

**ZnO VE CdO İKİLİ YARIİLETKEN  
BİLEŞİKLERİN SİLAR VE SOL- JEL  
TEKNİKLER İLE BÜYÜTÜLMESİ VE  
YAPISAL ANALİZLERİ**

**Emine KORKMAZ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM**

**2011**

**Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZnO VE CdO İKİLİ YARIİLETKEN BİLEŞİKLERİN SILAR VE  
SOL- JEL TEKNİKLERİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE YAPISAL  
ANALİZLERİ**

**Emine KORKMAZ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ERZURUM**

**2011**

**Her hakkı saklıdır**

Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM danışmanlığında, Emine KORKMAZ tarafından hazırlanan bu çalışma 12/08/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

İmza : 

Üye: Prof. Dr. Seydi DOĞAN

İmza : 

Üye: Yrd. Doç. Dr. Tuba Öznülür

İmza : 

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

(imza)

**Prof. Dr. Ömer AKBULUT**

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ZnO ve CdO İKİLİ YARIİLETKEN BİLEŞİKLERİN SILAR VE SOL- JEL TEKNİKLER İLE BÜYÜTÜLMESİ VE YAPISAL ANALİZLERİ

Emine KORKMAZ

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

Geçirgen iletken oksit malzemelerden olan ZnO ve CdO ince filmler, optoelektronik ve fotovoltaiik aygıt teknolojisindeki potansiyel uygulamalarından dolayı çok önemli malzemelerdir. ZnO ve CdO ince filmler, Ardışık İyonik Tabakanın yüzeye tutunması ve Reaksiyonu (SILAR) tekniği ve sol-jel tekniği kullanılarak cam taban malzemeler üzerine oda sıcaklığında büyütüldü. Filmlerin yapısal, yüzeysel ve optik özellikleri farklı analiz teknikleri ile araştırıldı. X-ışını kırınımı ve SEM ölçümleri filmlerin polikristal yapıda olduğunu ve taban malzeme yüzeyine kaplandığını gösterdi. Optik soğurma ölçümleri yardımıyla, filmlerin yasak enerji aralığı değerlerine bakıldı. X-ışını kırınımı ve soğurma sonuçlarına göre, SILAR tekniği ile büyütülen ince filmlerin daha iyi sonuçlar verdiği görüldü. Diğer taraftan SEM ölçümlerine bakıldığında sol-jel tekniği ile büyütülen ince filmlerin daha iyi sonuçlar verdiği görüldü. Sonuç olarak her iki yöntemle de kaliteli filmler büyütülmektedir.

**2011, 79 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** ZnO, CdO, İnce Film, SILAR, sol-gel

## **ABSTRACT**

MS Thesis

GROWTH of ZnO and CdO BINARY SEMICONDUCTOR COMPOUNDS BY  
SILAR AND SOL-GEL TECHNIQUES and THEIR STRUCTURAL ANALYSES

Emine KORKMAZ

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

Transparent conducting oxides, such as ZnO and CdO thin films are very important materials because of their potential applications in optoelectronic and photovoltaic device technology. ZnO and CdO thin films were grown on glass substrates using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) and sol-gel technique at room temperature. The structural, surface and optical properties of the films were investigated with different analysis techniques. The X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) measurements showed that the films had been covered well on substrates and have polycrystalline structure. Energy band gap of the films were determined through optical absorption measurements. It has been observed that the films grown by SILAR had much better results obtained by XRD and absorption measurements. But, It has been observed that the films grown by sol-gel had much better results obtained SEM measurements. As a result, high quality thin films are grown by two techniques.

**2011, 79 pages**

**Keywords:** ZnO, CdO, Thin Film, SILAR, sol-gel

## **TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu alıŐma Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. ÇalıŐmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM'A sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

BaŐta Sayın Prof. Dr. Seydi DOĞAN, Sayın Yrd. Doç. Dr. Aykut ASTAM, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK olmak üzere görüş, öneri ve bilgilerini esirgemeyen hocalarıma, tezimin hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan Sayın Betül ŐAKAR, Sayın Bekir DOĞAN ve Sayın Yavuz GÜNEY'e teşekkür ederim. Ayrıca bu çalıŐmanın gerçekleŐmesine imkan sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümünün değerli öğretim üyelerine ve Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün değerli yöneticilerine teŐekkürlerimi sunarım.

Emine KORKMAZ

Ağustos-2011

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. ZnO Yarıiletken İnce Film.....	3
1.2. CdO Yarıiletken İnce Filmi.....	8
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>14</b>
2.1. İnce Filmler.....	14
2.1.1. İnce film büyütme işlemi.....	15
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>18</b>
3.1. Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) Tekniği.....	19
3.2. SILAR Tekniğinde İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler.....	22
3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu.....	23
3.2.2. Çözeltilerin pH değeri.....	23
3.2.3. SILAR döngü sayısı.....	24
3.3. SOL-JEL Tekniği.....	25
3.4. SOL-JEL Kaplama Yöntemleri.....	26
3.4.1. Daldırarak kaplama (dip coating).....	26
3.4.2. Püskürterek kaplama (Spray Pyrolysis).....	27
3.4.3. Döndürerek kaplama.....	28
3.4.3.a. Birinci adım.....	28
3.4.3.b. İkinci adım.....	29
3.4.3.c. Üçüncü adım.....	29
3.4.3.d. Dördüncü adım.....	30
3.5. Sol-Jel Uygulamaları.....	31
3.6. Yapısal Analiz Teknikleri.....	32
3.6.1. Toz Kırınım Difraktometresi (XRD).....	32

3.6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	33
3.6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) .....	34
3.6.4. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM).....	36
3.6.5. X-ışınları Kullanılarak Enerji Ayırmalı Analiz (EDX).....	37
3.6.6. Auger (Öje) Elektron Spektroskopisi (AES).....	38
3.6.7. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	38
3.6.8. İkincil İyon Kütle Spektroskopisi (SIMS).....	39
3.6.9. Rutherford Geri Saçılması (RBS).....	39
3.6.10. Taramalı Prop Mikroskobu (SPM).....	40
3.7. Soğurma Ölçümlerinin Alınması.....	41
3.8. SILAR Metoduyla ZnO ve CdO nun Büyütülmesi .....	42
3.8.1. Altlıkların hazırlaması .....	42
3.8.2. ZnO ince filmlerinin SILAR metoduyla büyütülmesi.....	43
3.8.3. CdO ince filmlerinin SILAR metoduyla büyütülmesi.....	44
3.9. SOL-JEL Metoduyla ZnO ve CdO ince filmlerin büyütülmesi .....	46
3.9.1. Altlıkların hazırlaması .....	46
3.9.2. ZnO ince filmlerinin SOL-JEL metoduyla büyütülmesi .....	46
3.9.3. CdO ince filmlerinin SOL-JEL metoduyla büyütülmesi.....	47
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>48</b>
4.1. Yapısal Karakterizasyon.....	48
4.1.1. İnce filmlerin X-ışını kırınım ölçüleri .....	48
4.1.1.a. ZnO ince filmler .....	48
4.1.1.b. CdO ince filmler .....	50
4.1.1.c. SILAR ve SOL-JEL için ölçülmüş ZnO ince filminin XRD görüntüsü.....	51
4.1.1.d. SILAR ve SOL-JEL için ölçülmüş CdO in XRD görüntüsü.....	51
4.2. Optik Karakterizasyon.....	52
4.2.1. İnce Filmlerin Optik Soğurma Ölçüleri.....	52
4.2.2. SILAR Tekniği İle Büyütülmüş ZnO İnce Film.....	53
4.2.3. SOL-JEL Tekniği İle Büyütülmüş ZnO İnce Film.....	53
4.2.4. SILAR ve SOL-JEL Tekniği İle Büyütülmüş ZnO İnce Film .....	55
4.2.5. SILAR Tekniği İle Büyütülmüş CdO İnce Film .....	56
4.2.6. SOL-JEL Tekniği İle Büyütülmüş CdO İnce Film.....	57



4.2.7. SILAR ve SOL-JEL Tekniği İle Büyütölmüş CdO İnce Film .....	58
4.3. İnce Filmlerin Yüzey Görüntüleri .....	59
4.3.1.ZnO ince filmler .....	59
4.3.2.CdO ince filmler .....	61
<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....</b>	<b>64</b>
5.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçülerinin Değerlendirilmesi .....	67
5.1.1. ZnO ince filmler .....	67
5.1.1.a. SILAR tekniği ile büyütölmüş ZnO ince film .....	67
5.1.1.b. SOL-JEL tekniği ile büyütölmüş ZnO ince film .....	68
5.1.1.c.SILAR ve SOL-JEL tekniği ile büyütölmüş ZnO ince filmlerin karşılaştırılması .....	69
5.1.2. CdO ince filmler .....	71
5.1.2.a. SILAR tekniği ile büyütölmüş CdO İnce film .....	71
5.1.2.b. SOL-JEL tekniği ile büyütölmüş CdO ince film .....	72
5.1.2.c.SILAR ve SOL-JEL tekniği ile büyütölmüş CdO ince filmlerin karşılaştırılması .....	73
5.2. Optik Soğurma Ölçülerinin Değerlendirilmesi .....	75
5.2.1. ZnO ince filmler .....	75
5.2.2. CdO ince filmler .....	75
5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçülerinin Değerlendirilmesi .....	76
5.3.1. ZnO ince filmler .....	76
5.3.2. CdO ince filmler .....	76
KAYNAKLAR .....	77
ÖZGEÇMİŞ	

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
°C	Santigrat Derece
cm	Santimetre
t	Film Kalınlığı
d	Kristal Düzlemler Arası Mesafe
D	Tanecik Büyüklüğü
$E_{KE}$	Yayınlanan Elektronun Enerjisi
$E_g$	Yasak Enerji Aralığı
eV	Elektron Volt
g	Yerçekim İvmesi
h	Planck Sabiti
$h\nu$	Fotonun Enerjisi
K	Kelvin Sıcaklığı
k	Boltzman Sabiti
M	Molarite
nm	Nanometre
$\eta$	Vizkozite
$\Theta$	Saçılma Açısı
S	Film Yüzeyi
T	Mutlak Sıcaklık
t	Zaman
U	Geri Çekme Hızı
rpm	Spin Coaterde Numunenin Dönme Hızı
w	Açısal Hız
$\mu_{n,p}$	Elektron ve Holün Mobilitesi
$\lambda$	Dalga Boyu

## KISALTMALAR

AES	Auger (Öje) Elektron Spektroskopisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
EDX	X-ışınları Kullanılarak Enerji Ayırımı Analiz
NSOM	Yakın-Alan Taramalı Optik Mikroskobu
RBS	Rutherford Geri Saçılması
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction Tekniği
SIMS	İkincil İyon Kütle Spektroskopisi
SPM	Taramalı Prop Mikroskobu
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınımı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. ZnO'nun kristal yapısı .....	4
Şekil.2.1. Temel büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi , (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karışık (Stranski –Krastanov) tip .....	17
Şekil 3.1. SILAR büyütme tekniğinin şematik gösterimi .....	21
Şekil 3.2. SOL-JEL sürecinin şematik gösterimi .....	25
Şekil 3.3. Daldırarak kaplama yöntemi şematik gösterimi. ....	27
Şekil 3.4. Solüsyonun spin-coater üzerine damlatılması. ....	28
Şekil 3.5. Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülmesi .....	29
Şekil 3.6. Spin kaplamada çözeltinin yüksek hızlarda döndürülmesi.....	29
Şekil 3.7. Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülerek jelleşmenin sağlanması.....	30
Şekil 3.8. Toz kırınım difraktometresinin şematik görünümü.....	33
Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskopunun şematik yapısı.....	34
Şekil 3.10. AFM çalışma prensibi.....	35
Şekil 3.11. TEM'in görüntü ve kırınım modlarındaki şeması. ....	37
Şekil 3.12. Bir EDX ölçümünün bir örneği. Ge emisyonunun çok sayıdaki çizgileri farklı elektron geçişlerine tekabül eder .....	37
Şekil 3.13. Bir numune yüzeyini tarayan bir AFM' nin şeması. ....	41
Şekil 3.14. Soğurma ölçümünün blok şematik gösterimi .....	42
Şekil 3.15. ZnO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması.....	44
Şekil 3.16. CdO ince filmlerin SILAR tekniği ile büyütülme mekanizması .....	45
Şekil 4.1. SILAR tekniğiyle büyütülmüş ZnO ince filminin XRD spektrumu.....	49
Şekil 4.2. SOL-JEL tekniğiyle büyütülmüş ZnO ince filminin XRD spektrumu .....	49
Şekil 4.3. SILAR tekniğiyle büyütülmüş CdO ince filminin XRD spektrumu.....	50
Şekil 4.4. SOL-JEL tekniğiyle büyütülmüş CdO ince filminin XRD spektrumu .....	50
Şekil 4.5. SILAR ve SOL-JEL ile büyütülen ZnO in XRD spektrumu .....	51
Şekil 4.6. SILAR ve SOL-JEL ile büyütülen CdO in XRD spektrumu .....	52
Şekil 4.7. SILAR tekniği ile büyütülen ZnO in soğurma grafiği.....	53
Şekil 4.8. SOL-JEL tekniği ile büyütülen ZnO in soğurma grafiği .....	54
Şekil 4.9. SILAR ve SOL-JEL İle Büyütülmüş ZnO in Birlikte Soğurma Grafiği .....	55

Şekil 4.10. SILAR tekniği ile büyütülen CdO ince filminin soğurma grafiği .....	56
Şekil 4.11. SOL-JEL tekniği ile büyütülen CdO in soğurma grafiği.....	57
Şekil 4.12. SILAR ve SOL-JEL ile büyütülmüş CdO ince filminin birlikte soğurma grafiği .....	57
Şekil 4.13. SILAR tekniğiyle büyütülen ZnO in 2500 büyütme altındaki SEM görüntüsü. ....	58
Şekil 4.14. SILAR tekniğiyle büyütülen ZnO in 20000 büyütme altındaki SEM görüntüsü ....	59
Şekil 4.15 SOL-JEL tekniğiyle büyütülen ZnO in 10000 büyütme altındaki SEM görüntüsü .....	59
Şekil 4.16. SOL-JEL tekniğiyle büyütülen ZnO in 60000 büyütme altındaki SEM görüntüsü .....	60
Şekil 4.17. SILAR tekniğiyle büyütülen CdO in 2500 büyütme altındaki SEM görüntüsü .....	61
Şekil 4.18. SILAR tekniğiyle büyütülen CdO in 20000 büyütme altındaki SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.19. SOL-JEL tekniğiyle büyütülen CdO in 2500 büyütme altındaki SEM görüntüsü .....	62
Şekil 4.20. SOL-JEL tekniğiyle büyütülen CdO in 20000 büyütme altındaki SEM görüntüsü .....	62

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. SOL-JEL metodunun üstünlük ve avantajları .....	32
Çizelge 5.1. SILAR Tekniği ile büyütülen ZnO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri .....	68
Çizelge 5.2. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen ZnO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri .....	69
Çizelge 5.3. SILAR ve SOL-JEL tekniği ile büyütülen ZnO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri.....	70
Çizelge 5.4. SILAR Tekniği ile büyütülen CdO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri .....	72
Çizelge 5.5. SOL-JEL Tekniği ile büyütülen CdO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri .....	73
Çizelge 5.6. SILAR ve SOL-JEL tekniği ile büyütülen CdO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri.....	73

## 1.GİRİŞ

Teknolojik uygulamalarda yarıiletkenlerin önemi oldukça büyüktür. İlerleyen bilim ve gelişen teknoloji ile yeni malzemelerin üretilmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır. Yarıiletkenlerin özelliklerinin gün geçtikçe daha iyi bilinmesiyle elektronik ve bilgisayar teknolojisinde ilerlemeler olmuştur. Ayrıca bu gelişmelerin tamamı yeni bileşik yarıiletkenlerin büyütülmesiyle de paralel olarak gerçekleşmiştir. Bu sebeple her geçen gün daha fazla araştırmacı bu konu üzerinde çalışmaya başlamıştır.

İlk yarıiletken ince film 1838 yılında elektroliz yoluyla elde edilmiştir. Daha sonra 1852 yılında Bunsen kimyasal tepkime ve yine aynı yıl Grove glowdischarge sputtering yöntemi ile metal filmleri büyütmeyi başarmışlardır. Bu gelişmeleri izleyen çalışmalar şu şekilde özetlenebilir: 1857'de Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma ile ilk metal filmi, 1887'de Nahrwold Joule ısıtması ile Pt ince filmleri ve 1888'de Kundt yine aynı yöntemi kullanarak değişik metal filmleri büyütmüşlerdir. Vakum cihazlarının gelişmesine kadar, buharlaştırılan ince filmler akademik araştırmalar olarak kalmış ve bilimsel çekiciliğini korumuştur (Zor 1982).

İnce filmler, kalınlıkları 100 Å ile birkaç µm arasında değişen kaplamalardır. İnce filmler, atomların ya da moleküllerin kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmesi ile hazırlanmaktadır. Bu filmlerin en çok uygulama alanı ise yarıiletken sanayisidir. En yaygın kullanım alanları arasında; transistörler, ledler (ışık yayan diyotlar), entegre devreleri, ekranlar, lazerler, güneş pilleri, gece görüş dürbünleri, optik ve manyetik kayıt cihazları ve daha birçok alandır. İnce filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında onlara tek başına sağlayamadıkları birçok özellik kattıklarından dolayı optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler.

İnce filmlerin hacimli malzemelere göre üstünlükleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Hacimli malzemelerde olmayan ölçüde saf malzemelerin elde edilmesi,
- Atomik büyütme, dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerinin elde edilmesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi,
- Küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi, homojenliğin kontrol edilebilmesi,
- Ardışık işlemlere imkan vermesi, böylece çok katlı ve çok değişik özelliklerde filmlerin elde edilebilmesi,
- Kalınlık, kristal yönelimi ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi,
- Kaliteli malzemedan tasarruf sağlanması,
- Hızlı, kolay kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir teknik olması

(Yıldırım *et al.* 2010)

Yarıiletken ince filmler üç farklı yöntem ile elde edilirler. Bunlar; tek katlı epitaxial (homoepitaxial) filmler, çok katlı epitaxial (heteroepitaxial) filmler ve polikristal filmlerdir. Bunlar arasından en çok kullanılan polikristal filmlerdir. Çünkü bu filmlerin elde edildiği yöntemlerin bölümümüzdeki imkanlar da göz önünde bulundurulduğunda maliyeti daha düşüktür. Homoepitaxial ve heteroepitaxial yöntemleriyle elde edilen filmler ileri teknoloji gerektirdiğinden maliyetleri daha fazladır. Ayrıca büyütme yapılırken büyütme yönteminin pratik olması, fazla zaman kaybına sebep olmaması gibi parametreler de göz önünde bulundurulmuştur. Bunlara ilaveten, polikristal ince filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilirler ve elektrik, optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken foto dedektörler gibi birçok uygulama alanı vardır. Bu parametreler doğrultusunda uygun büyütme yöntemi belirlendikten sonra teknolojik açıdan önemli olan yarıiletken ince filmler büyütülmüştür.

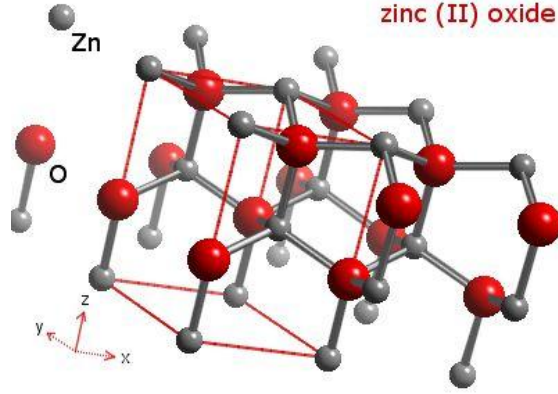


Bunlar dışında güneş pilleri sürekli bir enerji kaynağı olarak ifade edilir ve teknoloji açısından büyük önem arz etmektedirler. Bu pillerin yapımında, Si, Ge, GaAs gibi tek kristallerin yanı sıra ZnO, CdO, CdS, CdTe, Cu<sub>2</sub>S, CuInSe<sub>2</sub> ve Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S gibi polikristal yarıiletken ince filmler de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Farklı elementlerden oluşan en önemli ikili yarıiletken bileşiklerden biriside II-VI grup yarıiletken bileşiklerdir. II-VI grup bileşikleri; Zn, Cd ve Hg gibi periyodik tablonun II B grubu elementleri ve O, S, Se ve Te gibi VIA grubu elementleridir. Bu elementlerle toplamda 12 tane ikili bileşik oluşturulabilir. (Nag 1980).

### 1.1. ZnO Yarıiletken İnce Film

Yasak enerji aralıkları geniş olan yarıiletkenler, mor ötesi (UV) bölgede çalışan lazer diyot (LED), ışık yayan diyot ve yüksek kapasitede veri saklama ihtiyacına cevap verebilmektedir. Yasak enerji aralığı geniş olan yarıiletkenler genellikle II ve VI grubuna ait bileşik yarıiletkenlerdir. Bunlar Wurtzite kristal yapısına sahiptirler. Bu yapının birim hücresinde dört atom vardır. Bu atomların ikisi Zn diğer ikisi ise O atomudur (Kobayasi *et al.* 1983). Saf ZnO, n-tipi geniş bant aralığına sahip (3,4 eV) hegzagonal Wurtzite (Şekil 1.1) yapısında bir yarı iletkenidir. Normal koşullar altında direnci yüksektir. ZnO'in optik ve elektriksel özelliklerini geliştirmek için genellikle grup III elementleri (B, In veya Al) katkılanması yapılır. Katkılanmanın diğer bir olumlu etkisi filmi yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıya getirmesidir (Minami *et al.* 1985). Ayrıca bu film direkt bant yapısına ve 3,2-3,4 eV aralığında değişen yasak enerji aralığına sahiptir. ZnO'in bağ yapısı oldukça kuvvetlidir ve bu yüksek sıcaklıklarda çalışılabilen yüksek güç transistörlerinde de kullanılmasına olanak sağlar (Yıldırım *et al.* 2010). Bunlar dışında ZnO yüksek kalitede ve düşük kusur konsantrasyonlu olarak büyütülebilir. ZnO yüksek bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir. Eksitonlarından dolayı oda sıcaklığında çok güçlü mor ışık yayımlayabilir.



**Şekil 1.1** ZnO' in kristal yapısı

ZnO' in en önemli avantajı büyük eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olmasıdır (Liang *et al.* 2001). Bu da oda sıcaklığındaki termal enerjinin 25 meV olduğu düşünüldüğünde, oda sıcaklığı ve onun üzerindeki sıcaklıklarda eksitona dayalı verimli ışığa elde edilmesi anlamına gelmektedir. Bunun yanında parçacık radyasyonuna en dayanıklı malzeme olması da önemli bir avantajdır (Look 2001). ZnO'in elektriksel özelliklerini anlamak ve mükemmel bir özelliğe sahip malzeme elde etmek için, ZnO'te oluşan kusurları incelemek önemlidir (Yıldırım *et al.* 2010).

ZnO film hazırlamak için günümüzde pek çok teknik kullanılmaktadır (Wang *et al.* 2005; Gao *et al.* 2004). Bunlar Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR), Chemical Vapor Deposition (CVD), Chemical Bath Deposition (CBD), Pulsed Laser Deposition (PLD), Molecular Beam Epitaxy (MBE), Electrochemical Deposition (ECD) v.s gibi tekniklerdir. Ayrıca yakın yıllarda SOL-JEL yöntemi çeşitli fonksiyonel oksit film türlerinin üretiminde ve ZnO ince filmlerinin kaplanmasında büyük ölçüde kullanılır.

