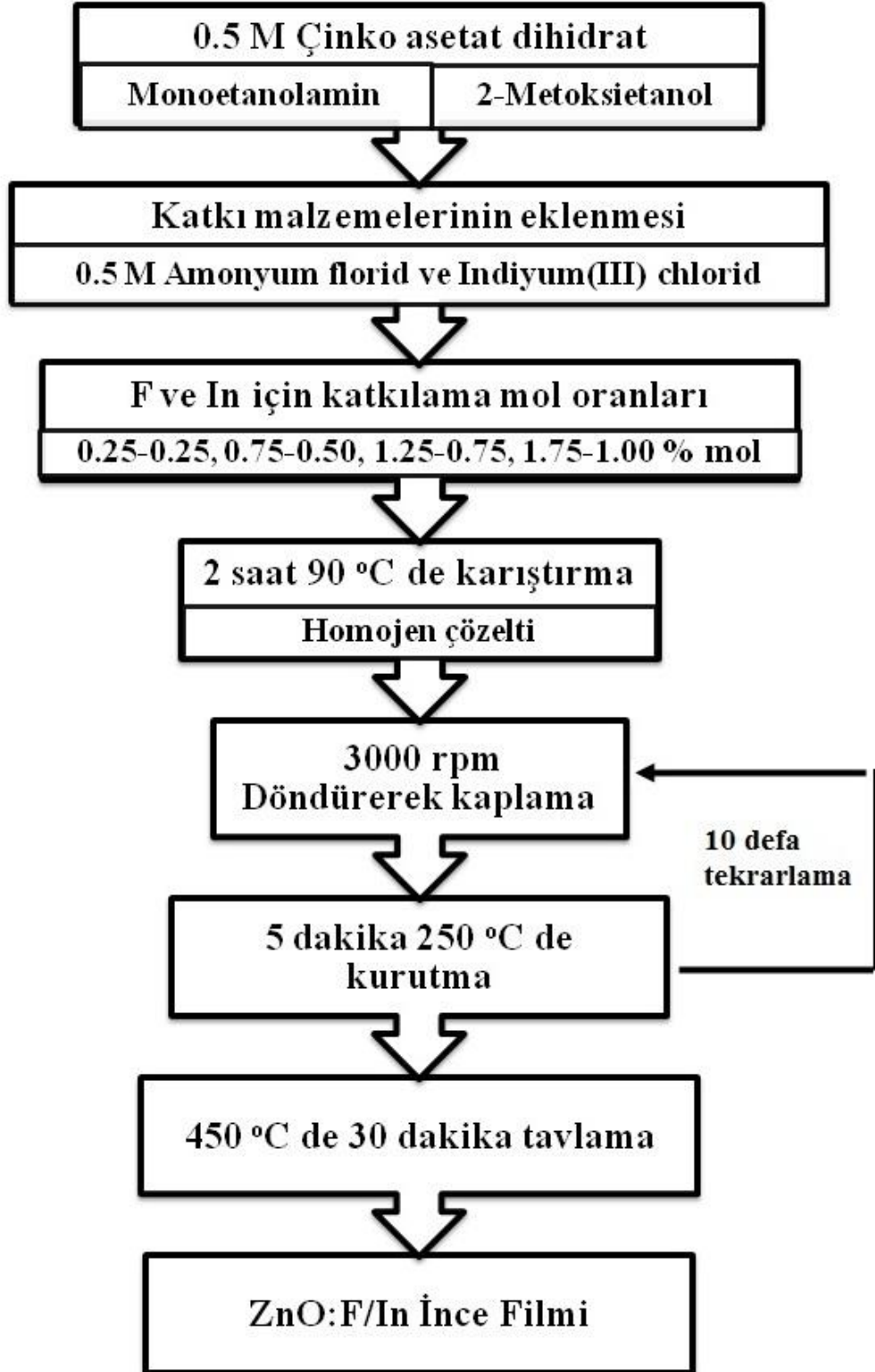
ZnO kristal yapısındaki oksijen boşluklarından ve Zn^{2+} arayer kusurlarından dolayı n-tipi yarıiletkenidir. ZnO, Zn^{2+} ve O^{2-} atomları ile katkı atomları yer değiştirilerek yada arayer kusuru oluşturularak katkılaması yapılır. Katkı atomlarının etkinliği, kendi iyonik yarıçapları ile yerini aldıkları ev sahibi atomların (çinko yada oksijen) iyonik yarıçapları arasındaki farka bağlıdır. Son zamanlarda bir çok araştırmacı ZnO'nun bir takım özelliklerini geliştirmek için İndium (In), Fluorine (F), Gallium (Ga), Aluminum (Al), Tin (Sn), Iron (Fe), Cesium (Ce), Antimony (Sb) (Paraguay *et al* 2000; Nunes *et al.* 2002; İlican *et al.* 2006; Sofiani *et al.* 2007; Chakraborty *et al.* 2008; Park *et al.* 2009; Ben-Yaacov *et al.* 2009; Yanagida *et al.* 2010; Zhao *et al.* 2010) ve benzeri anyon yada katyonlarla ZnO'yu katkılama üzerine odaklanmışlardır. Anyon ve katyon katkısı olarak flor ve indiyumun çapları sırasıyla oksijen ve çinko ile çok benzer olduğundan dolayı en önemli katkı elementlerinin başında gelir. Bu yüzden F ve In katkılaması yapısal ve optiksel özellikler bakımından çok büyük ilgi çekmektedir.

Sunulan bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda F ve In katkılı ZnO filmler (FIZO) sol-jel tekniği ile hazırlanmış ve F ve In'nin birlikte katkılamının filmlerin optik ve yapısal özellikleri üzerine olan etkisi çalışılmıştır. Bu çalışma, ayrıntılı araştırmalardan elde ettiğimiz bilgilere göre sol-jel tekniği ile F ve In'nin birlikte ZnO'ya katkılanması üzerine yapılan ilk çalışmadır.

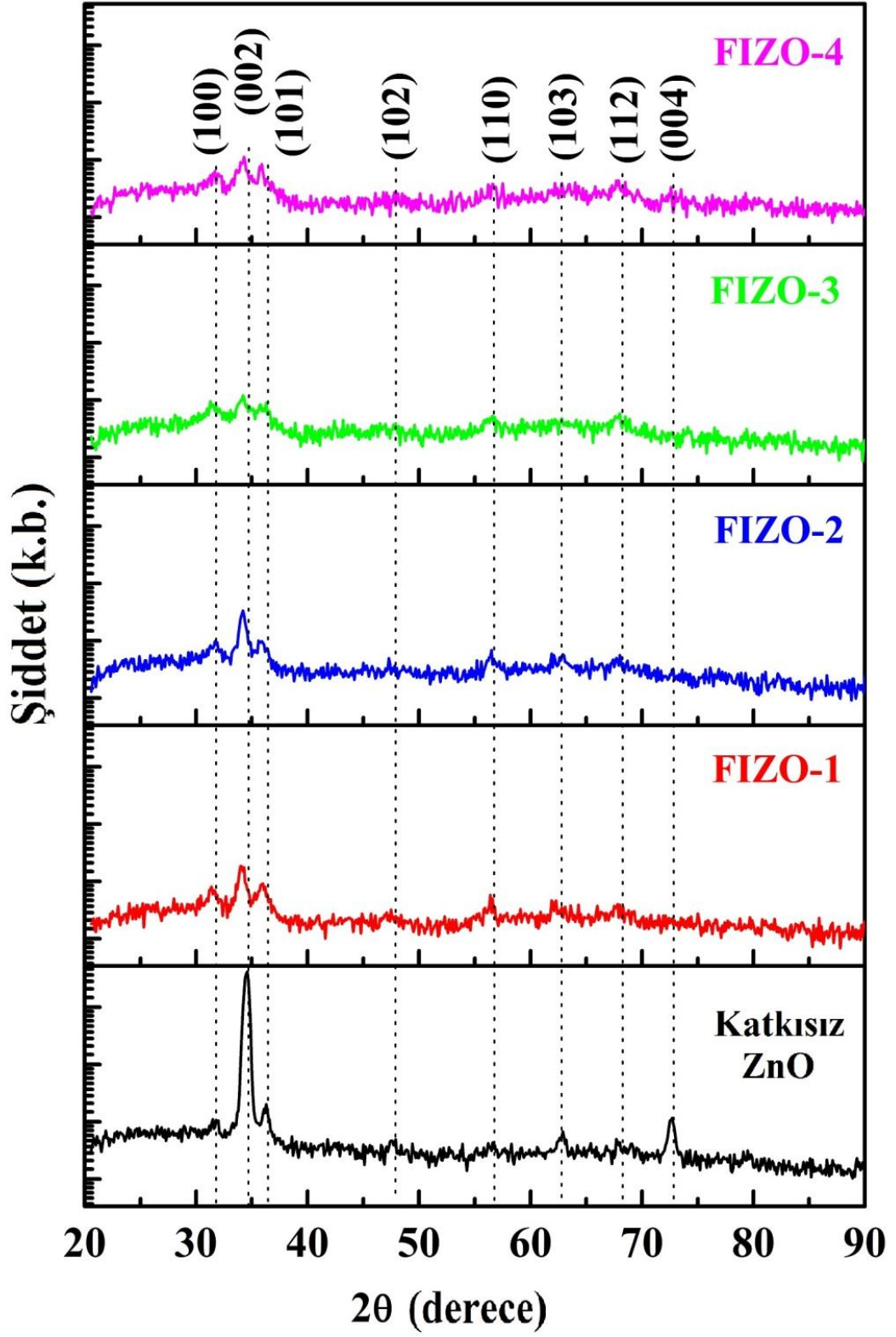
Saf ve F ve In ikili katkılı ZnO ince filmleri sol-jel tekniği ile cam altlıklar üzerine büyütüldü. Kaplayıcı ön çözelti olarak çinko asetat dihidrat [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2(H_2O)$] başlangıç malzemesi olarak kullanıldı. 2-methoxyethanol ($C_3H_8O_2$) ve monoethanolamine (C_2H_7NO , MEA) sırasıyla çözeltide çözücü ve stabilizer olarak kullanıldılar. FIZO filmler için flor ve indiyum sırasıyla amonyum florit (NH_4F) ve indiyum(III) klorit ($InCl_3$) formları kullanılarak çözeltide katkı kaynağı olarak kullanıldılar. Çinko asetat, metal katkıların ve MEA'nın çözeltideki oranları 1:1 olarak alındı. 0.5 M çinko asetat, 0.5 M amonyum florit ve 0.5 M indiyum klorit sırasıyla F ve

In için %0.25-0.25, 0.75-0.50, 1.25-0.75, 1.75-1.00 mol olacak şekilde farklı katkılama oranlarında çözeltide karıştırıldılar. Elde edilen filmler FIZO-1, FIZO-2, FIZO-3 ve FIZO-4 olarak isimlendirildi ve katkısız ZnO filmi referans filmi olarak büyütüldü. Çözelti kapağı sıkıca kapatılmış balon jöje içerisinde 90°C sıcaklıkta 8 saat manyetik karıştırıcıda şeffaf ve homojen bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırıldı. Çalışmada kullanılacak ultrasonik temizleyicide altlıklar önce asetonda bekletilip de-iyonize su ile durulandıktan sonra metanolde bekletilip tekrar de-iyonize su ile durulandılar. En son temizleme ve yüzey pürüzü oluşturma işlemi olarak altlıklar %10 derişik HF (Hidroflorik asit) çözeltisine 15 saniye süresi ile daldırılmışlardır. Bolca de-iyonize su ile altlıkların yıkanmasıyla birlikte temizleme işlemi tamamlandı. Spin-coater (döndürme-kaplama) cihazına yerleştirilen altlıklar üzerine elde edilen çözeltiden 75 µl damlatıldıktan sonra 25 saniye süresince 3000 rpm hızında döndürüldü. Kaplaması yapılmış olan filmler çözeltiyi buharlaştırmak ve kirlilikleri azaltmak için 250°C sıcaklıkta 5 dakika kurutulma işlemine tabi tutuldu ve yine kusur oluşumunu azaltmak için yavaşça oda sıcaklığına soğutuldu. İstenilen film kalitesi ve kalınlığı elde etmek için bu işlem 10 defa tekrarlandı. Sonuç olarak hava ortamında filmlerin 450°C sıcaklıkta 30 dakika tavlanmasıyla filmler elde edilmiş oldu. Katkısız ve FIZO filmlerin hazırlanma prosedürünü gösteren akış diyagramı Şekil 4.13'te verilmiştir.

