

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ULTRASONİK KİMYASAL PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE**  
**VANADYUM KATKILI ZnO İNCE FİLMLEİNİN BÜYÜTÜLMESİ**  
**VE KARAKTERİZASYONU**

**Emrah SARICA**

**Fizik Anabilim Dalı**

Tezin Sunulduğu Tarih: **06.01.2012**

**Tez Danışmanı:**

**Doç. Dr. Vildan BİLGİN**

**ÇANAKKALE**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

EMRAH SARICA tarafından DOÇ. DR. VİLDAN BİLGİN yönetiminde hazırlanan “ULTRASONİK KİMYASAL PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE VANADYUM KATKILI ZnO İNCE FİMLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Vildan BİLGİN

Danışman

Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ

Yrd. Doç. Dr. Kadir ERTÜRK

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Ayşe KÜÇÜKARSLAN

Yrd. Doç. Dr. Kıvanç SEL

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 06/ 01 / 2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu tarafından 2011/011 no'lu projeden desteklenmiştir.

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

**Emrah SARICA**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresi boyunca ve bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesi aşamasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her zaman desteğini hissettiğim ve çalışma süresi boyunca değerli vaktini ayırarak yapmış olduğu özverili katkılarından, göstermiş olduğu hoşgörü ve güler yüzünden dolayı kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Vildan BİLGİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Gerek lisans gerekse lisansüstü eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım değerli hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayşe KÜÇÜKARSLAN ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Kıvanç SEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Filmlerin Optik ve AFM ölçümlerinin alınması aşamasında laboratuvarlarını kullanmamıza izin veren değerli hocalarım ESOĞÜ Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE, Prof. Dr. Ferhunde ATAY ve Doç. Dr. İdris AKYÜZ'e teşekkür ederim. Ayrıca ölçümlerinin alınması sırasında laboratuvar çalışmalarında değerli vakitlerini ayırarak yardımcı olan ESOĞÜ Fizik Bölümü Doktora öğrencileri Sayın Meryem POLAT, Elif KETENCİ ve Müge SÖYLEYİCİ'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans süresi boyunca aynı evi paylaştığım, mutlu anlarımda olduğu kadar sıkıntılı anlarımda da yanımda olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen kıymetli arkadaşım ÇOMÜ Yüksek lisans öğrencisi İbrahim GÜNEŞ'e teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitime başladığım günden beri bilgi ve tecrübesine sık sık başvurduğum, çalışmam süresince değerli vaktini ayırarak yardımlarını esirgemeyen ve dostluğunu her zaman yakından hissettiğim ÇOMÜ Doktora öğrencisi Barbaros DEMİRSELÇUK'a teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında yaşadığım zorluklara karşı bana moral kaynağı olan ve varlığı ile her zaman destek olan Hatice ÇIRALI'ya teşekkür ederim.

Hiç şüphesiz bu günlere gelmemde büyük emekleri olan ve hayatımın her anında gerek maddi gerekse manevi desteklerini esirgemeyen, aldığım kararlarda her zaman destek olan anneme, babama, dedeme, anneanneme sonsuz saygı ve teşekkürlerimi, kardeşlerime sevgilerimi sunarım.

Emrah SARICA

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
A	Soğurma
a	Örgü Sabiti
b	Örgü Sabiti
B	Manyetik Akı Yoğunluğu
$\beta$	Yarı pik Genişliği (FWHM)
c	Örgü Sabiti
cm	Santimetre
D	Tane Büyüklüğü
$D_d$	Damlacık Boyutu
d	Kalınlık, Düzlemler Arası Mesafe
eV	Elektron Volt
$E_0$	Urbach Parametresi
$E_a$	Akseptör Enerji Seviyesi
$E_d$	Donör Enerji Seviyesi
$E_g$	Yasak Enerji Aralığı
$E_f$	Fonon Enerjisi
$E_i$	İyonizasyon Enerjisi
f	Frekans
h	Planck Sabiti
H	Manyetik Alan Şiddeti
$H_c$	Zorlayıcı Kuvvet
I	Akım
J	Akım Yoğunluğu
<b>k</b>	Elektronun Dalga Vektörü
<b>K</b>	Fonon Dalga Vektörü
l	Kontak Uzunluğu
L	Kontaklar Arası Mesafe, Yörünge Açısal Momentum
$m^*$	Elektronun Etkin Kütlesi
M	Molarite, Miknatıslanma
$M_s$	Doyum Miknatıslanması
$M_r$	Kalıcı Miknatıslanma

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
meV	Mili Elektron Volt
ml	Mili Litre
n	Kırılma İndisi
$n_e$	Elektron Konsantrasyonu
$n_h$	Hol Konsantrasyonu
$\mu$	Mobilite
$\mu_0$	Boş Uzayın Manyetik Geçirgenliği
$\mu_m$	Maddenin Manyetik Geçirgenliği
$\mu m$	Mikrometre
nm	Nanometre
k	Sönüm Katsayısı
R	Yansıma, Direnç
RF	Radyo Frekans
S	Toplam Açısal Momentum
SiO	Saydam İletken Oksit
T	Geçirgenlik
UV	Ultraviyole
V	Gerilim, Hacim
(hkl)	Miller İndisleri
$\lambda$	Dalgaboyu
$\nu$	Frekans
$\theta$	Bragg Açısı
$2\theta$	Kırınım Açısı
$I/I_0$	Geçen Işığın Şiddeti/Gelen Işığın Şiddeti
$\rho$	Yoğunluk, Özdirenç
$\sigma$	Yüzey Gerilimi, İletkenlik
$\alpha$	Soğurma Katsayısı
$\tau$	İki Çarpışma Arasında Geçen Ortalama Zaman
$\delta$	Dislokasyon Yoğunluğu
$^{\circ}C$	Santigrat Derece
$\Omega cm$	Ohm Santimetre
Å	Angstrom

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Acıklama</u></b>
$\chi$	Manyetik Duygunluk
ACG	Sulu Kimyasal Büyütme (Aqueous Chemical Growth)
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscope)
ASTM	American Society for Testing Materials
DMS	Seyreltik Manyetik Yarıiletken (Diluted Magnetic Semiconductor)
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy)
MOVPE	Metal Organik Buhar Faz Epitaksi (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy)
NIR	Yakın Kızılötesi (Near Infrared)
PL	Fotoluminesans (Photoluminescence)
PLD	Darbeli Lazer Çöktürme (Pulsed Laser Deposition)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
SQUID	Süperiletken Kuantum Girişim Cihazı (Superconducting Quantum Interference Device)
TC	Yapılanma Katsayısı (Texture Coefficient)
VIS	Görünür Bölge (Visible Region)
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer)
XRD	X-Işını Kırınım (X-ray Diffraction)

## ÖZET

# ULTRASONİK KİMYASAL PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE VANADYUM KATKILI ZnO İNCE FİLMLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Emrah SARICA

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Vildan BİLGİN

06.01.2012, 92

Bu çalışmada katkısız ve farklı oranlarda (%3, 6, 9 ve 12) vanadyum (V) katkıli ZnO ince filmler Ultrasonik Kimyasal Tekniği (UKPT) ile  $400\pm 5^\circ\text{C}$  sıcaklıkta mikroskop cam tabanlar üzerine çöktürülmüştür.

Filmlerin yapısal özellikleri X-ışını kırınım tekniği kullanılarak incelenmiş ve bütün filmlerin polikristal yapıda oldukları görülmüştür. XRD desenleri kullanılarak bütün filmlerin yapılanma katsayıları, ortalama tane büyüklükleri, dislokasyon yoğunlukları, örgü sabitleri ve birim hücre hacmi gibi bazı yapısal parametreleri hesaplanmıştır. Atomik kuvvet mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılan incelemelerde filmlerin hemen hemen homojen yüzeye sahip oldukları görülmüştür. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi ile katı filmlerin elemental analizleri yapılmıştır. Tüm filmlerin 300–900 nm dalgaboyu aralığında optik geçirgenlik, soğurma ve yansıma spektrumları alınmış ve bu spektrumlardan yararlanılarak filmlerin yasak enerji aralıkları ve Urbach parametreleri gibi bazı optik parametreleri belirlenmiştir.

Ortalama %70 civarında optik geçirgenliğe sahip olan filmlerin yasak enerji aralıklarının  $\sim 3,28$  eV olduğu ve Urbach parametrelerinin ise 66–92 meV aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel iletim mekanizmalarını incelemek için iki uç tekniği kullanılmış ve her bir film için elektriksel iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca sıcak uç tekniği kullanılarak bütün filmlerin n-tipi iletkenlik gösterdikleri belirlenmiştir. Filmlerin manyetik özellikleri titreşimli örnek manyetometresi kullanılarak araştırılmış ve çöktürülen bütün filmlerin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik sergiledikleri görülmüştür.



Yapılan bütün analizler V katkısının ZnO filmlerin bazı fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Sözcükler:** ZnO:V ince filmler, ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği, elektrik, optik ve manyetik özellikler, XRD, AFM, SEM ve EDS.

## ABSTRACT

### GROWTH AND CHARACTERIZATION OF VANADIUM DOPED ZnO THIN FILMS BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE

Emrah SARICA

Canakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Physics Thesis of Master of Science

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Vildan BİLGİN

06.01.2012, 92

In this work, undoped and different proportions of vanadium (V) doped ZnO (3, 6, 9 and 12 at. %) thin films were deposited onto microscope glass substrates at  $400\pm 5^\circ\text{C}$  by using ultrasonic spray pyrolysis technique.

Structural properties of the films were examined using x-ray diffraction technique and it was seen that all films have polycrystalline structure. Some structural parameters such as texture coefficient, the average grain size, dislocation density, lattice constant and unit cell volume of all films were calculated by XRD patterns. It was seen that all films have almost homogeneous surface datas obtained by means of atomic force microscope and scanning electron microscope. Elemental analysis of solid films was performed using energy dispersive x-ray spectroscopy.

Optical transmittance, absorbance and reflectance spectra of deposited films were taken in the range of 300-900 nm and optical parameters such as optical transmissions, absorption coefficients, energy band gaps and Urbach parameters of the films were determined by using these spectra. As a result of investigations it has been evaluated that all films exhibit optical transmission around 70 at. %, and energy band gaps and Urbach parameters of the films were estimated to be  $\sim 3,28$  eV and between 66-92 meV, respectively. Two probe method have been used to examine electrical conduction mechanisms of films and electrical conductivity values were calculated for each film. Also it has been determined that all films have n-type conductivity by using hot probe technique. Magnetic properties of films were investigated by vibration sample magnetometer and it was seen that all deposited films exhibit ferromagnetic behavior at room temperature.

All analysis revealed that incorporation of V has a significant effect on several physical properties of undoped ZnO films.

**Keywords:** ZnO:V thin films, ultrasonic spray pyrolysis technique, electric, optic and magnetic properties, XRD, AFM, SEM and EDS.