Gao *et al.* (2004), gözenekli ZnO filmler SILAR tekniği ile çinko-amonyak kompleksi kullanılarak cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Tavlanmış ve tavlanmamış filmlerin kristallliği, mikroyapıları, optik özellikleri analiz edilmiştir. Deneysel parametrelerin ve ısı etkisinin yapısal ve optik özellikler üzerindeki etkileri

araştırılmıştır. Sonuç olarak, tavlammamış ZnO filmi (002) düzleminde tercihli yönelimi ile yüksek kristalliğe sahip olduğu gözlenmiştir. 400<sup>0</sup>C'de tavlama ile tercihli yönelimi (100) düzlemine kaymıştır. Fotoluminesans ölçümleri ZnO filmlerin çok iyi optik kaliteye sahip olduklarını göstermiştir.

Shinde *et al.* (2005), ZnO ince filmler CBD tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Bu filmler 623K sıcaklıkta 2 saat hava ortamında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde tavlama işleminin etkisi incelenmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri ile tavlammamış ZnO filminin hekzagonal yapıda kristalleştiği, (002) düzleminde oldukça yüksek tercihli yönelime sahip olduğu ve Zn(OH)<sub>2</sub> fazının gözlenmediği belirlenmiştir. Zn(OH)<sub>2</sub> fazının gözlenmemesinin nedeni, bu fazın amorf yapıda olabileceğinden veya tane sınırları boyunca yerleşmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Tavlama işlemi ile (002) tercihli yönelimin aynı kaldığı fakat pik şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Filmlerin yüzey görüntülerinden, taban malzeme yüzeyinde yoğun bir tabakalaşmanın olduğu ve çok iyi büyümüş hekzagonal yapıda konilerin (ZnO cones) varlığı tespit edilmiştir. Tavlama işlemi ile bu yapıların taban malzeme yüzeyinde sıkışık bir şekilde dizildiği gözlenmiştir. Optik soğurma ölçümleri yardımıyla filmin bant aralığının tavlama sıcaklığı ile 3,7 eV'dan 3,2 eV'ta azaldığı gözlenmiştir. Bu azalmanın sebebi, tavlama işlemi ile morfolojik değişimlere ve tane sınırları boyunca yerleşmiş olan hidroksit fazının azalmasına atfedilmiştir. Elektriksel özdirenç ölçümleri yardımıyla, ZnO filminin özdirenç değeri oda sıcaklığında 10<sup>4</sup> Ω-cm iken tavlama işlemi ile 10<sup>3</sup> Ω-cm değerine düşmüştür. Bu azalma, ZnO taneleri arasındaki elektriksel iletkenliğe karşı bir direnç gösteren Zn(OH)<sub>2</sub> fazının tavlama ile azalması ile açıklanmıştır.

Shinde *et al.* (2007), ZnO ince filmler SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Tur sayısının ve reaksiyon süresinin film kalınlığı üzerindeki etkisi incelemiştir. Tur sayısındaki artış ile film kalınlığının arttığı gözlenmiştir. Fakat 50 turdan sonra kalınlıkta artma olmamıştır. Çünkü 50 turdan sonra film yüzeyinden ZnO tabaka ayrılmaktadır. Bu tabakanın büyük bir kısmı toz halindedir. Taban malzemesinin

çözelti içerisinde kalma süresi 20 s olduğunda büyüme oranı, 30 ve 40 saniyelere göre daha hızlıdır. Çünkü taban malzemesinden toz halindeki parçacıkların ve zayıf bağlı taneciklerin atılması sürenin artması ile daha fazla olmaktadır.

Vargas-Hernandez *et al.* (2008), ZnO ince filmler SILAR tekniği ile oda sıcaklığında cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Büyütme işleminde  $ZnSO_4$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $NH_3$  ve  $NH_4OH$  çözeltileri kullanılarak bu çözeltilerin filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde etkisi incelenmiştir. Büyütme boyunca üç farklı SILAR işlemi gerçekleştirilmiştir. Birinci SILAR işlemi (S1): 0,1M  $ZnSO_4$  ve %25'lik  $NH_3$  çözeltileri 1:10 oranında alınarak çinko-amonyak kompleksi hazırlanmıştır. Tabana malzemesi sırasıyla kompleks içerisinde 15 s ve kaynamak üzere olan sıcak su içerisinde 7 s daldırıldıktan sonra havada kurutulmuştur. 10 SILAR turu sonunda işlem sonlandırılmıştır. İkinci SILAR işlemi (S2): 0,1M  $ZnSO_4$  ve  $NH_4OH$  karışımı hazırlanmıştır. Farklı olarak taban malzemesi bu işlemde sıcak su içerisinde 2 s bekletilmiştir. 100 SILAR turu sonunda işlem sonlandırılmıştır. Üçüncü SILAR işlemi (S3): ikinci işlem (S2) ile aynı fakat 0,1M  $Zn(NO_3)_2$  ve %25  $NH_3$  çözeltileri kullanılmıştır. Büyütme işleminden sonra bütün filmler  $200^{\circ}C$ 'de 15 dakika tavlansmıştır. Üç farklı işlem ile büyütülen filmler arasında karşılaştırma XRD, optik soğurma ve mikro Raman ölçümleri kullanılarak yapılmıştır. XRD ölçümleri ile filmlerin hekzagonal yapıda kristalleştiği, (002) tercihli yönelime sahip olduğu ve S3 ile elde edilen filmlerin kristalliğinin en iyi olduğu belirlenmiştir. Optik soğurma ölçümleri sonucunda filmlerin bant aralığının 3,30 eV (S1), 3,22 eV(S2) ve 3,14 eV (S3) olduğu bulunmuştur.

Ghosh *et al.* (2009), ZnO ince filmler SILAR tekniği ile oda sıcaklığında cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Büyütme işleminde katyonik çözelti olarak 0,1M  $ZnSO_4$  ve anyonik çözelti olarak  $H_2O_2$  çözeltileri kullanılmıştır. ZnO filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde tavlama işleminin etkisini incelemek için filmler 350, 400, 450 ve  $500^{\circ}C$  'de 2 saat hava ortamında tavlansmıştır. XRD ölçümleri ile filmlerin polikristal ve hekzagonal yapıda kristalleştiği belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığının artması ile pik şiddetlerinde önemli derecede artış gözlenmiştir. Filmlerin tane büyüklüğü değeri

tavlama ile 8,65 nm'den 18,39 nm'ye yükselmiştir. Optik soğurma ölçümleri sonucunda filmler direk bant aralığına sahip olduğu ve tavlama sıcaklığı ile 3,24 eV'tan 3,14 eV'ta azaldığı bulunmuştur. Bu azalmanın nedeni tavlama işlemi ile Zn(OH)<sub>2</sub> fazının ZnO fazına tamamen dönüşmesine, tane büyüklüğündeki artışa ve/veya kusur seviyelerinin varlığına atfedilmiştir. Bu sonuçlar fotoluminesans ölçümler ile de desteklenmektedir. Sonuç olarak, tavlama işlemi ile filmlerin fiziksel özelliklerinin iyileştiği ve optimum tavlama sıcaklığının 450<sup>0</sup>C olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların ZnO filmi için aygıt uygulamalarında önemli olduğu vurgulanmıştır.

Şener *at al.* (2006), Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle ZnO büyütmüş ve bu filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini incelemiştir. Numuneyi büyütmek için 8,78gr çinko asetat (ZnAc),100ml ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) içinde ısıtılarak çözüldükten sonra içine uygun miktarda laktik asit eklemiştir. Çözeltiyi 2 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıp 1 gün bekletmiştir. Pişirme sürecini ve sıcaklığı 300<sup>0</sup>C de 5 dk olarak belirlemiş ve en son 500<sup>0</sup>C de tavlamıştır. Farklı daldırma sayılarında 3 tane numune büyütülmüştür. Numunenin pişirilmeden önceki soğurma kenarının dalga boyunun 342 nm, 300<sup>0</sup>C de 5 dk pişirdikten sonra ise bunu 425 nm olarak hesaplamış ve 500<sup>0</sup>C de 1 saat tavlama sonunda ise 460 nm olarak hesaplamıştır. Bu çalışmada birinci çözelti için Al\Zn=4x10<sup>-2</sup> oranında AlCl<sub>3</sub>, ikinci çözelti için Sb\Zn=10<sup>-2</sup> oranında SbCl<sub>3</sub> kullanarak katkılama işlemi yapmıştır ve optiksel özelliklerini incelemiştir. Bunun sonunda katkılanan filmlerin optiksel özelliklerinin arttığını görmüştür. Burada 500<sup>0</sup>C de 1 saat tavllanmış ZnO, ZnO:Sb ve ZnO:Al filmlerin bant aralıklarını sırasıyla 3,27 eV, 3,3 eV ve 3,8 eV olarak hesaplamıştır. Katkılama sonunda filmlerin enerji bant aralıklarında artış olmuştur. İletkenliklerine bakmak için "İki Nokta Yöntemi" ni kullanmıştır. Sonuç olarak bu çalışmasında; iletkenlerin sıcaklık değişimlerine bakmış ve artan sıcaklıkla iletkenliğin arttığı görülmüştür. Daldırma sayısı arttıkça aktivasyon enerjisinin azaldığı, iletkenliğin arttığı görülmüştür. Tavlama sıcaklığı arttıkça da XRD piklerinde artış olmuştur ve AFM ölçümlerinde düzelme olmuştur.

## 1.2. CdO Yarıiletken İnce Filmi

Kadmiyum oksit (CdO) yarıiletken bileşiği periyodik tablonun II. grup elementlerinden olan Cd ve VI. grup elementlerinden olan O'den oluşan II-VI grup bileşiğidir. CdO yarıiletken filmi n-tipi yarıiletken olup 2,2-2,8 eV arasında yasak enerji aralığına sahiptir. Diğer TCO'lar ile karşılaştırıldığında CdO'in yasak enerji aralığı daha dardır ve beş ile on kat daha fazla yüksek elektron mobilitesine sahiptir. Yüksek elektriksel iletkenliğe ve görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenliğe sahiptir. Bu yüksek elektriksel iletkenliğe ve taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olması, doğasında var olan stokiometrik olmama özelliğine bağlıdır. Mobilitesi  $64 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , özdirenci  $4,87 \times 10^{-4} \text{ ohm-cm}$ ' dir (Li *et al.* 2001; Ma, Ye and Wang *et al.* 2003).

Son yıllarda yarıiletken filmlerden heteroeklem güneş pilleri yapılmaktadır. Bunların arasında en dikkat çekicileri CdO/CdTe, CdO/ZnO, CdO/CuInSe<sub>2</sub> dir. CdO filmi bu pillerde çok sık kullanılan bir yarıiletken bileşiktir. CdO yarıiletken filmi optoelektronik devrelerde yasak enerji aralığı 3,3 eV ve eksiton enerjisi 60 meV olan ZnO bileşiğiyle heteroeklem yapılmaktadır. Böyle devrelerde istenilen verim daha da artırılmış olmaktadır (Ma, Ye and Wang *et al.* 2003).

CdO film hazırlamak için günümüzde pek çok teknik kullanılmaktadır. Bunlar Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) (Salunkhe and Lokhande 2008), Spray Pyrolysis, Sputtering, Chemical Bath Deposition (CBD), Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), Chemical Vapor Deposition (CVD) (Ma, Ye and Wang *et al.* 2003),SOL-JEL v.s gibi tekniklerdir.

Santoz-Cruz *et al.* (2005), basit bir öncül çözelti kullanılarak, Sol-gel tekniği ile büyütülen katkılanmamış CdO ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde, tavlama sıcaklığının (Ta) etkisi çalışılmıştır. 200°C'den 450°C'ye kadar tavlanan tüm CdO filmleri, (111) tercihsel yönelimli polikristaldirler ve Ta arttıkça tane boyutunun arttığı gözlenmiştir. Atomik güç mikroskobu (AFM) ile elde edilen görüntüler, Ta arttıkça kümelenme boyutunda (tanecik kümelerinin) açıkça belli olan

artış gözlenmiştir. 500 nm' nin üzerinde dalga boyları için %85'in üzerinde yüksek optik geçirgenlik göstermişlerdir. Ta artması ile filmin bant aralığı 2,79 eV'dan 2,50 eV'a azaldığı gözlenmiştir. Ta=350<sup>0</sup>C için elektriksel özdirenç, 6x10<sup>-4</sup> Ω-cm değerine ulaşana kadar, Ta sıcaklığındaki yükselmeyele özdirençte bir düşme gerçekleşmiştir. Daha yüksek sıcaklık değerleri için özdirenç, hafif bir artış göstermiştir. Taşıyıcı konsantrasyonu tavlama sıcaklığının 350<sup>0</sup>C'ye kadar artması ile 2,6x10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> değerinden 8x10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> değerine azalmıştır. Bu azalma sıcaklıkla gliserinin yapıdan atılması ile açıklanmıştır. Daha yüksek tavlama sıcaklıklarında taşıyıcı konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Bu artışın ise sıcaklıkla cam taban malzemesinden yapıya kirliliklerin difüzyonu ile açıklanmıştır.

Carballeda-Galicia *et al.* (2000), CdO ince filmler Sol-Jel tekniği ile cam taban malzemeler üzerine, Cd(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O, etilen glikol, gliserol ve trietilamin dayanan yeni bir çözeltiden büyütülmüştür. Filmler, 200<sup>0</sup>C'de açık havada tavllanmış ve atomik güç mikroskobu (AFM), X-ışını kırınımı (XRD) ve UV-VIS mikroskobu yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Büyütülen CdO ince filmlerin yüksek kalitede polikristal oldukları ve hatta 600 nm dalga boyunda %95, 700 nm'den 1100 nm' ye kadar ise neredeyse %100'e yükselen bir geçirgenlik gösterdikleri tespit edilmiştir. İndirek ve direk bant aralığı enerji değerleri sırasıyla 2,06 ve 2,59 eV olarak bulunmuştur. Filmlerin özdirenç değeri 2x10<sup>-2</sup> Ω-cm olarak bulunmuştur.

Santana *et al.* (2000), (ZnO)<sub>x</sub>(CdO)<sub>1-x</sub> oksit ince filmler Spray Pyrolysis tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüş ve 450<sup>0</sup>C'de tavlannmıştır. Büyütülen ve termal olarak tavlanan ince filmlerin, yapısal ve optiksel özellikleri bulunmuştur. Kristal yapıları XRD ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu çalışmada düşük Zn konsantrasyonları için CdO' in kübik fazda bulunduğu ve düşük Cd konsantrasyonları için kübik CdO ve hegzagonal ZnO fazlarının karışımının oluştuğu, tespit edilmiştir. Tüm örneklerin kristallığı, ısıl tavlama ile birlikte gelişmiştir. Optik bant aralığı, büyütülen ve tavlanan filmler için optik geçirgenliğinden yararlanılarak belirlenmiştir. Beklendiği gibi bant aralığı değeri, saf CdO'in ve ZnO'in bant aralıkları arasında değişmiştir.

Cruz-Gandarilla *et al.* (2003), tavllanmış  $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{1-x}$  ince filmlerinin yapısal özellikleri X-ışını kırınım yöntemi ile çalışılmıştır. Nominal bileşime ( $x$ ), farklı değerler vererek; Spray Pyrolysis tekniği kullanarak filmler büyütülmüş ve büyütülen filmler 0 dan 120 dakikaya kadar  $450^{\circ}\text{C}$ 'de tavlansmıştır. Hem CdO hem ZnO için kristal yapı ve amorf fazlar aynı anda ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada tavlansmış filmler için, kristal büyütme hızını ve örgü sabitlerini dikkate alarak, amorf kübik CdO fazları ve amorf hekzagonal ZnO fazları arasında, güçlü bir bağlantı olduğu gösterilmiştir. Tavlansmış filmlerde,  $x \leq 0,5$  değerleri için optiksel davranış genellikle CdO fazıyla kontrol edilmiştir. Böylece tanecik boyutu etkilerine bağlı olarak, CdO kristal yapı boyutu arttığı zaman, materyalin etkin bant aralığında bir azalmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir. Diğer yandan,  $x > 0,5$  için bant aralığı davranışı, genellikle filmdeki kristal ve amorf yapı ZnO' in ilgili hacimsel konsantrasyonu ve ZnO kristal yapının örgü parametrelerinin değişimi tarafından belirlenmiştir.

Bhosale *et al.* (2005), CdO ince filmler Spray Pyrolysis tekniği ile amorf ve flor katkı kalay oksit (FTO) cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Kadmiyumun öncüllerini içeren sulu çözelti, en uygun hazırlık parametrelerinde, iyi kalitede ürünler elde etmek için kullanılmıştır. Filmler, X-ışını kırınım, optiksel soğurma, elektriksel özdirenç ve termal elektromotor kuvveti (TEP) ölçümleri gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. XRD çalışması, filmlerin kübik yapıya sahip polikristal yapıda olduğunu ve (111), (200), (220), (311), (222), (331) ve (420) kristal düzlemlerin varlığını göstermiştir. Optik soğurma çalışmaları soğurma sabiti değerinin  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  mertebesinde olduğunu göstermiştir, bu  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  değeri 2,26 eV bant aralığı enerjili, doğrudan banttan banda geçişi gösterir. 2,26 eV enerji değeri ise kadmiyum oksidin katkısız bant aralığı enerji değerine (2,2 eV) yakındır. Elektriksel karakterizasyon, elektriksel özdirenç  $10^{-3} \Omega\text{-cm}$  mertebesinde olduğunu göstermiştir ve sıcaklıktaki artışla birlikte özdirençteki bu azalma, örneklerin doğada yarıiletken olarak bulunduğunu kanıtlar. Aktivasyon enerji değeri 0,077 eV olarak bulunmuştur. TEP ölçümleri CdO filmleri için termoelektrik voltajının, sıcak uçlara doğru pozitif olduğunu göstermiştir. Sıcak uçlara doğru pozitif olma durumu, örneğin n-tipi olduğunu ispatlar. Termovoltaj değeri sıcaklıktaki artışla artmıştır. Bu artış, sıcaklıktaki artış ile taşıyıcı konsantrasyonunda ki



ve taşıyıcı yüklerin mobilitelerindeki artıştan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Hall etkisi ölçümlerinden, taşıyıcı konsantrasyonunun ( $n$ ), Hall sabitlerinin ( $R_H$ ) ve taşıyıcı mobilitelerinin ( $\mu_H$ ) sırasıyla  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ,  $10^{-8} \text{ cm}^3/\text{C}$  ve  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  değerlerinde olduğu görülmüştür.

Dhawale *et al.* (2008), CdO nanoçubuklarının üretimi için bir kimyasal sentez işlemi tanımlanmıştır. Bu çalışmada, saydam ve iletken CdO filmler CBD tekniği ile oda sıcaklığında cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Bu filmler, 623K'de tavlansız ve yapısal, morfolojik, optiksel ve elektriksel özellikleri, XRD, SEM, optik ve elektriksel özdirenç ölçümleri ile karakterize edilmiştir. XRD analizleri, büyütülmüş amorfun tavlama sonrası polikristal yapıya dönüşebileceğini göstermiştir. Tavlansız filmlerin NaCl yapıda kristalleştiği belirlenmiştir. SEM analizleri, tavlansız filmlerin oldukça düz ve homojen olduğunu göstermiştir. Tavlansız CdO nanoçubukları, 60-65 nm çapında ve 2,5'ten 3  $\mu\text{m}$ 'ye kadar uzunlukta elde edilmiştir. Optik özellikler, sırasıyla 2,42 ve 2,04 eV enerjili direk ve indirek bant aralığının varlığını açığa çıkarmıştır. Elektriksel özdirenç ölçümü, tavlansız CdO filminin özdirenç değerinin  $10^7 \Omega\text{-cm}$  olduğunu, tavlama ile bu değer  $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 'ye azaldığını göstermiştir. Tavlansız filmin özdirenç değerinin yüksek olması amorf Cd(OH)<sub>2</sub> fazından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Özdirenç ölçümü ile yarıiletken davranışı gösterdiği ve termal elektromotor kuvveti ölçümü ile filmin n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur.

Salunkhe *et al.* (2009), CdO ince filmler SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Filmler 623K'de 2 saat hava ortamında tavlansız ve yapısal, elektriksel ve optik özellikler üzerinde tavlamanın etkisi incelenmiştir. XRD ölçümleri ile, büyütülen filmin Cd(O<sub>2</sub>)<sub>0,88</sub>(OH)<sub>0,24</sub> (kadmiyum oksit-hidroksit) fazında olduğu ve tavlama işlemi ile filmin yapısından H<sub>2</sub>O'nun buharlaşması sonucunda saf kübik CdO elde edildiği belirlenmiştir. Tavlansız filmin ortalama kristal boyutunun 20-25 nm olduğu, tavlama işlemi ile bu değer 40-50 nm'ye arttığı gözlemlenmiştir. SEM ölçümleri, tavlansız filmin nanokristal tanelerin cam taban malzeme yüzeyine homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Tavlama işlemi ile tane boyutunun arttığı fakat yüzeyde

çatlakların olduğu görülmüştür. Elektriksel özdirenç ölçümü ile yarıiletken davranış sergilediği görülmüş ve özdirenç değeri tavlama ile  $10^{-2}$   $\Omega$ -cm'den,  $10^{-3}$   $\Omega$ -cm'ye azaldığı belirlenmiştir. Optik ölçümler, filmin bant aralığı değerinin tavlama işlemi ile 3,3 eV'tan 2,7 eV'ta azaldığı ve bu azalmanın H<sub>2</sub>O'nun buharlaşması ve kusur seviyelerinin yok olması ile açıklanmıştır.

Ilıcın *et al.* (2009), Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (x=0-1) filmler Sol-gel tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Büyütme işleminde Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O ve C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CdO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O çözeltileri ile C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO (MEA) çözücüleri ve dengeleyicileri kullanılmıştır. Büyütülen filmlerin renkleri beyaz (ZnO) ve koyu sarı (CdO) şeklinde değişmiştir. XRD ölçümleri ile filmlerin polikristal yapıda kristalleştiği belirlenmiştir. Kristal yapı, kadmiyum konsantrasyonu (x) arttıkça wurtzite (ZnO) kristal yapıdan kübik (CdO) kristal yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Filmlerin optik özellikleri, optik geçirgenlik ve yansımaya ölçümleri ile incelenmiştir. Film kompozisyonundaki değişim ile, optik soğurma kenarında, optik bant aralığında ve optik sabitlerde önemli değişimler gözlemiştir. Cd oranı (x) arttıkça filmlerin bant aralığı değeri 3,27 eV'tan 2,35 eV'ta değiştiği ve soğurma kenarının keskinliğinin azaldığı gözlenmiştir.

Yıldırım *et al.* (2010), ZnO ve CdO ince filmleri, Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) Tekniği ile cam ve n-tipi Si (100) taban malzemeler üzerine büyütmüş ve yapısal, morfolojik optik ve elektrokimyasal karakterizasyonlarını, bu filmlerin sandviç devre elemanı yapımında kullanılmasını ve karakteristik parametrelerinin incelenmesini göz önüne almıştır. Büyütme işleminde ZnO için 0,1M ZnCl<sub>2</sub> ve %25-28 NH<sub>3</sub> çözeltilerini [10:1] oranında karıştırmıştır. CdO için ise 0,1M CdCl<sub>2</sub> ve %25-28 NH<sub>3</sub> çözeltilerini [10:1] oranında karıştırmıştır. CdO ve ZnO filmlerin tavlama etkisinin fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelemek için filmleri 200<sup>0</sup>C, 300<sup>0</sup>C, 400<sup>0</sup>C ve 500<sup>0</sup>C de 30 dk oksijen ortamında tavlamıştır. Bunun sonucunda farklı farklı şiddet ve yönelme sahip XRD pikleri elde etmiş ve buda bu filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermiştir. Tavlama sıcaklığı 400<sup>0</sup>C ye kadar arttıkça şiddetlerinde düzelme olduğu ancak 500<sup>0</sup>C de tavlanan filmde pik şiddetlerinde önemli derecede azalma olduğu, yarı pik genişliklerinde ise artma olduğu görülmüştür.