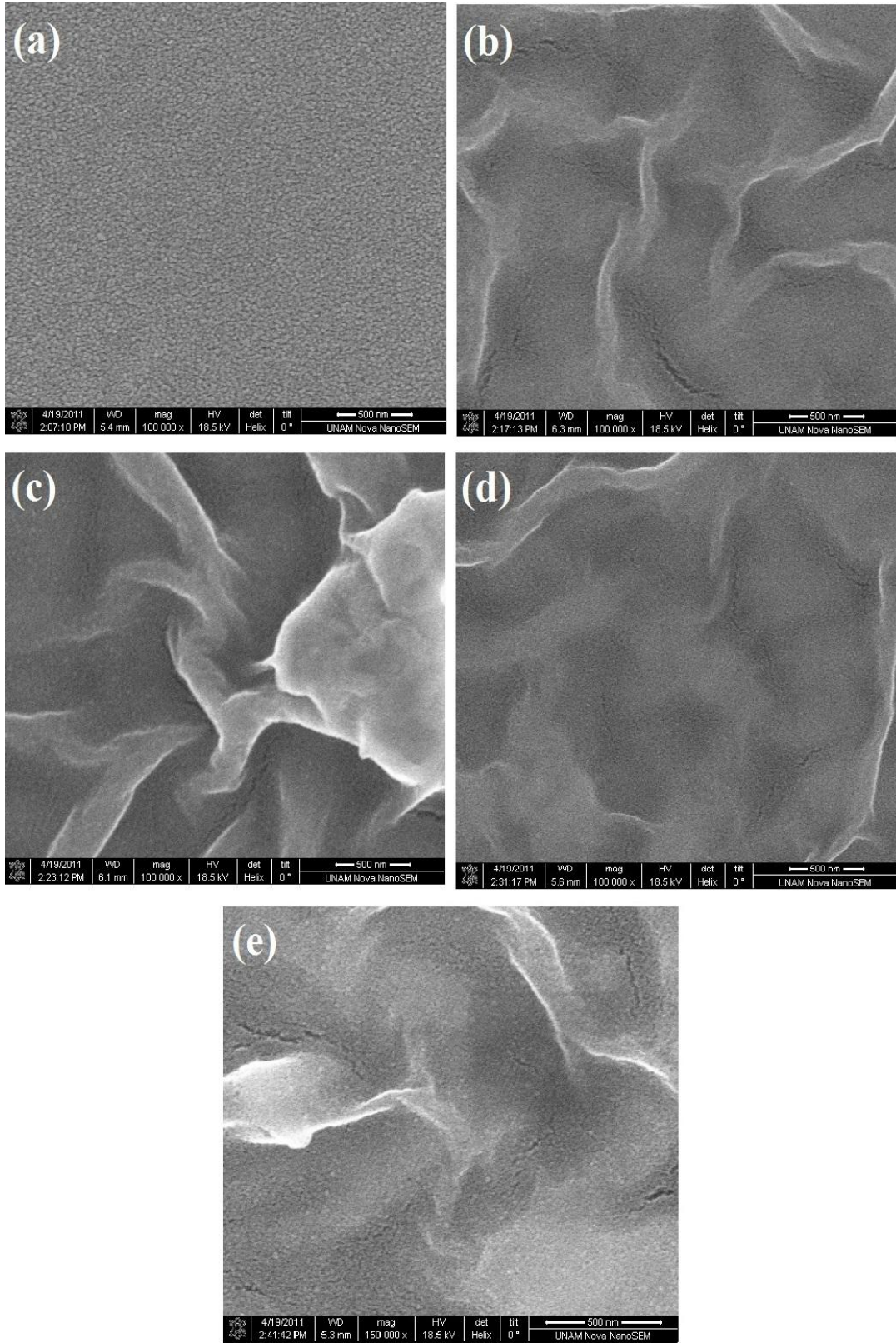
Filmlerin morfolojik özellikleri Nova Nanosem 430 ile incelendi. Filmlerin optik geçirgenlikleri oda sıcaklığında 350-1100 nm dalgaboyu aralığında Perkin-Elmer Lambda 35 UV-VIS spectrophotometre kullanılarak elde edildi. X-ışını analizi Rigaku D/Max-IIIIC diffractometre yardımıyla yapıldı. XRD ölçümleri oda sıcaklığında ve 2θ değerleri 20° ile 90° derece aralığı seçilerek yapılmıştır.



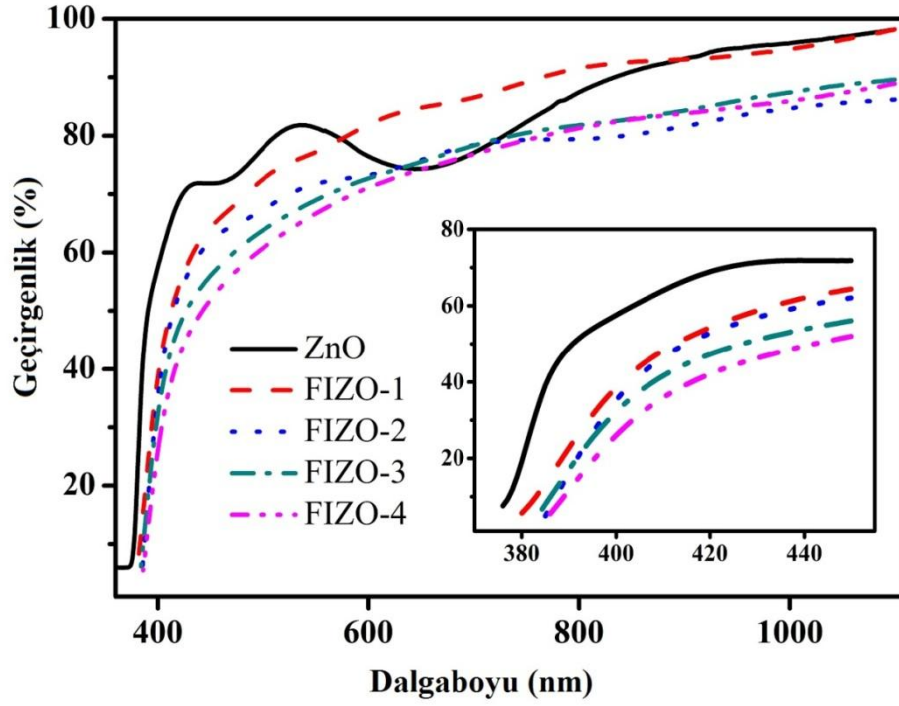
Şekil 4.13. Katkısız ve F/In katkılı ZnO ince filmlerinin üretim sürecini gösteren akış diyagramı.



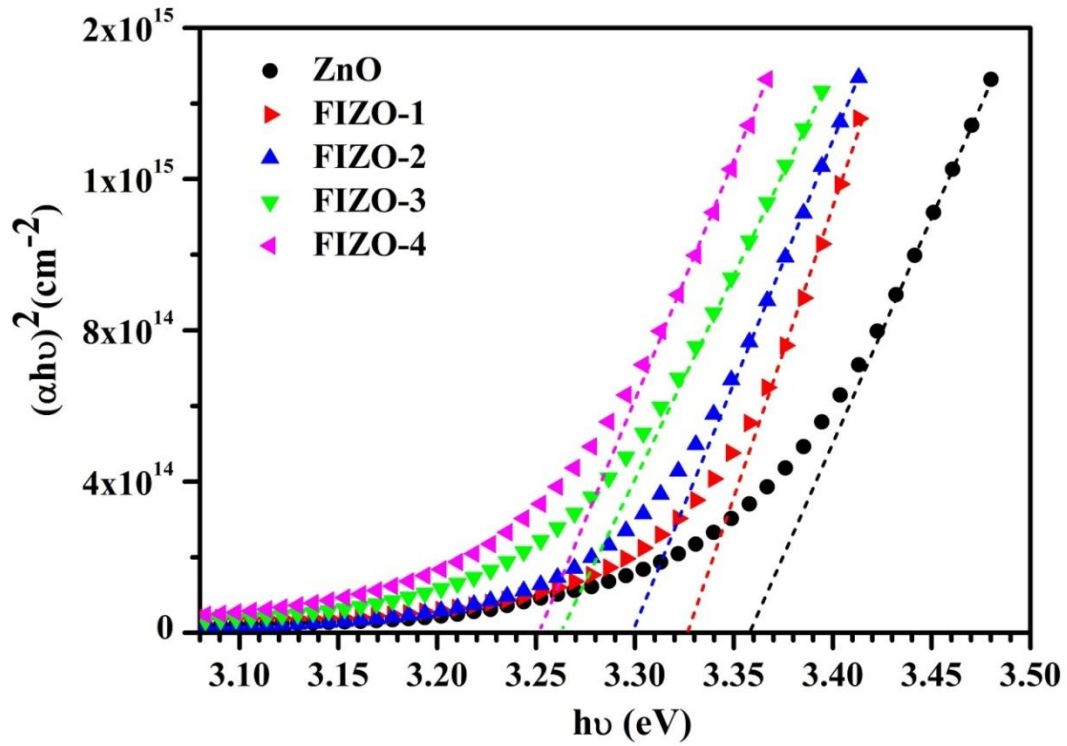
Şekil 4.14. Katkısız ZnO ve farklı F ve In katkı miktarları ile elde edilen FIZO filmlerin XRD grafiği.



Şekil 4.15. Katkısız ZnO ve FIZO filmlerinin SEM mikrografları a) Katkısız; b) FIZO-1; c) FIZO-2; d) FIZO-3; e) FIZO-4.



Şekil 4.16. 350-1000 nm ve 380-450 nm dalgaboyu aralığında katkısız ZnO ve FIZO filmlerinin optik geçirgenlik spektrumu.



Şekil 4.17. Katkısız ZnO ve FIZO filmleri için $(\alpha hv)^2$ karşı foton enerjisi (hv) grafiği ve yasak enerji aralıklarının gösterimi.

Çizelge 4.3. ZnO ve FIZO filmleri için standart ve hesaplanan düzlemler arası mesafe (d) verileri.

(hkl)	Standard d(Å)	Hesaplanan d(Å)				
		ZnO	FIZO-1	FIZO-2	FIZO-3	FIZO-4
100	2.814	2.837	2.8473	2.8178	2.8508	2.8293
002	2.603	2.592	2.6331	2.6202	2.6203	2.6135
101	2.475	2.473	2.4932	2.4992	2.4734	2.5018
102	1.911	1.911	1.9164	1.9214	1.9015	1.9064
110	1.624	1.623	1.6292	1.6313	1.6260	1.6190
103	1.477	1.476	1.4966	1.4783	1.4811	1.4797
112	1.378	1.384	1.3832	1.3797	1.3785	1.3809
004	1.301	1.299	1.3019	1.3009	1.3015	1.3029

Çizelge 4.4. ZnO ve FIZO filmleri için kristal parametreleri

Numune	Latis Sabitleri (Å)		D (nm)	N ($\times 10^{16} \text{m}^{-2}$)
	a	c		
ZnO	3.249	5.183	16.17	9.88
FIZO-1	3.268	5.266	14.97	12.42
FIZO-2	3.283	5.240	16.00	10.17
FIZO-3	3.259	5.241	15.43	11.34
FIZO-4	3.290	5.227	20.21	5.05

* JPDS card no: 36-1451 (a*=3.250 Å c*=5.207Å)

4.4. Nanokristal Mn katkılı ZnO İnce Filmlerin Sol-jel Tekniği ile üretilmesi:

Optiksel ve Yapısal Analiz

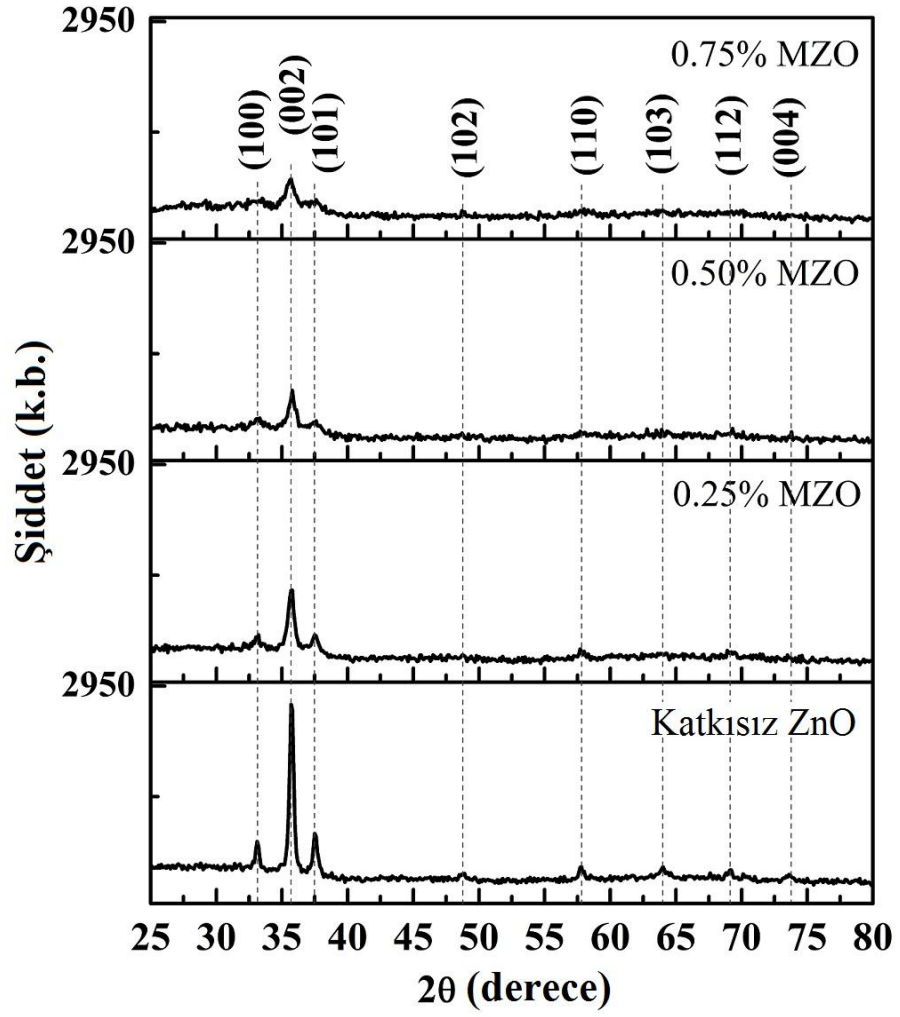
Yarıiletken nano kristal yapılara, fotonik ve elektronik özelliklerinden dolayı çok büyük ilgi duyulur (Ubale and Deshpande 2010). Manyetik yarıiletkenlerin optik ve yapısal çalışmaları, kullanışlı yarıiletken özellikleri ve malzemelerle ilişkili ferromanyetik davranışların yorumlanması açısından son derece dikkat çeken bir konudur. Son yıllarda metal oksit yarıiletkenlerin kullanımının artmasıyla birlikte bu malzemelerin bazı özelliklerine olan ilgiyi arttırmıştır. Çözelti tabanlı yarıiletken ince filmler için en uygunu metal oksitlerdir. Oksitler küçük ve ucuz malzemelerin temelini oluştururlar (Agarwal *et al.* 2009). Oksijenden dolayı doğal olarak çokça bulunan oksitlerin zengin içerikleri onları çokça ilgi çeken konu haline getirmiştir. Oksijenin birleşikteki diğer atomlardan elektronları çekme gibi bir eğilime sahip olduğu ve bunun bir sonucu olarak atomlar arası skalada güçlü bir elektrik alan oluşur. Bu elektrik alanlar, bir atomun elektronları ve diğer komşu atomlarla aralarındaki davranışlarda sağlam kolerasyonlar (ilişkiler) oluşumunun artmasına neden olurlar. Kolerasyonlar sırayla ferromanyetizm gibi etkilere yol açabilirler ki buda malzemelerin elektronlarının kendiliğinden sıralanması ve manyetik olan üretmesidir (Heber 2009).