# İÇERİK

	<b>Sayfa</b>
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU .....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	v
ÖZET .....	viii
ABSTRACT .....	x
<b>BÖLÜM 1- GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Giriş .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Yarıiletken Malzemeler .....</b>	<b>1</b>
<b>1.3. Has ve Katkılı Yarıiletkenler .....</b>	<b>2</b>
<b>1.4. Yarıiletken İnce Filmler.....</b>	<b>4</b>
<b>1.5. ZnO İnce Filmleri .....</b>	<b>4</b>
<b>1.6. Amaç .....</b>	<b>7</b>
<b>BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1. Giriş .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2. ZnO:V İnce Filmleri Üzerine Yapılan Önceki Çalışmalar.....</b>	<b>9</b>
<b>BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>13</b>
<b>3.1. Giriş.....</b>	<b>13</b>
<b>3.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği.....</b>	<b>13</b>
<b>3.3. Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi.....</b>	<b>15</b>
<b>3.3.1. Giriş.....</b>	<b>15</b>
<b>3.3.2. X-Işımları.....</b>	<b>15</b>
<b>3.3.3. X-Işım Kırınım Metodu İle Kristal Yapının Analizi.....</b>	<b>17</b>

	<b>Sayfa</b>
<b>3.4. Filmlerin Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi.....</b>	<b>20</b>
<b>3.4.1. Giriş .....</b>	<b>20</b>
<b>3.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu.....</b>	<b>20</b>
<b>3.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektrometresi.....</b>	<b>21</b>
<b>3.5. Filmlerin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi.....</b>	<b>23</b>
<b>3.5.1. Giriş.....</b>	<b>23</b>
<b>3.5.2. Yarıiletken Malzemelerde Soğurma Olayları.....</b>	<b>24</b>
<b>3.5.2.1. Temel Soğurma.....</b>	<b>24</b>
<b>3.5.2.2. Eksitonlar Tarafından Soğurma.....</b>	<b>26</b>
<b>3.5.2.3. Serbest Taşıyıcılar Tarafından soğurulma.....</b>	<b>27</b>
<b>3.5.2.4. Safsızlık Atomları Tarafından Soğurma.....</b>	<b>28</b>
<b>3.6. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi.....</b>	<b>30</b>
<b>3.6.1 Giriş.....</b>	<b>30</b>
<b>3.6.2 Elektriksel İletkenliğin Deneysel Olarak Belirlenmesi.....</b>	<b>31</b>
<b>3.7. Filmlerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi.....</b>	<b>32</b>
<b>3.7.1. Giriş.....</b>	<b>32</b>
<b>3.7.2. Diamanyetizma.....</b>	<b>34</b>
<b>3.7.3. Paramanyetizma.....</b>	<b>34</b>
<b>3.7.4. Ferromanyetizma.....</b>	<b>35</b>
<b>3.7.5. Manyetik Bölmeler (dömenler).....</b>	<b>35</b>
<b>3.7.6. Histerisis Eğrisi.....</b>	<b>36</b>
<b>BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>38</b>
<b>4.1. ZnO:V İnce Filmlerinin Üretilmesi.....</b>	<b>38</b>
<b>4.2. ZnO:V İnce Filmlerinin Yapısal Özellikleri.....</b>	<b>41</b>

	<b>Sayfa</b>
<b>4.3. ZnO:V Filmlerinin Yüzeysel Özellikleri.....</b>	<b>50</b>
<b>4.3.1. ZnO:V Filmlerinin AFM Görüntüleri.....</b>	<b>50</b>
<b>4.3.2. ZnO:V Filmlerinin SEM Görüntüleri ve EDS analizleri.....</b>	<b>54</b>
<b>4.4. ZnO:V Filmlerinin Optik Özellikleri.....</b>	<b>61</b>
<b>4.5. ZnO:V Filmlerinin Elektriksel Özellikleri.....</b>	<b>71</b>
<b>4.6. ZnO:V Filmlerinin Manyetik Özellikleri.....</b>	<b>76</b>
<b>BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>84</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>88</b>
<b>Çizelgeler .....</b>	<b>I</b>
<b>Şekiller .....</b>	<b>II</b>
<b>Özgeçmiş .....</b>	<b>VI</b>

**BÖLÜM 1****GİRİŞ****1.1. Giriş**

Günümüzde teknolojik alanda önemli bir yere sahip olan yarıiletkenlerin tarihi 19.yy'a dayanmaktadır. 1836 yılında Edmond Becquerel aynı elektrolit içerisine batırılmış iki elektrottan biri üzerine ışık düşürüldüğü zaman bu elektrotlar arasında potansiyel fark oluştuğunu gözlemlemiştir (Oral, 1979). 1874 yılında Braun, metal-yarıiletken kontaklar arasındaki elektriksel iletiminin asimetrik olduğunu keşfetmiş ve bunun sonucunda metal-yarıiletken kontaklar radyo deneylerinde detektör olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1947 yılında ise Bell telefon laboratuvarlarında ilk transistörün keşfedilmesiyle yarıiletken teknolojisinde gerçekleştirilen yenilikler hız kazanmıştır. Transistör ve entegre devrelerin geliştirilmesi, internet aracılığıyla bilginin büyük kısmına ulaşılmasına ve uydu haberleşme sistemleri aracılığıyla uzun mesafeler arasında kolayca ve hızlı şekilde paylaşılmasına olanak sağlamıştır (Neamen, 2003).

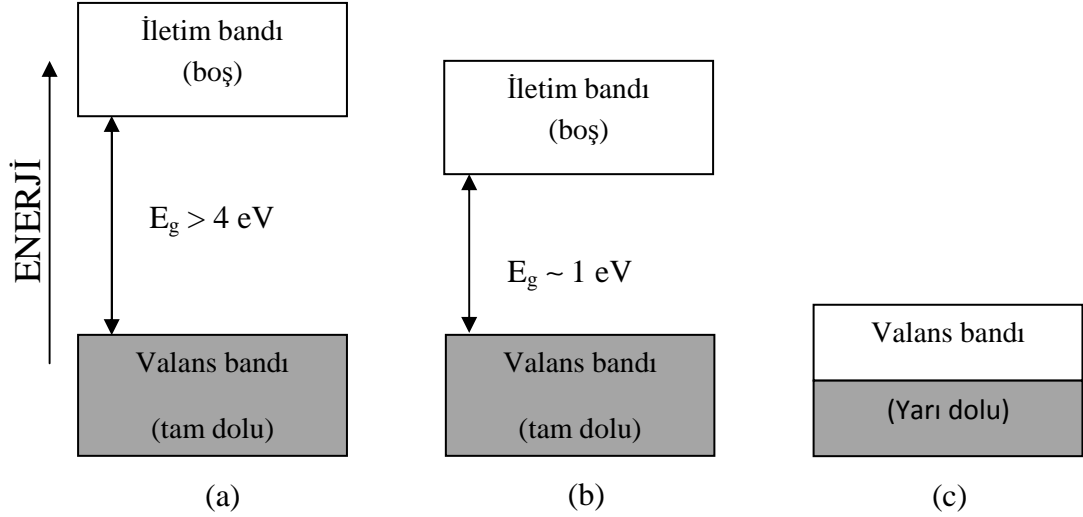
Yarıiletken malzemelerin kullanım alanları arasında elektronik cihazların yanı sıra güneş ışığını elektrik enerjisine çeviren fotovoltaik güneş hücreleri de bulunmaktadır. Özellikle 1970'li yıllarda yaşanan enerji sorunu, birçok ülkeyi alternatif enerji kaynaklarını aramaya teşvik etmiş ve güneş enerjisini de içeren alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir. Bunun sonucu olarak daha yüksek verimliliğe ve düşük maliyete sahip güneş hücrelerinin araştırılması ihtiyacı, yarıiletken teknolojisinin gelişmesine yardımcı olmuştur (Shah ve ark., 1999).

**1.2. Yarıiletken Malzemeler**

Katıların önemli bir sınıfını oluşturan yarıiletken malzemeler, yaklaşık olarak  $10^{-3}$ - $10^7$   $\Omega$ cm arasında değişen elektriksel özdirenç değerlerine sahip olup yalıtkanlar ile metallere arasında bulunurlar. Yarıiletken malzemelerin, metallere aksine sıcak ortamda daha iletken olmaları en belirgin özellikleridir (Oral, 1979).

Valans bandının en yüksek enerji seviyesi ve iletim bandının en düşük enerji seviyesi arasındaki enerji farkı olan yasak enerji aralığının büyüklüğü katıların sınıflandırılmasında önemli rol oynamaktadır. Metallerde valans bandı kısmen dolu olduğu için valans elektronları katı içerisinde serbest halde bulunurlar ve bu nedenle metaller iletken özellik sergilemektedirler, yalıtkanlar ise ısı yada optik yollarla dolu olan valans bandından boş olan iletim bandına elektronları uyarılamayacak kadar geniş bir yasak enerji aralığına

sahiptir. Yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığı yalıtkanlara oranla daha dar olup ısı enerjisi ile valans elektronları uyarılıp iletim bandına geçerek malzeme iletken özellik gösterebilir (Oral, 1979; Dikici, 1993).



Şekil 1.1. a) Yalıtkan b) Yarıiletken c) Metallerin yasak enerji aralıklarının şematik gösterimi.

Mutlak sıfır sıcaklıkta yarıiletken malzemenin bütün elektronlarının en düşük enerji seviyelerini işgal etmeleri sonucu valans bandı tamamen dolu olup, iletim bandı ise tamamen boştur ve bu durumda yarıiletken malzemeler yalıtkan olarak davranırlar. Bu durumda Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının tam ortasında bulunur. Tamamen dolu veya boş olan bantlarda serbest elektronlar bulunmadığı için elektriksel iletkenliğe herhangi bir katkıda bulunmazlar. Yeterli ısı enerjisi verildiğinde valans elektronları yerinde hol olarak adlandırılan boşluk bırakarak iletim bandına uyarılırlar ve serbest halde bulunurlar. Valans bandında oluşan boşluklar bu bantta bulunan elektronların hareket etmesine olanak sağladığı için, elektronlar ve hollerin her ikisi de iletme katkı sağlamış olurlar. Bir yarıiletkende elektrik akımı hem elektronlar hem de holler tarafından sağlandığı için elektronlar ve holler taşıyıcı olarak adlandırılırlar (Oral, 1979).

### 1.3. Has ve Katkılı Yarıiletkenler

Yarıiletken malzemeler saflık derecelerine bağlı olarak has ve katkılı olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadırlar. Düşük sıcaklıklarda yalıtkan olarak davranan has bir yarıiletkende sıcaklığın artmasına bağlı olarak valans elektronları ısı enerjisiyle iletim bandına uyarılırlar ve bunun sonucunda elektriksel iletkenlikte belirgin bir artış gözlenir. Has yarıiletkenlerde



elektron ( $n_e$ ) ve hol konsantrasyonları ( $n_h$ ) birbirine eşittir (Li, 2006; Streetman ve Banerjee, 2006)

Has yarıiletkenlerde serbest taşıyıcı oluşumu, yüksek ısı enerjisi gerektirdiği için pratik uygulamalarda fazla tercih edilmezler. Diyotlar, transistörler, güneş hücreleri gibi uygulamalarda sadece tek tür taşıyıcının çoğunlukta olduğu katkı yarıiletken malzemelere ihtiyaç duyulur. Has yarıiletken malzemenin uygun safsızlık atomları ile katkılanması istenilen çoğunluk taşıyıcı sayısı elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu tür malzemeler katkı yarıiletkenler olarak adlandırılırlar ve katkı atomlarının konsantrasyonu malzemenin elektriksel iletkenliğini belirler (Martínez-Duart ve ark., 2006).