500<sup>0</sup>C de tavlanan filmde kristallik bozulmuş ve film amorflaşmıştır. SEM görüntülerinden de aynı şekilde tavlama sıcaklığı 400<sup>0</sup>C ye kadar arttıkça yüzey pürüzlülüğünün azaldığı daha homojen ve düzgün bir tabakalaşmanın olduğu görülmüştür. Ancak 500<sup>0</sup>C de tavlanan film yüzeyinde bozulmalar olmuş, tabakalaşmalar artarak boşlukların arttığı görülmüştür. Soğurma ölçümlerinde tavlama sıcaklığı ile ZnO nun yasak enerji aralıklarının 3,21 eV'dan 2,97 eV'a azaldığı görülmüştür. CdO için ise yasak enerji aralığının 3,59 eV'dan 2,13 eV'a azaldığı görülmüştür. Akım-voltaj ölçümlerinden tavlama sıcaklığı ile numuneden geçen akım değerleri artmıştır, özdirenç değerleri ise azalmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. İnce Filmler

Alt tabaka olarak katı bir malzeme üzerine malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir.

İnce film depolama teknikleri iki ana kategoriye ayrılabilir:

1. Buhar halde katkılama
2. Sıvı/çözelti halde katkılama

Burada üzerinde durulması gereken, filmin önemli bir özelliği ve filmin özelliklerini sınırlayan parametre olan, küçük film kalınlığının ölçülmesinin basit olmadığıdır. Bir alt tabaka üzerine doğrudan dağıtılarak ya da yapıştırılarak oluşturulan filmler kalınlıklarından dolayı kalın filmler olarak adlandırılır ve bunların özellikleri önemli ölçüde ince filmlerden farklıdır.

İnce filmler küçük kalınlıkları, geniş yüzeye karşı hacim oranı ve büyütme tekniklerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapı oluştururlar. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar başlar. Değişik ortam koşullarında; ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde oldukça fazla çalışma yapılmaktadır (Chopra 1983 ).

### 2.1.1. İnce film büyütme işlemi

Herhangi bir ince film katkılama işlemi üç ana basamak içerir:

1. Uygun atomik, moleküler ya da iyonik türlerin üretimi
2. Bunların alt tabakaya geçişini sağlayacak bir ortam
3. Alt tabaka üzerine yoğunlaştırma

İnce filmin oluşumu genel olarak basamak basamak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyütme işlemlerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan maddenin hızı alt tabakada normale düşürülür (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde soğurulurlar.
2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede değildirler ve alt tabakanın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece düzenlenim daha büyük kümeleri oluşturur.
3. Kümeler ya da çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenim termodinamik olarak kararlı değildir ve katkılama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katkılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme ile yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yapıyorsa, kümenin büyüklüğü artmaya başlar. Belli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya başlar ve çekirdek sınırlarına ulaşıldığı söylenir. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik-büyüklüklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılır.

4. Kritik çekirdek, bir çekirdek doyurma yoğunluğuna ulaşınca kadar sayısı kadar büyüklüğü bakımından da büyür. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısıl difüzyon, sıcaklık ve alt yapının kimyasal doğası gibi parametrelere bağlıdır. Bir çekirdek hem alt tabaka yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi alt tabakaya dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır.

5. Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi “topluluk” olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirir. Örnek olarak alt tabaka sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.

6. Daha büyük adalar kaplanmamış alt tabakaların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir. Büyütme işlemi çekirdeğin bir istatistiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film vermesi için bunun en sonunda doldurulması olarak özetlenebilir.

(Yıldırım *et al.* 2010).

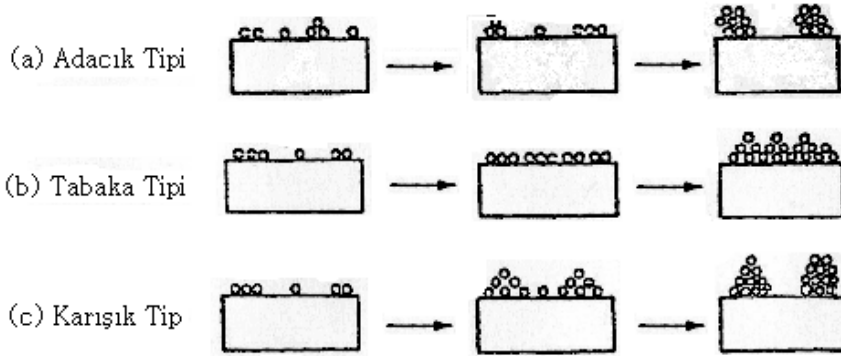
Katkılanmanın ve alt tabaka yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak büyüme;

a. adacık (island) tipi

b. tabaka (layer) tipi

c. karışık (Stranski-Krastanov) tip olarak, üç grupta toplanabilir.

Bu evreler Şekil 2.1 de gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşturur.



**Şekil 2.1.** Temel büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi , (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karışık (Stranski –Krastanov) tip (Chopra 1983)

Özel durumların dışında kristolografik düzenlenim ve farklı adaların topografiksel ayrıntıları rastgele dağıtılmıştır. Böylece büyütme esnasında adaların birbirine temas etmesi, geometriksel şekillenimlerin ve kristolografik düzenlenimlerin yanlış eşleşmesinden dolayı tane sınırları, çeşitli nokta ve çizgi bozuklukları oluşur. Eğer taneler rastgele düzenlenirse, bir halka tipi kırınım örneği gösterir ve buna polikristal denir. Ancak, eğer tane genişliği 20 Å'dan küçükse, bu filmlerin kırınım desenleri halo tipi (ışık halkası) olan çok fazla düzensiz yani amorf (kristal olmayan) yapıya benzer. Eğer farklı adaların düzenlenimleri uygun tek kristalli alt tabaka üzerinde özel katkılama içererek aynı devam ediyorsa, bu filmin bir tek kristali içermeyeceği sonucunu doğurur.

Bunun yanında tek kristal filmini oluşturan taneler birbirlerine paralel olarak yerleşirler ve birbirlerine düşük açılı tane sınırlarıyla bağlanırlar. Bu filmlerin kırınım desenleri tek kristalin kırınım deseniyle benzerdir ve epitaxial/tek-kristal film olarak adlandırılır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

İnce film büyötmek için kullanılan çeşitli teknikler vardır. Bu teknikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- 1) Kimyasal Banyo Büyütmesi (CBD)
- 2) Ardışık İyonik Tabakanın yüzeye tutunması ve Reaksiyonu (SILAR)
- 3) Vakum Buharlaşma
- 4) Püskürtme
- 5) Sprey Polariz (SP)
- 6) Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)
- 7) Moleküler Işın Epitaksi (MBE)
- 8) Elektrostatik Sprey Destekli Buhar Biriktirme (ESAVD)
- 9) Daldırma tekniğı
- 10) Fiziksel Buhar Büyütme (Pvt)
- 11) Sıcak Yüzeye Biriktirme
- 12) Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD)
- 13) SOL-JEL

ZnO ve CdO ince filmlerini büyötmek için bölümümüzde sahip olduğumuz imkanlar dahilinde SILAR ve SOL-JEL metotları kullandık.



### 3.1. Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) Tekniği

İnce filmlerin oluşumunda en yeni çözelti tekniklerinden birisi, SILAR tekniğidir. SILAR, taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki ardışık reaksiyonları içeren sulu çözelti tekniğidir. İnce filmlerin, her bir türün iyonlarını içeren sulu çözeltiler içerisine taban malzemenin belli bir sıra ile batırılarak, taban malzeme üzerinde çökmesi ile oluşmasını sağlayan basit bir tekniktir. SILAR tekniği ucuz, basit ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda ve çözeltileri kaplayan basınç altında gerçekleştirildiği için yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı (polyester gibi) çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Bir düşük sıcaklık işlemi olduğu için taban malzemenin oksidasyonu ve korozyonu da önlenir. SILAR tekniği ile iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, öncüllerin konsantrasyonu, karşıt iyonları, öncül çözeltilerin pH'sı ve yüzeye tutunma, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir.

İnce film oluşumu için en yeni çözüm metotlarından bir tanesi olan SILAR tekniği, basitliğine rağmen birçok avantaja sahiptir: Bunlar;

- (i) Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılanmak için, sadece onu katyonik çözeltinin bazı formlarına katmak yeterlidir ve bu oldukça kolay bir yoldur.
- (ii) Vakum altında buharlaştırma tekniklerinden farklı olarak SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya altlık, ne de herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir ki bu durum tekniğin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlar.
- (iii) Çökeltme oranı ve filmin kalınlığı, çökeltme döngüsünü değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir.

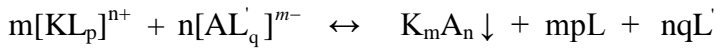
- (iv) Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, daha sağlıklı malzemeler üzerine film büyütülebilir.
- (v) Yüksek enerjili tekniklerden farklı olarak çöktülen materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz.
- (vi) Altlık malzeme, boyutlar ve yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur. Bundan başka diğerlerine göre ucuz, basit ve geniş alanda çöktürme yapmak için kullanışlıdır.
- (vii) Cam beherler içerisinde gerçekleştirilebilir. Başlangıç malzemeleri çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı çok çeşitli altlıklar kullanılabilir. Böylece çözeltinin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey çöktürme için uygun altlık olacaktır. Stokiyometrik çöktürme kolaylıkla elde edilebilir. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir, en iyi yönelim ve tanecik yapısı elde edilebilir (Pathan *et. al.* 2004).

SILAR tekniği, oldukça yeni bir tekniktir. İlk defa 1985'de Ristov *et al.* tarafından bildirilmiştir. Bu teknikte SILAR ismi Nicolau tarafından 1985 yılında atfedilmiş, Nicolau *et al.* (1988) ve meslektaşları tarafından ZnS, CdZnS ve CdS ile ilgili yapılan çalışmada tartışılmıştır. SILAR tekniği I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI, ikili ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü sülfürlü, oksitli ve muhtelif filmleri büyütme için kullanışlı bir tekniktir.

SILAR tekniği ile bir ince film tabakası oluşumu aşamaları şu şekildedir: Örneğin  $K_m A_n$

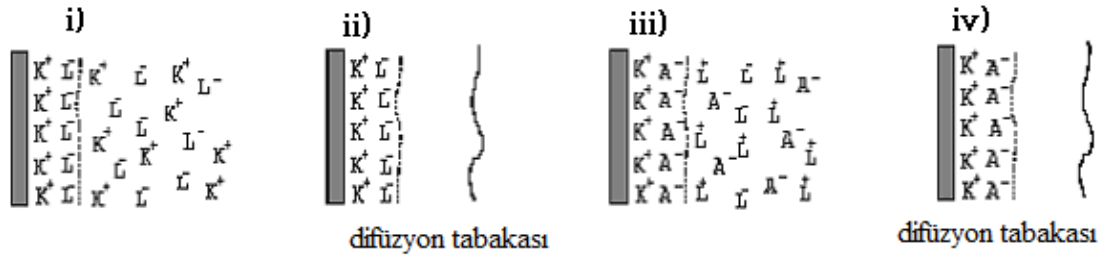
bileşiği için gerekli olan katyonik ve anyonik çözeltileri sırasıyla  $[KL_p]^{n+}$  ve  $[AL'_q]^{m-}$  şeklinde olsun.  $[KL_p]^{n+}$  katyonu ve  $[AL'_q]^{m-}$  anyonu reaksiyona girerek  $K_mA_n$  bileşiğini oluşturur.

Toplam reaksiyon



şeklinde verilir.

SILAR tekniği ile büyütme Şekil 3.1'de görüldüğü gibi dört adımdan oluşur. i) adsorption, ii) rinsing 1 (çalkalama), iii) reaction (reaksiyon), iv) rinsing 2 (çalkalama).



Şekil 3.1. SILAR büyütme tekniğinin şematik gösterimi

Bir SILAR döngüsünün ilk adımı, taban malzemenin başlangıç katyonik çözeltisine  $[KL_p]^{n+}$  batırılması ve belli bir süre bekletildikten sonra taban malzeme yüzeyinde bir elektriksel çift tabaka oluşması ile sonuçlanır. Bu tabaka, daha iç (pozitif yüklü) ve daha dış (negatif yüklü) iki tabakadan oluşur. Pozitif tabaka katyonları ( $K^+$ ), negatif tabaka ise katyonların karşıt iyonlarını ( $L^-$ ) içerir. Taban malzemenin, saf su veya deiyonize su içerisinde geçirilmesi sonucunda zayıf bağlı ve reaksiyona girmemiş  $K^+$  ve  $L^-$  iyonları

difüzyon tabakasından uzaklaştırılır. Bu işlem çalkalama 1 adımında gerçekleştirilir. Böylece doymuş bir elektriksel çift tabaka oluşur. Bu da SILAR döngüsünün ikinci adımındır. Doymuş bir elektriksel çift tabaka oluşuktan sonra taban malzeme başlangıç anyonik çözeltisine  $[AL'_q]^{m-}$  batırılır. Bu adım da kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmesinden dolayı reaksiyon fazı olarak da adlandırılır.  $K_m A_n$  katı malzemenin düşük çözünürlüğünden dolayı  $(K^+ A^-)$  tabakası ara yüzeyde oluşur. Reaksiyon fazı, SILAR döngüsünün üçüncü adımındır. Son adım ise taban malzemenin tekrar ayrı saf su veya deiyonize su içerisinde geçirilerek her iki başlangıç çözeltisindeki karşıt iyonları  $(L^-, L'^+)$  ve zayıf bağlı  $A^-$  iyonları difüzyon tabakasından uzaklaştırılır. Bu adım çalkalama 2 adımı olarak adlandırılır. Bu dört adıma bir SILAR döngüsü adı verilir. Bu döngünün tekrarlanması sonucunda istenilen kalınlıkta  $K_m A_n$  ince filmi elde edilmiş olur. Dikkat edilmesi gereken önemli husus, her bir farklı malzeme için batırma süreleri farklıdır. Örneğin ZnS ince filmi için katyon ve anyon çözeltilerinde 20 saniye, su içerisinde 100 saniyedir.

Yukarıda bahsedildiği gibi her bir SILAR döngüsünde film kalınlığındaki maksimum artış teorik olarak bir tek tabakadır. Ölçülen toplam film kalınlığı SILAR döngü sayısına bölünürse, döngü başına büyüme oranı belirlenir (Nicolau and Menard 1988).

Bu, verilen şartlar altında büyüme oranı için sayısal bir değer verir. Eğer ölçülen büyüme oranı, malzemenin örgü sabitini aşarsa çözeltide homojen bir çökeltme vuku bulur. Pratikte, yinede kalınlık artışı tipik olarak bir tabakadan daha azdır.

### **3.2. SILAR Tekniğinde İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler**

SILAR tekniğinde ince film büyümesine etki eden bazı önemli parametreleri; kullanılan çözeltilerin konsantrasyonları (molarite), pH değerleri, SILAR döngü sayısı ve daldırma ve çalkalama süresi şeklinde ifade edebiliriz.

### 3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu

SILAR tekniğinde en önemli parametrelerden birisi kullanılan çözeltilerin konsantrasyonudur. Kullanılan anyonik ve katyonik çözeltilerin uygun konsantrasyonda olması çok önemlidir. Eğer kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerden düşük olursa bu durumda filmler istenilen kalitede büyümeyebilirler. Bu da kristal yapıda film değil de amorf yapıda ince filmlerin elde edilmesi demektir. Çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça iyonlarında konsantrasyonu artmaktadır. Böylece film büyümesi daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu durumda daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri pek mümkün olamamaktadır. Çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır ve böylece öz direncin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Çözelti konsantrasyonunun çok yüksek olması da uygun olmamaktadır. Çözelti konsantrasyonunun aşırı olması durumunda da filmler aşırı büyüme ve yine kristal yapıda filmler yerine amorf yapıda filmler elde edilmektedir. Filmler taban malzeme üzerine aşırı birikmekte ve taban malzeme yüzeyinde tortu oluşturmaktadırlar.

### 3.2.2. Çözeltilerin pH değeri

Bilindiği gibi pH bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden bir ölçü birimidir.  $pH = -\log [H^+]$  olup çözelti içerisindeki hidrojen iyonunun eksi logaritması olarak verilir. pH  $[H^+]$  iyonu ile  $[OH^-]$  iyonlarının konsantrasyonlarının doğrudan oranına bağlıdır. Eğer  $H^+$  konsantrasyonu  $OH^-$  konsantrasyonundan fazla ise çözelti asidik; yani pH değeri 7'den düşüktür. Eğer  $OH^-$  derişimi  $H^+$  konsantrasyonundan fazla ise çözeltimiz baziktir. Yani pH değeri 7'den büyüktür. Eğer  $OH^-$  ve  $H^+$  iyonlarından eşit miktarlarda mevcutsa, madde 7 pH değerine sahip olmak üzere nötrdür. Asit ve bazlar her biri serbest hidrojen ve hidroksil iyonlarına sahiptirler. Belli koşullarda ve belli bir çözeltide hidrojen ve hidroksil iyonlarının ilişkileri sabit olduğu için, birini tespit etmek diğerini bilmek ile mümkündür. SILAR tekniğinde kullanılan katyonik çözeltiler asidik,

anyonik çözeltiler bazik özellik göstermek zorundadır. Çözeltileri hazırlarken pH değerleri en uygun seviyesine ayarlanmalıdır. Çözeltilerin pH'sı ayarlanırken eklenen çözeltilerin özgül çözeltilinin konsantrasyonunu değiştirmemesine dikkat edilmelidir. Uygun pH seçimi film büyümesinde son derece önemlidir. Metallerin hidroksil iyonuna karşı ilgisi olup, pH arttıkça yani çözelti bazik özellik kazandıkça metallerinin hidroksil iyonuna karşı olan ilgileri artacak ve hidroksil iyonu ile birleşip çökelebilecektir. Bu ilginin artması ile bu metal iyonların taban malzemeye olan ilgilerinin azalması ve dolayısıyla taban malzeme üzerine tutunmamalarına neden olacak, bu da filmlerin büyümemesi anlamına gelecektir.

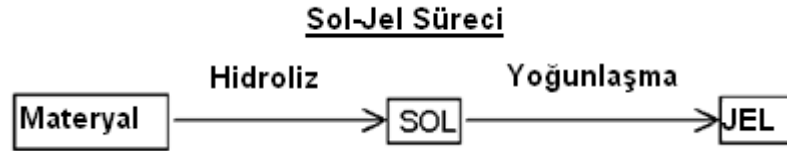
Anyonik çözeltide de (örneğin  $\text{Na}_2\text{S}$  çözeltisi) bazik pH önemlidir. Çünkü pH azaldıkça yani çözelti asidik özellik kazandıkça  $\text{Na}_2\text{S}$  çözeltisinde bulunan sülfür iyonlarının  $\text{H}_2\text{S}$  şeklinde çözeltiden uzaklaşma ihtimali çok yüksektir. Bu durum, filmlerde sülfür eksikliğinden kaynaklanan kusurların oluşmasına neden olacaktır. Katyonik çözeltilerin çok fazla asidik ve anyonik çözeltilerin çok fazla bazik özellik göstermemesine dikkat edilmelidir.

### **3.2.3. SILAR döngü sayısı**

SILAR tekniğinde kontrol edilebilen parametrelerden birisi de SILAR döngü sayısıdır. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Her döngü sayısı başına film kalınlığı daha da artmaktadır. Eğer döngü sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince olacağından dolayı amorf yapıda filmler elde edilecektir. Döngü sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmelerine izin verilmez. Film kalınlığı arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır. Böylece daha kaliteli ince filmler elde edilebilir. Yüksek SILAR döngü sayısı da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değer üzerine ulaştıkça bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacaklar ve böylece filmlerin kalitesi kötüleşecektir.

### 3.3. SOL-JEL Tekniği

SOL-JEL yöntemi seramik ve cam malzemeler yapmak için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Genellikle SOL-JEL süresince sistem sıva fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar; ince film kaplamalar, seramik fiberler, oldukça saf ve küresel biçimli tozlar gibi malzemelerdir. “Sol” için başlangıç malzemeleri inorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenlerdir. Tipik bir SOL-JEL sürecinde ana malzeme çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile koloidal bir yapı olan “sol” e dönüşür. Koloidal yapılar heterojen ile homojen yapılar arasındadır. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da çökme meydana gelmez çözücünden ayrılmazlar. “Sol” üzerinde devam eden süreçler sonunda farklı formlarda seramik malzemeler üretilebilir. İnce filmler ise bir alt tabaka üzerine “Sol” ün döndürme, püskürtme, daldırma kaplama yöntemleri ile kaplanmasıyla üretilir. “Sol” bu alt tabaka üzerine kaplandığında ıslak jel(xerojel) haline dönüşecektir. Daha sonra sıcaklık uygulanması ve kurutma ile yoğun jel haline geçerek ince film meydana gelecektir.



**Şekil 3.2.** SOL-JEL sürecinin şematik gösterimi

SOL-JEL Yöntemini diğer film kaplama yöntemleri ile kıyaslandığı zaman birçok avantajları vardır.

- Kaplanan filmin mikro yapısının kolaylıkla kontrol edilmesine olanak sağlar.
- Gerekli alet ve malzeme çok basittir.
- Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlık elde edilebilir.

- Saf kaplama elde edilebilir.
- Düşük işleme ısısı gerektirir.
- Hava kirliliğine sebep olmaz.
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz.
- Yeni malzemelerin bulunabilmesi için uygun bir yöntemdir.
- Gözenekli yapı oluşur.
- Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilir.

#### **Yöntemin Dezavantajları**

- Malzeme maliyeti fazladır.
- Kullanılan malzeme sağlığa zararlı olabilir.

### **3.4. SOL-JEL Kaplama Yöntemleri**

SOL-JEL kaplama yöntemleri üç tanedir. Bunlar; daldırarak kaplama (dip coating), spin kaplama (spin coating) ve püskürterek kaplama (Spray Pyrolysis) yöntemleridir.

#### **3.4.1. Daldırarak kaplama (dip coating)**

Daldırarak kaplama temel olarak bir tabakayı solüsyon içine daldırma ve daha sonra solüsyonu yavaşça geri çekerek yapılan bir yöntemdir. Tabaka dışarı doğru çekilirken fazla solvent tabakadan ayrılır. Daha sonra solvent buharlaşarak ince film elde edilir. Genellikle daldırma birkaç kez tekrarlanarak daha kalın bir film elde edilir. Tek bir daldırma ile elde edilen ideal film kalınlığı 0,1 –0,45 µm arasındadır. Film bundan daha kalın olursa çözelti kurutulduğunda filmdeki yapışma kuvveti filmin taban yüzeyine paralel yönde daralmaya zorlayarak filmin kırılmasına neden olabilir. Daldırarak kaplamada film kalınlığı aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir.



$$d = c_1(\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (3.1)$$

d=kalınlık

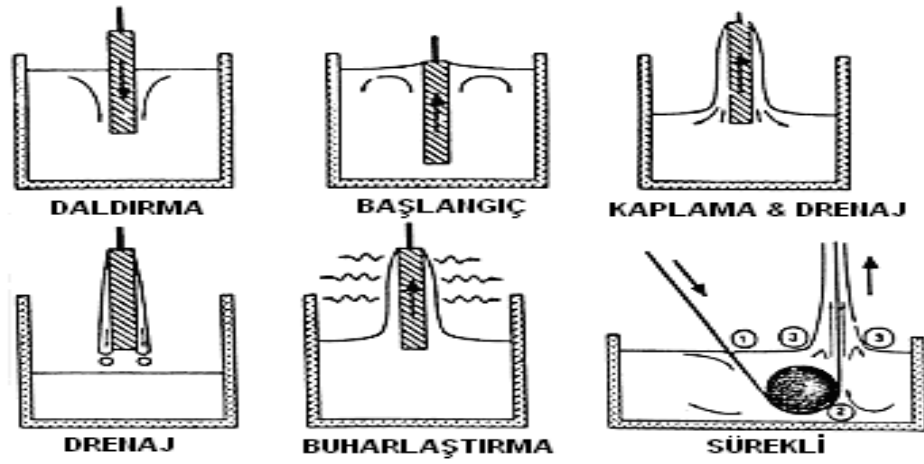
$c_1$ =sabit

U=geri çekme hızı

$\eta$ =viskozite

$\rho$ =yoğunluk

g=yerçekimi ivmesidir.