Diğer taraftan, birkaç yıldır, seyreltik manyetik yarıiletkenlere (DMS), kullanışlı kombine özelliklerinden ve geçiş-metal iyonlarını değiştirilmesi ile ilişkili kutuplanmış elektronların spin durumlarının incelenmesi gibi konulardan dolayı büyük ilgi gösterilmiştir. Şimdilerde, mangan (Mn) ve Kobalt (Co) gibi geçiş metal iyonlarının ZnO yapısına katkılanmasına dayanan seyreltik manyetik yarıiletkenler üzerine çok fazla teorik ve deneysel çalışma yapılmaktadır. Manyetik iyonlar (Mn^{2+} , Co^{2+} , V^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , vb.) yarıiletken latislerinde metal atomlarının yerine geçerek yada ara yerlere yerleşerek DMS'lerde oda sıcaklığı ferromanyetizmi olarak bilinen bir manyetik yarıiletken üretirler (Lin *et al.* 2007).

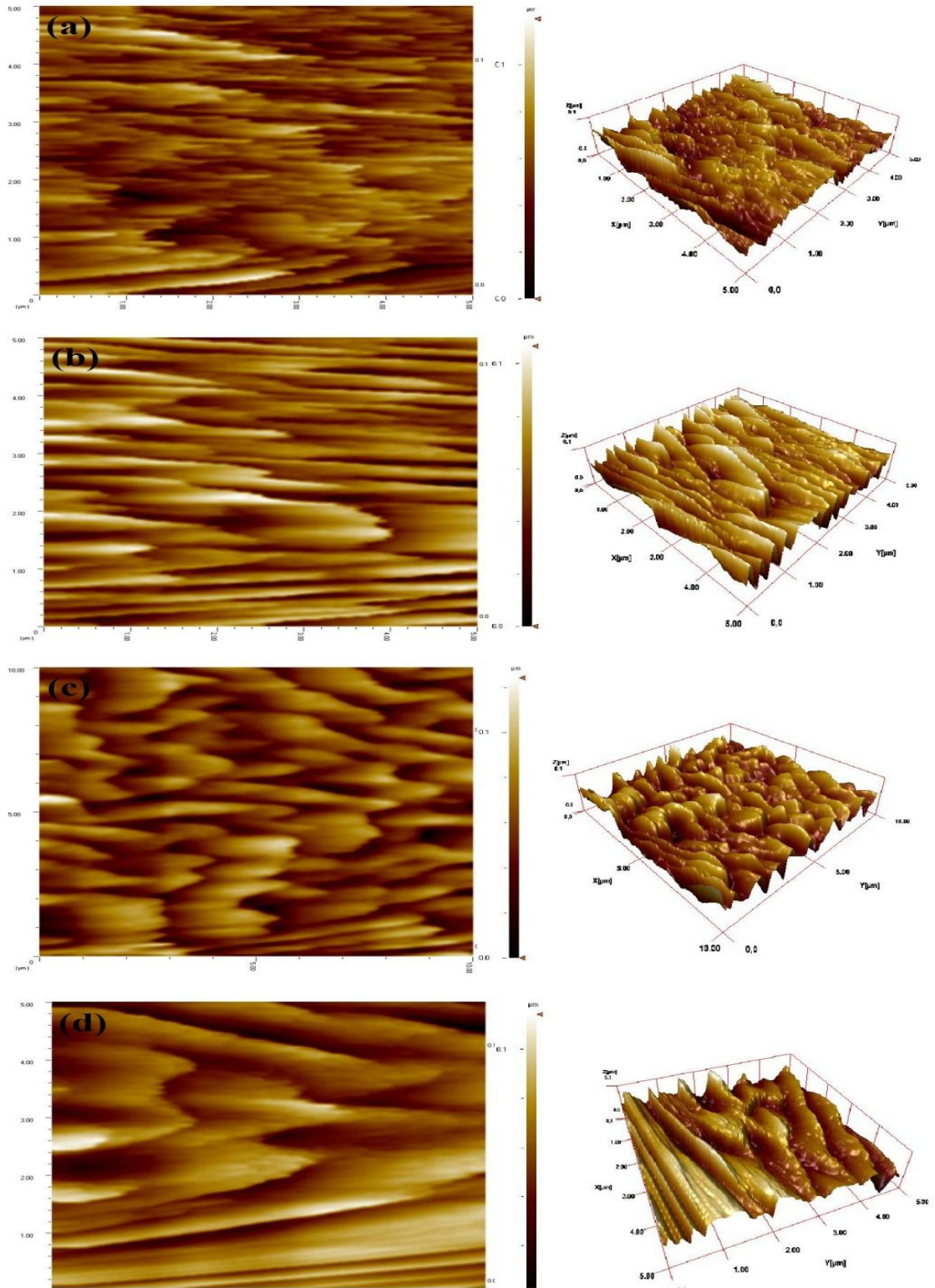
Yapılan bu çalışmada, Mn katkılı ZnO DMS film elde edilmeye çalışılmış ve bu malzemenin Urbach enerjisi, steepness (diklik) parametresi ve film gerilmesine olan

etkisi kapsamlıca incelenmiştir. Bilgilerimize göre, böyle bir malzeme için bu özellikler yalnız Caglar *et al.* (2010) tarafından yapılmıştır.

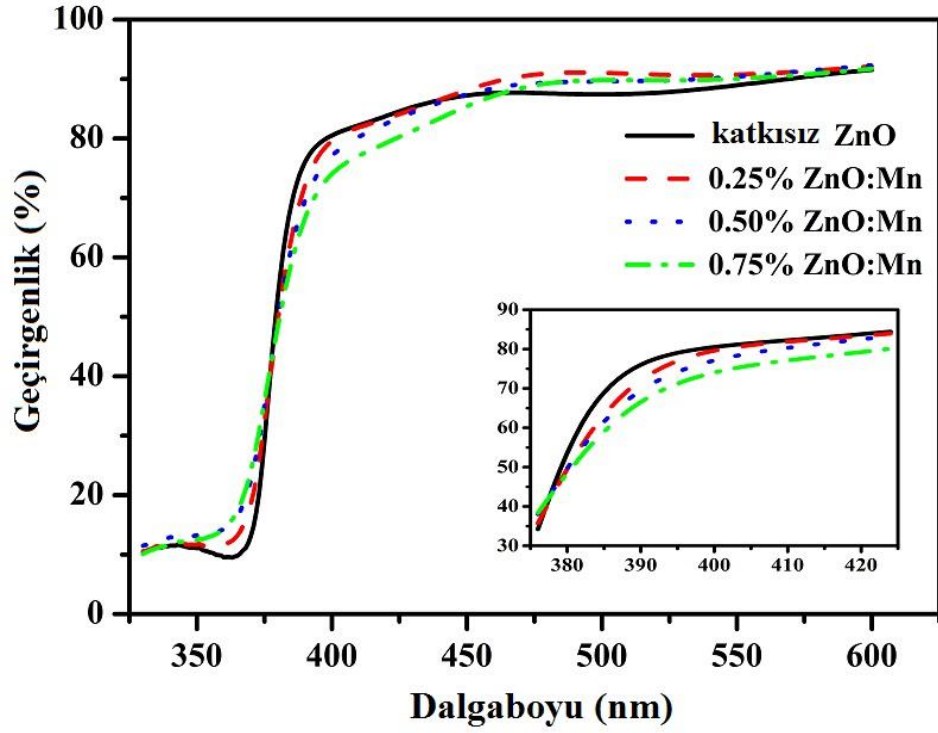
ZnO ve Mn (mangan) katkılı ZnO ince filmleri cam altlıklar üzerine sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile hazırlanmıştır. Temel ön çözelti, Çinko asetat dihidrat $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2(H_2O)]$ başlangıç malzemesinin 2-Methoksietanolde ($C_3H_8O_2$) çözülmesi ve Monoetanolaminin (C_2H_7NO , MEA) çözeltide stabilizer (dengeleyici) olarak kullanılmasıyla elde edilmiştir. Mn katkılı ZnO (MZO) filmlerin çözeltisi Mangan (III) asetat dihidrat $[(C_6H_9MnO \cdot 2(H_2O))]$ mangan kaynağı malzemesinin çözeltiye belirli oranlarda katılanması ile elde edilmiştir. Metaller ile MEA molar oranı 1:1 olarak seçilmiştir. 0.5 M çinko asetat çözeltisi içerisine 0.5 M Mangan (III) asetat çözeltisinden %0.25, %0.50, %0.75 mol olarak üç farklı oranda katılama yapılmıştır ve katkısız ZnO filmi referans olarak alınmıştır. Elde edilen çözeltiler, 70°C sıcaklıkta 4 saat süresince ağzı sıkıca kapatılmış balon jöjelerde manyetik karıştırıcı yardımıyla, homojen çözelti elde edilinceye kadar karıştırıldılar. Altlık cam malzemeleri yukarıda bahsedilen çalışmalardaki temizleme prosedürü ile temizlendiler. 3000 rpm dödürme hızında 30 saniye süresince kaplaması yapılan filmler, kristalleşmelerine yardımcı olmak ve çözeltinin buharlaştırılması amacıyla, 200°C sıcaklıkta 10 dakika süresince kurutulma işlemine tabi tutuldular ve bu işlem 10 defa tekrar edildi. Son olarak filmlerin 30 dakika süresince 500 °C sıcaklıkta tavlınması ile birlikte filmler elde edildiler. Elde edilen filmlerin incelenme prosedürleri yukarıda bahsedilen diğer filmler ile aynı işlemlerle gerçekleştirilmiştir.



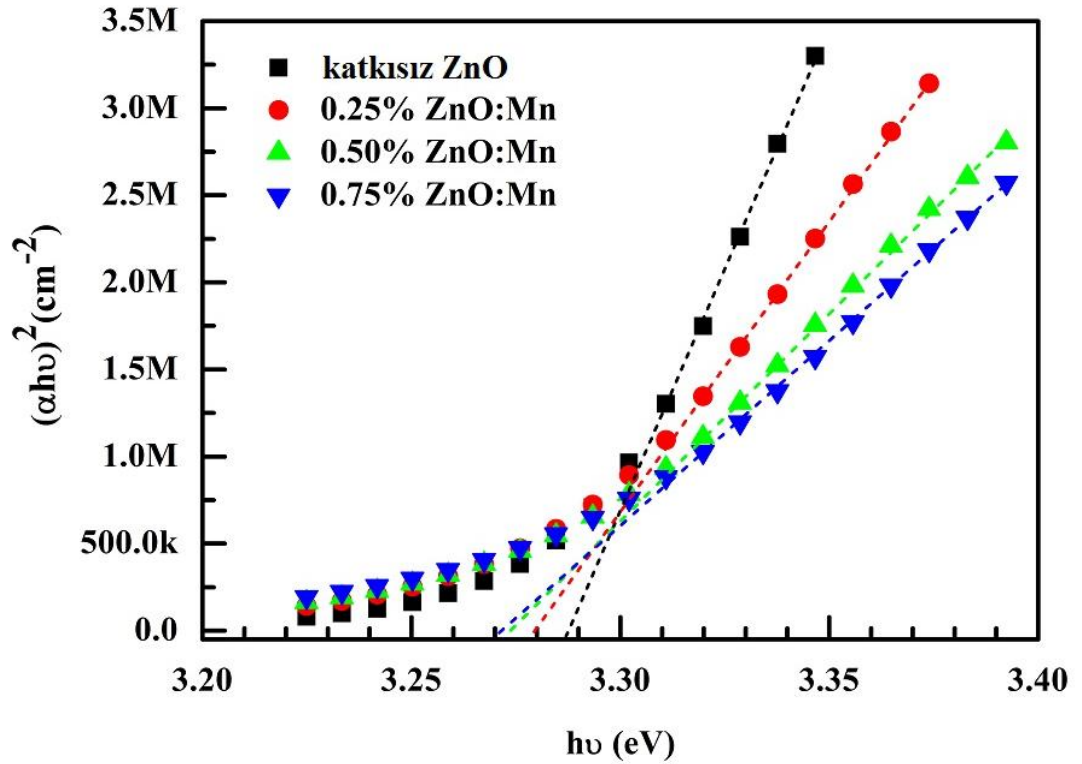
Şekil 4.18. Katkısız ZnO ve farklı %mol Mn katkılı MZO ince filmlerinin XRD Spektrumu.