Katkı atomları valans elektron sayılarına bağlı olarak donör veya akseptör olarak adlandırılırlar. Örneğin valans elektron sayısı 4 olan Si, Ge gibi yarıiletken malzemelerin, periyodik tablonun 3. grup elementleri ile katkılanması sonucunda yasak enerji aralığı içerisinde valans bandına yakın enerji seviyeleri oluşur. Yarıiletken malzemeye katkılanan bu atomlar akseptör atomları, oluşan enerji seviyesi de akseptör enerji seviyesi olarak adlandırılır. Düşük sıcaklıklarda boş olan bu enerji seviyeleri yeterli ısı enerjisi verildiğinde valans bandında bulunan elektronlar tarafından doldurulurlar. Bunun sonucunda yarıiletken malzemede hol konsantrasyonu elektron konsantrasyonundan daha fazla olur ve bu tür malzemeler p-tipi yarıiletken malzemeler olarak adlandırılırlar. Benzer şekilde yarıiletken malzeme, periyodik tablonun 5. grup elementleri ile katkılandığında yasak enerji aralığı içerisinde iletim bandına yakın enerji seviyeleri oluştururlar. Malzemeye katkılanan bu atomlar donör atomları, oluşan enerji seviyesi de donör enerji seviyesi olarak adlandırılır. Düşük sıcaklıklarda bu enerji seviyeleri elektronlar tarafından dolu olarak bulunurlar ve yeterli ısı enerjisi verildiğinde elektronlar iletim bandına uyarılarak serbest hale geçerler. Bunun sonucunda yarıiletken malzemede serbest elektron konsantrasyonu hol konsantrasyonundan daha fazla olur ve bu tür malzemeler n-tipi malzemeler olarak adlandırılırlar (Li, 2006; Streetman ve Banerjee, 2006).

Elektron konsantrasyonu, hol konsantrasyonundan daha fazla olan n-tipi yarıiletken malzemelerde Fermi enerjisi seviyesinin iletim bandına doğru kaydığı görülürken, hol konsantrasyonu, elektronlardan daha fazla olan p-tipi yarıiletken malzemelerde Fermi enerjisi seviyesinin valans bandına doğru kaydığı görülür. (Oral, 1979).

Yarıiletken malzemeler basit olarak elemental ve bileşik yarıiletkenler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Periyodik tablonun IV. grubunda bulunan Si ve Ge gibi atomlardan oluşan yarıiletkenler elemental yarıiletkenler olarak adlandırılırken, GaAs, GaN gibi III. ve V. grup atomlarının oluşturduğu ya da ZnS, ZnO gibi II. ve IV. grup elementlerinden

oluşan yarıiletkenler bileşik yarıiletken olarak adlandırılırlar (Neamen, 2003; Cardona, 2010).

#### **1.4. Yarıiletken İnce Filmler**

Yarıiletken ince filmler üzerine yapılan çalışmalar 1940'lı yıllardan günümüze kadar çeşitli yöntemlerle devam etmiş, günümüz teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer kazanmıştır (Zor, 1982).

Kalınlıkları tipik olarak 1 µm civarında olan yarıiletken ince filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atom yada moleküllerinin taban üzerine tek tek dizilmesiyle elde edilirler (Bilgin, 2003).

Üretim yöntemlerine bağlı olarak yarıiletken ince filmler, homoepitaksiyel, heteroepitaksiyel ve polikristal filmler olmak üzere üç ana grupta toplanırlar. Homoepitaksiyel filmler aynı malzemeden yapılmış taban yada film üzerine çöktürülen tek kristal filmlerdir. Heteroepitaksiyel filmler farklı malzemeden yapılmış taban yada filmler üzerine çöktürülen tek kristal filmlerdir. Polikristal filmler ise cam, kuartz gibi amorf tabanlar üzerine çöktürülen filmlerdir (Bilgin, 2003; Demirseltürk, 2010; Söyleyici, 2011) .

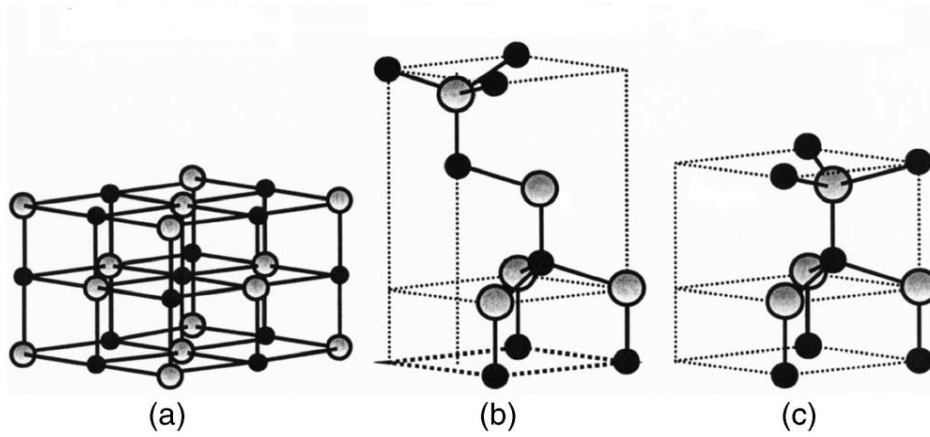
Günümüzde teknolojik alanda büyük öneme sahip olan saydam iletken oksit (SİO) filmler oldukça ilgi çekmektedirler. Geniş bant aralığı (>3 eV), görünür bölgede %85'in üzerinde optik geçirgenlik ve yaklaşık olarak  $10^{-4}$  Ωcm civarında elektriksel özdirence sahip olmaları gibi kendilerine has özelliklerinden dolayı SİO'ler elektrolüminesans cihazlar, güneş pilleri, sıvı kristal ekranlar, gaz sensörleri gibi optoelektronik cihazlarda geniş kullanım olanağına sahiptirler (Hammad, 2009; Grundmann, 2010).

Pratik uygulamalarda kullanılan çoğu SİO filmler Zn, Sn yada In atomları içerirler. Kalay oksit (SnO<sub>2</sub>), indiyum oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), indiyum kalay oksit (ITO) ve çinko oksit (ZnO) ince filmleri en yaygın kullanılan SİO filmlerdir. SİO'ler arasında popüler olan ve birçok uygulamalarda kullanım olanağı bulan ITO'nun yüksek maliyet içermesi ve indiyumun doğada nadir bulunması gibi dezavantajlar, ZnO filmleri üzerinde yapılan çalışmaların artmasına sebep olmuştur (Grundmann, 2010).

#### **1.5. ZnO İnce Filmleri**

II-VI grup bileşiği ve ~3,3 eV civarında direkt bant geçişli olan ZnO, ~60 meV gibi büyük eksiton bağlanma enerjisine sahiptir. Düşük maliyetli olması, yüksek optik geçirgenliğe ve düşük elektriksel özdirence sahip olması ve toksit içermemesi gibi

özelliklerinden dolayı  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  gibi diğer oksit bazlı malzemelere göre avantajlara sahiptir (Islam ve Podder, 2009).



Şekil 1.2. a) Kübik kaya tuzu b) Kübik zinc-blend c) Hekzagonal wurtzite ZnO kristal yapılarının şematik gösterimi. Gri noktalar Zn atomlarını, siyah noktalar ise O atomlarını temsil eder.

Çoğu II-VI grup bileşik yarıiletkenler, her bir katyonun tetrahedronun köşelerinde olacak şekilde anyonları çevrelediği, kübik zinc blend, kübik kaya tuzu yada hekzagonal wurtzite yapıya sahiptirler. Kübik zinc-blend yapıya sahip ZnO kristal yapısı sadece kübik tabanlar üzerine çöktürülmesi ile elde edilir. Bunun yanı sıra wurtzite yapı atmosfer koşullarında elde edilebilirken kübik kaya tuzu yapı elde edilmek için nispeten daha yüksek basınçlı ortamlara ihtiyaç duyulur (Özgür ve ark., 2005).

Hekzagonal wurtzite kristal yapıya sahip ZnO filmler için örgü sabitleri  $a=b \neq c$  olmak üzere  $a=b=3,249 \text{ \AA}$  ve  $c= 5,205 \text{ \AA}$  olup,  $c/a$  oranı yaklaşık olarak 1,60'dır. Bu değer ideal bir wurtzite yapının  $c/a$  oranına ( $\sim 1,633$ ) oldukça yakındır. Yarıiletken malzemelerin örgü parametreleri, iyonik yarıçapları birbirlerine oranla farklılık gösteren katkı atomlarına ve kusur konsantrasyonlarına, tabandan kaynaklanan dış gerilmelere ve sıcaklık gibi faktörlere bağlıdır (Morkoç ve Özgür, 2009; Demirselçuk, 2010).

Araya sıkışmış Zn atomları ve örgüdeki oksijen boşluklarından kaynaklanan stokiometrik sapma sonucu ZnO yarıiletken malzemeler doğasında n-tipi elektriksel iletkenlik göstermektedirler (Bilgin, 2003).

ZnO oda sıcaklığında yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip olması nedeniyle UV bölgesinde ışınım yapan cihazlar için uygun bir malzemedir. Yüksek eksiton bağlanma enerjisi UV lazer uygulamaları için gerekli eşik enerjisini düşürmekte ve yüksek ışınım verimliliği elde edilmesini sağlamaktadır. ZnO filmler kullanılarak oluşturulan yüzey

akustik dalga filtreleri video ve radyo frekans devreler için kullanılmaktadır. Piezoelektrik ZnO ince filmler, 100 MHz frekansta çalışan ultrasonik transduserlerde kullanılmaktadır. ZnO ince filmler zehirli gazlar için büyük hassasiyet göstermeleri nedeniyle gaz sensörlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca Mn katkılı ZnO filmlerinin ferromanyetik özellik gösterdikleri ve V katkılı ZnO filmlerinin ise oda sıcaklığının üzerinde Curie sıcaklığına sahip oldukları görülmüştür (Fan ve Lu, 2005).

ZnO yarıiletken malzemelerin n-tipi iletkenlik değerleri Al, Ga, In gibi III. grup elementleri ve Cl, I gibi VII. grup elementleri ile katkılanarak kolayca artırılabilir. Katkılama için kullanılan I. grup elementleri ile Zn atomlarının yerlerinin, VII. grup elementleri ile ise O atomlarının yerlerinin işgal edilmesine çalışılmaktadır.