Şekil 3.3. Daldırarak kaplama yöntemi şematik gösterimi.

### 3.4.2. Püskürterek kaplama (Spray Pyrolysis)

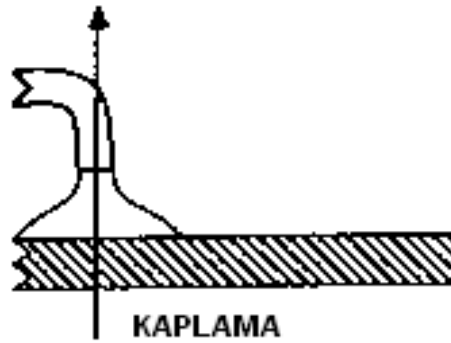
Bu yöntemde solüsyon ısıtılmış tabakaya püskürtülür. Sprey damlacıkları tabakaya çarptığında çözünen madde tabaka üzerinde yoğunlaşırken solvent buharlaşır. Bir süre sonra yüzeyde ince film oluşur.

### 3.4.3. Spin kaplama (Spin Coating)

Spin-kaplamada birkaç damla solüsyon taban üzerine damlatılır. Taban 3000–4000 rpm'e varan hızlarda döndürülür. Taban dönerken solüsyon tabakaya yayılır ve solvent buharlaşmaya başlar. Solventin büyük bir kısmı buharlaştıktan sonra ince film elde edilir. Tabanda kalan solventi buharlaştırmak için düşük sıcaklıklarda (~100–200<sup>0</sup>C) ısıtılır. Bu işlem birkaç kez tekrar edilir. Elde edilen film kalan organikleri buharlaştırmak için yüksek sıcaklıklarda (~300–600<sup>0</sup>C) fırınlanır. Spin kaplama yöntemi aşağıdaki şekilde adım adım incelenebilir.

#### 3.4.3.a. Birinci adım

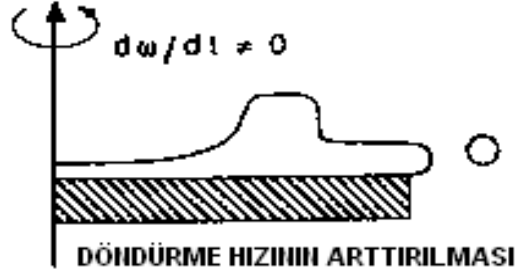
Solüsyonun bir taban üzerine damlatılmasıdır. Bu adımda önemli olan solüsyonun büyük partiküllerden arındırılmış olması ve yüzeye yapışabilir bir özellik göstermesidir.



Şekil 3.4. Solüsyonun spin-coater üzerine damlatılması.

### 3.4.3.b. İkinci adım

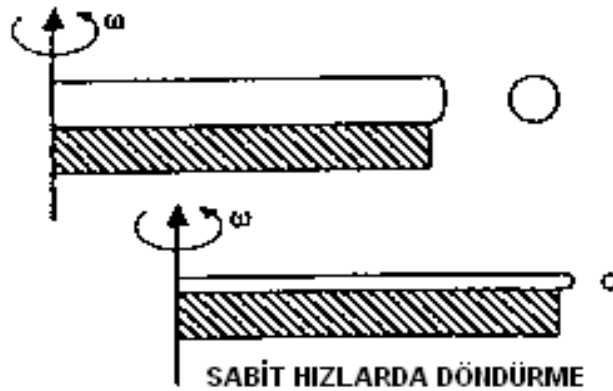
Solüsyonun tabana yayılması ve fazla solüsyonun atılarak ince filmin oluşması için tabanı ivmelendirilmesidir. Bu aşamada hız  $<500$  rpm'dir.



Şekil 3.5. Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülmesi

### 3.4.3.c. Üçüncü adım

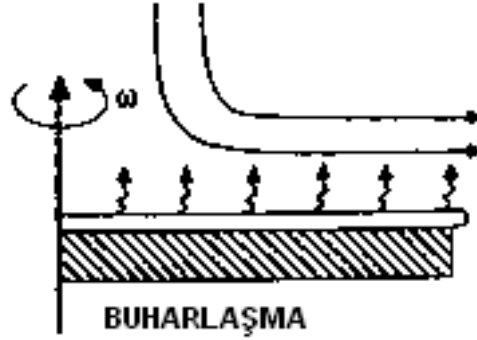
Bu adımda taban sabit bir hızla döner ve solüsyondaki viskoz kuvvetleri akışkanın daha çok incelmesine engel olur. Hız  $\sim 2000-4000$  rpm'dir.



Şekil 3.6. Spin kaplamada çözeltinin yüksek hızlarda döndürülmesi

### 3.4.3.d. Dördüncü adım

Bu adımda film incelendiğinden viskoz kuvvetlerinin etkisinin yerini buharlaşma alır ve jel oluşumu gerçekleşir. Hız ~500 rpm'dir.



**Şekil 3.7.** Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülerek jelleşmenin sağlanması

Spin kaplamada genelde spin hızının yükseltilmesi filmin homojen kaplanmasını artırır. ~2000 rpm'den düşük hızlarda homojen film oluşmamaktadır. Oluşan filmin kalınlığı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

$$d = \frac{d_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 d_0^2 t}{3\eta}}} \quad (3.2)$$

Burada;

d: filmin kalınlığı

$d_0$ : filmin başlangıç kalınlığı

$\rho$ : yoğunluk

$\omega$ : açısal hız

t: zaman

$\eta$ : denge durumundaki viskozite'yi göstermektedir.

### 3.5. Sol-Jel Uygulamaları

Sol jel yönteminin kullanıldığı bazı uygulamalar aşağıdaki gibi verilebilir.

- Mikro devre üretiminde - fotoresistleri kaplamada.
- Magnetik disk kaplamalarında.
- Düz ekran display kaplamalarında- Antireflection kaplamalarında.
- Kopmak Disklerde-DVD, CD ROM, v.b.
- Televizyon tüpü fosforu kaplamada.
- Kimyasal veya termal koruyucu katmanlarda.
- Optik amaçlı filtre kaplamalarında.
- Sol-Jel cam elde etmede.
- İnce seramik tozları elde etmede.

Sol-jel yönteminin üstünlük ve sınırlılıkları da aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** SOL-JEL metodunun üstünlük ve avantajları (Şener, 2006)

Üstünlükleri	Sınırlılıkları
Maliyeti düşüktür.	Film kalınlığını kontrol altında tutmak daha zordur.
Kimyasal kompozisyonu kontrol etmek daha kolaydır.	Yüksek kalitede ince film kristali elde etmede diğer yöntemlere göre daha az idealdir.
Vakum pompası, vakum çemberi v.b. araçlara gerek duymaz.	Solüsyonun yüzeye yapışabilir olması gerekir.
Uygulanması diğer yöntemlere göre daha kolaydır.	

### 3.6. Yapısal Analiz Teknikleri

- X-ışını kırınımı (XRD)
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
- Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)
- Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM)
- X-Işınları kullanılarak enerji ayrımlı analiz(EDX)
- Auger elektron spektroskopisi(AES)
- İkincil iyon kütle spektroskopisi(SIMS)
- Rutherford geri saçılması (RBS)
- Taramalı prop mikroskobu (SPM)
- Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)

#### 3.6.1. Toz Kırınım Difraktometresi (XRD)

XRD kristal malzemelerin karakterizasyonu için güçlü bir tekniktir. Bu cihazlar malzemenin kristal yapıda olup olmadığı, kristal yönelimleri, ortalama tanecik boyutları, kristal kusurları gibi malzeme hakkında bilgi verir. Bu bilgi yapı üzerine gönderilen ışın demetlerinin malzemenin örgü düzlemlerinden karakteristik açılarla saçılması yardımı ile oluşan spektrumdan elde edilir. Elde edilen piklerle örgü içindeki atomik yerleşmeler saptanır.

Bir toz difraktometre de numune etrafında dönecek şekilde, bir kol üzerinde hareketli bir sayaç bulunur. Numune sayaç ile aynı eksen etrafında döner; dönme hızı, sayacın dönme hızının tam olarak yarısıdır. Bundan dolayı, numune yüzeyi, her zaman gelen ve kırınımına uğrayan demetlerin tam ortasında yerleşiktir. Diğer bir deyimle, numune

yüzeyi gelen ve kırınımına uğrayan demetlerle  $\theta$  açısı ve sayaç ise gelen demet ile her zaman  $2\theta$  açısı yapar.

Bu geometrik düzenin amacı; kırınımına uğrayan bütün demetleri, kırınım açısı ne olursa olsun sayacın önündeki aralığın üzerine odaklamaktır. Şöyle ki, X-ışınları tüpündeki aralık, sayaçtaki aralık ve numune yüzeyi yaklaşık olarak hepsi, bir silindir yüzeyi veya "odaklama dairesi" üzerine yerleşik olduğunda, daha önce değinilen odaklama koşulu sağlandığında, X-ışınları tüpünden gelen demetler ıraksak olsa bile odaklama meydana gelir (Yalçın 2005).

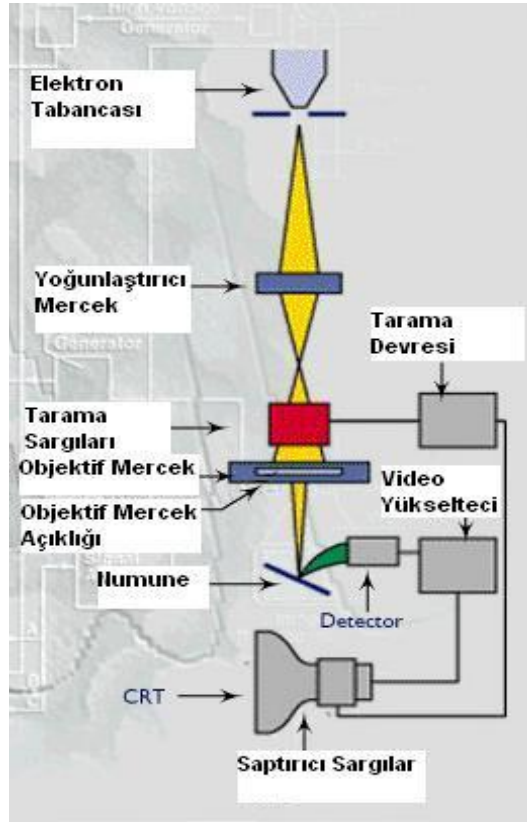


**Şekil 3.8.** Toz kırınım difraktometresinin şematik görünümü

### 3.6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunun yapısı şematik olarak Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Elektron tabancasının V-şeklindeki tungsten filamanı vakum içerisinde yaklaşık 2800  $^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklığa kadar ısıtılır. Termiyonik olayla tungstenden elektronlar salınır ve bunlar  $\sim 30$  kV'luk negatif bir potansiyel yardımıyla filamandan itilirler. Havası boşaltılmış tüp içerisinde geçen elektronlar, tüpün etrafına yerleştirilmiş olan elektromanyetik mercekler (2 veya 3 tane) yardımıyla numune üzerine odaklanırlar.

Tarayıcı bobinler odaklanmış elektron demetinin, numuneyi bir baştan bir başa taramasını sağlar. Numuneden yayınlanan elektronlar detektörler tarafından toplanarak, gelen demet ile eş zamanlı olarak taranan, katot ışınları tüpü üzerinde görüntü oluştururlar. Görüntü kontrastı, elektronik kontrol düğmelerinin ayarlanması ile geniş ölçüde değiştirilebilir.

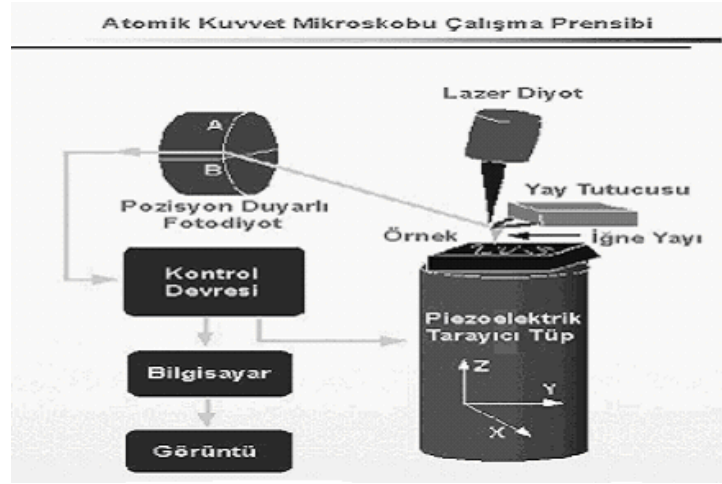


Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı

### 3.6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu, sıvı ya da katı örneklerin yüzey topografisini nanometre (nm) seviyesinde görüntüleyebilen ve moleküler arası (nN, pN) ölçebilen bir sistemdir.





**Şekil 3.10.** AFM çalışma prensibi

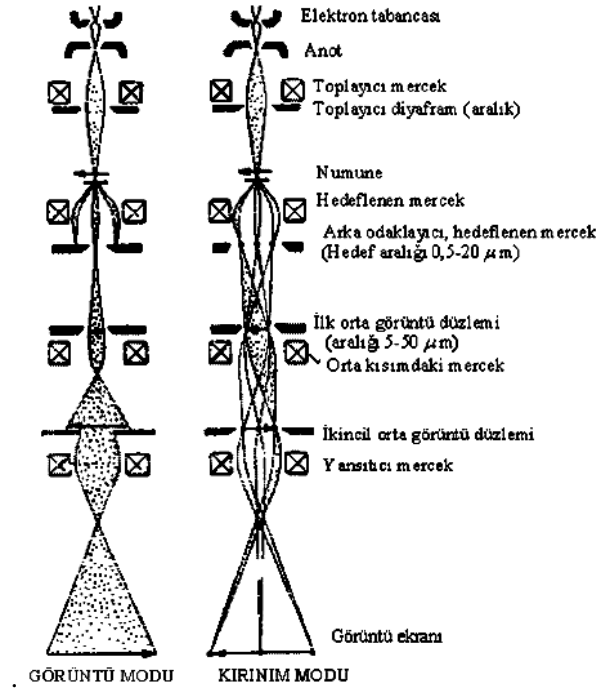
Örnek ile iğne arasındaki kuvvet etkileşimi sonucu kaldıraç mekanizması nm ölçeğinde hareket eder. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığı ile derlenerek ya örneğin görüntüsü elde edilir ya da iğne ile örnek arası etkileşimler ölçülür (Doğan 2004).

AFM çalışma ilkesi özellikleri ve kullanım alanları aşağıdaki gibidir:

- 1.) Hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü üç boyutlu görüntüsü elde edilir.
- 2.) Örneğin iletken olma koşulu yoktur.
- 3.) Örnek hazırlama, kullanım kolaylığı ve kapladığı hacim ile SEM'e alternatif bir mikroskopik tekniktir .
- 4.) Hava, sıvı, vakum ortamlarında görüntüleme yapılabilir.
- 5.) Biyolojik örnekler, kaplamalar, seramikler, kompozitler, camlar, metaller, polimerler ve yarıiletkenler gibi materyallerin yüzeyleri ayrıntılı görüntülenebilir ve elektriksel yük, manyetiklik, hidrofilik gibi çeşitli özellikleri belirlenebilir.

#### **3.6.4. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)**

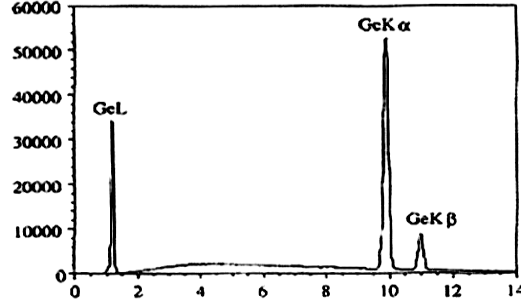
Kullanıcıya filmin kristalografisinde önem verdiği kayda değer bilgiyi vermesi, görüntü modunda her iki düzlem görüntüsünde ve filmlerin kesit görüntülerinde yüksek çözünürlükte görüntü sağlaması açısından elektron kırınımı avantajını içeren geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) karmaşık bir karakterizasyon tekniğidir. Bu teknik kullanılarak kusur yapıları, tanecik sınırlarının yapıları, faz tanımlaması, kristalografik yönelim, arayüzey kalitesi gibi önemli bilgiler elde edilebilir. Şekil 3.11, TEM'in iki temel çalışma modu olan görüntü ve kırınım modlarını göstermektedir. Elektronlar termiyonik olarak tabancadan yayınlanırlar ve yüksek gerilim altında (100 keV'dan daha fazla) ivmelendirilirler. Bir toplayıcı mercekle elektron demetini numune üzerine yönlendirir. Elektronlar numuneye çarptıklarında iki tip saçılma meydana gelir. Bunlar: enerji kaybının olmadığı esnek saçılma ve biraz enerji kaybının olduğu esnek olmayan saçılmadır. Esnek olmayan saçılmadaki elektronlar iletilen demetin şiddetindeki uzaysal değişimi verirken, kırınım desenleri esnek olarak saçılan elektronlardan elde edilebilir. Elektron demeti ile numunenin tane sınırları, dislokasyonlar, kusur bölgeleri, yoğunluk değişimi gibi bölgeleri arasındaki esnek olmayan etkileşimler esnek olmayan saçılmaya neden olurlar.



Şekil 3.11. TEM'in görüntü ve kırınım modlarındaki şeması.

### 3.6.5. X-ışınları Kullanılarak Enerji Ayırmalı Analiz (EDX)

Bu teknikte (EDX) dış kabuğundaki (örneğin 2s kabuğu) bir elektron bir x ışını yayınlanması ile sonuçlanan daha alt bir kabuktaki bir boşluğa (hole) atlayarak enerjisini düşürür. Bu yayınlanan x-ışınları, emisyona maruz kalan belirli atomların karakteristiğidirler. Bu yüzden bir atomun x-ışınları spektrum çizgilerine bakarak bu atom belirlenebilir.



**Şekil 3.12.** EDX tekniği kullanılarak Ge için elde edilen ve farklı elektron geçişlerine tekabül eden çok sayıdaki emisyon çizgilerine ait spektrum.

### 3.6.6. Auger (Öje) Elektron Spektroskopisi (AES)

AES tekniği Auger geçişlerinin avantajını içerir. Auger işleminde üç tane elektron seviyesi gerekir, şöyle ki; bir dış kabuktaki bir elektron enerjisini bir boşluğu doldurmak için azaltır. Bir foton oluşması yerine, bu işlem üçüncü bir seviyeden bir elektron salınması ile sonuçlanabilir. Atomu terk eden bu elektron Auger elektronu olarak adlandırılır. EDX'e benzer olarak incelenen belirli bir atom Auger spektral çizgilerine bakılarak belirlenebilir. Karakteristik Auger spektrometresi kirliliklerden korunmak için yüksek vakum altında (10<sup>-10</sup> Torr seviyesinde) tutulur. 2 keV enerjilik odaklanan bir elektron demeti ile test altındaki tüm numune yüzeyi taranır. Sonra yayınlanan Auger elektronları bir analizörle analiz edilir. Auger pikleri zor bir şekilde temel sayma sinyallerinin üzerinde ayırt edilebilir.

### 3.6.7. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS tekniğinde EDX ve AES durumundaki elektronlardan ziyade bir kaynak olarak düşük enerjili X-ışınları kullanılır. Fotoelektrik olay yardımıyla foton soğurulduğunda elektronlar yayınlanır. Bu durumdaki yayınlanan elektronun enerjisi şu şekilde yazılabilir:

$$E_{KE} = h\nu - E_{BE} \quad (3.3)$$

Burada  $E_{KE}$  yayınlanan elektronun enerjisi,  $h\nu$  gelen fotonun enerjisi ve  $E_{BE}$  bağı elektron halini içeren enerjidir. Bağlanma enerjisi değerleri doğal özellik olduğu için fotoelektron enerjisi ölçülerek belirli bir atomu tanımlamak mümkün olacaktır. Belirtmek gerekir ki, çok bileşenli numuneler için piklerin şiddeti incelenen bölge içindeki elementin konsantrasyonu ile orantılıdır.

### 3.6.8. İkincil İyon Kütle Spektroskopisi (SIMS)

SIMS bir katının yüzeyinde ve içerisindeki farklı tipteki atomların miktarını ve hüviyetini tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte malzeme, malzemedeki atomların uzaklaştırılması veya saçılması (sputtering) ile sonuçlanan yüksek enerjili (1-30 keV) iyon demeti ile bombardıman edilir. “İkincil iyonlar” olarak adlandırılan bu uzaklaştırılan atomların küçük bir yüzdesi ya pozitif ya da negatif iyonlar olarak ayrılırlar. Daha sonra bu saçılan ikincil iyonlar toplanır ve bir kütle/yük spektrometresi ile analiz edilir. Elementlerin konsantrasyonları ikincil iyonlara uygun sayım yapılarak, elementlerin atomik kütleleri vasıtasıyla belirlenir.

### 3.6.9. Rutherford Geri Saçılması (RBS)

RBS tekniğinde, küçük kütleli (He, C, N, ...vb) iyonların yüksek enerjili (MeV mertebesinde) demetleri hızlandırılır, toplanır ve çalışılan numune üzerine odaklanır. Bu yüksek enerjili demetler numunenin iç kısımlarına (birkaç mikron) nüfuz edebilme kabiliyetine sahiptirler. Bu tür demetler yüzey atomlarının birazcık saçılmasına neden olurlar. Bazen atomik elektron bulutunun içine girerler ve hedef atomların çekirdekleri ile çarpışırlar. Sonuç Rutherford saçılması olarak bilinen iyon ve çekirdek arasındaki Coulomb itmesinden ortaya çıkan bir esnek saçımadır. Enerji ve momentumun korunumu yasalarından biliriz ki, şayet  $M_0$  kütleli ve  $E_0$  enerjisine sahip gelen bir iyon,  $M$  kütleli bir atomun yüzeyine çarparsa, esnek çarpışma iyonunun bir  $E_1$  enerjisine sahip olacaktır ve bu enerji şu şekilde verilir:

$$E_1 = \left\{ \frac{(M^2 - M_0^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_0 \cos \theta}{M_0 + M} \right\}^2 E_0 \quad (3.4)$$

Burada  $\theta$  saçılma açısıdır.  $M_0$  ve  $\theta$  'nın sabit bir değerinde  $E_1$  sadece hedef atomun atom ağırlığına bağlı olacaktır. Bu yüzden  $E_1$  farklı hedefler için farklı olacak ve bu enerji kaydedilerek farklı atomlar arasındaki enerji ayırt edilebilir. Bu teknik çok tabakalı numunelere de uygulanabilir. Bu durumda sadece saçılan demetin enerjisi değil aynı zamanda şiddeti de numune içindeki farklı saçılmalardan etkilenecektir. Bu durumda üst tabaka, alt tabakalardakinden daha yüksek şiddette saçılan demetlere sahip olacaktır.