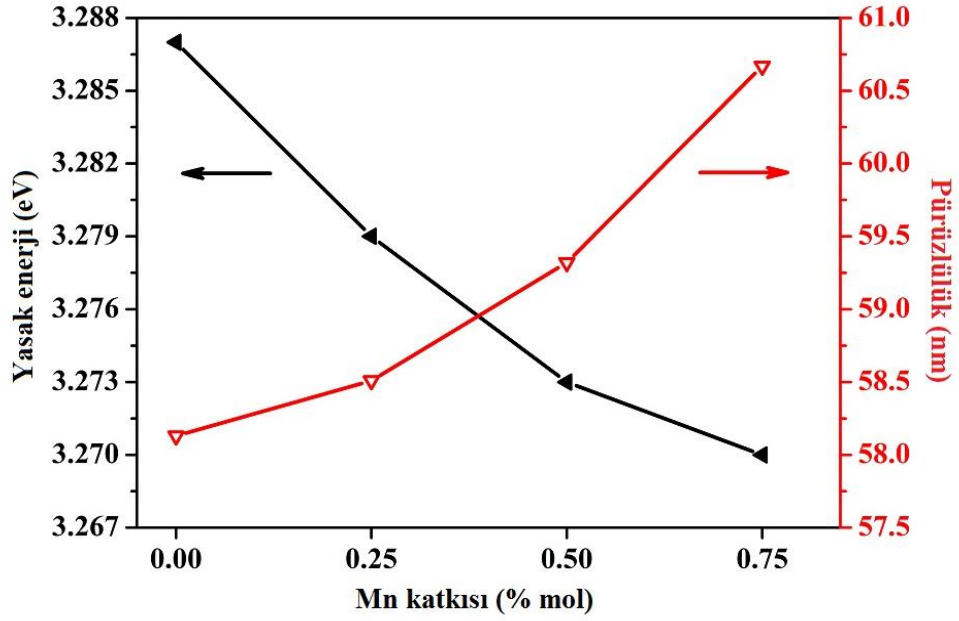
Şekil 4.19. Katkısız ZnO ve MZO ince filmlerinin 2D ve 3D AFM görüntüleri (a) Katkısız; (b) %0.25 mol; (c) %0.50 mol ; (d) %0.75 mol .



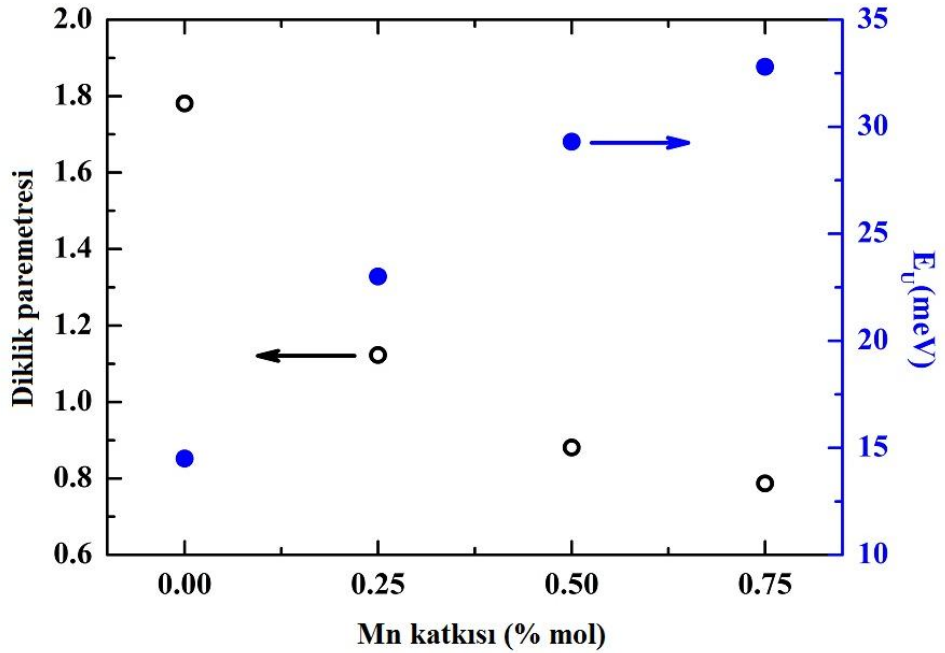
Şekil 4.20. Katkısız ZnO ve MZO ince filmlerinin optik geçirgenlik spektrumu.



Şekil 4.21. Elde edilen filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değerlerine göre foton enerji ($h\nu$) grafiği ve yasak enerji aralıklarının gösterimi.



Şekil 4.22. Farklı Mn katkısına göre yasak enerji aralığı ve pürüzlülüğün değişim grafiği.



Şekil 4.23. Farklı Mn katkısına göre Urbach enerjisi ve diklik parametresinin değişim grafiği.

Çizelge 4.5. Katkısız ZnO ve MZO ince filmlerinin temel pikleri (002), (100) and (101) için standart ve hesaplanan düzlemler arası (d) mesafesi değerleri.

(hkl)	Standart d (Å)	Hesaplanan d (Å)			
		Katkısız ZnO	%0.25 MZO	%0.50 MZO	%0.75 MZO
(100)	2.814	2.823	2.8150	2.8068	2.7898
(002)	2.603	2.646	2.6372	2.6352	2.6328
(101)	2.475	2.533	2.5328	2.5249	2.5249

Çizelge 4.6. Katkısız ZnO ve MZO ince filmleri için X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı veriler.

Mn (%mol)	Latis Sabitleri (Å)		D (nm)	FWHM (°)	2θ (°)		
	a	c			(002)	(100)	(101)
0.00	3.2597	5.2920	25.60	0.3407	35.638	32.100	37.496
0.25	3.2505	5.2744	16.58	0.5264	35.777	33.210	37.498
0.50	3.2410	5.2704	16.11	0.5419	35.808	33.320	37.635
0.75	3.2214	5.2656	11.99	0.7277	35.846	33.550	37.636

Çizelge 4.7. Katkısız ZnO ve MZO ince filmleri için ölçülen ve hesaplanan bazı veriler.

Mn (mole %)	Pürüzlülük (nm)	Karekök Ortalama (rms) (nm)	Stres (N/m ²)	Urbach Enerji (E _U) (meV)	Yasak Enerji Aralığı (eV)	Diklik Paramet. (δ)
0.00	58.13	60.23	-6.86×10 ⁹	14.5	3.287	178.1×10 ⁻²
0.25	58.51	61.33	-5.44×10 ⁹	23.0	3.279	112.3×10 ⁻²
0.50	59.32	61.69	-5.11×10 ⁹	29.3	3.273	88.1×10 ⁻²
0.75	60.67	63.45	-4.73×10 ⁹	32.8	3.270	78.7×10 ⁻²

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Şekil 4.2 cam üzerine büyütülen ZnO filmlerin XRD grafiğini göstermektedir. (002) düzlemine ait kırınım piki 33.70 derece civarında olması ZnO'nun altlık yüzeyine dik yüksek derecede c-ekseni boyunca yönelimi ile büyüdüğünü gösterir. Shan *et al.* (2004) büyütme sıcaklığının kristal oluşumu üzerinde önemli etkileri olduğunu bildirmişlerdir. Farklı molaritedeki ZnO ince filmleri karşılaştırarak şunu söyleyebilirizki; her ikisi içinde (002) piki gözlemlenmiştir ve molaritenin artmasıyla birlikte (002) pikinin şiddetinde düşüş belirmiştir ve diğer düzlemler görülmeye başlanmıştır.

Film kalitesinin değiştiği ve yapının tek kristal yapıdan polikristal yapıya kaydığı sonucuna varılmıştır (Zhu *et al.* 2008). Soğurma katsayısı geçirenlik verilerinden aşağıdaki eşitlikten faydalanılarak bulunmuştur (Moss 1959; Gürbulak *et al.* 1999);

$$T=(1-R)^2 \exp(-A)=(1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (1)$$

Burada R yansıtıcılık, A soğurma (absorbans), α optik soğurma katsayısı (cm^{-1}) ve d numune kalınlığıdır. Birçok yarıiletkende temel soğurma kenarı eksponansiyel kurallara uyar. Eksponansiyel kuyruk üzerinde yarıiletkenlerin soğurma katsayıları eşitliğine uyduğu gözlemlenmektedir.

$$\alpha \hbar \omega = B(\hbar \omega - E_g)^n \quad (2)$$

burada α soğurma katsayısı, $\omega = 2\pi\nu$ açısal frekans, B sabit ve n , soğurmadan sorumlu elektronik geçişlerin doğasına bağlı olarak, 1/2, 3/2, 2 ve 3 değerlerini alabilen bir indistir. $n=1/2$ için direk izinli geçişleri (spektrumların yüksek enerji parçası), $n=3/2$ yasaklı direk geçişleri, $n=2$ dolaylı (indirek) geçişleri (spektrumların düşük enerji parçası), ve $n=3$ yasaklı dolaylı (indirek) geçişleri ifade etmektedir (Pankove 1975). İyonik kristallerde dahil olmak üzere, yarıiletkenlerin ve organik

kristallerin Eksponansiyel olarak bir sayı katlanarak artan soğurma kenarı aşağıdaki ampirik (deneysel) ifade ile verilir (Urbach 1953).

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{\sigma (\hbar \omega - E_0)}{k_B T} \right] \quad (3)$$

Burada α_0 ve E_0 malzemenin karakteristik parametreleri, σ diklik (steepness) parametresi, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. Diklik parametresi σ , soğurma kenarına yakın düz çizginin diklik karakteristiğini ifade eder ve aşağıdaki deneysel ifade ile verilir (Martienssen 1957).

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{2kT}{\hbar \omega_p} \right) \tanh \left(\frac{\hbar \omega_p}{2k_B T} \right) \quad (4)$$

Burada σ sıcaklık bağımsız fakat malzemeye bağlı bir değişkendir. Bazı araştırmacılar, $\hbar \omega_p$ ifadesinin Urbach kuyruğu ile ilişkili fononların enerjisine karşılık geldiğini ifade etmişlerdir. Aşağıda verilen deneysel ifade genellikle, enerji aralığının sıcaklık bağımlılığını tanımlamak için kullanılır (Varshni 1967).

$$E_g(T) = E_g(0) - \delta \frac{T^2}{T + \beta}, \quad (5)$$

Burada $E_g(T)$ enerji aralığı, $E_g(0)$ 0 K sıcaklık değerindeki enerji aralığı, δ ve β malzemeye bağlı sabitlerdir. β sabiti yaklaşık olarak Debye sıcaklığına θ_D eşittir.

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi kullanılarak iki farklı molaritede büyütülen ZnO filmlerin 10 K-320 K sıcaklık aralığında yapısal, optiksel soğurma ve diklik parametresi ile ilgili sonuçlar sunulmuştur. ZnO kristalinin hem 0.5 M ve hem de 1.0 M durumunun soğurma spektrumları kullanılarak yasak enerji aralığı çalışılmıştır. Soğurma katsayısı spektrumu (1) eşitliği kullanılarak farklı sıcaklıkta deneysel

soğurma verilerinden elde edilmiştir. Ön çözeltilerin farklı molaritelerinde elde edilen ZnO filmleri için 10, 80, 160, 240 ve 320 K değerlerinde elde edilen tipik spektrumlar Şekil 4.3.(a) ve (b)'de sırasıyla gösterilmektedir. Soğurma katsayısı 10-320 K sıcaklık aralığında, 0.5 molar için 2 500 ile 18 000 cm^{-1} değerleri ve 1.0 molar için 5 000 ile 39 000 cm^{-1} değerleri arasındadır. Her ikisinin de soğurma kenarının sıcaklığın 10 K değerinden 320 K değerine değişmesiyle birlikte önemli ölçüde daha düşük enerji değerlerine kaydığı gözlemlendi. Şekil 4.3.(a) ve (b)'den görüldüğü üzere 0.5 M ZnO'nun soğurma katsayısı 1.0 M ZnO'nun soğurma katsayısında daha küçüktür. Her iki numunenin yasak enerji değerleri (α^2 karşı $\hbar\omega$) bağıntısından $\alpha^2=0$ değeri için verilen doğrunun enerji eksenini kestiği noktadan bulunmuştur. Bu filmlerin yasak enerji aralıklarının, 10-320 K olarak değişen sıcaklık aralığında, sıcaklığa bağlılığı Şekil 4.4'te gösterilmiştir. 0.5 ve 1.0 M ZnO ince filmlerinin enerji değerleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. 320 K sıcaklıkta 0.5 ve 1.0 M için sırasıyla yasak enerji değerleri 3.275 ve 3.267 eV olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar Mamat *et al.* (2009), Ma *et al.* (2004), Srikant and Clarke (1998) ve Lin and Huang (2004)'ın bulduğu sonuçlar ile uyum göstermektedir. Sıcaklığın artması ile birlikte yasak enerji aralığının azaldığı açıkça görülmektedir. Şekil 4.4'ten görüldüğü üzere sıcaklığa bağlı yasak enerji değerleri geleneksel liner bir ilişki sergilememektedir. Sıcaklık değişkenli yasak enerji aralığı değerleri büyük ihtimalle latis parametrelerindeki değişme yerine elektron-fonon eşleşmesinden kaynaklanmaktadır (Aliev 1987). α değerleri 3.5×10^{-4} eV K⁻¹ ve 3.8×10^{-4} eV K⁻¹ olarak sırasıyla 0.5 ve 1.0 M değerleri için hesaplanmıştır. Şekil 4.4'te ki eğrilerde kullanılan bu değerler deneysel değerlerle de uyum sağlamaktadır. Her iki numunede negatif soğurma katsayısı değerlerine sahiptir ve bu değerler yukarıda verilen eşitlik (5) kullanılarak deneysel eğrilerin fit edilmesinden hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, Park and Hong (2006)'un elde ettiği sonuçlar ile çok iyi uyum göstermektedir. Her iki ZnO numunesi için diklik parametresi 10-320 K aralığında gözlemlendi. Diklik parametresi için sıcaklık değişimi Şekil 4.5.(a) ve (b)'de gösterilmiştir. Tüm diklik parametresinin eğrileri (E_0, α_0)=3.65 eV, 172 819 cm^{-1} ve 3.70 eV, 653 436 cm^{-1} , sırasıyla 0.5 M ve 1.0 M için, değerlerinde birleşmiştir. Bu sonuç tüm numunelerin soğurma spektrumlarının diklik parametresine uyduğunu göstermektedir. Şekil 4.5'ten tüm noktalar aynı (E_0, α_0)

noktasını kesmiştir. Şekil 4.6 her iki ZnO numunesi için diklik parametresinin (σ) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimini göstermektedir. 0.5 ve 1.0 M ZnO için sıcaklığın 10 K değerinden 220 K değerine artmasıyla birlikte arttığı, 220-250 K aralığında düştüğü ve 250 K'dan sonra tekrar arttığı gözlemlenmiştir. Farklı sıcaklıklar için bu değerler Çizelge 4.1'de verilmiştir. Sonuç olarak, sol-jel yöntemiyle büyütülen filmlerin yapısal, optik soğurma ve diklik parametreleri çalışıldı.