Homoeklem yapılar oluşturmak için gerekli olan p-tipi ZnO elde etmek n-tipine oranla biraz daha zordur. P-tipi katkılama girişimi, genellikle araya sıkışmış Zn atomları ve örgüdeki O boşlukları nedeniyle oluşan düşük enerjili doğal kusurlar tarafından kompanse edilmektedir. Bu sebeplerden dolayı ZnO, ZnS gibi geniş bant aralığına sahip p-tipi yarıiletken üretmenin oldukça zor olduğu literatürdeki pek çok çalışmada belirtilmiştir. ZnO kristalinde akseptör seviyelerinin oluşturulması Li, Na, K gibi I. grup elementler ile katkılanarak Zn atomlarının yerlerinin işgal edilmesi ile sağlanabileceği gibi N, P, Sb, As gibi V. grup elementleri ile katkılanarak O atomlarının yerlerinin işgal edilmesi ile de sağlanabilir (Morkoç ve Özgür, 2009).

Teorik çalışmalar, sığ akseptör seviyelerinin oluşabilmesi için I. grup elementlerin V. grup elementlere göre daha uygun p-tipi katkı elementleri olduğunu göstermektedir. Fakat I. grup elementleri atom yarıçaplarının küçük olması nedeniyle malzeme atomları ile yer değiştirmek yerine örgü içerisinde araya sıkışma eğilimi gösterirler ve bu durumda donör olarak davranmalarına neden olur (Dai ve ark., 2008).

p-tipi ZnO malzeme elde etmek için karşılaşılan problemler, katkı atomlarının derin akseptör seviyeleri oluşturması ve buna bağlı olarak ısıl yollarla valans bandının uyarılmasının az olması, katkı atomlarının malzeme atomları içerisindeki çözünürlüğünün düşük olması şeklinde sıralanabilir. Fakat son zamanlarda gerçekleştirilen çalışmalar ikili katkılama yapılar bu sorunların giderilebileceğini belirtmektedir. Özellikle donör olarak III. grup elementleri ve akseptör olarak N atomları kullanılarak yapılan katkılamalarda akseptör-donör-akseptör kümeleri oluşturulmuş ve donör-akseptör atomları arasında güçlü çekici etkileşim olduğu görülmüştür. Bu güçlü etkileşim sonucunda gerekli enerji seviyelerinin oluşturulabileceği ifade edilmiştir (Tabata ve ark.,2001; Yamamoto, 2002).

Günümüz bilimsel çalışmalarında, yarıiletkenlere geçiş metallerinin katkılanmasıyla elde edilen seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler (DMS), elektronun hem yükünün hem de spininin birlikte kullanıldığı spintronik cihaz uygulamalarındaki potansiyelleri nedeniyle büyük ilgi çekmektedirler. Geçiş metalleri ile katkılanmış ZnO yarıiletken malzemeler, yüksek Curie sıcaklığına sahip olmaları nedeniyle spintronik uygulamalar için uygun malzeme oldukları düşünülmektedir. Geniş bant aralığına sahip olması nedeniyle ferromanyetik ZnO, kısa dalgaboylu magneto-optik cihazlar için ideal bir malzeme olarak kabul edilir. Yapılan çalışmalar sonucunda %5 ile 25 arasında değişen konsantrasyonlarda V, Cr, Fe, Co ve Ni gibi geçiş metalleri ile katkılanan ZnO filmlerinin ferromanyetik özellik sergiledikleri görülmüştür (Fan ve Lu, 2005; Jayalakshmi ve ark., 2011).

ZnO ince filmler, doğru akım reaktif magnetron sıçratma (Wang ve ark., 2009), darbeli lazer çöktürme (Saeki ve ark., 2001), sol-gel (Wei ve ark., 2007), radyo frekans magnetron sıçratma (Jayalakshmi ve ark., 2011) ve kimyasal püskürtme (Islam ve Podder, 2009) gibi çeşitli ince film çöktürme teknikleri kullanılarak elde edilebilir. Bu üretim teknikleri arasında kimyasal püskürtme tekniği, düşük maliyete sahip olması, basit kullanımı ve geniş alanlara kaplama olanağının bulunması, katkılanacak hemen hemen her elementin başlangıç püskürtme çözeltisi içerisine eklenerek kolayca katkılı filmler elde edilebilmesi, film kalınlığının ve çöktürme hızının deney parametreleri değiştirilerek geniş ölçüde kontrol edilmesi gibi avantajlarından dolayı dikkat çekmektedir (Patil, 1999; Islam ve Podder, 2009).

### **1.6. Amaç**

Farklı çöktürme teknikleri ve farklı element katkılarının ZnO ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi literatürde yapılan birçok çalışmada yer almaktadır. Bazı teorik çalışmalarda 3d-geçiş metali katkılı ZnO malzemelerin, ferromanyetik özellik sergilediği ve oda sıcaklığı üzerinde Curie sıcaklığına sahip oldukları belirtilmiştir. Bu çalışmada katkı atomu olarak, atom numarası 23 olan ve 3d orbitalinde 3 adet çiftlenmemiş elektron bulunan V atomu seçilmiştir. V katkılı ZnO ince filmler üzerine yapılan çalışmalar literatürde fazla yer almamakla birlikte, gerçekleştirilen çalışmalarda V katkılı filmlerin ferromanyetik özellik sergiledikleri belirlenmiş ve ferromanyetizmanın kristal kusurları, elektriksel iletkenlik gibi fiziksel özelliklerinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür.

Bu tez çalışmasında, katkısız ve farklı oranlarda V katkılı ZnO ince filmler, başlangıç çözeltisi içerisindeki vanadyum konsantrasyonu değiştirilerek hazırlanan

çözeltinin ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak cam tabanlar üzerine püskürtülmesiyle büyütülmüştür. Elde edilen filmlerin yapısal, yüzeysel, elektriksel, optik ve manyetik özelliklerinin üzerine V katkısının etkisinin incelenmesi ve teknolojik açıdan kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmaktadır.

## **BÖLÜM 2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**

### **2.1. Giriş**

Çöktürülen filmlerin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi ve yorumlanması aşamasında literatürde yer alan benzer çalışmalardan yararlanılmıştır. Bu bölümde ZnO ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine V elementinin etkisinin incelendiği bazı çalışmalar ve sonuçları yer almaktadır.

### **2.2. ZnO:V İnce Filmleri Üzerine Yapılan Önceki Çalışmalar**

Wang ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada doğru akım reaktif magnetron sıçratma yöntemi ile cam tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda (% 0-13) vanadyum katkılı ZnO ince filmler çöktürülmüştür. Çöktürülen filmlerin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla x-ışını difraktometresi (XRD), yüzey morfolojisini incelemek amacıyla alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), elemental analizleri için enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ve x-ışını fotoelektron spektrometresi, optik özelliklerini belirlemek amacıyla UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır. Elde edilen XRD desenlerinden %6,8 katkı oranına kadar bütün filmler (002) yöneliminde hegzagonal yapıya sahip iken %10 ve %13 katkılı filmlerin XRD desenlerinde (002) piki kaybolmuş ve çöktürülen filmlerin amorf yapıya sahip oldukları görülmüştür. Filmlerin geçirgenliği %3,9 katkı oranına kadar katkının artması ile beraber azalırken diğer filmlerde artış olduğu gözlemlenmiştir. Yasak enerji aralığının ise katkı oranıyla birlikte arttığı görülmüştür. FESEM görüntülerinden yüzeydeki parçacık boyutunun ve yüzey pürüzlülüğünün katkı oranıyla birlikte arttığı görülmüş ve yüksek katkı konsantrasyonlarının kristal yapı üzerinde olumsuz etkileri gözlenmiştir.

Luo ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, % 0–1,3–1,9–2,6–3,5–4,3 ve 6,2 oranlarında vanadyum katkılı ZnO filmler cam tabanlar üzerine doğru akım reaktif magnetron sıçratma tekniği ile elde edilmiştir. XRD desenleri kullanılarak gerçekleştirilen kristal yapı analizi sonucunda %2,6 katkı oranına kadar vanadyum katkısının kristalleşme düzeyini artırdığı, %4,3'ün üzerindeki katkı konsantrasyonlarında ise kristal yapının bozulmasına neden olduğu belirlenmiştir. Katkı konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak c örgü sabitinin azaldığı görülmüştür. Katkısız, %2,6 ve %6,2 vanadyum katkılı filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise %2,6 oranına kadar olan vanadyum katkısı yüzey homojenliğini artırırken %4,3 ve üzerindeki oranlarda katkının yapıda deformasyona neden

olduğu belirlenmiştir. Elde edilen filmlerin yasak enerji aralıklarının 3,27–3,41 eV aralığında olduğu ve katkı konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir.

Saeki ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada ise  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x=0.05, 0.1, 0.15$ ) filmler safir tabanlar üzerine darbeli lazer çöktürme (PLD) tekniği kullanılarak çöktürülmüş ve çöktürülen filmlerin kristal yapıları, optik, elektrik ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Filmlerin kristal yapıları, XRD desenleri kullanılarak incelenmiş ve %5 vanadyum katkılı ZnO filmlerin (002) tercihli yönelime sahip oldukları belirlenmiştir. Katkı oranının artmasına bağlı olarak c örgü sabitinin düzenli bir şekilde arttığı görülmüştür. UV-vis spektrometresi kullanılarak filmlerin optik geçirgenlikleri incelenmiş ve çöktürülen filmlerin görünür bölgede %85'in üzerinde geçirgenliğe sahip oldukları görülmüştür. Van der Pauw metodu kullanılarak filmlerin elektriksel özdirençleri, taşıyıcı konsantrasyonları ve mobiliteleri ölçülmüş, manyetik ölçümleri ise süperiletken kuantum girişim cihazı (SQUID) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.  $1 \times 10^{-3}$  Torr oksijen basıncı altında oluşturulan filmlerin  $\sim 10^4 \Omega\text{cm}$  elektriksel özdirence sahip oldukları belirlenmiştir. Yüksek elektriksel özdirence sahip filmler safir tabandan kaynaklanan manyetik özellik sergilemiştir. İkinci adımda ise filmler  $2-4 \times 10^{-5}$  Torr oksijen basıncı altında hazırlanmış ve hazırlanan filmlerin  $10^{-2} \Omega\text{cm}$  civarında elektriksel özdirence ve metalik iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. İkinci aşamada hazırlanan düşük elektriksel özdirence sahip filmlerin manyetik özellikleri incelendiğinde filmlerin ferromanyetik özelliğe sahip oldukları ve katkı oranı arttıkça ferromanyetizmanın daha kararlı hale geldiği görülmüştür.