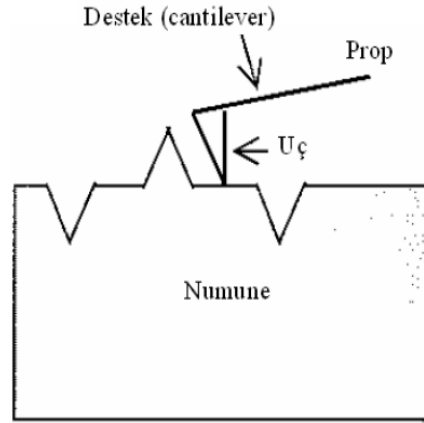
### 3.6.10. Taramalı Prop Mikroskobu (SPM)

SPM (Taramalı Prop Mikroskobu) yüzey morfolojisi çalışması için kullanışlı bir metottur. Bu metot cisim yüzeyi boyunca aşırı sivri bir uç (eğrilik yarıçapı 3-50 nm) tarayıcı olarak görev yapar. Bu uç, uçun yüzey şeklini takip edebilmesine olanak sağlayan esnek bir desteğe (cantilever'a) monte edilir (Şekil 3.13). Uç, araştırılan numunenin yakınında hareket ettirildiğinde, uç ile yüzey arasındaki etkileşme kuvvetleri desteğin hareketini etkiler. Bu hareketler seçici sensörler tarafından kaydedilir.

Üç tip önemli SPM vardır:

- **Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)** uç ile yüzey arasındaki etkileşme kuvvetini ölçer. Uç yüzey boyunca sürüklenebilir veya hareket ederken titreşebilir. Etkileşme kuvveti numunenin tabiatına, prop uça ve uç ile yüzey arasındaki mesafeye bağlıdır.
- **Taramalı Elektron Mikroskobu (STM)** uç ve numune çok kısa bir mesafe ile ayrıldıklarında, ikisi arasında akan zayıf elektriksel kuvveti ölçer.

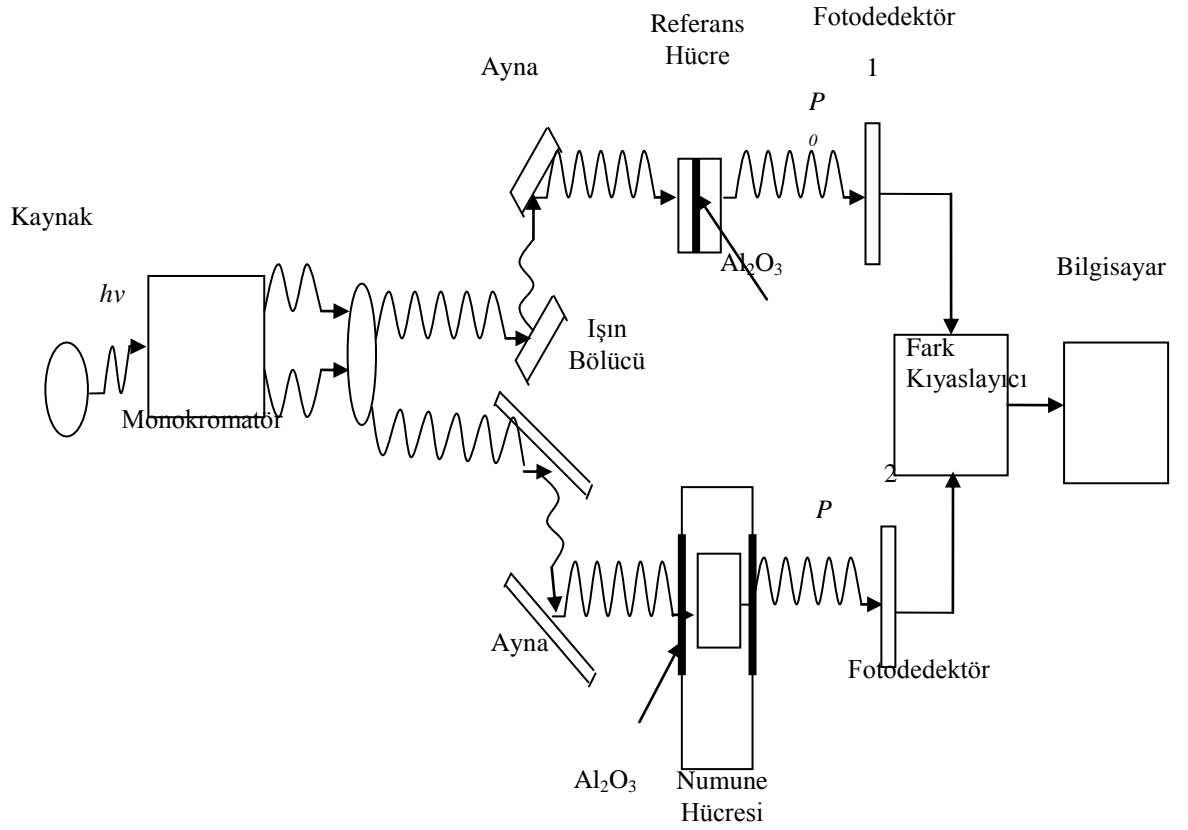
- **Yakın-Alan Taramalı Optik Mikroskobu (NSOM)** numuneye çok yakın çok zayıf bir ışık kaynağını inceler. Bu ışığın enerjisinin kaydedilmesi görüntü oluşturur. NSOM geleneksel ışık mikroskobundan daha düşük çözünürlük sağlayabilir.



**Şekil 3.13.** Numune yüzeyini tarayan bir AFM' nin şeması.

### 3.7. Soğurma Ölçümlerinin Alınması

Soğurma ölçümleri bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için en kullanılan metotlardan birisidir. Yapılan bu ölçümler neticesinde numune zarar görmediği için oldukça tercih edilmektedir. Şekil 3.14 de soğurma ölçümünün blok şematik diyagramı verilmektedir. Kaynaktan gelen ışın monokromatörden geçerek ışın bölücüye gelmekte, ışın bölücü de birisi referans diğeri numune hücrelerine gönderilmek üzere ikiye ayrılmakta ve aynalar vasıtasıyla bu hücrelere gönderilmektedir. İnce filmlerde tamamen filmde gelen soğurmayı ölçmek için spektrometrenin referans gözüne üzerine film büyütülen taban malzemenin konulması gerekir, böylece soğurulduktan sonra her iki fotodedektöre gelen ışınlar fark yükseltisinde kıyaslanarak bilgisayara gönderilir filmde gelen soğurma bilgisayardaki uygun yazılım sonucunda ölçülür (Kundakçı 2007).



**Şekil 3.14.** Soğurma ölçümünün blok şematik gösterimi (Gürbulak *et al.* 2007).

### 3.8. SILAR Metoduyla ZnO ve CdO nun Büyütülmesi

#### 3.8.1. Altlıkların hazırlaması

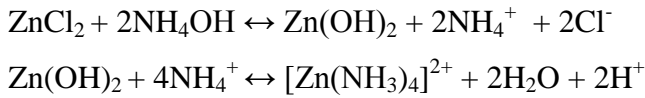
Taban malzemesinin (substrate) belirlenmesi için cam, safir, kuartz, İTO ve bant kullanılarak çeşitli denemeler yapılmış ve en iyi filmlerin bant üzerinde elde edilmesi nedeniyle bir yüzeyi bant ile kaplanmış, kalınlığı 1mm ve kenar uzunlukları yaklaşık olarak 2cm ve 1cm olan mikroskop camları (lam) taban malzemesi olarak kullanılmıştır. Mikroskop camları, öncelikle yağlardan arındırılmak için sabunlu suda iyice yıkandıktan sonra aseton içinde 10 dakika daha sonra da bire bir (1:1) etanol su karışımı



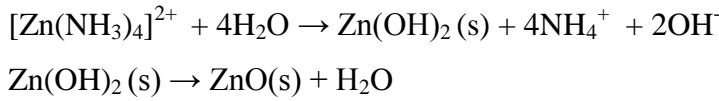
içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlenmiştir. Temizlenmiş mikroskop camları kurutulduktan sonra de iyonize su ile tekrar temizlenmiştir ve tekrar kurutulmuştur.

### 3.8.2. ZnO ince filmlerinin SILAR metoduyla büyütülmesi

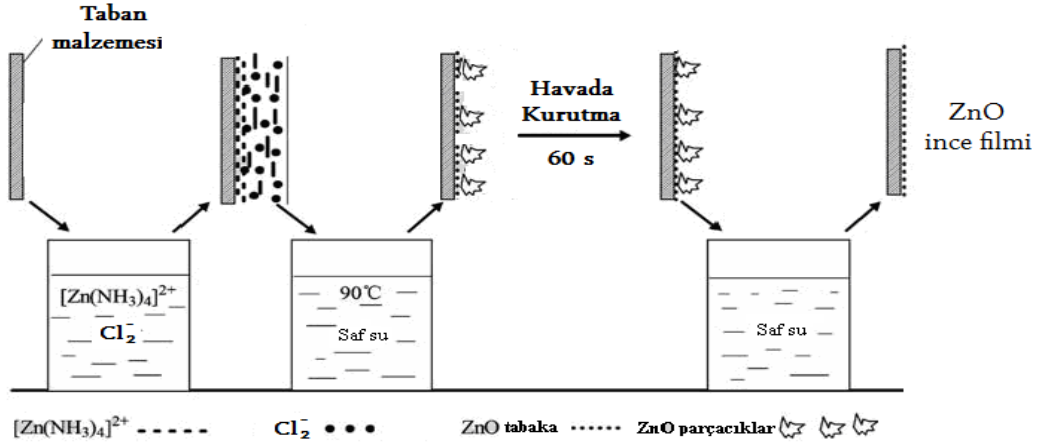
ZnO ince filmlerinin üretimi için ( $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) çinko-amonyak kompleksi kullanılır. Çinko-amonyak kompleksini hazırlamak için 0,1M  $\text{ZnCl}_2$  ( $\text{pH} \approx 5,5$ ) ve %25-28  $\text{NH}_3$  çözeltileri [10:1] oranında karıştırılır. ZnO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması Şekil 3.15 de şematik olarak gösterilmiştir. Büyüme aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



$\text{ZnCl}_2$  ve  $\text{NH}_3$  çözeltileri karıştırıldığında yukarıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $\text{pH} \approx 10$ ) kompleksi oluşur. Taban malzemesi  $90^\circ\text{C}$  deki su içerisinde batırıldığında ise aşağıdaki reaksiyonları gerçekleşir ve ZnO ince filmi taban malzemesi üzerinde oluşur.



Taban malzemesi  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  çözeltisi içerisinde 15 saniye bekletilir ve  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kompleksini içeren bir sulu ince film tabakası taban malzeme yüzeyine kaplanır. Taban malzemesi çözelti içerisinde çıkarılır ve  $90^\circ\text{C}$  sıcaklığındaki saf su içerisinde 7 saniye bekletilir. Burada amaç,  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO}$  dönüşümünü sağlamaktır.

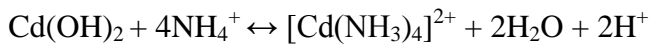


**Şekil 3.15.** ZnO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması

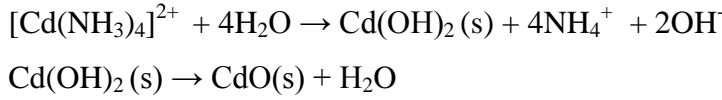
Taban malzemesi  $90^\circ C$  sıcaklığındaki saf su içerisinde çözümlenerek 60 saniye boyunca hava ortamında kurutulur. Son olarak taban malzemesi oda sıcaklığındaki saf su içerisinde 30 saniye çalkalanır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı bir ZnO tabakası elde edilir. Döngü sayısını artırarak istenilen kalınlıkta filmler elde edilir. Bu SILAR döngüsünü 60 kez (cam taban için) tekrarlayarak ZnO ince filmler elde edildi.

### 3.8.3. CdO ince filmlerinin SILAR metoduyla büyütülmesi

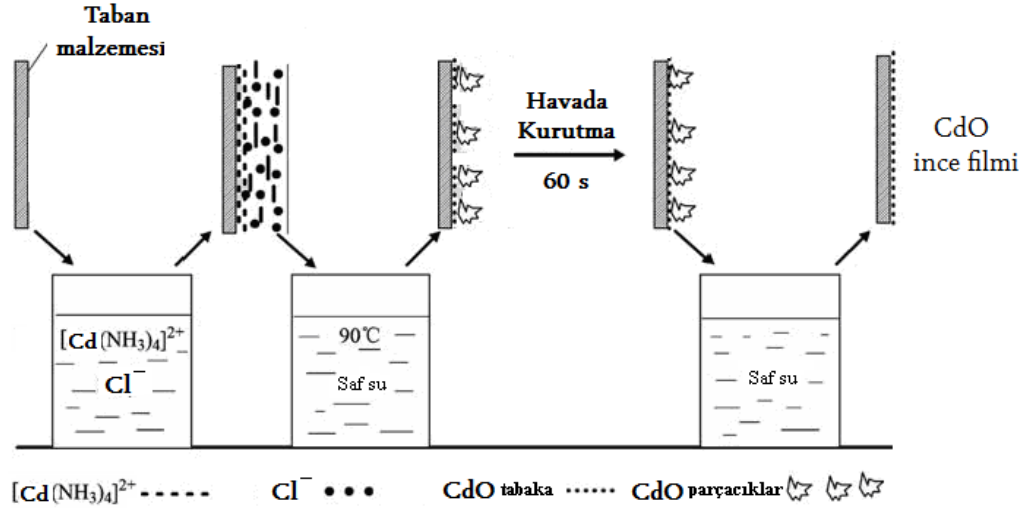
CdO ince filmlerinin üretimi için  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$  kadmiyum-amonyak kompleksi kullanılır. Kadmiyum-amonyak kompleksini hazırlamak için 0,1M  $CdCl_2$  ( $pH \approx 5,5$ ) ve %25-28  $NH_3$  çözeltileri [10:1] oranında karıştırılır. CdO ince filmlerinin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması Şekil 3.16'da şematik olarak gösterilmiştir. Büyüme aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



$\text{CdCl}_2$  ve  $\text{NH}_3$  çözeltileri karıştırıldığında yukarıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $\text{pH} \approx 10$ ) kompleksi oluşur. Taban malzemesi  $90^\circ\text{C}$  deki su içerisine batırıldığında ise;



reaksiyonları gerçekleşir ve CdO ince filmi taban malzemesi üzerinde oluşur.



**Şekil 3.16.** CdO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması

Taban malzemesi  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  çözeltisi içerisinde 20 saniye bekletilir ve  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kompleksini içeren bir sulu ince film tabakası taban malzeme yüzeyine kaplanır. Taban malzemesi çözelti içerisinde çıkarılır ve  $90^\circ\text{C}$  sıcaklığındaki saf su içerisinde 7 saniye bekletilir. Burada amaç,  $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{CdO}(\text{s})$  dönüşümünü sağlamaktır. Taban malzemesi  $90^\circ\text{C}$  sıcaklığındaki saf su içerisinde çıkartılarak 60 saniye boyunca hava ortamında kurutulur. Son olarak taban malzemesi oda sıcaklığındaki saf su içerisinde 30 saniye çalkalanır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı bir CdO tabakası elde

edilir. Döngü sayısını artırarak istenilen kalınlıkta filmler elde edilir. Bu SILAR döngüsünü 30 kez tekrarlanarak (cam taban için) CdO ince filmler elde edildi. Elde edilen CdO ince filmi oksijen ortamında 400<sup>0</sup>C de 1 saat tavlansmıştır.

### **3.9. SOL-JEL Metoduyla ZnO ve CdO ince filmlerin büyütülmesi**

#### **3.9.1. Altlıkların hazırlanması**

Taban malzeme (substrate) için cam, safir, kuartz, ITO ve bant kullanılarak çeşitli denemeler yapılmış ve en iyi filmlerin bant üzerinde elde edilmesi nedeniyle bir yüzeyi bant ile kaplanmış, kalınlığı 1mm ve kenar uzunlukları yaklaşık olarak 1.5 cm ve 2.5 cm olan mikroskop camları (lam) taban malzemesi olarak kullanılmıştır. Mikroskop camları, öncelikle yağlardan arındırılmak için sabunlu suda iyice yıkandıktan sonra aseton içinde 5 dakika, deiyonize su içinde 5 dakika, methanol içinde 5 dakika daha sonra da yine deiyonize su içinde 5 dakika ultrasonik olarak temizlenmiştir ve azot ortamında kurutulmuştur.

#### **3.9.2. ZnO ince filmlerinin SOL-JEL metoduyla büyütülmesi**

ZnO ince filmlerin üretimi için  $\{Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O\}$  cinko asetat di hidrat 1M olarak 10 ml lik balon joje içine konulur ve içine oran [1:1] olacak şekilde 1M Monoethanolamine ilave edilir. Daha sonra 10 ml tamamlanıncaya kadar çözücü olarak 2-Methoxyethanol ilave edilir. Daha sonrasında manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırıldıktan sonra homojen bir solüsyon elde edildi. Büyütme işlemi için SOL-JEL metodunun Spin Kaplama (Spin Coating) yöntemi kullanıldı. Burada ilk adım olarak altlık malzeme (adi cam) spin coating üzerine konuldu ve üzerine hazırlanan solüsyon 60 µm olarak cam üzerine damlatıldı. Solüsyonun tabana yayılması ve fazla solüsyonun atılarak ince filmin oluşması için taban 3000 rpm hızda 25 sn döndürüldü. Daha sonra film buharlaşma başlar ve jel oluşumu gerçekleşir. Spin coaterden alınan film 250<sup>0</sup>C de

ısıtılmış fırında 10 dakika pişirilir ve çözeltinin kurutulması sağlanır. Bu işlem toplam 10 defa tekrar edilir.10 döngünün sonunda oluşan film kusurların yok olması açısından 500<sup>0</sup>C de ısıtılmış fırında 1 saat tavllanır ve ZnO ince filmimiz büyümüştür.

### **3.9.3. CdO ince filmlerinin SOL-JEL metoduyla büyütülmesi**

CdO ince filmlerin üretimi için  $\{Cd(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O\}$  kadminyum asetat di hidrat 0.5 M olarak 10ml lik balon joje içine konulur ve içine oran [1:1] olacak şekilde 0.5 M Monoethanolamine ilave edilir. Daha sonra 10 ml tamamlanıncaya kadar çözücü olarak 2-Methoxyethanol ilave edilir. Daha sonrasında manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırıldıktan sonra homojen bir solüsyon elde edildi.

Büyütme işlemi için SOL-JEL metodunun Spin Kaplama (Spin Coating) yöntemi kullanıldı. Burada ilk adım olarak altlık malzeme (adi cam) spin coating üzerine konuldu ve üzerine hazırlanan solüsyon 60 µm olarak cam üzerine damlatıldı. Solüsyonun tabana yayılması ve fazla solüsyonun atılarak ince filmin oluşması için taban 3000 rpm hızda 25 sn döndürüldü. Daha sonra film buharlaşma başlar ve jel oluşumu gerçekleşir. Spin coaterden alınan film 200<sup>0</sup>C de ısıtılmış fırında 10 dakika pişirilir ve çözeltinin kurutulması sağlanır. Bu işlem toplam 5 defa tekrar edilir.5 döngünün sonunda oluşan film kusurların yok olması açısından 450<sup>0</sup>C de ısıtılmış fırında 1 saat tavllanır ve CdO ince filmimiz büyümüştür.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Yapısal Karakterizasyon

#### 4.1.1. İnce filmlerin X-ışını kırınım ölçüleri

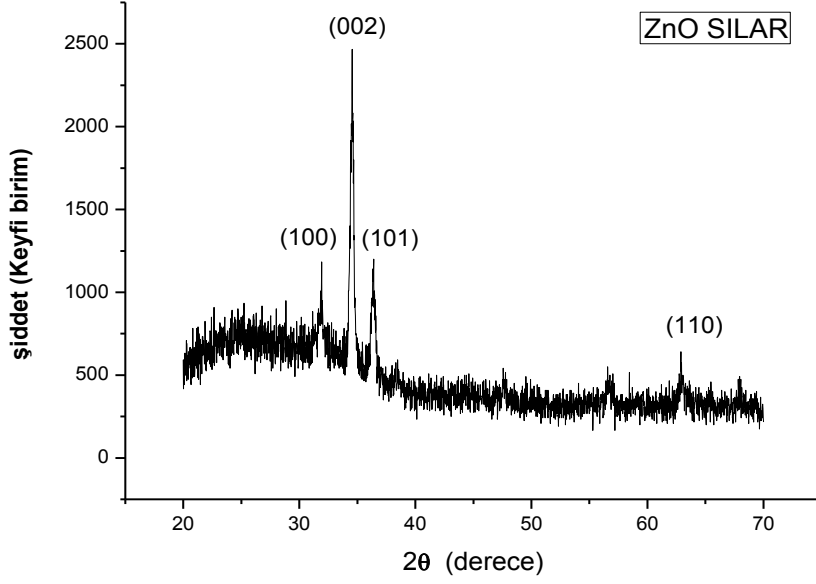
SILAR tekniği ve SOL-JEL tekniğiyle büyütülen ince filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla filmlerin XRD desenleri Rigaku 2200D/Max Difraktometre cihazında  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$  dalgaboylu  $\text{CuK}\alpha$  ışını kullanılarak  $2\theta=20-70^\circ$  aralığında  $0.1^\circ$  lik adımlarla alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak filmlerin yapısal özellikleri analiz edilmiştir. Bu amaçla, XRD desenlerinden alınan kırınım açısı ( $2\theta$ ), yarı pik genişliği (FWHM) değerleri ve ifadeleri kullanılarak; düzlemler arası mesafe (d), tane boyutu (D), değerleri hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla yapısal özellikler açıklanmaya çalışılmıştır. Elde edilen ZnO ve CdO ince filmlerinin X-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üzerine parantez içerisinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri belirtilmiştir.

Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde piklerin genişlikleri ve her iki teknik için farklılık göstermektedir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve genişlikleri dar ise filmlerde kristalleşmenin iyi olduğu, piklerin şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük ise filmlerde kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir.

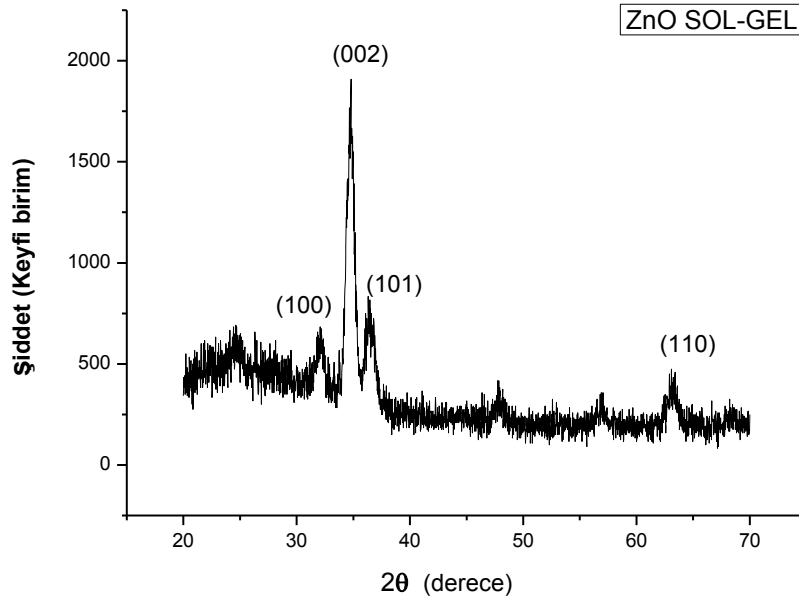
#### 4.1.1.a. ZnO ince filmler

SILAR tekniği ve SOL-JEL tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen ZnO ince filminin XRD desenleri sırası ile Şekil 4.1 ve 4.2 de verilmiştir. Cam taban malzeme

üzerine büyütülen ZnO ince filmler her iki metot içinde büyütülebilen en iyi şartlarda büyütülmüştür.