ZnO filmlerin kristal yapıları S1, S2 ve S3 olarak sırasıyla adlandırılan 0.5, 1.0 ve 1.5 molarlık numunelerin için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.7. filmlerin XRD spektrumlarını göstermektedir ve buradan piklerin tamamının hekzagonal vürtzit yapıda ZnO'ya ait olduğu görülmüştür (Caglar *et al.* 2010). S3 numunesi dışında, diğer numunelerin altlık üzerine dik yüksek derecede c-ekseni boyunca yönelmiş ZnO büyümesi sergilediği anlaşılmıştır. Tüm numuneler için baskın pikin (002) piki olduğu anlaşılmıştır. Bu yüzden ZnO filmlerinin kristal kalitesi (002) pikinin şiddeti ve yarı maksimumdaki tam genişliğinden (FWHM) anlaşılabilir (Fang *et al.* 2005). Düşük şiddetli diğer piklerin (100) ve (101) ait olduğu tespit edilmiştir. (002) pikinin şiddeti diğer (100) ve (101) düzlemine ait piklerin şiddetinden çok daha güçlü olduğu görülmüştür. Çözelti molaritesinin arttırılması ile birlikte (100) ve (101) pik şiddetleri artmış ve buna karşın (002) piki şiddetinde azalma meydana gelmiştir. Bu durum ortamdaki ZnO yoğunluğunun artmasıyla birlikte tek kristal yapının bozulmasına ve diğer farklı kristal yönelimleri oluşturarak yapının polikristal yapıya kaymasının bir sonucu olabilir. Çözeltinin 0.5 M den 1.5 M değerine kaymasıyla oluşan polikristal yapı filmlerin tanecik boyutunun değişiminden kaynaklanabilir. Şekil 4.8 (002) piki şiddeti ile molarite ve pürüzlülük arasındaki ilişkiyi göstermektedir. En düşük (002) pik değeri 1.5 M'lık numune için gözlemlenmiştir. Bu durumdan, yüksek molarite ile birlikte oluşan aşırı yoğunluğun ZnO kristalinde çok fazla kusur oluşturduğu ve bununda kristal yapısını bozduğu sonucuna varılmıştır. Zaier *et al.* (2009) yüksek sıcaklıklarda benzer davranışlar gözlemlenmiştir. Kristal taneciklerinin ortalama boyutu (002) kırınım pikine ait yarı

maksimumdaki tam genişlikten, filmlerin homojen bir gerilimi olduğu varsayılarak Debye-Scherrer eşitliğinden hesaplanmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta)}$$

Burada K şekil faktörü (0.9), λ x-ışını dalga boyu, θ (002) pikinin kırınım açısı ve B yarı maksimumdaki tam genişliğidir (FWHM). Molarite 0.5 M'den 1.5 M değerine arttırılmasıyla birlikte FWHMleri 0.239° değerinden 0.205° değerine düşmüştür. Tanecik boyutu ile FWHM değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Tanecik boyutu 36.31 nm'den 42.33 nm değerine ulaşmıştır. Bu sonuç Korotcenkov *et al.* (2001), Mishra *et al.* (2009) ve Shinde *et al.* (2007) tarafından elde edilen sonuçlar ile tutarlılık göstermektedir. Bahsedilen bu çalışmaların tamamında ön çözelti molaritesinin artmasıyla birlikte ZnO filmlerin tanecik boyutu artmıştır.

Farklı önçözelti molaritesinde büyütülen filmlerin AFM görüntüleri Şekil 4.9'te gösterilmiştir. Molarite artışı ile birlikte S1, S2 ve S3 numuneleri için yüzey pürüzlülükleri sırasıyla 24,176 ve 404 nm olarak bulundu. 1.5 molarlık S3 numunesinin pürüzlülüğünde kayda değer bir artış gözlemlenildi. XRD ölçümlerinde molaritenin artmasıyla birlikte tanecik boyutunda artış meydana gelmedi fakat AFM'den elde edilen pürüzlülük değeri artış oranı XRD ile elde edilen tanecik boyutundaki artıştan çok daha büyük olduğu görüldü (Babar *et al.* 2006). Hesaplanan pürüzlülük değerleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Ön çözelti konsantrasyonunun artmasıyla birlikte tanecik boyutu ve pürüzlülüğün arttığı görüldü, yani küçük kristaller bir araya gelerek daha büyük kristaller oluşturdular. Bu süreç Fang *et al.* (2005) tarafından kaynaşma olarak adlandırılmıştır. Kaynaşma kristal yapıda daha büyük tanecik boyutuna ve yüzey pürüzlülüğüne neden olur.

S1,S2 ve S3 numunelerinin 250-460 nm aralığında optik soğurma ölçümlerine ait grafik Şekil 4.10'da verilmiştir. Band kenarı soğurması ZnO filmlerin yüksek kalitede olduğunu sergilemiştir. Molaritenin artması filmlerin optik soğurmasını arttırmıştır. Shinde *et al.* (2006) yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar elde

etmişlerdir. Soğurmayı, film kalınlığı, yüzey saçılması ve tane-sınırı saçılması gibi bir kaç faktör etkiler. Molaritenin artması filmlerin soğurma kenarının 381 nm'den 399 nm değerine artarak daha uzun dalga boylarına (kırmızı bölgeye) kaymasına neden olmuştur. Bu kaymanın sebebi molarite artışının tanecik boyutunu arttırmasından kaynaklanmaktadır (Shinde *et al.* 2006). Şekil 4.11 $(\alpha h\nu)^2$ değerine karşılık foton enerjisi grafiğini göstermektedir. Soğurma katsayısı (α) soğurma spektrumundan elde edilen verilerin aşağıdaki ifadede kullanılmasıyla elde edilmiştir.

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha t)}{1-R^2 \exp(-2\alpha t)} = \exp(-A)$$

burada R yansıtma, T geçirgenlik, A soğurma ve t film kalınlığıdır. Filmlerin yasak enerji aralıkları bu grafiğin eğrilerine çizilen doğruların foton enerjisi eksenini kestiği noktadan tespit edilmiştir. S1, S2 ve S3 numunelerinin 300 K sıcaklığında yasak enerji aralıkları sırasıyla 3.28, 3.23 ve 3.16 eV olarak tespit edildi. Molarite artışı filmlerin yasak enerji aralıklarında yaklaşık 120 meV değerinde artışa neden olmuştur. Molarite artışından dolayı meydana gelen optik yasak enerji aralığındaki düşüş, Sakthivelu *et al.* (2011) tarafından tane boyutundaki enhancement ta atfedilir. Aynı zamanda Kuo *et al.* (1991) da yasak enerji aralığının filmlerin parçacık yada tane boyutunu değiştirerek ayarlanabileceğini rapor etmiştir. 0.5 M, 1.0 M ve 1.5 M ZnO filmleri için parçacık boyutunun artmasıyla gözlemlenen yasak enerji aralığındaki artış Kuantum Sınırlama Teorisine (*quantum confinement theory*) uymaktadır. Genel olarak filmlerin ortalama kalınlığının anlaşılması amacıyla, S1 numunesi için film kalınlığı 417.6 nm olarak Şekil 4.12'de gösterilen SEM görüntüsünden tespit edilmiştir. Hazırlanan filmlerin kalınlığı pürüzlülük ve optik özellikleri açısından son derece önemlidir (Zhang *et al.* 2011).

Farklı konsantrasyonlarda F ve In ikili katkılı ve saf ZnO ince filmlerin kristal yapıları ve yönelimleri Şekil 4.14'te verilen x-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile incelendi. Bu spektrumlar filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir (JCPDS kart dosya no. 36-1451). Yüksek F ve In katkı oranlarında bile çinko, flor ve

indiyumun bileşiklerine ait ekstra bir faz görülmemiştir. (002) yönelimine ait pik baskın pik olmakla birlikte, (100), (101), (102), (110), (103), (112) ve (004) pikleri diğer görülen piklerdir. F ve In'nin filmlere katkılanmasıyla birlikte (002) pik şiddetinde devamlı bir düşüş görüldü. Şekil 4.14'den filmlere F ve In katkılanması ile birlikte saf ZnO'nun kristal yapısında bozulmalar meydana gelmiştir. M. Girtan *et al.* (2010), and Kumar *et al.* (2005) tarafından yapılan çalışmalar indiyum katkılama ile ve Yakuphanoglu *et al.* (2007) and Sanchez-Juarez *et al.* (1998) tarafından yapılan çalışmalar ile de F katkılamanın ZnO kristalinde bozulmalara neden olduğu görülmüştür. Bu çalışmada ikisinin birlikte katkılanmasının kristal yapısını deforme ettiği görüldü. Eğer F ve In yapıda sırasıyla O ve Zn'nin yerine geçmediyseler bunun yerine kristal yapıda arayerde bulunabilirler (Chen *et al.* 2009; Ilican *et al.* 2008). Bu durumun gerilmelere (strains), latis parametrelerinin değişmesine ve kristal yapının bozulmasına neden olduğu düşünülebilir. Dahası, latis parametrelerinin artması ya da azalması, film içindeki kalıntı stresin neden olduğu mikro gerilmeler ile ilişkili olabilir (Yoshida *et al.* 2000).

XRD çalışmalarından hesaplanan düzlemler arası mesafe '*d*' değerleri ve JPDS kart no: 36-1451 verilerinden elde edilen standart değerler ile karşılaştırılması Çizelge 4.3'te verilmiştir. Standart ve hesaplanan '*d*' değerlerinin benzeri olması ZnO filmlerin hekzagonal vürtzit yapıda olduğunu göstermektedir. Yine aşağıda verilen eşitlikten vürtzit ZnO için '*a*' ve '*c*' latis sabitleri hesaplanmıştır (Sakthivelu *et al.* 2011);

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

burada '*d*' ve (*hkl*) sırasıyla düzlemler arası mesafe ve miler indisleridir. Hesaplanan ve standart latis sabitleri Çizelge 4.4 ile verilmiştir. Yine bu sabitler JPCDS kart no: 36-1451 verileri ile uyum göstermektedir. ZnO ve farklı F ve In katkılı FIZO filmleri için kristal boyutu Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Scherrer 1918);

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

burada D kristal boyutu, λ ($=1.5418\text{\AA}$) X-ışını dalga boyu, β radyan cinsinden yarı maksimumdaki tam genişlik (kırınımın maksimum şiddetinin yarısındaki radian cinsinden genişlik) ve θ kırınım açısıdır. Ayrıca birim alan başına kristal sayısı (N) aşağıda verilen ifade ile hesaplanmıştır.

$$N = t / D^3$$

Burada t film kalınlığıdır ve elde edilen değerler Çizelge 4.4'te verilmiştir. Çizelge 4.4'ten görüldüğü üzere, FIZO-1 için kristal boyutu ilk olarak hafifçe düşüş gösterdi, sonra FIZO-2 numunesinde artış eğilimi sergiledi ve FIZO-3 ve FIZO-4 numunelerinde tekrar düşüş eğilimi gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, birim alan başına kristal sayısı bu duruma karşı eğilim göstermiştir.

Katkısız ve F/In katkılı filmlerin yüzey morfolojileri Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 4.15'te katkılı ve katkısız ZnO filmlerin SEM mikrografları gösterilmektedir. Bu görüntülerden katkılama ile birlikte filmlerin yüzey morfolojilerinin değiştiği açıkça görülmektedir. Katkısız ZnO için Şekil 4.15 (a)'dan, taneciklerin belirli olduğu ve yüzey üzerine homojon şekilde yayıldığı görülmektedir. Katkısız ZnO için düzgün ve parçacık yapılı bir yüzey elde edilmiştir. F ve In'nin katkılanmasıyla birlikte (Şekil 4.15 (b-c-d-e)) yapıda buruşmaların olduğu ve sonucunda nanofiber ağ yapısı meydana geldiği gözlemlenilmiştir. Ilıcan *et al.* (2008) yaptıkları bir çalışmada In katkılı ZnO filmleri için benzer sonuçlar elde etmişlerdir. FIZO filmlerde bir takım boşlukların olduğu açıkça görülmektedir. F ve In katkılanması ile genel olarak kristal boyutunda düşüş meydana gelmiştir ve bununla birlikte yüzey boyunca düzensiz bir yapı oluşmuştur. Bütün bu gözlemler katkıların film büyütülmesi üzerindeki etkilerini gözler önüne sermektedir (Chakraborty *et al.* 2008). Katkısız ZnO ve FIZO filmlerin nano fiber yapılarının

~500 nm boyutunda olduğu görülmektedir ve bu durum literatürde rapor edilen değerler ile uyum içerisindedir (Breivik *et al.* 2007; Wemple and DiDomenico 1969).