Naydenova ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada %5 ve 13 katkı oranlarında vanadyum katkılı ZnO ince filmler safir tabanlar üzerine darbeli lazer çöktürme yöntemi kullanılarak çöktürülmüş ve çöktürülen filmlerin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. XRD desenleri incelendiğinde bütün filmlerin hekzagonal wurtzite ve (002) tercihli yönelimine sahip oldukları belirlenmiştir. Katkı oranının artırılması ile baskın pik şiddetinde azalma ve yarı pik genişliğinde ise artma gözlenmiştir. Yüksek vanadyum konsantrasyonun kristal yapının bozulmasına ve tane büyüklüğünün 35 nm'den 14 nm'ye düşmesine sebep olduğu belirlenmiştir. Manyetik özelliklerinin incelenmesi sonucunda düşük sıcaklıklarda ve oda sıcaklığında filmlerin ferromanyetik özellik sergiledikleri ve sıcaklığın artması ile doyum mıknatıslanma değerinde küçük bir azalmanın olduğu gözlenmiştir. Düşük vanadyum katkı oranlarında filmlerin kristal yapılarının ve manyetik özelliklerinin yüksek katkı konsantrasyonuna sahip filmlerden daha iyi olduğu belirlenmiştir.



Koleva ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada farklı oranlarda vanadyum katkı ZnO ince filmler darbeli lazer yöntemi kullanılarak safir tabanlar üzerine çöktürülmüş ve vanadyum konsantrasyonları %2, 3, 5 ve 7 olarak belirlenmiştir. Çöktürülen filmlerin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Bütün filmlerin hekzagonal wurtzite yapıya ve (002) doğrultusunda tercihli yönelime sahip oldukları, katkı oranının artması ile birlikte baskın pikin şiddetinde azalma ve yarı pik genişliğinde ise artış görülmüş ve katkının kristal yapı üzerinde olumsuz etki gösterdiği belirlenmiştir. Manyetik özellikleri incelendiğinde ise, %2 oranında vanadyum katkı filmler zayıf ferromanyetik davranış sergilerken katkı oranı arttığında bu manyetik özelliğin kaybolduğu, %5 ve 7 oranında vanadyum katkı filmlerin diamanyetik özellik sergilediği görülmüştür.

Schlenker ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada farklı büyütme yöntemleri kullanılarak büyütülen vanadyum katkı ZnO nano çubukların manyetik özellikleri incelenmiştir. Örnekler metal organik buhar faz epitaksi (MOVPE) tekniği kullanılarak 700°C sıcaklıkta safir tabanlar üzerine ve sulu kimyasal büyütme (ACG) tekniği kullanılarak silisyum tabanlar üzerine büyütülmüştür. MOVPE tekniği kullanılarak büyütülen ZnVO örneklerin manyetik özellikleri incelendiğinde tabandan kaynaklanan güçlü bir diamanyetik davranış gözlemlenmiş bunun yanı sıra histerisis eğrisi elde edilmiş ve yaklaşık  $4 \times 10^{-5}$  emu'luk doyum mıknatıslanma değerine sahip zayıf bir ferromanyetik davranış sergilediği belirlenmiştir. ACG tekniği kullanılarak büyütülen örneklerin manyetik özellikleri incelendiğinde ise yine tabandan kaynaklanan bir diamanyetik davranış gözlemlenmiş fakat buna ek olarak kayda değer bir histerisis eğrisi elde edilememiştir.

Wei ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada katkısız ve vanadyum katkı ZnO ince filmler Si tabanlar üzerine sol-gel tekniği kullanılarak çöktürülmüş ve çöktürülen filmler daha sonra 30 dk boyunca farklı sıcaklıklarda (400°C - 600°C - 700°C - 800°C) oksijen ortamında ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Çöktürülen filmlerin kristal yapısı incelendiğinde katkısız ve vanadyum katkı filmlerin hekzagonal wurtzite yapıya sahip oldukları ve vanadyum katkısının filmlerin yapısal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bunun yanı sıra katkısız ve katkı filmlerin ortalama tane büyüklüklerinin sırasıyla 68 nm ve 38 nm oldukları belirlenmiştir. Atomik kuvvet mikroskopu kullanılarak yapılan morfolojik incelemelerde filmlerin pürüzsüz yüzeye sahip oldukları, katkısız ve vanadyum katkı filmlerin ortalama yüzey pürüzlülüklerinin sırasıyla 3,507 nm ve 2,807 nm olduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığında alınan PL spektrumları incelendiğinde katkısız filmlerin UV bölgesinde yaptığı ışımaya vanadyum katkısı ile

güçlenmekte ve derin seviye ışımaları azalmaktadır. Bunun yanı sıra 800°C sıcaklıkta ısı işleme maruz bırakılan vanadyum katkılı filmlerin UV bölgesinde yaptığı ışıma diğer filmlere oranla daha güçlü olduğu belirlenmiştir.

Jayalakshmi ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada katkısız, %5 ve 10 oranlarında vanadyum katkılı ZnO ince filmleri radyo frekans (RF) magnetron sıçratma yöntemi kullanılarak safir tabanlar üzerine çöktürülmüştür. Çöktürülen filmlerin yapısal özellikleri incelendiğinde bütün filmlerin (002) tercihli yönelimine ve hegzagonal kristal sistemine sahip oldukları görülmüştür. Katkısız, %5 ve %10 vanadyum katkılı filmlerin ortalama tane büyüklükleri sırasıyla 21 nm, 9 nm ve 5 nm olarak hesaplanmıştır. Yüzey morfolojileri incelendiğinde ise parçacık boyutlarının vanadyum katkısı ile azaldığı ve filmlerin yüzeylerinin daha yoğun oldukları belirlenmiştir. Çöktürülen filmlerin yasak enerji aralıkları optik metot kullanılarak sırasıyla 3,29 eV; 3,32eV ve 3,34 eV olarak tespit edilmiştir. Filmlerin manyetik özelliklerini incelemek için titreşimli örnek manyetometresi kullanılmış, katkısız ve %5 ZnO katkılı filmlerin diamanyetik, %10 katkılı filmlerin ise ferromanyetik davranış gösterdiği belirlenmiştir.

Krithiga ve Chandrasekaran (2011) tarafından yapılan çalışmada sol-gel tekniği ile hazırlanan farklı oranlarda (%2-4-6-8-10) V katkılı ZnO nano parçacıkların yapısal optik ve manyetik özellikleri araştırılmıştır. Filmlerin XRD desenleri incelendiğinde bütün filmlerin hegzagonal wurtzite yapıda polikristal filmler oldukları ve ortalama tane büyüklüklerinin 60 nm civarında oldukları belirlenmiştir. Örneklerin UV-görünür ve yakın kızıl ötesi (UV-VIS-NIR) spektrumları incelendiğinde soğurma kenarının daha uzun dalga boyu değerlerine kaydığı ve bunun sonucunda yasak enerji aralığı değerlerinin azaldığı görülmüştür. Alınan VSM ölçümleri incelendiğinde ise, elde edilen grafiklerden örneklerin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik sergiledikleri ve düşük mıknatıslanma değerlerine sahip oldukları görülmüştür.

## **BÖLÜM 3**

### **MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Giriş**

İnce filmlerin modern teknolojide geniş çaplı kullanılmasına bağlı olarak ince film çöktürme teknikleri, özellikle de daha ucuz ve güvenilebilir teknikler üzerine yapılan araştırmalarda ciddi bir artış görülmektedir. İnce film çöktürme teknikleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel yöntemler; fiziksel buhar çöktürme, moleküler ışın epitaksi ve sıçratma teknikleri olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal yöntemler ise, gaz faz çöktürme ve çözelti çöktürme teknikleri olarak ikiye ayrılabilir. Gaz faz çöktürme tekniklerini, kimyasal buhar çöktürme ve atomik tabaka epitaksi teknikleri oluştururken, çözelti çöktürme teknikleri, kimyasal püskürtme ve sol-gel gibi başlangıç çözeltisi kullanılan yöntemlerden oluşmaktadır (Perednis ve Gauckler, 2005).

#### **3.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği**

Belirli konsantrasyonlarda ve hacimlerde hazırlanan çözeltinin, taşıyıcı gaz yardımı ile sıcak tabanlar üzerine püskürtülmesine dayanan bir film çöktürme tekniği olan kimyasal püskürtme tekniği, geniş yüzeylere kaplama olanağı, basit kullanımı, vakum gerektirmemesi ve düşük maliyete sahip donanım içermesi nedeniyle oldukça dikkat çeken bir çöktürme tekniğidir (Akyüz, 2005).

Kimyasal püskürtme tekniği, başlangıç püskürtme çözeltisi içerisine hemen hemen istenilen her elementin sulu çözeltisinin farklı oranlarda eklenmesiyle çeşitli katkılı filmlerin çöktürülmesine olanak sağlaması, kimyasal buhar çöktürme tekniğinin aksine yüksek kaliteli hedef malzemelere yada tabanlara gerek duyulmaması, filmlerin çöktürme hızlarının ve kalınlıklarının, deney parametrelerinin değiştirilmesiyle kolayca kontrol edilebilmesi gibi avantajlara sahiptir (Patil, 1999).

Bu avantajların yanı sıra kimyasal püskürtme tekniği ile metal kaplama yapılamaması, tek kristal film elde edilememesi ve elde edilen filmlerin homojen bir yüzeye sahip olmaması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Bilgin, 2003).

Tipik bir kimyasal püskürtme sisteminde bulunan temel donanımlar; başlangıç püskürtme çözeltisi, püskürtme başlığı, akış hızı ölçer, taban ısıtıcı ve sıcaklık kontrol cihazından oluşmaktadır.

Başlangıç püskürtme çözeltisinin hazırlanması, çöktürülmek istenen filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak, çözücü cinsinin, kullanılan kimyasal

tuzların ve çözelti konsantrasyonunun belirlendiği ilk adımdır. Çöktürülmek istenen filmlerin yapısı ve özellikleri başlangıç püskürtme çözeltisinin içeriği değiştirilerek arzu edildiği şekilde ayarlanabilir.

Taban ısıtıcı ve sıcaklık kontrol cihazı, filmlerin yapısı ve morfolojisi başta olmak üzere bir takım fiziksel özelliklerini belirleyen ana parametre olan taban sıcaklığını sağlamak için gerekli donanımdır. Bu cihaz ile taban sıcaklığının istenildiği şekilde değiştirilmesiyle filmlerin yapısal özellikleri ve yüzey parametreleri ve dolayısıyla diğer fiziksel özellikleri önemli ölçüde değişim gösterir.

Akış hızı ölçer; çöktürülen yarıiletken ince filmlerin fiziksel özelliklerini önemli derecede etkileyen püskürtme hızını kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır. Püskürtme hızının yüksek olduğu durumlar film yüzeyi üzerinde tortu oluşmasına ve film kalınlığının artmasına neden olmaktadır. Bunun aksi durumda akış hızının düşük olması, çözelti damlacıklarının tabana daha geç sürede ulaşmasına veya tabana ulaşmadan buharlaşmalarına ve bunun sonucunda film kalınlığının istenilenden daha ince olmasına neden olmaktadır (Bilgin, 2003).