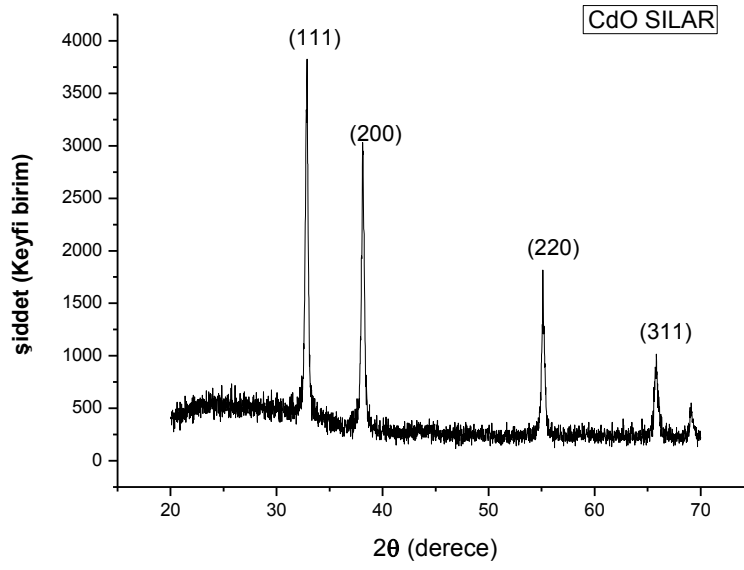
Şekil 4.1. SILAR tekniğiyle büyütülmüş ZnO ince filminin XRD spektrumu.



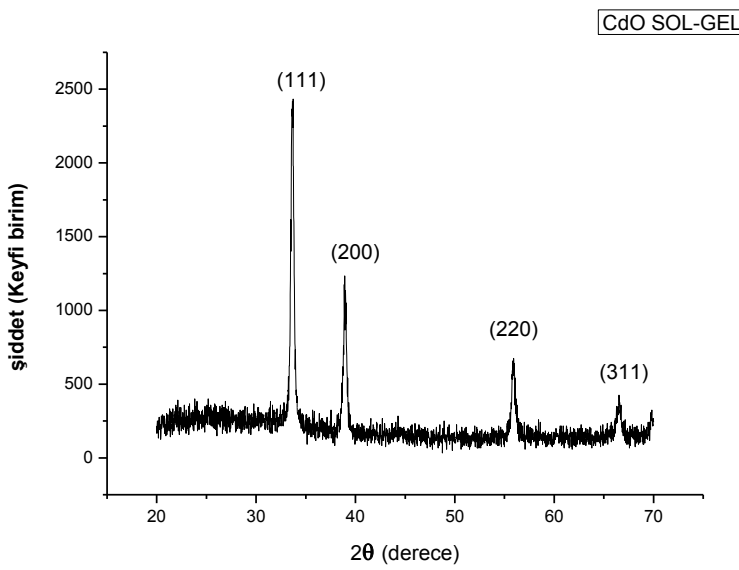
Şekil 4.2. SOL-JEL tekniğiyle büyütülmüş ZnO ince filminin XRD spektrumu.

#### 4.1.1.b. CdO ince filmler

SILAR tekniği ve SOL-JEL tekniği ile cam taban malzeme üzerine bytlen CdO ince filminin XRD desenleri sırası ile Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 de verilmiştir.



Şekil 4.3. SILAR tekniğiyle bytlm CdO ince filminin XRD spektrumu.

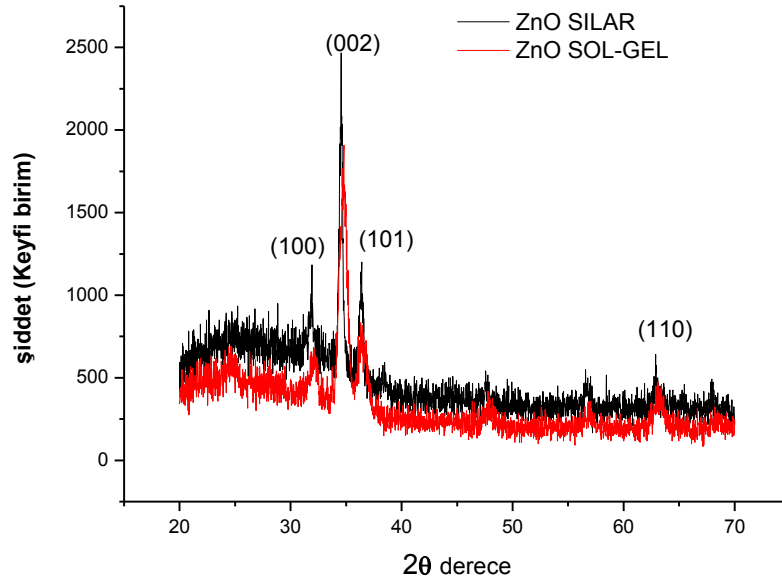


Şekil 4.4. SOL-JEL tekniğiyle bytlm CdO ince filminin XRD spektrumu.



#### 4.1.1.c. SILAR ve SOL-JEL için ölçülmüş ZnO ince filminin XRD görüntüsü

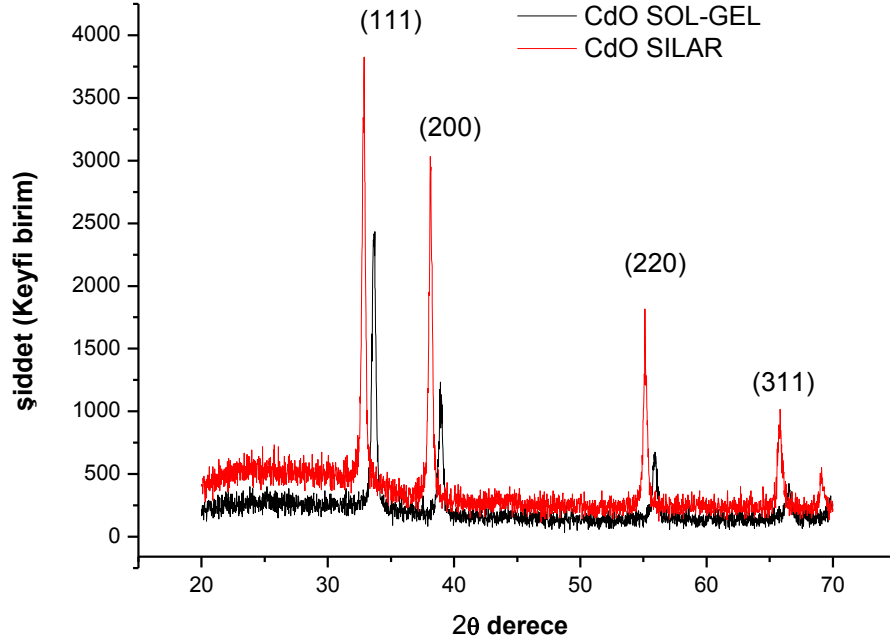
SOL-JEL ve SILAR numune büyütme için kullanılan en önemli yöntemlerden ikisidir. Burada ZnO ince filminin SILAR ve SOL-JEL metoduyla ölçülen XRD görüntüleri bir arada Şekil 4.5 de verilmiştir. Yazılan miller indisleri her iki metot için ortakdır.



Şekil 4.5. SILAR ve SOL-JEL ile büyütülen ZnO in XRD spektrumu

#### 4.1.1.d. SILAR ve SOL-JEL için ölçülmüş CdO ince filmin XRD görüntüsü

SOL-JEL ve SILAR numune büyütme için kullanılan en önemli yöntemlerden ikisidir. Burada CdO ince filminin SILAR ve SOL-JEL metoduyla ölçülen XRD görüntüleri bir arada Şekil 4.6 da verilmiştir. Yazılan miller indisleri her iki metot için ortakdır.



Şekil 4.6. SILAR ve SOL-JEL ile büyütülen CdO in XRD spektrumu

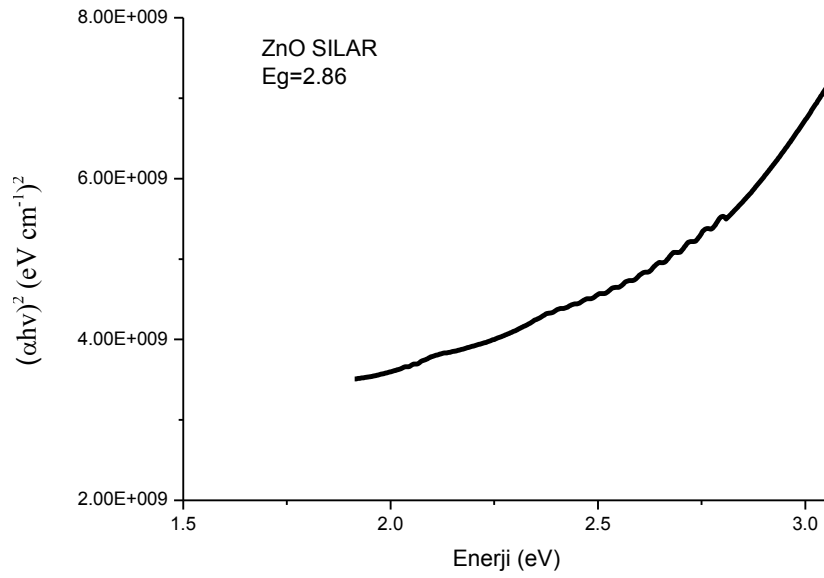
## 4.2. Optik Karakterizasyon

### 4.2.1. İnce Filmlerin Optik Soğurma Ölçüleri

SILAR tekniği ve SOL-JEL tekniği ile büyütülen ince filmlerinin optik özelliklerini incelemek amacıyla filmlerin optik soğurma ölçümleri  $\pm 0,3$  nm hassasiyete sahip ve çalışma aralığı dalga boyu cinsinden 190-1100 nm olan Perkin Elmer UV/VS Lambda 2S spektrometresi ile alınmıştır. Oda sıcaklığında alınan soğurma ölçümleri kullanılarak soğurma spektrumu  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eVcm}^{-1}$ )<sup>2</sup>, nin enerjiye bağlı grafikleri çizilmiştir.

#### 4.2.2. SILAR Tekniği İle Büyütölmüş ZnO İnce Film

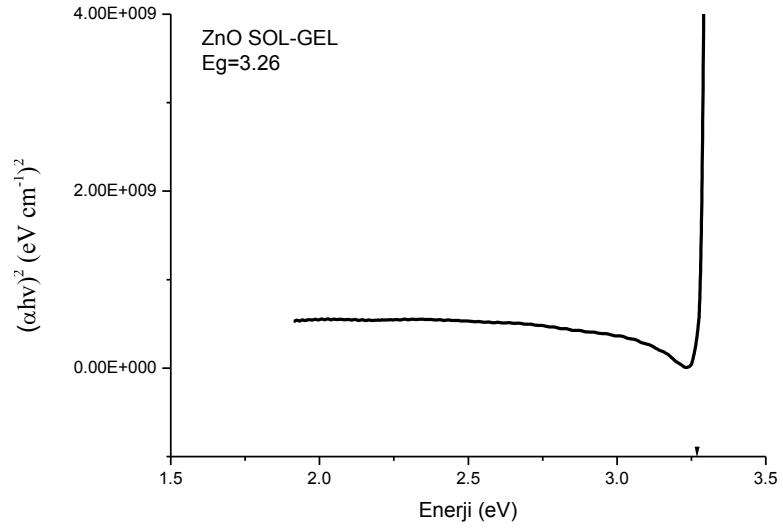
SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütölen ZnO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçöleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eV cm}^{-1}$ )<sup>2</sup>,nin enerjiye bağlı grafiği Şekil 4.7 de verilmiştir.



Şekil 4.7. SILAR tekniği ile büyütölen ZnO in soğurma grafiği

#### 4.2.3. SOL-JEL Tekniği İle Büyütölmüş ZnO İnce Film

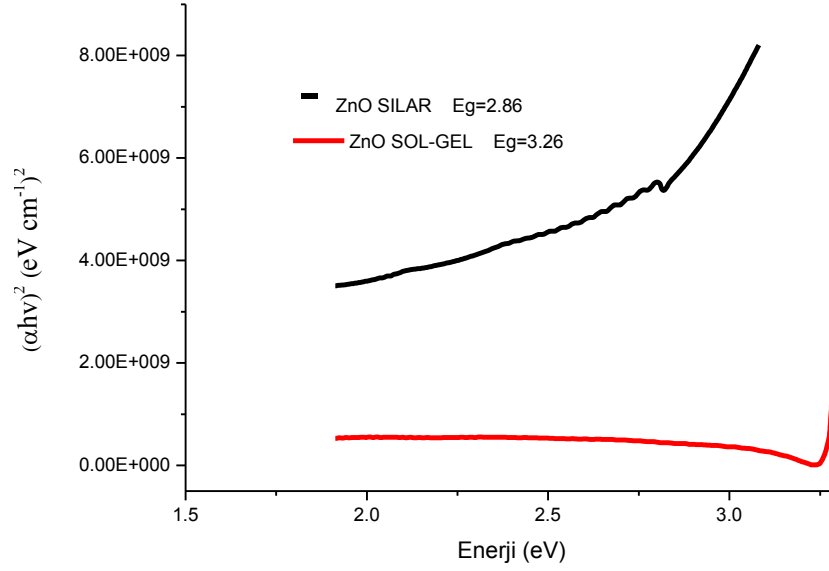
SOL-JEL tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütölen ZnO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçöleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eV cm}^{-1}$ )<sup>2</sup>,nin enerjiye bağlı grafikleri Şekil 4.8 de verilmiştir.



**Şekil 4.8.** SOL-JEL tekniği ile büyütülen ZnO in soğurma grafiği

#### 4.2.4. SILAR ve SOL-JEL Tekniği İle Büyütülmüş ZnO İnce Film

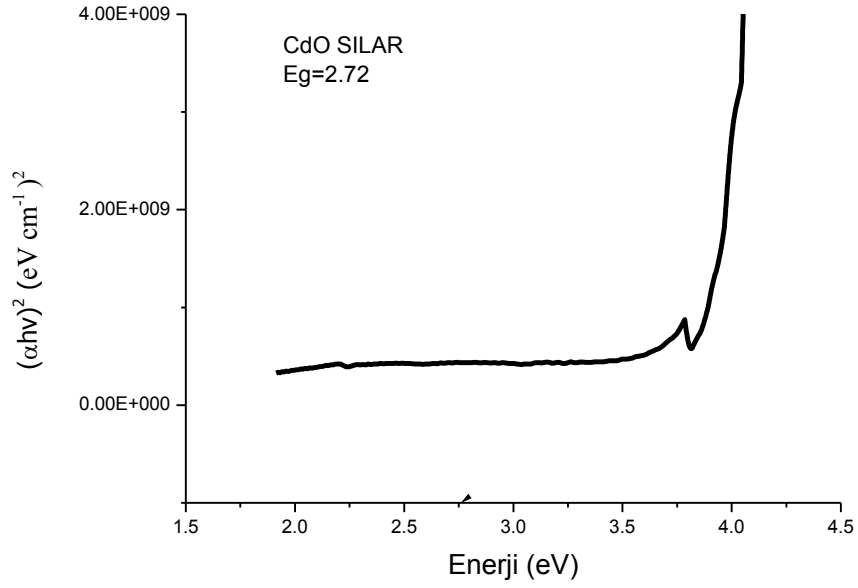
SILAR ve SOL-JEL tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen ZnO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eV cm}^{-1}$ )<sup>2</sup>, nin enerjiye bağlı grafikleri birleştirilmiş olarak Şekil 4.9 da verilmiştir.



**Şekil 4.9.** SILAR ve SOL-JEL İle Büyütülmüş ZnO in Birlikte Soğurma Grafiği

#### 4.2.5. SILAR Tekniği İle Büyütülmüş CdO İnce Film

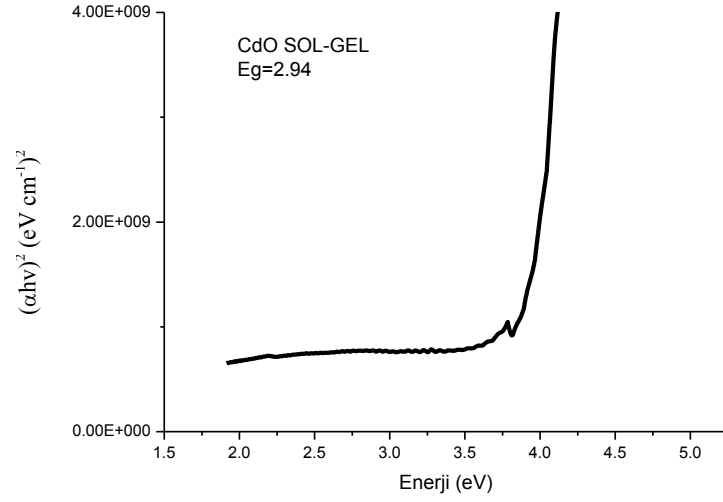
SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen CdO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eV cm}^{-1})^2$ 'nin enerjiye bağlı grafikleri Şekil 4.10 da verilmiştir.



**Şekil 4.10.** SILAR tekniği ile büyütülen CdO ince filminin soğurma grafiği

#### 4.2.6. SOL-JEL Tekniği İle Büyütülmüş CdO İnce Film

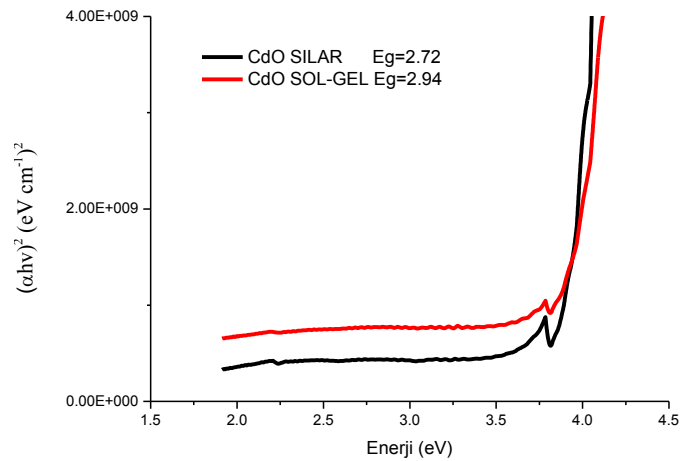
SOL-JEL tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen CdO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen  $(\alpha hv)^2 \text{ (eV cm}^{-1}\text{)}^2$ 'nin enerjiye bağlı grafikleri Şekil 4.11 de verilmiştir.



Şekil 4.11. SOL-JEL tekniği ile büyütülen CdO in soğurma grafiği

#### 4.2.7. SILAR ve SOL-JEL Tekniği İle Büyütülmüş CdO İnce Film

SILAR ve SOL-JEL tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen CdO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen  $(\alpha hv)^2$  ( $eV cm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafikleri birleştirilmiş olarak Şekil 4.12 de verilmiştir.



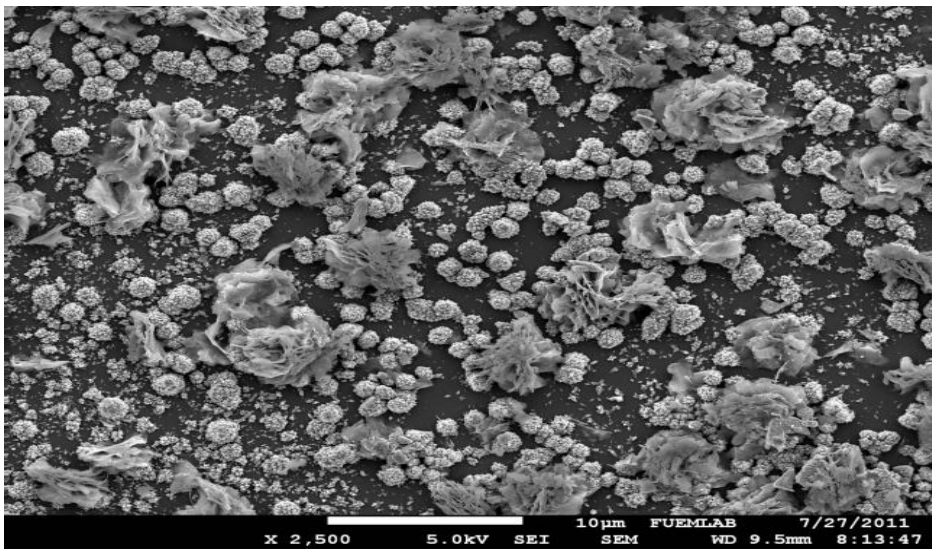
Şekil 4.12. SILAR Ve SOL-JEL İle Büyütülmüş CdO İnce Filminin Birlikte Soğurma Grafiği

### 4.3. İnce Filmlerin Yüzey Görüntüleri

Yarıiletken film şeklinde elde edilen bir malzemenin yüzeysel özellikleri gerek elektriksel gerekse optik parametreleri önemli ölçüde etkilemektedir. Bu durum da malzemenin opto-elektronik aygıtlarda kullanım verimini etkileyecek önemli bir faktör olacaktır. Örneğin, filmlerin yüzey pürüzlülüğündeki artış fotovoltaj güneş pillerinin veriminde bir azalmaya neden olacaktır. Dolayısı ile elde edilen filmlerin yüzeysel özellikleri ayrıntılı bir şekilde analiz edilmelidir. Bunun için kullanılan en yaygın tekniklerden biri de taramalı elektron mikroskopudur (SEM).

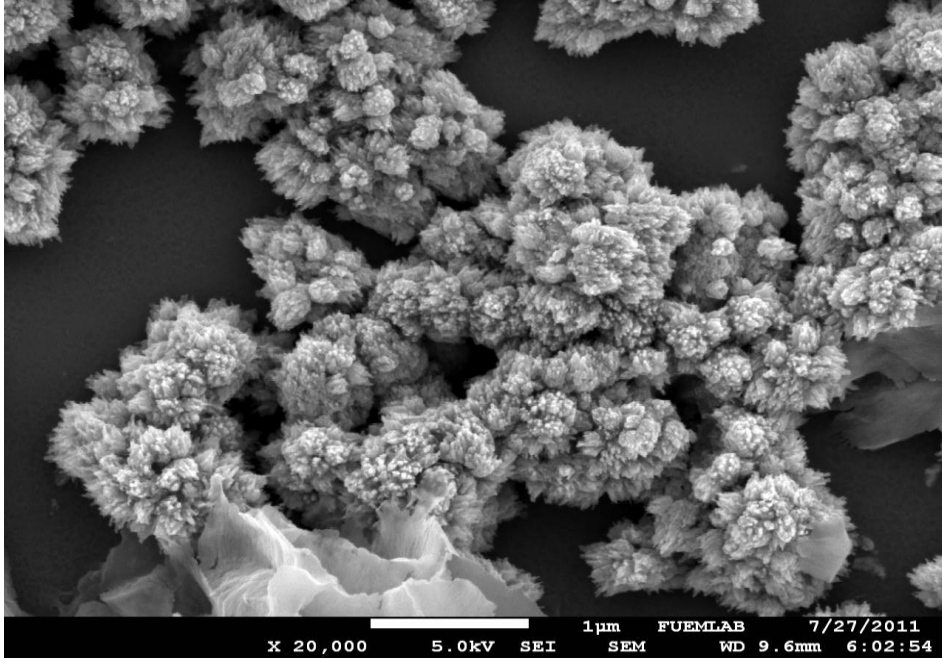
#### 4.3.1. ZnO ince filmler

SILAR tekniği ve SOL-JEL tekniği ile büyütülen ZnO ince filminin yüzey özelliklerini etkisini incelemek amacıyla filmlerin SEM görüntüleri alınmıştır. Cam taban malzeme üzerine her iki teknikle büyütülen ZnO ince filminin SEM görüntüleri SILAR tekniğiyle büyütülen numune için 2500 ve 20000 büyütmedeki görüntüleri SOL-JEL tekniği için de 10000 ve 60000 büyütmedeki görüntüleri Şekil 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16 da verilmiştir.