Katkısız ve FIZO filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri 350-1100 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır ve Şekil 4.16 ile gösterilmiştir. Şekilden, F ve In miktarının yapıda artması film geçirgenliğini düşürdü. Bununla birlikte tüm filmler görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahiptir. Katkılı ve katkısız ZnO filmleri için girişim saçakları görülmektedir. Girişim saçaklarının varlığı, film yüzeyinin pürüzsüz olması ve minimum saçılma kaybı oluşması manasına gelmektedir ve dolaylı olarak homojen filmlerin elde edildiğinin kanıtıdır. Katkılama ile birlikte girişim saçaklarının azaldığı ve küçüldüğü görülmektedir ve bu filmlerin yüzeylerinin pürüzlülüğünün arttığını manasına gelmektedir. Bu sonuç, Şekil 4.15'ten elde edilen sonuçlara uygundur. ZnO ve FIZO-1-2-3-4 filmlerinin 500 nm değerindeki geçirgenlikleri sırasıyla %77.9, 72.6, 67.3, 63.8 ve 60.8 olarak elde edilmiştir. Açıkça, ZnO filmlerin F/In katkılı filmlerden daha şeffaf olduğu görülmektedir. F ve In miktarındaki artış, ZnO filmlerin şeffaflığında düşüşe neden olmuştur ve görünür bölgede filmlerin geçirgenlikleri daha uzun dalga boylarına kaymıştır. Filmlerin yasak enerji aralıkları, soğurma katsayısının foton enerjisine bağlılığından yararlanılarak detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıkları aşağıdaki ifadeden yararlanılarak elde edilmiştir.

$$\alpha \hbar w = B(\hbar w - E_g)^n$$

burada α soğurma katsayısı, $w = 2\pi\nu$ açısal frekans, B sabit ve n , soğurmadan sorumlu elektronik geçişlerin doğasına bağlı olarak, 1/2, 3/2, 2 ve 3 değerlerini alabilen bir indistir. $n = 1/2$ için direk izinli geçişleri (spektrumların yüksek enerji parçası), $n = 3/2$ yasaklı direk geçişleri, $n = 2$ dolaylı (indirek) geçişleri (spektrumların düşük enerji parçası), ve $n = 3$ yasaklı dolaylı (indirek) geçişleri ifade etmektedir (Machado *et al.* 2005). Burada kristal yarıiletkenlerde görülen direk optik geçiş görülmektedir. Filmlerin direk bant aralığı, $\alpha^2 = 0$ olarak alınarak, soğurma kenarına çizilen doğrudan elde edilmiştir. Filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ (foton enerjisi) grafiği

Şekil 4.17’de verilmiştir. Buradan ZnO ve FIZO-1-2-3-4 filmlerin yasak enerji aralıkları sırasıyla 3.36, 3.33, 3.30, 3.26 ve 3.25 eV olarak hesaplandı. F ve In katkılamasının filmlerin yasak enerji aralığını düşürdüğü açıkça görülmektedir ve buna katkılama ile birlikte arayer kusurlarının ve kirliliklerin artması, yada F ve In sırasıyla O ve Zn atomalarının yerine geçmesi ile taşıyıcı konsantrasyonunda artış meydana gelmesi neden olabilir. Şöyle ifade edilecek olursa; Zn^{2+} iki değerlik elektronuna sahiptir ve O^{2-} bu değerlik elektronlarını kullanarak Zn^{2+} ile iyonik bağ yapar ve ideal olarak sistemde serbest elektron ve boşluk bulunmaz. Oysa In^{3+} üç değerlik elektronuna sahiptir ve F^{-} bağ yapmak için yalnız bir elektrona ihtiyaç duyar. Böylece F ve In ev sahibi O ve Zn atomlarıyla yer değiştirmesi durumunda fazla iki elektron ve boşluk sistemde serbest hale gelir ve bu durum bir taşıyıcı artışına neden olur. Sonuç olarak katkılama ile filmlerin yasak enerji aralıklarında yaklaşık 110 meV’lik bir düşüş meydana gelmiştir.

Şekil 4.18 katkısız ve farklı oranlarda elde edilen Mn katkılı ZnO ince filmlerin X-ışını analizlerini göstermektedir. XRD analizinden filmlerin tamamının iyi kristalleşme ile birlikte tek-faz ve hekzagonal vürtzit yapıda olduğu anlaşılmıştır. Manganın oksitlerine ve mangan guruplarına ait ikincil bir faz gözlemlenmemiştir. Maiti *et al.* (2007) tarafından yapılan benzer çalışmada aynı sonuca ulaşılmıştır. Mangan II-IV gurubu bileşiklerine katkılıandığında stabil bir faz oluşturur ve Mn bu özelliği ile diğer geçiş metallerinden ayrılır. Manganın 3d orbitallerinin yarı dolu olması nedeniyle Zink-blend ve vürtzit yapıda II gurubu elemenlerinin yerine geçmesi bir kolaylık sağlar (Srinivasan and Kumar 2008). Mangan gibi d orbitalleri kısmen dolu olan geçiş metalleri ZnO DMSlerin üretilmesinde kullanılırlar (Shuang *et al.* 2007). Mn atomları kristalde kusurla yada kirlilikler olarak ‘ara yerlere’ yerleşebilirler ve böylece filmler ‘yer değiştirmeye’ karşı yönde özellikler sergileyebilirler. Numunelerin XRD verileri JCPDS Standard (No. 36-1451) ile verilen hekzagonal vürtzit ZnO ile uyumaktadır. Filmlerin baskın kırınım piki (002) yönelimindeki pike aittir. (002) pikine ilaveten şiddetleri nispeten daha düşük olan (100), (101), (102), (110), (103), (112) ve (004) yönelimlerine ait pikler gözlemlenildi. Ruan *et al.* (2011) ile aynı olarak, filmlerin altlık üzerine dik c-ekseni

tercihli yönelimleri ile birlikte polikristal yapıda olduğu görülmüştür. Mn'nin filmlere katkılanmasıyla birlikte (002) düzlemine ait pik şiddetinde konsantrasyonun artmasıyla düşüş gözlemlendi ve diğer piklerde de sürekli bir düşüş meydana geldi. Bu sonuç, inaktif Mn atomlarının MZO filmlerinin tane sınırında segregated edimiş olması ve kristal yapıyı ve yönelimi bozması ile açıklanabilir. Standart ve hesaplanan 'd' değerlerinin eşleşmesinden elde edilen tüm filmlerin hekzagonal vürtzit ZnO yapısında olduğu anlaşılmıştır. Vürtzit ZnO'ya ait 'a' ve 'c' latis sabitleri aşağıda verilen eşitlikten hesaplanmıştır;

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

Burada verilen terimler yukarıda verilen önceki çalışmada açıklanmıştır. (002), (100), (101) düzlemlerine ait baskın ZnO pikleri için standart ve hesaplanan 'd' değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. 'a' ve 'c' sabitleri Çizelge 4.6'da verilmiştir ve elde edilen değerler JPCDS card no: 36-1451 ile uyumaktadır. Çizelge 4.6'dan görüldüğü üzere Mn katkısı ZnO filmlerin latis parametrelerini çok etkilememiştir. MZO ince filmlerin latis parametreleri katkısız ZnO filminden çok az daha büyüktür. Filmlerin kristal boyutu 'D' aşağıda verilen ve önceki çalışmada detaylı verilen, Scherrer formülünden hesaplanmıştır (Bowen *et al.* 2011).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Filmlerin yarı maksimumdaki tam genişlikleri (FWHM) ve (002), (100) ve (101) düzlemlerine ait 2θ değerlerinden 'D' değerleri hesapları Çizelge 4.6'da verilmiştir. (002), (100) ve (101) pik pozisyonlarında latis parametreleriyle ilişkili olarak hafif kayma gözlemlendi. Bu muhtemelen çinko ile mangan (0.66 Å) arasındaki iyon boyutu farklılığından kaynaklanmaktadır (Karamat *et al.* 2008). Yüksek c-ekseni tercihli yönelim ile birlikte hekzagonal kristallerin düzlem stresi (gerilimi) makaslama zorlama modelinden hesaplanmıştır (Maniv *et al.* 1982)

$$\sigma = [2C_{13} - C_{33}(C_{11} + C_{12})/C_{13}](c - c_0/c_0)$$

Burada c_0 bulk değeri (5.207 Å), c XRD de (002) kırınımından elde edilen latis parametresi ve C_{ij} elastik sertlik sabitleridir ($C_{11} = 2.1 \times 10^{11}$ N/m², $C_{12} = 2.1 \times 10^{11}$ N/m², $C_{13} = 2.1 \times 10^{11}$ N/m² and $C_{33} = 2.1 \times 10^{11}$ N/m²). Böylece stres aşağıda verilen sadeleştirilmiş ifadeden hesaplanabilir.

$$\sigma = -4.2 \times 10^{11} (c - c_0/c_0)(N/m^2)$$

Hesaplanan sonuçların listesi Çizelge 4.7'de verilmiştir. Negatif işaret filmler üzerindeki baskılı (sıkıştırmalı) stresi ifade eder. Filmleri üzerindeki bütün stres kolektif olarak iki faktöre bağlıdır: birincisi filmler arası latis uyumsuzluğundan kaynaklanan kristaldeki kusurların ve kirliliklerin oluşturduğu içsel stres ve diğeri film ile altlık arasındaki latis uyumsuzluğundan kaynaklanan dışsal strestir (Ruan et al. 2001). Manganın yapıda yüzde mol artışıyla birlikte stresteki düşüş Çizelge 4.7'de görülmektedir.

Film yüzeylerinin topografisi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile 5×5 µm alan için hafifçe vurma (tapping mod) modunda çalışılmıştır. Katkısız ve MZO filmlerin yüzey morfolojileri için 2D ve 3D AFM görüntüleri Şekil 4.19 ile verilmiştir. AFM görüntülerinden, altlık yüzeyine dik tanecik büyümesi ve manganın % mol artışının yol açtığı tane boyutu artışı görülmektedir (Thompson 1990). Bu sonuç elde edilen XRD sonuçlarıyla uyuşmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü ve karekök ortalama değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Mn katkısı %0.25 mol değerinden %0.75 mol değerine artmasıyla birlikte yüzey pürüzlülüğü ve kare kök ortalama değerleri artmıştır.

Şekil 4.20, katkısız ve MZO filmlerinin, faklı mangan katkısına bağlı olarak, 300-650 nm ve 380-420 nm değerleri arasında oda sıcaklığında yapılmış optik geçirgenlik ölçümlerini göstermektedir. 405 nm dalga boyu değerinde optik geçirgenlik değerleri katkısız ve %0.25, 0.50 and 0.75 mol Mn katkılı ZnO filmleri için sırasıyla %82, 80, 78 ve 75 olarak bulundu. Bu sonuçlar, filmlerin yüksek geçirgenliğe sahip olduğunu ve mangan miktarının çözeltide artmasıyla birlikte geçirgenliğin hafifçe düştüğünü

açıkça göstermektedir. Direk (doğrudan) geçişler için soğuma katsayısı (α) ve foton enerjisi ($h\nu$) arasındaki ilişkiyi optiksel soğurma teorisi verir. Filmlerin optik yasak bant aralığı verilen ifade ile hesaplanır (Keskenler *et al.* 2011);

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^m$$

Burada α soğurma katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi, B bir sabit ve E_g yasak enerji aralığıdır. ZnO filmler direk optik geçirgenliğe sahiptirler (Khoshman and Kordesch 2007; Maiti *et al.* 2008). Direk geçişler iletkenlik bandı ile valans bant arasındaki enerji aralığından geçişler ile oluşur. Böyle bir süreçte elektron-foton sistemlerinin toplam enerji ve momentumunu korunmalıdır (Caglar *et al.* 2009). Direk optik yasak enerji aralığı, $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiğinden elde edilen eğrilerin düz kenarlarına $\alpha = 0$ değeri için çizilen doğrunun enerji eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır. Katkısız ve MZO filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiği Şekil 4.21 ile verilmiştir. Hesaplanan yasak enerji değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Filmlerin yasak enerji aralığı Mn miktarının artmasıyla birlikte çok azda olsa düşmüştür. Mn katkı konsantrasyonunun filmlerin pürüzlülük ve yasak enerji aralığına olan etkisi Şekil 4.22 ile gösterilmiştir. Açıkça Şekil 4.22’ten görüldüğü üzere yasak enerji aralığı Mn artışı ile 3.287 eV değerinden 3.270 eV değerine düşmüş olmasına karşı, pürüzlülük değerinde artış meydana gelmiştir.

Eksponansiyel soğurma kenarına sahip yalıtkanların, iyonik kristallerde dahil olmak üzere yarıiletkenler ve organik kristaller için Urbach enerjisi verilen deneysel ifadeden hesaplanabilir (Urbach 1953);

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_0}{E_U}\right)$$

E_0 ve α_0 malzemenin karakteristik parametreleri ve E_U eksponansiyel soğurma kenarı genişlemesi olarak atfedilen Urbach enerjisidir. Urbach enerji değerleri $\ln\alpha$ -foton enerjisi değişiminden hesaplandı (Mamat *et al.* 2009) ve Çizelge 4.7’de verilmiştir. Bizim bilgilerimize göre Mn katkılı ZnO ince filmlerin Urbach enerjisi ve diklik

(steepness) parametresi çalıştığı, Çağlar et al. tarafından yayınlanmış sadece bir çalışma vardır (Caglar *et al.* 2010).