Püskürtme başlığı; hava basıncı, elektrostatik, ultrasonik atomizerlerin kullanılarak başlangıç püskürtme çözeltisinin farklı şekillerde atomize edildiği farklı süreçler bulunmaktadır. Atomizasyon, çözelti damlacıklarının boyutunu ve dolayısı ile çöktürülen filmlerin kalitesini belirler.

Herhangi bir sıvıyı atomize etmenin en yaygın yolu, sıvının yüksek hızlarda küçük bir delikten geçmesini sağlamaktır. Geleneksel püskürtme başlıklarında, ağız açıklığı oluşan damlacık büyüklüklerini önemli derece etkilemektedir. Sıvı içerisinde katı parçacıkların ya da kirliliklerin bulunması sonucunda püskürtme başlığının ağzı tıkanabilir ve bu durum, püskürtme başlığının ağzının çok küçük olmasına izin vermez, bu yüzden geleneksel püskürtme başlıkları kullanılarak düzgün ve küçük boyutlarda damlacıklar elde etmek çok zor olmaktadır.

Daha iyi atomize olmuş damlacıklar elde edilmesi, elektrik yüklenmiş püskürtme çözeltisinin püskürtme esnasında yüksek elektrik alanına maruz bırakılmasıyla sağlanabilir. Elektrik alan yardımı ile damlacıkların atomize edilmesine dayanan bu yöntem elektrostatik kimyasal püskürtme tekniği adını alır.

Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinde ise, püskürtme başlığı osilatör adı verilen bir güç vericisine bağlıdır ve daha iyi atomizasyon elde etmek için ultrasonik dalgalar kullanılır. Eğer çözelti yeterince şiddetli ultrasonik dalgalara maruz bırakılırsa, daha küçük boyutlarda tanecik oluşturulup daha homojen yüzeye sahip filmler elde

edilebilir (Bilgin, 2003). Lang'a göre oluşturulan damlacığın boyutu ile kullanılan ultrasonik dalga frekansı arasında

$$D_d = 0.34 \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

denklemleri ile verilen bir ilişki bulunmaktadır. Burada  $D_d$  damlacığın ortalama çapı (cm),  $\sigma$  yüzey gerilimi (dyne/cm),  $\rho$  çözeltinin yoğunluğu (g/ml) ve  $f$  ise uygulanan frekanstır (Hz) (Patil, 1999; Rajan ve Pandit, 2001; Perednis ve Gauckler, 2005).

### **3.3. Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi**

#### **3.3.1. Giriş**

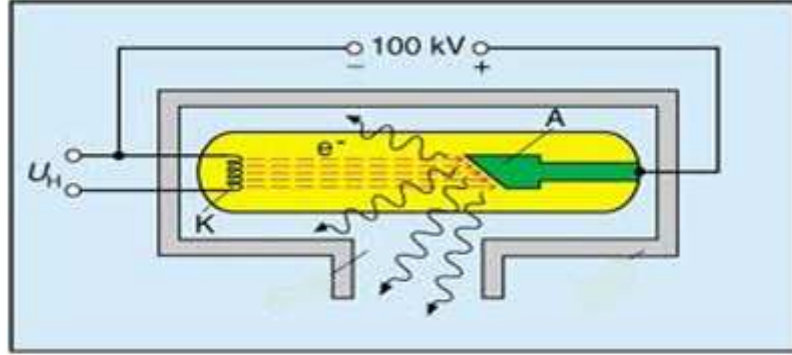
Atomların ya da atom gruplarının belirli bir hacim içerisinde düzenli bir şekilde dizilmesi sonucu kristal yapı oluşmaktadır. Oluşan kristal yapının, elektron mikroskobu, taramalı tünelleme mikroskobu kullanılarak direkt olarak incelenmesi mümkün olsa da, bilinmeyen yapıların veya yapısal parametrelerin tam olarak belirlenmesi kırınım deneyleri ile gerçekleştirilebilmektedir. Bir kristal yapıda kırınım desenleri elde etmek için kullanılan elektromanyetik dalganın, dalgaboyunun kristal düzlemleri arasındaki uzaklıkla kıyaslanabilir mertebede olması gerekir. Bunun için kullanılan en yaygın kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır ve kırınımında kullanılan X-ışınlarının dalgaboyu 0,5 – 2,5 Å arasında değişmektedir (Smith, 1990; Durlu, 1996; Ibach ve Lüth, 2009).

#### **3.3.2. X-ışınları**

X-ışınları 1895 yılında W.C. Röntgen tarafından keşfedilmiş ve özellikleri bilinemediği için x-ışınları olarak adlandırılmıştır. X-ışınları atomun iç kabuklarında meydana gelen elektron geçişleri sonucu oluşmaktadır. İç kabuklardaki elektron geçişleri, atomun iç kabuklarında oluşan boşluğun dış kabuklardaki elektronlar tarafından doldurulmasıyla gerçekleşir. İç kabuklardaki elektron boşluğu, atomun yeterli enerjiye sahip, elektron, proton veya alfa tanecikleri ile bombardıman edilmesi sonucu oluşturulabilir. Ayrıca atomun yüksek enerjili x-ışınları ile etkileşimi sonucu iç kabuklarda boşluk oluşturulabileceği gibi radyoaktif elementlerde atom çekirdeğine yakın iç kabuk elektronlarından bir tanesinin atom çekirdeği tarafından yakalanması sonucu da oluşabilir (Yıldız ve ark, 1997).

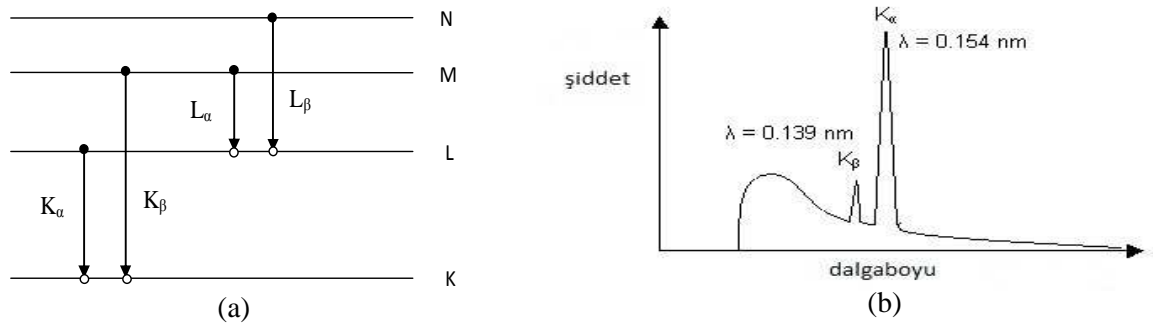
Vakum ortamı içerisinde hızlandırılmış elektronlar ile metal hedefin bombardımanı sonucunda hedef metale özgü karakteristik bir x-ışını ve sürekli spektrum gözlenir.

Karakteristik x-ışını hedef metal atomlarının iç kabuklarındaki elektron geçişleri ile meydana gelirken, sürekli spektrum ise hedef metali bombardıman etmek için kullanılan elektronların yavaşlatılması sonucu oluşur.



Şekil 3.1. X-ışını tüpü şematik gösterimi.

Bu iki spektrum oluşması şu şekildedir; hızlandırılan elektronların kinetik enerjileri atomun iç kabuğundan elektron sökmek için yeterli olduğu durumda karakteristik x-ışını oluşur ve bu durumda emisyon spektrumunda keskin hatlar gözlenir. Diğer durumda ise elektronun enerjisi iç kabuklardan elektron sökmek için yeterli olmaz ve bu durumda bombardıman edilen elektron enerjisini hedef atomlarıyla yaptığı çarpışmalar sonucunda yavaş yavaş kaybeder ve hedef atomların elektronlarını değerlik bandına uyarır. Değerlik bandında enerji seviyeleri birbirine yakın olduğu için meydana gelen geçişler sürekli bir spektrum oluşturur. Elde edilen emisyon spektrumunda  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  olmak üzere birden fazla hat gözlenebilir. Atoma en yakın kabuk olan K kabuğundaki elektron boşluğu L kabuğunda bulunan elektronlar tarafından dolduruluyorsa emisyon spektrumunda gözlenen hat  $K_{\alpha}$  hattı, M kabuğunda bulunan elektronlar tarafından dolduruluyorsa gözlenen hat  $K_{\beta}$  hattı olup,  $K_{\alpha}$  hattı  $K_{\beta}$  hattına göre daha şiddetlidir (Smith, 1990; Yıldız ve ark., 1997).



Şekil 3.2. a) Enerji seviyelerinde  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  geçişleri b) Cu metaline ait x-ışını emisyon spektrumu

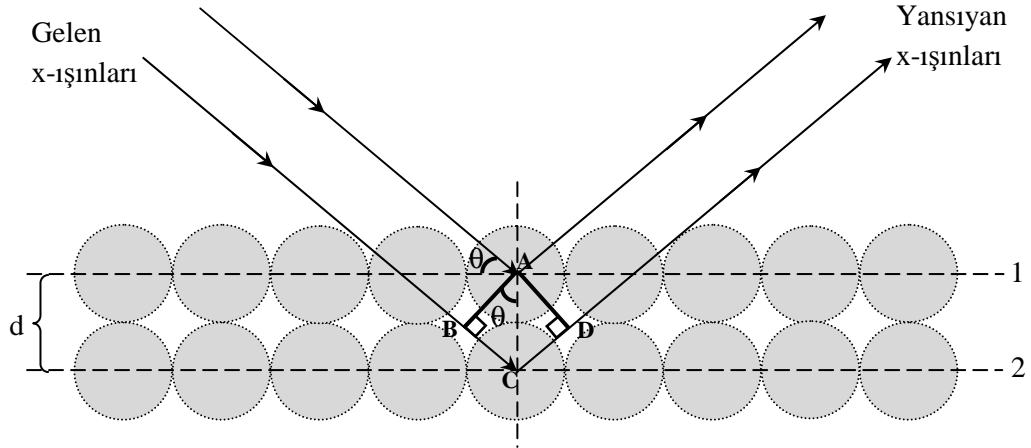
X-ışını oluşumu sırasında meydana gelen karakteristik ışımının dalgaboyu ile elektronları hızlandırmak için uygulanan hızlandırma gerilimi arasındaki bağıntı aşağıdaki şekildedir.

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12,4}{V(\text{kV})} = \frac{12,4}{E(\text{keV})} \quad (3.2)$$

Burada,  $\lambda$  dalgaboyu,  $V$  uygulanan hızlandırma gerilimi ve  $E$  ise elektronun enerjisidir (Durlu, 1996; Yıldız ve ark., 1997).

### 3.3.3. X-Işını Kırınım Metodu İle Kristal Yapının Analizi

Kristal üzerine gönderilen ışının dalgaboyu, kristali oluşturan atom düzlemleri arasındaki mesafe ile kıyaslanabilir büyüklükte olduğu durumda gelen ışın, kristali oluşturan atomlar tarafından farklı yönlerde saçılmaya uğramaktadır. Kristale gönderilen x-ışınlarının bir kısmı yüzey atomları tarafından saçılmaya uğrar, saçılmayan x-ışınları ise bir alt tabakalara geçerek bu tabakalardaki kristal düzlemleri tarafından saçılmaya uğrar ve kırınım olayı gerçekleşir, bu olay sonucunda farklı şiddetlerde kırınım desenleri gözlenir (Kittel, 1996; Yıldız ve ark., 1997).