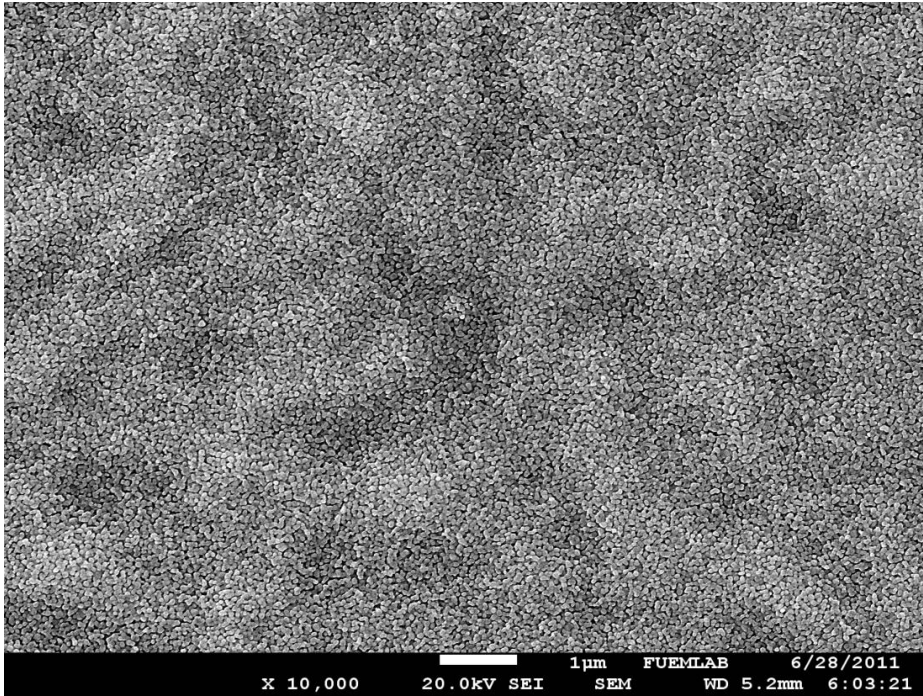


Şekil 4.13. SILAR tekniğiyle büyütülen ZnO in 2500 büyütme altındaki SEM görüntüsü

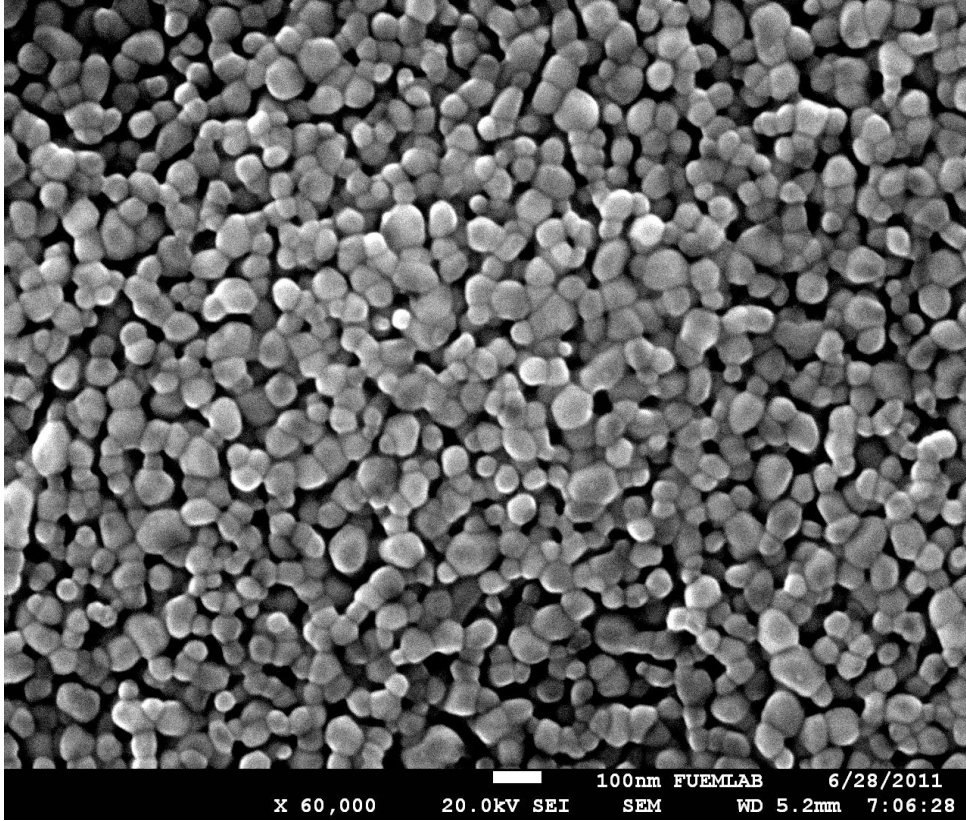




Şekil 4.14. SILAR tekniğiyle büyütülen ZnO in 20000 büyütme altındaki SEM görüntüsü



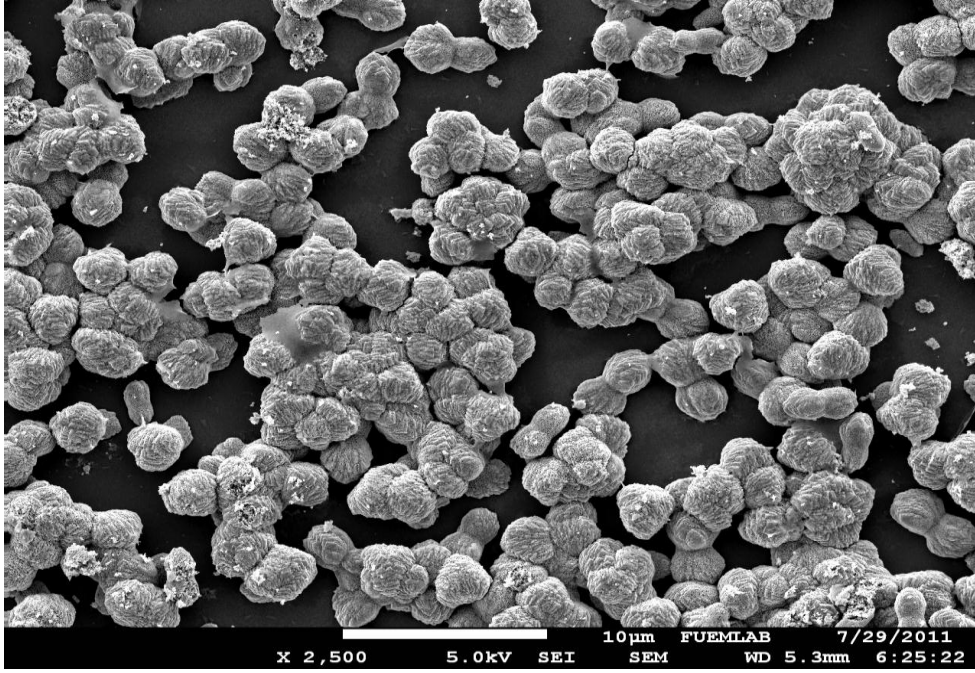
Şekil 4.15. SOL-JEL tekniğiyle büyütülen ZnO in 10000 büyütme altındaki SEM görüntüsü



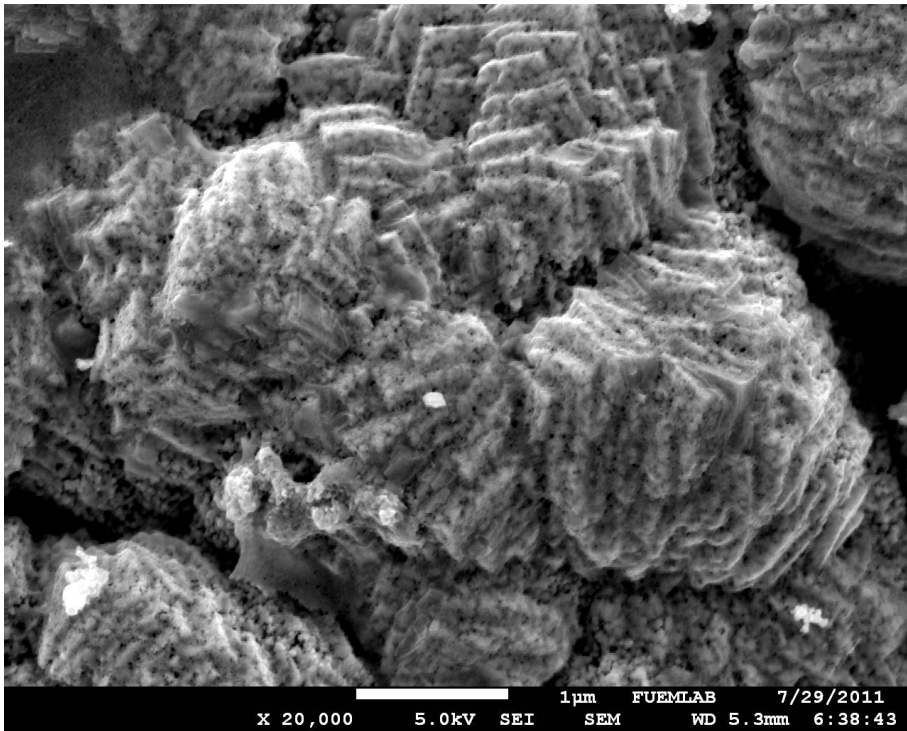
**Şekil 4.16.** SOL-JEL tekniğiyle büyütülen ZnO in 60000 büyütme altındaki SEM görüntüsü

#### **4.3.2. CdO ince filmler**

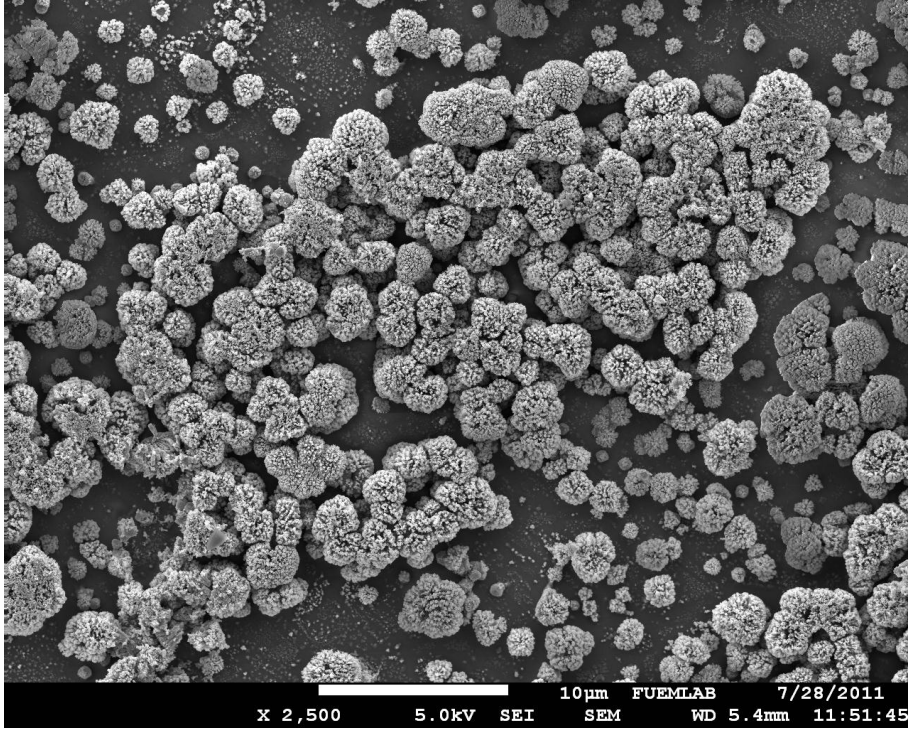
SILAR tekniği ve SOL-JEL tekniği ile büyütülen CdO ince filminin yüzey özelliklerini etkisini incelemek amacıyla filmlerin SEM görüntüleri alınmıştır. Cam taban malzeme üzerine her iki teknikle büyütülen CdO ince filminin SEM görüntüleri SILAR tekniğiyle büyütülen numune için 2500 ve 20000 büyütmedeki görüntüleri SOL-JEL tekniği için de 2500 ve 20000 büyütmedeki görüntüleri Şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20 de verilmiştir.



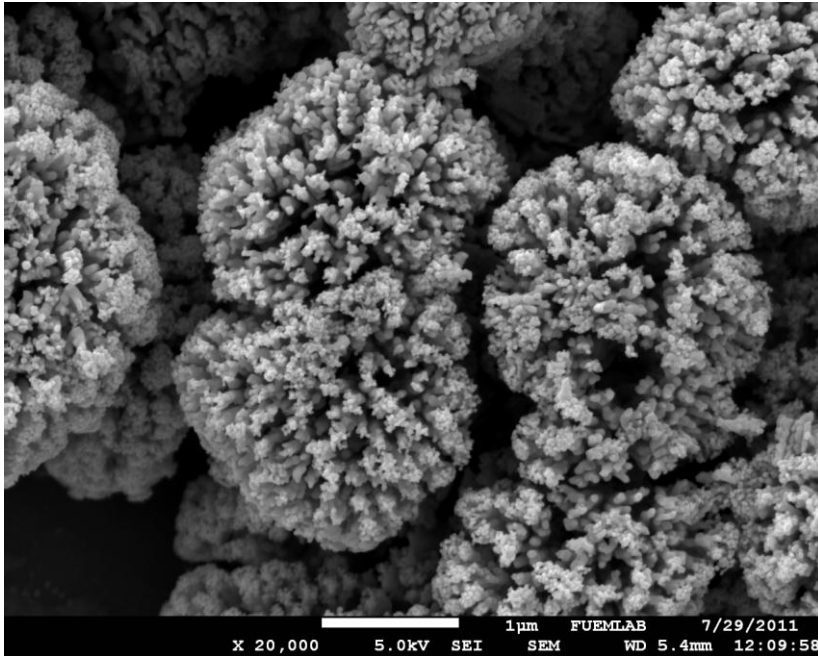
Şekil 4.17. SILAR tekniğiyle büyütülen CdO in 2500 büyütme altındaki SEM görüntüsü



Şekil 4.18. SILAR tekniğiyle büyütülen CdO in 20000 büyütme altındaki SEM görüntüsü



Şekil 4.19. SOL-JEL tekniğiyle büyütülen CdO in 2500 büyütme altındaki SEM görüntüsü



Şekil 4.20. SOL-JEL tekniğiyle büyütülen CdO in 20000 büyütme altındaki SEM görüntüsü

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, güneş pilleri alanında önemi giderek artan geçirgen iletken oksit malzemelerden olan ZnO ve CdO ince filmleri incelenmiştir. Bu ince filmler geniş yüzeylere film büyütme imkânı sağlayan, uygulanabilirliği kolay olan SILAR ve SOL-JEL teknikleri kullanılarak büyütülmüştür. Büyütme işleminde büyütme şartları ve kullanılacak çözeltilerin türlerinin, konsantrasyonunun ve karışma oranlarının en uygun değerleri için öncelikle SILAR ve SOL-JEL teknikleri olmak üzere bu konu ve bu ince filmler ile ilgili literatür çalmalarının detaylı incelenmesi yapılmış ve yapılan birçok deneysel çalışma sonucunda en uygun değerler belirlenmiştir:

Büyütme işlemi yapılırken kullanılan çözeltilerin türleri ve konsantrasyon değerleri kaliteli ince film büyütme işlemi için çok önemlidir. Çünkü; eğer çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerden düşük ise filmler kristal değil amorf yapıda elde edilirler (Salunkhe et al.2008). Çözelti konsantrasyonu arttıkça iyon konsantrasyonu arttığı için film büyümesi kararlı bir şekilde gerçekleşir. Bu durumda dışarıdan yapı içerisine girmek isteyen yabancı atomlar kararlı yapıdan dolayı yapı içerisine giremezler. Ayrıca çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır ve böylece öz direncin daha da azaldığı kaliteli filmler elde edilebilir (Yıldırım et al. 2010).

ZnO ve CdO ince filmlerinin SILAR tekniğiyle büyütülmesi işlemi dört aşamadan geçirilmiştir. Birinci aşamada taban malzemesi, ZnO ince filmi için  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  çözeltisinde 15 saniye ve CdO ince filmi için  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$  çözeltisinde 20 saniye bekletilmiştir. İkinci aşamada taban malzemesi 90<sup>0</sup>C sıcaklığındaki su içerisinde her iki film içinde 7 saniye bekletilmiştir. Üçüncü aşamada taban malzemesi her iki film içinde hava ortamında 60 saniye bekletilerek taban malzeme yüzeyinde oluşan ZnO ve CdO sulu fazdaki ince filmlerin kuruması sağlanmıştır. Dördüncü aşamada ise taban malzemesi oda sıcaklığındaki saf su içerisinde 30 saniye çalkalanarak zayıf bağlı ZnO

ve CdO parçacıklarının yüzeyden atılması sağlanmıştır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı ZnO ve CdO ince film tabakası elde edilmiştir.

Buradaki sürelerin olması gerektiğinden büyük ya da küçük olması istenilen özellik, kalite ve yapıda filmlerin elde edilememesine neden olmaktadır. Birinci aşamada reaksiyon süresinin kısa olması film için gerekli olan reaksiyonların gerçekleşmemesine dolayısıyla numunenin büyümemesine neden olmaktadır. Sürenin olduğundan uzun olması ise filmin aşırı büyümesine, homojenlik ve kristalliğinin bozulmasına neden olmaktadır. İkinci aşamada sıcak su içinde numunenin olması gerekenden az sürede tutulmasında  $Zn(OH)_2$  ve  $Cd(OH)_2$  fazlarının sırasıyla ZnO ve CdO fazlarına dönüşümünün tam olarak sağlanamamasına ve ince filmlerin büyümemesine neden olmaktadır. Bu sürenin olması gerekenden uzun olması durumunda ise sıcak suyun taban malzeme yüzeyinde oluşan filmin yüzeyden ayrılmasına neden olmaktadır. Üçüncü aşamada ki kuruma süresinin olması gerekenden kısa olması durumunda sulu fazdaki ince filmlerin kurumamasına, sürenin uzun olması durumunda ise film yüzeyinde çatlakların oluşmasına neden olmaktadır. Bununla ilgili uygun değerler literatür (Yıldırım *et al.* 2010; Gao *et al.* 2004; Salunkhe *et al.* 2009) de ve yapılan deneylerde belirlenmiştir.

SILAR döngü sayısı da film kalitesi açısından önemlidir. Eğer döngü sayısı az ise film kalınlığı oldukça ince olur, döngü sayısı fazla ise iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlar.

CdO için SILAR tekniğinde tavlama işlemi yapılmıştır. Tavlama işlemi oksijen ortamında yapılmıştır. Tavlama işleminin oksijen ortamında yapılması film için önemlidir. Çünkü oksijenin buharlaşma ısısı kadmiyum ile kıyaslandığında daha küçüktür.

Cam üzerine SILAR metoduyla elde edilen ZnO ve CdO ince filmlerin kalınlıkları tartım metoduyla elde edilmiştir. Elde edilen film kalınlıkları(t),

$$t = \frac{\Delta m}{S\rho} \quad (5.1)$$

denklemleri ile belirlenmiştir. Burada;  $\rho$  film yoğunluğunu,  $\Delta m$  film kütlesini,  $S$  filmin yüzey alanını,  $d$  ise filmin kalınlığını ifade etmektedir. ZnO bileşiğinin yoğunluğu ( $\rho$ )  $5600 \text{ kg/m}^3$  ve CdO bileşiğinin yoğunluğu ( $\rho$ )  $8150 \text{ kg/m}^3$  şeklindedir. Tartım metodu kullanılarak cam taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO ince filminin kalınlığını  $265 \text{ nm}$  ve CdO ince filminin kalınlığını ise  $95,7 \text{ nm}$  olarak hesaplanmıştır.

ZnO ve CdO ince filmlerin SOL-JEL tekniği ile büyütülmesi işleminde uygun çözeltiler hazırlandıktan sonra büyütme işlemine başlanmıştır. Burada çözeltiler hazırlandıktan sonra ultrasonik karıştırıcıda en az 2 saat karıştırılmıştır. Burada bu süre çözeltinin homojenliği açısından önemlidir. Çözeltinin hazırlanmasından sonra filmin oluşturulması iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada numune Spin Coater'e yerleştirilir ve üzerine ZnO ve CdO için  $60 \mu\text{m}$  olarak cam üzerine çözelti damlatılır. Bu değer numune üzerinde çözeltinin homojen olarak yayılması açısından önemlidir. Bu değer olduğundan küçük olduğunda çözelti numune üzerini kaplayamaz ve homojen dağılım olmaz. Fazla olduğunda ise çözelti spin coaterin etrafına yayılır. Spin coater  $3000 \text{ rpm}$  hızla döndürülür. Bu hız olduğundan düşük olduğunda çözelti numune üzerinde homojen olarak dağılamaz, fazla olduğunda ise çözelti numune üzerinde kalmaz. Daha sonra ikinci aşama olarak spin coaterden alınan numune CdO ince film için  $200^\circ\text{C}$  de ZnO ince film için  $250^\circ\text{C}$   $10 \text{ dk}$  fırında pişirilir. Bu sıcaklık ve süre numuneler için önemlidir. Çünkü pişirme süresinin ve sıcaklığının olması gerekenden kısa olması durumunda sulu fazdaki ince filmlerin kurumamasına, sürenin uzun olması durumunda ise film yüzeyinde çatlakların oluşmasına neden olmaktadır. Bu şekilde bir SOL-JEL turu tamamlanır. Bu tur ZnO ince film için 10 tur, CdO ince film için 5 tur olarak seçilmiştir. Tur sayısı da numuneler için önemlidir. Çünkü eğer tur sayısı az ise film kalınlığı oldukça ince olur, tur sayısı fazla ise iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlar ve numune üzerinde çatlaklar oluşur. En sonunda da numuneler için uygun olan tavlama sıcaklığında numuneler tavllanır.

## 5.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçülerinin Değerlendirilmesi

### 5.1.1. ZnO ince filmler

#### 5.1.1.a. SILAR tekniği ile büyütülmüş ZnO ince film

SILAR tekniğiyle cam taban üzerine büyütülen ZnO ince filmin XRD görüntüsü şekil 4.1 de verilmiştir. Cam taban üzerine büyütülen ZnO ince filmin yapısal özelliği üzerinde durulmuştur. Kırınım deseni üzerinde bulunan farklı yönelimlere ve şiddetlere sahip piklerle filmin polikristal olduğu ve filmin hegzagonal wurtize yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir (Gao et al.2004; Vargas-Hernandez et al.2008; Yıldırım ve Ateş at al.2010). Bu pikler (100), (002), (101) ve (110) şeklindedir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve yarı pik genişlikleri dar olarak bulunmuştur. Buda filmin kaliteli olduğunu gösterir (Yıldırım *et al.* 2010). Kırınım desenleri incelendiğinde Zn(OH)<sub>2</sub> fazına ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bunun üç farklı sebebi olabilir: Birincisi, büyütme işleminde Zn(OH)<sub>2</sub> fazının tamamıyla ZnO fazına dönüşümü sağlanmıştır. İkincisi, filmin yapısında az miktarda bulunan Zn(OH)<sub>2</sub> fazının tane sınırları boyunca yerleşmesi sonucu tespit edilememiştir. Üçüncüsü ise, Zn(OH)<sub>2</sub> fazının amorf yapıda olduğu düşünülmüştür (Shinde *et al.* 2005).

X-ışını kırınım ölçüleri ve  $2d=n\lambda\sin\theta$  ifadesi kullanılarak (hkl) yansıma düzlemlerine ait  $2\theta$  açılarının ve düzlemler arası mesafe değerleri (d) Çizelge 5.1'de verilmiştir. Burada ölçülen düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Burada d değerlerinde çok küçük farklılıklar oluşmuştur. Bu farklılıklar, yapı içerisinde oluşan kusurlardan ve taban malzeme ile filmin termal genleşme katsayılarının farklı olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.