Yukarıda verilen Urbach eşitliği;

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\delta(h\nu - E_0)}{k_B T}\right)$$

şeklinde yazılabilir. Burada δ diklik (steepness) parametresidir ve elektron-fonon veya eksiton-fonon etkileşmesinden kaynaklanan soğurma kenarı üzerindenki düz çizginin dikliğini karakterize eder. k_B Boltzmann sabiti and T sıcaklıktır. Verilen her iki eşitlikten, δ parametresi;

$$\delta = k_B T / E_U$$

şeklinde bulunur. Bu ifadeden yararlanılarak $T = 300$ K sıcaklık değeri için hesaplanan diklik parametresi verileri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.23, Urbach enerjisinin ve diklik parametresinin Mn katkı konsantrasyonuna göre değişimini vermektedir. Şekil 4.23’ten açıkça görüldüğü üzere, Mn katkısının artırılması, diklik parametresinde az da olsa düşüşe sebep olmuştur, fakat bu durum Urbach enerjisinde artışa neden olmuştur. Katkısız ve %0.75 mol Mn katkılı filmlerin Urbach enerjileri arasında 18.3 meV değerinde bir fark görülmektedir.

Sonuç olarak katkısız ve Mn katkılı ZnO filmleri sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile başarılı bir şekilde elde edilmişlerdir. Yukarıda verilen sonuçlardan, ZnO ve Mn katkılı MZO filmler süperlatisler, kuantum kuyuları ve bant aralığı yapılandırılması gibi diğer uygulamalar için optiksel ve yapısal parametreleri açısından iyi bir aday malzemedir.

KAYNAKLAR

- Abdullah, H., Norazia, M.N., Shaari, S., Mandeep, J.S., 2010. Influence of post annealing temperature on the properties exhibited by nanostructured In doped ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 518, 174–180.
- Abrarov, S.M., Yuldashev, Sh.U., Kim, T.W., Lee, S.B., Kwon, H.Y., Kang, T.W., 2005. Dominant ultraviolet-blue photoluminescence of ZnO embedded into synthetic opal. *Journal of Luminescence*, 114, 118-24.
- Agarwal, D.C., Avasthi, D.K., Singh, F., Kabiraj, D., Kulariya, P.K., Sulania, I., Pivin, J.C., Chauhan, R.S., 2009. *Surface and Coating Technology*, 203, 2427-2431.
- Ajimsha, R.S., Das, A.K., Singh, B.N., Misra, P., Kukreja, L.M., 2010. Structural, electrical and optical properties of Dy doped ZnO thin films grown by buffer assisted pulsed laser deposition. *Physica E*, 42, 1838.
- Aliev, V.A., Bagirzade, E.F., Gasanov, N.Z., Guseinov, G.D., 1987. *Soviet Physics and Solid State*, 29, 1.
- Alver, U., Kılınc, T., Bacaksız, E., Nezir, S., 2007. Temperature dependence of ZnO rods produced by ultrasonic spray pyrolysis method. *Materials Chemistry and Physics*, 106, 227 - 230.
- Ashour, A., Kaid, M.A., El-Sayed, N.Z., Ibrahim, A.A., 2006. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, 252, 7844.
- Ayouchi, R., Leinen, D., Martín, F., Gabas, M., Dalchiele, E., Ramos-Barrado, J.R., 2003. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 426, 68.
- Babar, A.R., Shinde, S.S., Moholkar, A.V., Bhosale, C.H., Kim, J.H., Rajpure, K.Y., 2011. Sensing properties of sprayed antimony doped tin oxide thin films: Solution molarity, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 3108-3115.
- Bahar, 2009. <http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DESLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU%5B6%5D.pdf>, (05.04.2011).
- Basu, P.K., Bhattacharyya, P., Saha, N., Saha, H., Basu, S., 2008. The superior performance of the electrochemically grown ZnO thin films as methane sensor. *Sensors and Actuators B*, 133, 357.
- Beganskienė, A., Šakirzanovas, S., Melninkaitis, A., Sirutkaitis, V., Kareiva, A., 2006. Sol-gel derived optical coating with controlled parameters. *Materials Science*, 12, 4.
- Ben-Yaacov, T., Iye T., Van de Walle, C.G., Mishra, U.K., Speck, J.S., and DenBaars, S.P., 2009. *Physica Status Solidi C*, 6, 1464–1467.
- Bhandari, C.M., Rowe, D.M., 1988. *Thermal Conduction in Semiconductors*. Wiley, New York.
- Bouderbala, M., Hamzaoui, S., Amrani, B., Reshak, A. H., Adnane, M., Sahraoui T., Zerdali, M., 2008. Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films. *Physica B*, 403, 3326 - 3330.
- Bowen, A., Li, J., Lewis, J., Sivaramakrishnan, K., Alford, T.L., Iyer, S., 2011. *Thin Solid Films*, 519, 1809-1816.

- Breivik, T.H., Diplas, S., Ulyashin, A.G., Gunnæs, A.E., Olaisen, B.R., Wright, D.N., Holt, A., Olsen, A., 2007. *Thin Solid Films*, 515, 8479.
- Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y., Yakuphanoglu, F., 2009. *Applied Surface Science*, 255, 4491–4496.
- Caglar, Y., Caglar, M., Ilican, S., Ates A., 2009. Morphological, optical and electrical properties of CdZnO films prepared by sol–gel method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 8.
- Caglar, Y., Ilican, S., Caglar, M., Yakuphanoglu, F., 2010. Influence of Mn incorporation on the structural and optical properties of sol gel derived ZnO film. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 53 (2), 372-377.
- Chakraborty, A., Mondal, T., Bera, S.K., Sen, S.K., Ghosh, R., Paul, G.K., 2008. *Material Chemistry and Physics*, 112, 162-166.
- Chen, K.J., Hung, F.Y., Chang, S.J., Hu, Z.S., 2009. *Applied Surface Science* 255, 6308-6312.
- Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D., 2000. *Science*, 287, 1019.
- Du, X.M., Orignac, X., Almeida, R. M., 1995. Striation-free, Spin-coated Sol-gel optical films. *Journal of American Ceramic Society*, 78 (8), 2254-2256.
- Du, X., Murakami, M., Iwaki, H., Ishitani, Y., Yoshikawa, A., 2002. *Japan Journal of Applied Physics*, 2, 1043.
- Edik, E., 2007. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Kitabevi Yayınları 4. Baskı, 1-6s, Ankara.
- Evcin, A., 2010. Toz üretim teknikleri sunumu. Afyon Kocatepe Üniversitesi. <http://www.kimmuh.com/evcin> (22.06.2010).
- Ezz, T., Crouse, P., Li, L., Liu, Z., 2006. Combined laser/sol–gel synthesis of Si/O/C coatings on mild steel. *Surface & Coatings Technology*, 200, 6395-6399.
- Faiz, M., Tabet, N., Mekki, A., Mun, B. S., Hussain, Z., 2006. X-ray absorption near edge structure investigation of vanadium-doped ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 515, 1377.
- Fang, Z.B., Yan, Z.J., Tan, Y.S., Liu, X.Q., Wang, Y.Y., 2005. Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films, *Applied Surface Science* 241, 303–308.
- Feofilov, S.P., Kaplyanskii, A.A., Kulinkin, A.B., Kutsenko, A.B., Vasilevskaya, T.N., Zakharchenya, R.I., 2000. Sol-gel synthesis and optical studies of rare earth and transition metal ions doped nanocrystalline Aluminum and Yttrium Oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 21, 135-145.
- Fernandez, T., Samersen, U.K., Joseph, X., Unnikrishnan, N.V., 2008. Non-hydrolytic sol–gel synthesis and characterization of Eosin-Y doped titanosilicate thin films for waveguiding applications. *Journal of Materials Processing Technology*, 202, 528-535.
- Florescu, D.I., Asnin, V.M., Pollak, F.H., Molnar, R.J., Wood, C.E.C., 2000. *Journal of Applied Physics*, 88, 3295.
- Gao, L., Zhang, Y., Zhanga, J., Xu, K., 2011. Boron doped ZnO thin films fabricated by RF-magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 257, 2498-2502.
- Girtan, M., Socol, M., Pattier B., Sylla, M., Stanculescu, A., 2010. *Thin Solid Films*, 519, 573–577.

- Gnyba, M., Kozanecki, M., Wierzba, P., 2005. Spectroscopic studies of sol-gel derived thin film structures for integrated optics. *Molecular and Quantum Acoustics*, 26.
- Gürbulak, B., Yıldırım, M., Ateş, A., Doğan, S., Yoğurtçu, Y.K., 1999. *Japan Journal of Applied Physics*, 38, 5133.
- Heber, J., 2009. *Nature*, 459, 28-30.
- Herrero, J., Guillén, C., 2004. Improved ITO thin films for photovoltaic applications with a thin ZnO layer by sputtering. *Thin Solid Films*, 451-452, 630-633.
- Hołowacz, I., Ulatowska-Jarza, A., Podbielska, H., 2004. Sol-gel coatings for interstitial fiberoptic laser applicators. *Surface and Coatings Technology*, 180, 663-669.
- Hoon, J., Chan, K., Krishnasamy, J., Tou, T., Knipp, D., 2010. Direct current magnetron sputter-deposited ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 257, 2508-2515.
- Houng, B., Huang, C.-J., 2006. Structure and properties of Ag embedded aluminum doped ZnO nanocomposite thin films prepared through a sol-gel process. *Surface and Coatings Technology*, 201, 3188-3192.
- Ibach, H., 1969. *Physica Status Solidi*, 33, 257.
- İlcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M., 2005. CdZnS ve ZnO Yarıiletken Filmlerinin Yasak Enerji Aralıkları. *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (1).
- İlcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M., Yakuphanoglu, F., 2008. Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol-gel process. *Applied Surface Science*, 255, 2353-2359.
- İlcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M., Yakuphanoglu, F., 2006. *Physica E*, 35, 131-138.
- Jaffe, J.E., Hess, A.C., 1993. *Physical Review B*, 48, 7903.
- Kabak, M., 2004. X-Işınları Kristalografisi. *Bıçaklar Kitabevi Yayınları*, 14-17-210s, Ankara.
- Kapustianyk, V., Turko, B., Kostruba, A., Sofiani, Z., Derkowska, B., Dabos-Seignon, S., Barwin'ski, B., Eliyashevskiy, Y., Sahraoui, B., 2007. Influence of size effect and sputtering conditions on the crystallinity and optical properties of ZnO thin films. *Optics Communications*, 269, 346-350.
- Karamat, S., Mahmood, S., Lin, J.J., Pan, Z.Y., Lee, P., Tan, T.L., Springham, S.V., Ramanujan, R.V., Rawat, R.S., 2008. *Applied Surface Science*, 254, 7285-728.
- Kawano, T., Imai, H., 2010. Nanoscale morphological design of ZnO crystals grown in aqueous solutions. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118, 969-976.
- Kavak, H., Erdogan, N. H., Kara, K., Yanis, H., Baz, Z., Esen, R., 2009. Characterization of n and p type ZnO thin films deposited by cathodic pulsed filtered vacuum arc systems. *International Journal of Modern Physics B*, 23, 1719-1724.
- Keskenler, E.F., Doğan S., Diyarbakır, B., Duman, S., Gürbulak, B., 2011. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 60, 66-70.
- Khoshman, J.M., Kordesch, M.E., 2007. *Thin Solid Films*, 515, 7393.
- Kim, D.C., Kong, B.H., Jun, S.O., Cho, H.K., Park, D.J., Lee, J.Y., 2008. Pressure dependence and micro-hillock formation of ZnO thin films grown at low temperature by MOCVD. *Thin Solid Films*, 516, 5562-5566.

- Kim, E.K., Lee, T.Y., Park, Y.S., Ghosh, S., Hong, B., Kim, Y.S., Song, J.T., 2007. Improved crystallization characteristics of ZnO thin film grown onto a-C:H film used as a buffer layer. *Thin Solid Films*, 515, 4988.
- Kim, J., Bak, J., Lee, J., Kim, H., Jang, N., Yun, Y., Lee, W., 2010. Characteristics of laser-annealed ZnO thin film transistors. *Thin Solid Films*, 518, 3022-3025.
- Kim, K., Kim, E., Kim, Y., 2007. Growth and physical properties of sol-gel derived Co doped ZnO thin film. *Superlattices and Microstructures*, 42, 246-250.
- Kim, K.-T., Kim, G.-H., Woo, J.-C., Kim, C.-I., 2008. Characteristics of Nickel-doped Zinc Oxide thin films prepared by sol-gel method. *Surface and Coatings Technology*, 202, 5650-5653.
- Kittel, C., 1986. *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 6th ed., 150 p, New York.
- Kittel, C., 1996. *Introduction to solid state physics* (Çeviren: Karaoğlu, B.). Wiley 7. Baskı.
- Klein, L.C., 1988. *Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*. Noyes Publications, 54s, New Jersey, USA.
- Kumar, P.M R., Sudha, K.C., Vijayakumar, K.P., Abe, T., Kashiwaba, Y., Singh, F., Avasthi, D.K., 2005. *Semiconductor Science and Technology*, 20, 120-126.
- Kuo, Y.F., Tseng, T.Y., 1991. Structure-related optical properties of rapid thermally annealed Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films. *Material Chemistry and Physics*, 61, 244.
- Korotcenkov, G., Brinzari, V., Schwank, J., Battista, M.D., Vasiliev, A., 2001. Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application. *Sensors and Actuators B-Chemistry*, 77, 244.
- Kucheyev, S.O., Williams, J.S., Jagadish, C., Zou, J., Evans, C., Nelson, A.J., Hamza A.V., 2003. *Physical Review B*, 67, 094115.
- Kundakçı, M., 2007. In₂S₃, CdS ve In_{1-x}Cd_xS Yarıiletken İnce Filmlerin SILAR Metodu ile Büyütülmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Langlet, M., Burgos, M., Coutier, C., Jimenez, C., Morant, C., Manso, M., 2000. Low temperature preparation of high refractive index and mechanically resistant sol-gel TiO₂ films for multilayer antireflective coating applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 139-150.
- Lawless, W.N., Gupta, T.K., 1986. *Journal of Applied Physics*, 60, 607.
- Lin, S.S., Huang, J.-L., 2004. *Surface and Coating Technology*, 185, 222.
- Lin, Y.C., Wang, B.L., Yen, W.T., Ha, C.T., Peng, C., 2010. Effect of process conditions on the optoelectronic characteristics of ZnO:Mo thin films prepared by pulsed direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 518, 4928-4934.
- Liu J., Weng W., Ding W., Cheng K., Du P., Shen G., Han G., 2005. Sol-gel derived (Li, Mg): ZnO films with high c-axis orientation and electrical resistivity. *Surface and Coatings Technology*, 198, 274-277.
- Look, D.C., Reynolds, D.C., Henski, J.W., Jones, R.L., Sizelove, J.R., 1999. *Applied Physics Letters*, 75, 811.
- Lupan, O., Pauporte', T., Chow, L., Viana, B., Pelle', F., Ono, L.K., Roldan Cuenya, B., Heinrich, H., 2010. Effects of annealing on properties of ZnO thin films