Şekil 3.3. Bir kristal düzlemlerinden x-ışınlarının yansıması.

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi 1 ve 2 numaralı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınları ele alırsak, bu ışınların yapıcı girişim oluşturabilmesi için aynı faza sahip elektromanyetik dalgalar olmaları gerekmektedir. Bu durum,  $BC+CD$  kadar olan yol farkının gelen ışının dalgaboyununun tam katları olması durumunda gerçekleşir ve Bragg yasası olarak bilinen

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.3)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $\lambda$  kullanılan ışının dalgaboyu,  $d$  kristal düzlemleri arasındaki mesafe ve Bragg açısı olarak bilinen  $\theta$  ise gelen ışının kristal yüzeyi ile yaptığı açıdır (Smith, 1990; Kittel, 1996).

Deneysel kırınım metodları; tek kristal malzemelerin incelendiği Laue metodu ve döner kristal metodu, polikristal malzemelerin incelenmesine olanak sağlayan toz kırınım metodu olarak bilinen Debye-Scherrer metodudur (Warren, 1969; Durlu,1996; Yıldız ve ark., 1997).

Laue Metodunda sürekli x-ışınları kullanılarak farklı dalgaboyuna sahip ışınların sabit tek kristal örnek üzerine düşürülmesiyle kırınım deseni elde edilir. Film üzerinde her kırınım noktasına gelen ışının dalgaboyu ölçülemediği için kristal düzlemleri arasındaki mesafe tam olarak belirlenemese de, mesafe oranları belirlenebilir.

Döner Kristal Metodu ise tek dalgaboyuna sahip x-ışını kullanılarak tek kristal örneklerin incelenmesinde kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde gelen x-ışınına dik bir eksen etrafında örneğin döndürülmesi sonucunda gelme açısı ve düzlemler arası mesafe Bragg koşulunu sağlayacaklardır.

Toz Kırınım Metodunda ise tek kristal yerine ince toz haline getirilmiş örnekler yada çok sayıda tek kristal yapıları içeren polikristal malzemeler örnek olarak kullanılır. Çok sayıdaki tek kristal taneler, örnek tüpü içerisinde rastgele yönelime sahip olduğu için, gelen x-ışını ile Bragg yasasını sağlayacak şekilde belirli açılarda yönelmiş yeterli sayıda kristal taneleri bulunur. Gelen ışının dalgaboyu ve Bragg açısı ölçülebildiği için düzlemler arası mesafe hesaplanabilir (Dikici, 1993; Hook ve Hall, 1999).

X-ışını kırınım desenlerinin elde edilmesi ile örgü sabitleri, tane büyüklüğü, tercihli yönelim, yapılanma katsayısı gibi malzemenin yapısal parametreleri belirlenebilir.

Kristal sistemlerine bağlı olarak, birim hücrenin örgü parametreleri, miller indisleri ve düzlemler arası mesafe arasında geometrik bağıntı vardır. Hekzagonal sistem için örgü sabitleri  $a=b \neq c$  olup iki farklı bilinmeyen örgü sabitleri ( $a$  ve  $c$ ) ve birim hücre hacmi ( $V$ );

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{ve} \quad V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (3.4)$$

bağıntıları kullanılarak belirlenebilir. Burada  $(hkl)$  miller indislerini,  $d$  düzlemler arası mesafeyi,  $a$  ve  $c$  ise örgü sabitlerini temsil etmektedir (Cullity, 1956; Aksoy ve Önel, 2000; Pecharsky ve Zavalij, 2005; Hammad, 2009) .

Tane büyüklüğü, malzemelerin fiziksel özellikleri açısından önem taşımaktadır. Örneğin polikristal metal yada diğer malzemelerde tane büyüklüğü malzemenin mukavemetini ve sertliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Ticari metallerde tane büyüklüğü



$10^{-1} \sim 10^{-4}$  cm arasında değişirken  $10^{-5}$  cm den daha küçük boyutlar için parçacık boyutu tanımlaması yapılır (Cullity, 1956).

Kristal malzemede tane büyüklüğü Scherrer bağıntısı olarak bilinen,

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.5)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Burada D tane büyüklüğü,  $\lambda$  kullanılan ışının dalgaboyu,  $\theta$  Bragg açısı ve  $\beta$  maksimum şiddetli pikin yarı pik genişliği olup radyan cinsindedir (Cullity, 1956; Warren, 1969).

Toz kırınım yöntemi polikristal malzemelerin çok sayıda tek kristal tane içermesi gibi, çok sayıda tek kristal örneğin rastgele yönelime sahip olduğunu varsayar. Bu tanelerin sayısı sonsuz olsa bile bütün tane yönelimlerinin her birinin farklı olacağı anlamına gelmez ve tanelerin yöneliminin baskın olduğu doğrultular tercihli yönelim olarak adlandırılır. Malzemenin her bir kristal yönelimi için yapılanma katsayısı (TC) hesaplanarak, yapılanma katsayısı büyük olan değer tercihli yönelim olarak belirlenir. Yapılanma katsayısı (TC),

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{1/N \left[ \sum_N I_{(hkl)}/I_{0(hkl)} \right]} \quad (3.6)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmaktadır. Burada  $I/I_0$  gelen x-ışını şiddetinin kırınımına uğramış x-ışını şiddetine oranı, N malzemedeki tanelerin yönelim sayısını ifade etmektedir (Nasser ve ark., 1998; Pecharsky ve Zavalij, 2005; Hammond, 2009).

Filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi verebilecek diğer bir veri, çizgisel kusur olan dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) hesaplanarak belirlenebilir. Birim hacim başına düşen toplam dislokasyonların uzunluğu olarak tanımlanan dislokasyon yoğunluğu Williamson ve Smallman tarafından önerilen

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (3.7)$$

eşitliği ile belirlenebilir. Burada D tane büyüklüğü olup minimum dislokasyon yoğunluğu değeri için  $n=1$  alınır. Küçük  $\delta$  değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu ifade eder (Williamson ve Smallman, 1956; Bilgin ve ark. 2005; Ketenci, 2010).

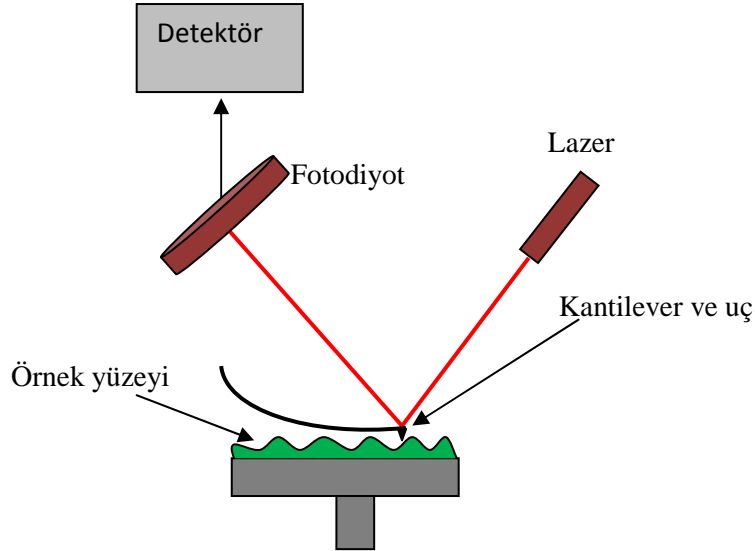
### 3.4. Filmlerin Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi

#### 3.4.1. Giriş

Yüzey pürüzlülükleri, yüzey homojenlikleri ve tane yapıları gibi yüzeysel özellikleri, yarıiletken malzemelerin elektriksel ve optik parametrelerini önemli derece etkilemektedir. Bu parametreler malzemelerin teknolojik alanda kullanılabilirliğini belirlediği için filmlerin yüzey özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi önem teşkil etmektedir. Filmlerin yüzeyleri optik mikroskoplar gibi düşük büyütmeli cihazlar kullanılarak makro boyutlarda incelenebildiği gibi yüksek ayırıcılık özelliğine sahip elektron mikroskopları kullanılarak mikro boyutlarda incelemeler yapılabilmektedir.

#### 3.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) icadından bu zamana kadar metallere, yarıiletkenlere, polimerlerden biyolojik malzemelere kadar birçok malzemelerin görüntülenmesinde kullanılmıştır. Atomik kuvvet mikroskobunun çalışma prensibi, belirli bir rezonans frekansında titreşen bir uç ve örnek arasındaki etkileşim kuvvetlerinin ölçülmesine dayanır. Bu kuvvetler, örnek malzemeye, malzeme ile uç arasındaki uzaklığa ve malzeme yüzeyinin kirliliğine oldukça bağlıdır.



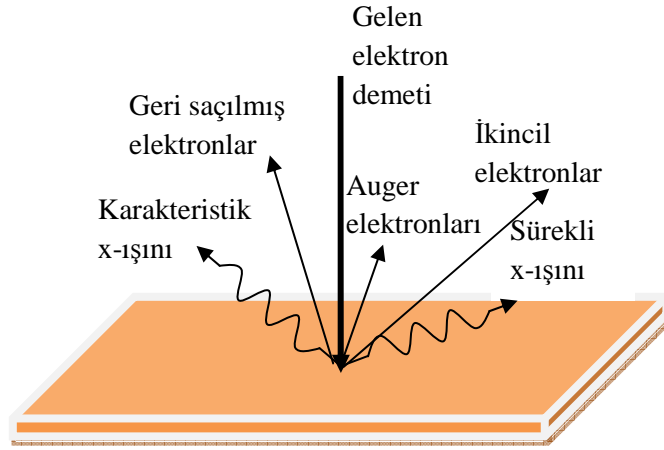
Şekil 3.4. Malzeme yüzeyinin AFM kullanılarak görüntü elde edilmesi.

AFM ucuna keskin bir uç yerleştirilmiş kantilever adı verilen bir konsoldan oluşmaktadır. Tipik bir kantilever 100 µm uzunluğa, 20 µm genişliğe ve 0,1µm kalınlığa sahip silikon, silikon oksit ya da silikon nitrat malzemelerden yapılabilir (Schroder, 2006).