Bunun dışında tanecik büyüklüğü (Grain Size) hesapları da yapılmıştır. Bu hesaplama için Debye Scherrer eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.2)$$

SILAR tekniğiyle büyütülen ZnO ince film için  $D=22.7$  nm olarak bulunmuştur.

**Çizelge 5.1.** SILAR Tekniği ile büyütülen ZnO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

(hkl)	Standart d(Å)	Deneysel	
		2θ	d(Å)
(100)	2,808	31,911	2,820
(002)	2,597	34,557	2,615
(101)	2,470	36,437	2,476
(110)	1,621	62,84	1,469

#### 5.1.1.b. SOL-JEL tekniği ile büyütülmüş ZnO ince film

SOL-JEL tekniğiyle cam taban üzerine büyütülen ZnO ince filmin XRD görüntüsü şekil 4.2. de verilmiştir. Cam taban üzerine büyütülen ZnO ince filmin yapısal özelliği üzerinde durulmuştur. Kırınım deseni üzerinde bulunan farklı yönelimlere ve şiddetlere sahip piklerle filmin polikristal olduğu ve filmin hekzagonal wurtize yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir. (Gao et al.2004; Vargas-Hernandez et al.2008; Yıldırım ve Ateş et al.2010). Bu pikler (100), (002), (101) ve (110) şeklindedir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve yarı pik genişlikleri dar olarak bulunmuştur. Buda filmin kaliteli olduğunu gösterir (Yıldırım et al.2010). X-ışını kırınım ölçüleri ve  $2d=n\lambda\sin\theta$  ifadesi kullanılarak (hkl) yansıma düzlemlerine ait 2θ açılarının ve düzlemler

arası mesafenin ( $d$ ) tavlama sıcaklığı ile değişimi Çizelge 5.2’de verilmiştir. Burada ölçülen düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Burada  $d$  değerlerinde çok küçük farklılıklar oluşmuştur. Bu farklılıklar, yapı içerisinde oluşan kusurlardan ve taban malzeme ile filmin termal genleşme katsayılarının farklı olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

SOL-JEL tekniğiyle büyütülen ZnO ince film için  $D=10.869$  nm olarak bulunmuştur.

**Çizelge 5.2.** SOL-JEL Tekniği ile büyütülen ZnO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

(hkl)	Standart	Deneysel	
	$d(\text{Å})$	$2\theta$	$d(\text{Å})$
(100)	2,808	32,06	2,870
(002)	2,597	34,87	2,641
(101)	2,470	36,43	2,484
(110)	1,621	63,15	1,567

#### 5.1.1.c. SILAR ve SOL-JEL tekniği ile büyütülmüş ZnO ince filmlerin karşılaştırılması

Bu çalışmada SILAR ve SOL-JEL olmak üzere iki önemli büyütme tekniğiyle çalışıldı. Şimdi bu iki teknikte büyüttüğümüz ZnO ince filmlerin XRD görüntülerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Düzlemler arası mesafe değerlerini vermiştik şimdi bunları birlikte gösterelim;

**Çizelge 5.3.** SILAR ve SOL-JEL Tekniği ile büyütülen ZnO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

Standart d(Å)	(hkl)	SILAR ZnO d(Å)	SOL-JEL ZnO d(Å)
2,808	(100)	2,820	2,870
2,597	(002)	2,615	2,641
2,470	(101)	2,476	2,484
1,621	(110)	1,469	1,567

Burada düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerleri, SILAR tekniği ile büyütülen ZnO in bulunan değerleri ve SOL-JEL tekniği ile büyütülen ZnO in bulunan değerleri verilmiştir. Her iki yöntemle de görülmek üzere bulunan değerler standart değerlere çok yakındır. Buda bu yöntemlerin ince film büyütmede kalitesini gösterir. Burada her iki yöntemle de alınan düzlemler arası mesafe değerleri standart değerlerine yakın olarak çıkmıştır.

Ancak alınan ölçümler sonucunda SILAR tekniğiyle elde edilen ZnO ince filmin XRD ölçümlerinde görülen piklerin şiddetlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Buda filmde kristalleşmenin daha iyi olduğu anlamına gelmektedir.

Bunun dışında tanecik büyüklüğü (D) ölçümleri kıyaslandığında ;

SILAR tekniği ile büyütülen ZnO filmi için;  $D=22.7$  nm

SOL-JEL tekniği ile büyütülen ZnO filmi için;  $D=13.869$  nm

olarak bulunmuştur. büyüklüğü (D) ölçümleri ne kadar büyükse film o kadar kaliteli olur. Buradaki sonuçlardan da açık olarak görüldüğü gibi SILAR tekniği ile büyütülen filmin büyüklüğü (D) ölçüsü daha büyüktür.

## 5.1.2. CdO ince filmler

### 5.1.2.a. SILAR tekniği ile büyütölmüş CdO İnce film

SILAR tekniğiyle cam taban üzerine büyütölen CdO ince filmin XRD görüntüsü Şekil 4.3 de verilmiştir. Cam taban üzerine büyütölen CdO ince filmin yapısal özelliği üzerinde durulmuştur. Kırınım deseni üzerinde bulunan farklı yönelimlere ve Şiddetlere sahip piklerle filmin polikristal olduğu ve kübik yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir. (Gao et al.2004;Vargas-Hernandez et al.2008;Yıldırım ve Ateş at al.2010). Bu pikler (111), (200), (220) ve (311) Şeklindedir. Kırınım desenlerindeki piklerin Şiddetleri büyük ve yarı pik genişlikleri dar olarak bulunmuştur. Bu da filmin kaliteli olduğunu gösterir (Yıldırım et al.2010). Büyüttüğümüz filmin kalitesini arttırma ve kusurlarını mümkün mertebede azaltabilmek için ince filmimizi 400<sup>0</sup>C tavladık. Çünkü tavlama öncesinde yapıda Cd(OH)<sub>2</sub> fazı baskındır. Tavlama sonunda bu fazın kaybolduğu, tavlama ile filmin yapısında bulunan H<sub>2</sub>O buharlaŐmıŐtur ve tamamen saf kübik CdO elde edilmiştir (Yıldırım et al.2010).

X-ışını kırınım ölçüleri ve  $2d=n\lambda\sin\theta$  ifadesi kullanılarak (hkl) yansıma düzlemlerine ait  $2\theta$  açılarının ve düzlemler arası mesafenin (d) tavlama sıcaklığı ile değişimi çizelge 5.4'de verilmiştir. Burada ölçölen düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerleri ile uyum içinde olduğu görölmüŐtür. Burada d değerlerinde çok küçük farklılıklar oluşmuştur. Bu farklılıklar, yapı içerisinde oluşan kusurlardan ve taban malzeme ile filmin termal genleşme katsayılarının farklı olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

**Tablo 5.4.** SILAR Tekniği ile büyütölen CdO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

(hkl)	Standart d(Å)	Deneysel	
		2θ	d(Å)
(100)	2,712	32.83	2,740
(002)	2,349	38.16	2,369
(101)	1,647	55.12	1.666
(110)	1,416	65.87	1,419

Bunun dışında tanecik büyüklüğü (Grain Size) hesapları da yapılmıştır. SILAR tekniğiyle büyütölen CdO ince film için  $D=25.85$  nm olarak bulunmuştur.

#### 5.1.2.b. SOL-JEL tekniği ile büyütölmüş CdO ince film

SOL-JEL tekniğiyle cam taban üzerine büyütölen CdO ince filmin XRD görüntüsü şekil 4.4 de verilmiştir. Kırınım deseni üzerinde bulunan farklı yönelimlere ve şiddetlere sahip piklerle filmin polikristal olduğu ve filmin kübik yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir (Gao et al.2004; Vargas-Hernandez *et al.*2008; Yıldırım ve Ateş *at al.*2010). Bu pikler (111), (200), (220) ve (311) şeklinindedir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve yarı pik genişlikleri dar olarak bulunmuştur. Bu da filmin kaliteli olduğunu gösterir (Yıldırım *et al.*2010). X-ışını kırınım ölçüleri ve  $2d=n\lambda\sin\theta$  ifadesi kullanılarak (hkl) yansıma düzlemlerine ait 2θ açılarının ve düzlemler arası mesafenin (d) tavlama sıcaklığı ile değişimi Çizelge 5.5’de verilmiştir. Burada ölçölen düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerleri ile uyum içinde olduğu görölmüştür.

**Tablo 5.5.** SOL-JEL Tekniği ile büyütölen CdO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

(hkl)	Standart d(Å)	Deneysel	
		2θ	d(Å)
(100)	2,712	33,77	2,811
(002)	2,349	38,98	2,867
(101)	1,647	55,93	1,712
(110)	1,416	66,53	1,616

Bunun dışında tanecik büyüklüğü (Grain Size) hesapları da yapılmıştır. SOL-JEL tekniğiyle büyütölen CdO ince film için  $D=22.9$  nm olarak bulunmuştur.

### 5.1.2.c. SILAR ve SOL-JEL Tekniği İle Büyütölmüş CdO İnce Filmlerin Karşılaştırılması

Bu çalışmada SILAR ve SOL-JEL olmak üzere iki önemli büyütme tekniğiyle çalışıldı. şimdi bu iki teknikle büyüttüğümüz CdO ince filmlerin XRD görüntülerinin karşılaştırılmasını yapılmıştır. Düzlemler arası mesafe değerlerini vermiştik şimdi bunları birlikte gösterelim;

**Tablo 5.6.** SILAR ve SOL-JEL Tekniği ile büyütölen CdO ince filminin düzlemler arası mesafe değerleri

(hkl)	Standart d(Å)	SILAR	SOL-JEL
		CdO d(Å)	CdO d(Å)
(111)	2,712	2,740	2,811
(200)	2,349	2,369	2,867
(220)	1,647	1,666	1,712
(311)	1,416	1,419	1,616

Burada düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerleri, SILAR tekniği ile büyütülen CdO ince filminin bulunan değerleri ve SOL-JEL tekniği ile büyütülen CdO ince filminin bulunan değerleri verilmiştir. Her iki yöntemde de görülmek üzere bulunan değerler standart değerlere çok yakındır. Bu da bu yöntemlerin ince film büyütmede kalitesini gösterir.

Ancak alınan ölçümler sonucunda SILAR tekniğiyle elde edilen ince filmin XRD ölçümlerinde görülen piklerin şiddetlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu da filmde kristalleşmenin daha iyi olduğu anlamına gelmektedir.

Bunun dışında büyüklüğü (D) ölçümleri kıyaslandığında ;

SILAR tekniği ile büyütülen ZnO filmi için;  $D=25.85$  nm

SOL-JEL tekniği ile büyütülen ZnO filmi için;  $D=22.9$  nm

olarak bulunmuştur. büyüklüğü (D) ölçümleri ne kadar büyükse film o kadar kaliteli olur. Burada SILAR tekniği ile büyütülen filmin büyüklüğü (D) ölçüsü daha büyüktür.

Bu çalışmada XRD ölçümleri sonucuna bakıldığında SILAR ve SOL-JEL teknikleriyle ZnO ve CdO ince filmleri için; kullanılan her iki yöntemin numune büyütmede çok önemli olduğunu ve her iki yöntemle de kaliteli numuneler büyütüldüğü gözlemlendi. Ancak çok küçük farklarla SILAR yöntemiyle büyütülen ince filmlerde kristalleşmenin daha iyi ve kaliteli olduğunu elde edildi.

## 5.2. Optik Soğurma Ölçülerinin Değerlendirilmesi

### 5.2.1. ZnO ince filmler

SILAR ve SOL-JEL teknikleri ile cam taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO ince filmleri için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eVcm}^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafikleri sırası ile Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 de verilmiştir. Bu grafiklerde ZnO ince filminin yasak enerji aralığının değişimine baktığımızda, ZnO ince filminin yasak enerji aralığının değeri SILAR tekniğinde büyütülen film için 2,86 eV, SOL-JEL tekniğinde büyütülen film için 3,26 eV olarak bulunmuştur. Bunun sebebini; SILAR tekniğiyle büyütülen ince filmin yüzey homojenliğinin artması ve tanelerin daha iyi paketlenmesi ile filmdeki boşlukların ve çatlakların azalması ve soğurmanın artması şeklinde düşünmekteyiz (Yıldırım *et al.*2010).

### 5.2.2. CdO ince filmler

SILAR tekniği ve SOL-JEL tekniği ile cam taban malzemesi üzerine büyütülen CdO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eVcm}^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafikleri sırası ile Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' da verilmiştir. Bu grafiklerde CdO ince filminin yasak enerji aralığının değişimine baktığımızda, CdO ince filminin yasak enerji aralığının değeri SILAR tekniğinde büyütülen film için 2,72 eV, SOL-JEL tekniğinde büyütülen film için 2,94 eV olarak bulunmuştur. Bunun sebebini; SILAR tekniğiyle büyütülen ince filmin yüzey homojenliğinin artması ve tanelerin daha iyi paketlenmesi ile filmdeki boşlukların ve çatlakların azalması ve soğurmanın artması şeklinde düşünmekteyiz (Yıldırım *et al.*2010).



### 5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçülerin Değerlendirilmesi

#### 5.3.1. ZnO ince filmler

SILAR ve SOL-JEL teknikleriyle büyütülen ZnO ince filmlerinin yüzey özelliklerini incelemek amacıyla filmlerin SEM görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler şekil 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16 da verilmiştir. Bu görüntülerden şekil 4.13 ve 4.14 SILAR tekniğiyle büyütülen ZnO ince filmlerin farklı büyütmedeki görüntüleri göstermektedir. Bu görüntülerde parlak bölgelerle birlikte nispeten karanlık bölgeler de görülmektedir. Bu durum farklı yüksekliklerden gelen elektron sinyallerinin sonucudur ve filmlerin kalınlık olarak homojen olmadığını göstermiştir (Yıldırım *et al* 2010). Filmin daha karanlık görüldüğü bölgelerdeki oluşumlar daha küçük tanelerden veya boşluklardan oluşmakta, nispeten daha kalın olan parlak bölgelerde ise daha büyük tanelerden oluştuğu görülmüştür. Şekillerde filmin yüzeye homojen olarak dağıldığı ancak tam olarak tutunamadığı görülmüştür. Görüntüler dikkatlice incelendiğinde çiçeğimsi (flower-like) yapılarının oluştuğu belirlenmiştir. Yüzeydeki bu yapı filmlerin daha iyi soğurucu olmasına yol açmaktadır. Görüntülerden şekil 4.15 ve 4.16 SOL-JEL tekniğiyle büyütülen ZnO ince filmlerin farklı büyütmedeki görüntüleri göstermektedir. Bu görüntülerde filmin yüzeye homojen dağılımı açık bir şekilde görülmektedir. Tane sınırları hemen hemen aynı büyüklüktedir ve taneler net görüntüdedir. Burada yüzey pürüzlülüğü yok denecek kadar azdır.

Buradan SOL-JEL tekniğiyle büyütülen numunenin yüzeye daha iyi tutunduğu ve daha homojen dağılım gösterdiği görülmektedir.

#### 5.3.2. CdO ince filmler

SILAR ve SOL-JEL teknikleriyle büyütülen CdO ince filmlerinin yüzey özelliklerini incelemek amacıyla filmlerin SEM görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20' de verilmiştir. Bu görüntülerden şekil 4.17 ve 4.18 SILAR tekniğiyle büyütülen CdO ince filmlerin farklı büyütmedeki görüntüleri göstermektedir. Bu

görüntülerde parlak bölgelerle birlikte nispeten karanlık bölgeler de görülmektedir. Bu durum farklı yüksekliklerden gelen elektron sinyallerinin sonucudur ve filmlerin kalınlık olarak homojen olmadığını göstermiştir (Yıldırım *et al* 2010). Filmin daha karanlık görüldüğü bölgelerdeki oluşumlar daha küçük tanelerden veya boşluklardan oluşmakta, nispeten daha kalın olan parlak bölgelerde ise daha büyük tanelerden oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.17' de CdO filminin görüntüsünden, taban malzeme yüzeyinde yoğun bir tabakalaşmanın olduğu ve homojenliği bozan bölgesel yığılımların oluşumu görülmektedir. Burada film yüzeye homojen olarak dağılmıştır ancak film yüzeye tam olarak tutunamamıştır. Görüntülerden şekil 4.19 ve 4.20 SOL-JEL tekniğiyle büyütülen CdO ince filmlerin farklı büyütmedeki görüntüleri göstermektedir. Burada da aynı şekilde taban malzeme yüzeyinde yoğun bir tabakalaşmanın olduğu ve homojenliği bozan bölgesel yığılımların oluşumu görülmektedir. Burada film yüzeye homojen olarak dağılmıştır ancak film yüzeye tam olarak tutunamamıştır. Tane sınırlarına bakıldığında hemen hemen aynı büyüklüktedir ve taneler net görüntüdedir.

Buradan SOL-JEL tekniğiyle büyütülen numunenin yüzeye daha iyi tutunduğu ve daha homojen dağılım gösterdiği görülmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Bhosale, C. H., Kambale, A.V., Kokate, A.V., Rajpure, K. Y., 2005. Structural, Optical and Electrical Properties of Chemically Sprayed CdO Thin Films. *Materials Science and Engineering B*, 122, 67-71.
- Bilgen, Y., 2008, sol-gel yöntemiyle üretilen nanokristal ZnO:Ga ince filmlerin optik ve mikro yapısal özelliklerinin incelenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü. Gebze
- Cağlar, M., Yakuphanoglu, F., 2009. Fabrication and electrical characterization of flower-like CdO/p-Si heterojunction diode. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (4), p.045102.
- Chopra, K., Kaur, I., 1983. *Thin Film Device Applications*, Plenum Pres, New York, 244.
- Carballeda-Galicia, D. M., Castanedo-Perez, R., Jimenezsandoval, O., Torres-Delgado, G., and Zuniga-Romero, C. I., 2000. High Transmittance CdO Thin Films Obtained by the Sol-gel Method. *Thin Solid Films*, 371, 105-108.
- Cruz-Gandarilla, F., Morales-Acevedo, A., Vigil, O., Hesiquio-Garduno, M., Vaillant, L., Contreras-Puente, G., 2003. Micro-Structural Characterization of Annealed Cadmium-Zinc Oxide Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 78, 840-846.
- Dhawale, D. S., More, A. M., Lathe, S. S., Rajpure, K. Y., Lokhande, C. D., 2008. Room Temperature Synthesis and Characterization of CdO Nanowires by Chemical Bath Deposition (CBD) Method. *Applied Surface Science*, 254, 3269-3273.
- Gao, X. D., Li, X. M., Yu, W. D., 2004. Synthesis and optical properties of ZnO nanocluster porous films deposited by modified SILAR method. *Applied Surface Science*, 229, 275-281.
- Gao, X. D., Xiao-Min Li, Wei-Dong Yu, Lei Li, Fang Peng, Can-Yun Zhang, 2004, Microstructure analysis and formation mechanism of ZnO nanoporous film via the ultrasonic mediated SILAR method.
- Ghosh, A., Deshpande, N. G., Gudage, Y. G., Joshi, R. A., Sagade, A. A., Phase, D. M., Sharma, R., 2009. Effect of annealing on structural and optical properties of zinc oxide thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 469, 56-60.
- Gürbulak B., Kundakçı M., Ateş A. and Yıldırım M., 2007. Electric Field Influence on Exciton Absorption of Er Doped and Undoped InSe Single Crystals, *Physica Scripta* 75, 424-430.
- Ilican, S., Cağlar, Y., Cağlar, M., Kundakci, M., Ates, A., 2009. Photovoltaic solar cell properties of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O films prepared by sol-gel method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5201-5207

- Kobayashi, A., Sankey, O.F., Voltz, S.M. and Dow, J.D. 1983a. Deep energy levels Defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS and ZnO. *Physical Review B*, 28(2), 945-956
- Kose, S., Atay, F., Bilgin, V., Akyüz, I., 2009. In doped CdO films: Electrical, optical, structural and surface properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5260-5266.
- Liang, S., Sheng, H., Liu, Y., Huo, Z., Lui, Y. and Shen, H., 2001. ZnO Schottky ultraviolet photodetectors. *J. Cryst. Growth*, 225, 110-113.
- Lokhande, B. J., Uplane, M. D., 2001. Effect of deposition temperature on spray deposited cadmium oxide films. *Materials Research Bulletin*, 36, 439-447.
- Look, D. C., Reynolds, D. C., Hemsky, J. W., Jones, R. L. and Szelove, J. R., 1999. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO. *Applied Physics Letter*, 75(6), 811-813.
- Patil S B and V C Janu, 2008. Structural, optical and electrical characterization of Nano-structured ZnO Thin films grown by solution growth technique.
- Sağlam, M., 1991. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, , Erzurum.
- Salunkhe, R. R., Lokhande, C. D., 2007. Effect of film thickness on liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of SILAR deposited CdO thin films. *Sensors and Actuators B*, 129, 345-351.
- Salunkhe, R. R., Lokhande, C. D., Dhawale, D.S., Gujar, T.P., 2008, Structural, electrical and optical studies of SILAR deposited CdO thin films: Annealing effect.
- Santana, G., Morales-Acevedo, A., Vigil, O., Vaillant, L., Cruz, F., and Contreras-Puente, G., 2000. Structural and Optical Properties of  $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{1-x}$  Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis. *Thin Solid Films*, 373, 235-238.
- Santos-Cruz, J., Torres-Delgado, G., Castanedo-Perez, R., Jimenez-Sandoval, S., Jimenez-Sandoval, O., Zunigaromero, C. I., Marquez Marin, J., Zelaya-Angel, O., 2005. Dependence of Electrical and Optical Properties of Sol-Gel Prepared Undoped Cadmium Oxide Thin Films on Annealing Temperature. *Thin Solid Films*, 493, 83-87.
- Shinde, V. R., Lokhande, C. D., Mane, R. S., Han, S., 2005. Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect. *Applied Surface Science*, 245, 407-413.
- Shinde, V. R., Gujar, T. P., Lokhande, C. D., Mane, R. S., Han, S., 2007. Development of morphological dependent chemically deposited nanocrystalline ZnO films for liquefied petroleum gas (LPG) sensor. *Sensors and Actuators B*, 123, 882-887.
- Singh AK, Singh, Patil S B and V C Janu, 2008. Structural, optical and electrical characterization of Nano-structured ZnO Thin films grown by solution growth technique.
- Şener, D, 2006, SOL-GEL yöntemiyle hazırlanan metal oksit ince filmlerin elektriksel, optiksel ve yapısal özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Vargas-Hernandez, C., Jimenez-Garcia, F. N., Jurado, J. F., Henao Granada, V., 2008. Comparison of ZnO thin films deposited by three different SILAR processes. *Microelectronics Journal*, 39, 1349-1350.
- Wang, Q., Wang G., Jie J., Han X., Xu Bo., Hou J. G., 2005. Annealing effect on optical properties of ZnO films fabricated by cathodic electrodeposition. *Thin Solid Films*, 492, 61-65.
- Yıldırım, M. A, 2010 SILAR tekniği ile büyütölen ZnO ve CdO ince filmlerin karakterizasyonu ve sandviç yapılar da kullanılması. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Zor, M., 1982. Spray-Pyrolysis ile elde edilen AgInS<sub>2</sub> bileş iğinin bazı fiziksel özellikleri. Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

## ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında ZONGULDAK'ın Çaycuma ilçesinde doğan EMİNE KORKMAZ ilköğretim ve lise yıllarını Çaycuma ilçesinde tamamladı. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 2006 yılında Fen-Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümü'nde çift anadal programıyla eğitime başladı. 2009 yılında Fizik ve Matematik bölümlerinden aynı anda mezun oldu. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Katıhal Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. 2011 yılında yüksek lisansını bitirdi.

Emine KORKMAZ