- prepared by electrochemical deposition in chloride medium. *Applied Surface Science*, 256, 1895-1907.
- Ma, D.W., Ye, Z.Z., Chen, L.L., 2004. *Physica Status Solidi A*, 201, 2929.
- Machado, G., Guerra, D.N., Leinen, D., Ramos-Barrado, J.R., Marotti, R.E., Dalchiale, E.A., 2005. *Thin Solid Films*, 490, 124-131.
- Maiti, U.N., Ghosh, P.K., Nandy, S., Chattopadhyay, K.K., 2007. *Physica B*, 387, 103-108.
- Mamat, M.H., Sahdan, M.Z., Amizam, S., Rafaie, H.A., Khusaimi, Z., Rusop, M., 2009. *Journal of Ceramic Society Japan*, 117, 1263.
- Maniv, S., Westwood, W.D., Colombini, E., 1982. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 20, 162.
- Martienssen, H.W., 1957. *Journal of Physical Chemistry and Solids*, 2, 257.
- Mishra, D., Dubey, K.C., Shukla, R.K., Srivastava, A., Srivastava, A., 2009. Growth and Characterization of Nanocrystalline ZnO Thin Films by Spray Pyrolysis: Effect of Molarity of Precursor Solution. *Sensor Transducers*, 105, 119.
- Mosbah, A., Abed, S., Bouhssira, N., Aida, M.S., Tomasella, E., 2006. Preparation of highly textured surface ZnO thin films. *Materials Science and Engineering B*, 129, 144.
- Moss, T.S., 1959. *Optical process in semiconductors*. Butterworths, London.
- Navamathavan, R., Park, S., Hahn, J., Choi, C.K., 2008. Nanoindentation ‘pop-in’ phenomenon in epitaxial ZnO thin films on sapphire substrates. *Materials Characterization*, 59, 359.
- Naydenova, T.S., Atanasov, P., Koleva, M., Nedialkov, N., Perriere, J., Defourneau, D., Fukuoka, H., Obara, M., Baumgart, Ch., Zhou, Sh., Schmidt, H. S., 2010. Influence of vanadium concentration on the microstructure and magnetic properties of V-doped ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 518, 5505.
- Nomoto, J., Oda, J., Miyata, T., Minami, T., 2010. Effect of inserting a buffer layer on the characteristics of transparent conducting impurity-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 519, 1587–1593.
- Nunes, P., Fortunato, E., Tonello, P., Fernandes, F.B., Vilarinho, P., Martins, R., 2002. *Vacuum*, 64, 281–285.
- Ozgur, U., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S.J., Morkoc, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98, 041301-103.
- Öznülür, T., 2007. Yeni Bir Elektrokimyasal Ko-depozisyon Yöntemi ile Au(111) Elektrodu Üzerinde PbS, PbSe ve PbTe İnce Filmlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi.
- Pankove, J.I., 1975. *Optical process in semiconductors*. Dove, New York.
- Paraguay, F.D., Morales, J., Estrada, W.L., Andrade, E., Miki-Yoshid, M., 2000. *Thin Solid Films*, 366, 16-27.
- Park, C., Hong, K., 2006. *J. Ceram. Process. Res.*, 7, 292.
- Park, Y.R., Jung, D., Kim, K.-C., Suh, S.J., Park, T.S., Kim, Y.S., 2009. *Journal of Electroceramic*, 23, 536-541.
- Polian, A., Grimsditch, M., Grzegory, I., 1996. *Journal of Applied Physics*, 79, 3343.

- Polyakov, A.Y. *et al.*, 2003. *Journal of Applied Physics*, 94, 2895.
- Raoufi, D., Raoufi, T., 2009. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 255, 5812.
- Reeber, R.R., 1970. *Journal of Applied Physics*, 41, 5063.
- Ruan, H.B., Fang, L., Li, D.C., Saleem, M., Qin, G.P., Kong, C.Y., 2011. *Thin Solid Films*, 519, 5078-5081.
- Sakthivelu, A., Saravanan, V., Anusuya, M., Prince, J.J., 2011. Structural, morphological and optical studies of molarity based ZnO thin films. *Journal of Ovonic Research*, 7, 1-7.
- Sanchez-Juarez, A., Tiburcio-Silver, A., Ortiz, A., Zironi, E.P., Rickards, J., 1998. *Thin Solid Films*, 333, 196-202.
- Scherrer, P., 1918. *Göttinger Nachrichten Math. Phys.*, 2, 98-100.
- Shan, F.K., Liu, Z.F., Liu, G.X., Lee, W.J., Lee, G.H., Kim, I.S., Shin, B.C., Yu, Y.S., 2004. *Jou of Electroceram* 13, 189.
- Shan, F.K., Yu, Y.S., 2003. Optical properties of pure and Al doped ZnO thin films fabricated with plasma produced by excimer laser. *Thin Solid Films*, 435, 174.
- Shinde, V.R., Gujar, T.P., Lokhande, C.D., 2007. LPG sensing properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis method: Effect of molarity of precursor solution, *Sensors and Actuators B-Chemistry*, 120, 551-559.
- Shinde, V.R., Gujar, T.P., Lokhande, C.D., Mane, R.S., Han, S.-H., 2006. Nanobeads of crystalline ZnO synthesis from pyrolytic decomposition. *Journal of Crystal Growth*, 296, 6-10.
- Shuang, D., Wang, J.B., Zhong, X.L., Yan, H.L., 2007. *Material Science and Semiconductor Processing*, 10, 97-102.
- Singh, P., Kaushal, A., Kaur, D., 2009. *Journal of Alloys and Compound*. 471, 11-15.
- Sofiani, Z., Sahraoui, B., Addou, M., Adhiri, R., Lamrani, M.A., Dghoughi, L., Fellahi, N., Derkowska, B., Bala, W., 2007. *Journal of Applied Physics*, 101, 063104.
- Sorar, İ., Tepehan F. Z., 2009. ZnO ince filmlerin optik ve yapısal özelliklerine ısı işlem sıcaklığının etkisi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi*, 7, 21 - 26.
- Srikant, V., Clarke, D.R., 1998. *Journal of Applied Physics*, 83, 5447.
- Srinivasan, G., Kumar, J., 2008. *Journal of Crystal Growth*, 310, 1841-1846.
- Şener, D., 2006. Sol-gel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.
- Şişman, İ., 2006. CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal olarak Au(111) elektrodu üzerinde büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS spektroskopisi ile Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi.
- Thomas, I.M., 1988. *Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*. Noyes Publications, 2-3s, New Jersey, USA.
- Thompson, C.V., 1990. *Annual Review and Material Science*, 20, 245.

- Toplan, N., 2010. Sol-gel metodu ile amorf malzeme üretimi sunumu. Sakarya Üniversitesi. <http://web.sakarya.edu.tr/~toplan/amorf3.pdf>, (18.06.2010).
- Tsai, Y., Wang, N., Tsai, C., 2010. Fluorine-doped ZnO transparent conducting thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 518, 4955.
- Tsay, C., Cheng, H., Tung, Y., Tuan, W., Lin, C., 2008. Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 517, 1032-1036.
- Tsay, C., Fan, K., Chen, S., Tsai, C., 2010. Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 495, 126.
- Tüzemen, E.Ş., 2007. ZnO İnce Filmlerinin Eldesi ve Aygıt Üretimi İçin Parametrelerinin Optimizasyonu. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Tvarozek, V., Novotny, I., Sutta, P., Flickyngerova, S., Schtereve, K., Vavrinsky, E., 2007. Influence of sputtering parameters on crystalline structure of ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 515, 8756.
- Ubale, A.U., Deshpande, V.P., 2010. *Journal of Alloys Compound*, 500, 138-143.
- Urbach, F., 1953. *Physical Review*, 92, 1324.
- Varshni, Y.P., 1967. *Physica*, 34, 149.
- Vinodkumar, R., Lethy, K.J., Beena, D., Detty, A.P., Navasa, I., Nayar, U.V., Mahadevan Pillai, V.P., Ganesan, V., Reddy, V.R., 2010. Effect of ITO buffer layers on the structural, optical and electrical properties of ZnO multilayer thin films prepared by pulsed laser deposition technique. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 68-74.
- Wang, H., Xie, C., 2006. Controlled fabrication of nanostructured ZnO particles and porous thin films via a modified chemical bath deposition method. *Journal of Crystal Growth*, 291, 187-195.
- Wang, M., Wang, J., Chen, W., Cui, Y., Wang, L., 2006. Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 97, 219-225.
- Wemple, S.H., DiDomenico, M., 1969. *Physical Review Letters*, 23, 1156.
- Wu, Y., Zhang, L., Xie, G., Ni, J., Chen, Y., 2008. Structural and electrical properties of (110) ZnO epitaxial thin films on (001) SrTiO₃ substrates. *Solid State Communications*, 148, 247-250.
- Xu, F., Lu, Y., Xie, Y., Liu, Y., 2009. Large-scale electrodeposition of ZnO thin films with novel petal-like architectures. *Vacuum*, 83, 360-365.
- Xu, L., Shi, L., Li, X., 2008-a. Effect of TiO₂ buffer layer on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by E-beam evaporation and sol-gel method. *Applied Surface Science*, 255, 3230-3234.
- Xu, L., Li, X., Yuan, J., 2008-b. Effect of K-doping on structural and optical properties of ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*, 44, 276-281.
- Xu, Z., Deng, H., Xie, J., Li, Y., Li, Y., 2005. Photoconductive UV Detectors Based on ZnO Films Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 36, 223-226.

- Yadav, H.O., 2004. Optical and electrical properties of sol-gel derived thin films of PbTiO₃. *Ceramics International*, 30, 1493-1498.
- Yakuphanoglu, F., Caglar, Y., Ilican, S., Caglar, M., 2007. The effects of fluorine on the structural, surface morphology and optical properties of ZnO thin films. *Physica B*, 394, 86.
- Yanagida, T., Fujimoto, Y., Yoshikawa, A., Yokota, Y., Miyamoto, M., Sekiwa, H., Kobayashi, J., Tokutake, T., Kamada, K., Maeo, S., 2010. *IEEE T. Nucl. Sci.*, 57, 1325-1328.
- Yang, C., Zeng, Z., Chen, Z., Liu, J., Zhang, S., 2006. Characterization of ZnO thin films deposited on diamond-like carbon coated onto Si and SiO₂/Si substrate. *Journal of Crystal Growth*, 293, 299.
- Miki-Yoshida, M., Paraguay-Delgado F., Estrada-López, W., Andrade, E., 2000. *Thin Solid Films*, 376, 99-109.
- Zaier, A., Elaz, F.O., Lakfif, F., Kabir, A., Boudjadar, S., Aida, M.S., 2009. Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto-electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. *Material Science and Semiconductor Processing*, 12, 207-211.
- Zakharov, O., Rubio, A., Blasé, X., Cohen, M.L., Louie, S.G., 1994. *Physical Review B*, 50, 10780.
- Zhang, Y., Jia, H., Li, P., Yang, F., Zheng, Z., 2010. Influence of glucose on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Optics Communications*, 4, 15485.
- Zhang, Y.D., Wang, L.W., Mi, L.W., Yang, F.L., Zheng, Z., 2011. Silica-controlled structure and optical properties of zinc oxide sol-gel thin films. *Journal Materials Research*, 26, 882-888.
- Zhang, Y.J., Wang, J.B., Zhong, X.L., Zhou, Y.C., Yuan, X.L., Sekiguchi, T., 2008. Influence of Li-dopants on the luminescent and ferroelectric properties of ZnO thin films. *Solid State Communications*, 148, 448-451.
- Zhao, Z.-W., Hu, L.-Z., Zhang, H.-Q., Sun, J.-C., Bian, J.-M., Sun, K.T., Chen, X., Zhao, J.-Z., Li, X., Zhu, J.-X., 2010. *Chinese Physics Letters*, 27, 017301.
- Zhu, M.W., Gong, J., Sun, C., Xia, J.H., Jiang, X., 2008. *Journal of Applied Physics*, 104, 073113.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Erzurum'un Aşkale ilçesinde doğdu. İlk ve ortaöğretimini Erzurum'da tamamladı. 2003 yılında Erzurum Nevzat Karabağ Anadolu Öğretmen Lisesi'nden mezun oldu. 2003 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2007 yılında mezun oldu ve aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı ve bir yıl İngilizce hazırlık okudu. 2008 tarihinde Rize Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesi Fizik Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.