AFM temas ve temassız olmak üzere iki modda da çalışır. Temas modda kantilever ve örnek yüzey arasında atomlar arası kısa erimli itici kuvvetlerin baskın olduğu durumda örnek yüzeyinde tarama yapar. Reaktif yüzeyler için örnek ile kantilever arasında güçlü adhezyon kuvveti gerçekleştiği zaman kantilever ve örnek birbirinden ayrılmaz ve bazen örnek yüzeyi üzerinde tahribata neden olur. Temassız mod ise, temaslı mod ve taramalı tünelleme mikroskopisine ek olarak bazı önemli avantajlara sahiptir. Temassız modda örnek yüzeyi ve kantilever arasındaki etkileşim manyetik, elektrostatik ve van der Waals kuvvetleri gibi uzun erimli çekici kuvvetler ile sağlanır. İtici kuvvetlerin yokluğunda da yumuşak örneklerin görüntülenmesine olanak sağlamanın yanında örnek malzemenin iletken olması gerekmez. Bunlara ek olarak yüzeydeki boşluklar ve ek atomların, atomik ölçekte görüntülenmesine olanak sağlar (Fukui ve ark., 1997; Ramachandran ve ark., 1998).

### **3.4.3.Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektrometresi**

Nanoteknolojik araştırmalarda yapıların boyutları optik mikroskoplar ile gözlenemeyecek kadar küçüktür. Bu yüzden deneysel çalışan bilim adamları daha yüksek verimlilikli görüntülere ihtiyaç duymaktadır. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM), örneğin büyütülmüş görüntüsünü elde etmek için bir elektron demeti kullanılır. SEM, bir elektron tabancası, mercekleme sistemi, tarama bobini, elektron toplayıcı ve katot ışın ekran tüpünden oluşmaktadır. Kullanılan elektronların enerjisi bir çok örnek için tipik olarak 10-30 keV arasında değişirken yalıtkan örneklerin incelenmesinde birkaç yüz eV düşük enerjili elektron demeti kullanılabilir. Optik mikroskoplara nazaran elektron mikroskoplarının kullanılması bir takım avantajlara sahiptir. Bu avantajlar; elektronların görünür bölge fotonlarına oranla daha küçük dalga boyuna sahip olmaları daha geniş büyütme oranına olanak sağlması ve alan derinliği daha fazla olmasıdır. Bir SEM görüntüsü örneğin odaklanmış elektron demeti ile taranması sonucu ikincil elektronların ve/veya geri saçılmış elektronların tespit edilmesi ile de elde edilebilir (Venables, 2003; Schroder, 2006).



Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskopunda malzeme üzerine elektron demeti gönderilmesi sonucu oluşan saçılma ve salınım olayları.

SEM görüntüsü alınması sırasında örneğin elektronlar ile bombardıman edilmesi sonucunda şekil 3.5’de görüldüğü gibi karakteristik ve sürekli x-ışınları, auger elektronları, ikincil elektronlar ve geri saçılmış elektronlar oluşur.

İkincil elektronlar, elektron demeti malzeme yüzeyi ile etkileştiği zaman malzeme atomlarının iyonlaşması sonucunda oluşurlar. Oluşan ikincil elektronlar düşük enerjiye (3~5 eV) sahip oldukları için malzeme yüzeyinden birkaç nanometre uzaklıkta gözlenebilirler ve malzemenin topografisi hakkında bilgi verirler.

Gelen elektron ve numune atom çekirdeği arasında gerçekleşen elastik çarpışma geniş açığa sahip geri saçılmış elektronların oluşmasına sebep olur. Bu elektronlar örneğin düzeni ve topografisi hakkında bilgi verirler.

Auger elektronları ise iyonlaşan örnek malzeme atomunun iç kabuğunda oluşan elektron boşluğunun dış kabuk elektronları tarafından doldurulmasını oluşturan süreçler sonucunda meydana gelen elektronlardır.

Örnek ile elektron demeti arasındaki etkileşim sonucu karakteristik x-ışınları oluşur. Oluşan bu x-ışınlarının analiz edilmesine dayanan ve malzemenin nitel ve nicel analizinin yapılmasına olanak sağlayan bu teknik, enerji dağılımlı x-ışınları spektrometresi (EDS) olarak bilinir. Günümüzde kullanılan SEM cihazları aynı zamanda EDS ölçümü alabilme kapasitesine sahiptirler (Goldstein ve ark., 2003; Zhou ve Wang, 2006).

### 3.5. Filmlerin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi

#### 3.5.1. Giriş

Yarıiletken malzemelerin elektromanyetik dalga ile etkileşiminin incelenmesi; fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve optoelektronik cihazlarda kullanılabilirliklerinin araştırılması açısından önemli rol oynar. Herhangi bir malzeme üzerine elektromanyetik dalga düşürüldüğü zaman bazı malzemeler opak özellik sergilerken bazıları geçirgen özellik sergilediği gibi, bazı malzemeler yansıtıcı olarak davranırlar (Ziman, 1972; Grundmann, 2010).

Bir malzemeyi oluşturan atom, molekül veya iyonların elektromanyetik dalga ile etkileşimi sonucunda geçirgenlik (T), yansıma (R) ve soğurma (A) olayları gerçekleşir. Belirli bir dalgaboyunda gönderilen elektromanyetik ışının yansıyan, soğurulan ve malzemedden geçen oranların toplamı 1'e eşittir.

$$A + R + T = 1 \quad (3.8)$$

Işık malzeme içinde ilerlerken, ışığın bir kısmı malzeme tarafından soğurulur ve gelen ışığın şiddetinde malzeme içinde ilerlediği yola bağlı olarak bir azalma gözlenir. Gelen ışığın şiddeti  $I_0$  ve malzemedden geçen ışığın şiddeti  $I$  ise bu iki büyüklük arasındaki ilişki

$$I/I_0 = e^{-\alpha d} \quad (3.9)$$

ile verilir. Burada  $d$  malzemenin kalınlığı ve  $\alpha$  lineer soğurma katsayısı olarak adlandırılır (Smith, 1990; Li, 2006). Soğurma katsayısı, Beer Lambert formülü kullanılarak optik soğurma ve malzeme kalınlığına bağlı olarak

$$\alpha = 2,303 \left( \frac{A}{d} \right) \quad (3.10)$$

denklemleri ile hesaplanabilir. Soğurma katsayısı gelen ışığın dalgaboyuna bağlıdır ve  $\text{cm}^{-1}$  birimindedir. Fotonlar bir malzeme içerisinde geçerken enerjilerinin bir kısmını kaybederler, bunun sonucu olarak ışık demetinin hızı azalır ve kırılmaya uğrar. Işığın boşluktaki hızının malzeme içerisindeki hızına oranı malzemenin kırılma indisi ( $n$ ) olarak tanımlanır ve

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.11)$$

denklemleri ile verilir. Burada  $c$  ışığın boşluktaki ve  $v$  ise malzeme içerisindeki sahip olduğu hızdır. Yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi

$$n = n_0 - ik \quad (3.12)$$

olarak tanımlanır. Burada ilk terim,

$$n_0 = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (3.13)$$

denklemleri ile verilen  $n_0$  kırılma indisinin gerçek kısmını ve ikinci kısım ise,

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3.14)$$

denklemleri ile verilen kırılma indisinin sanal kısmını temsil eder. Burada  $k$ , sönüm katsayısıdır (Pankove, 1971; Sze, 1981; Askeland, 1998).

### 3.5.2. Yarıiletken Malzemelerde Soğurma Olayları

Yarıiletken malzemelerde ışık fotonları birçok şekilde soğurulurlar. Malzeme ışık ile etkileştiği zaman temel soğurma, eksitonlar tarafından soğurma, serbest taşıyıcılar tarafından soğurma ve safsızlık atomları tarafından soğurma olmak üzere 4 farklı süreç gözlenir.

#### 3.5.2.1. Temel Soğurma

Belirli bir frekansa ( $\nu$ ) sahip fotonlar saf bir yarıiletken malzeme üzerine düşürüldüğü zaman, fotonun enerjisi yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük olduğu durumlarda valans bandındaki elektron, iletim bandına uyarılır ve soğurma olayı gerçekleşir.

$$h\nu \geq E_g \quad (3.15)$$

Bu tür soğurma temel soğurma olarak adlandırılır. Geçişler belirli seçim kurallarına göre gerçekleştiği için soğurma spektrumunda keskin artış olarak gözlenen temel soğurma bölgesi, yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığının belirlenmesinde kullanılabilir (Pankove, 1971; Martinez-Duart ve ark., 2006).

Temel soğurma bölgesinde direkt ve indirekt olmak üzere iki farklı geçiş gözlenebilir (Pankove, 1971; Li, 2006; Streetman ve Banerjee, 2009). Enerji-momentum uzayında iletim bandının minimum noktası ile valans bandının maksimum noktası aynı  $k$  değerinde bulunan malzemeler direkt bant aralıklı malzemeler olarak adlandırılır ve bu malzemeler direkt bant geçişlerine sahiptir.

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s \quad (3.16)$$

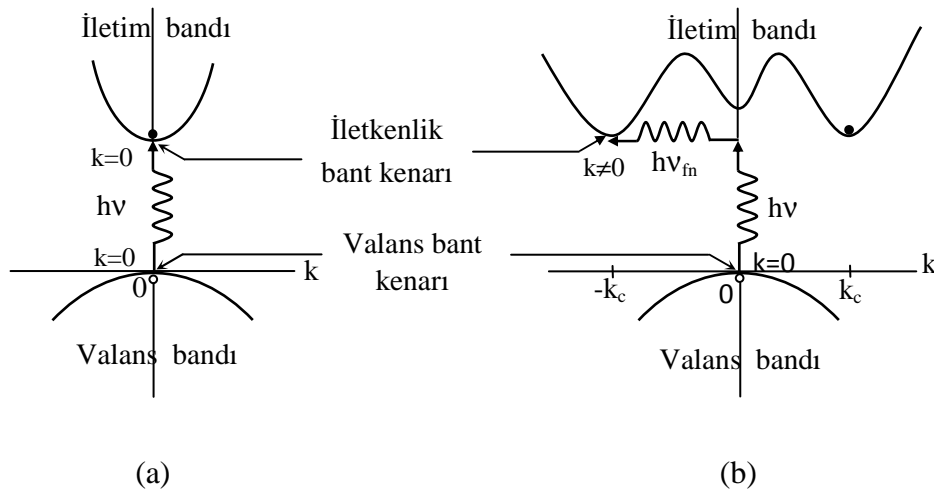
burada  $\mathbf{k}_i$  ve  $\mathbf{k}_s$  sırasıyla elektronun ilk ve son durumdaki dalga vektörleridir. İlk ve son durumdaki dalga vektörleri aynı olacağından direkt bant geçişi için momentum korunumu sağlanmış olacaktır. Direkt geçişler için ilk ve son durumda enerjileri arasında,

$$h\nu = E_s - E_i \quad (3.17)$$

şeklinde bir ilişki bulunur ve direkt geçişler için soğurma katsayısı,

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.18)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Burada  $E_g$  yasak enerji aralığı,  $A$  bir sabit ve  $h\nu$  fotonun enerjisi olup,  $n$  ise izinli direkt geçişler için  $1/2$  ve izinsiz direkt geçişler için  $3/2$  değerini alan bir sabittir. Yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı temel soğurma spektrumundan faydalanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  grafiğinin lineer kısmının  $h\nu$  eksenini kestiği nokta kullanılarak belirlenir.



Şekil 3.6. Yarıiletken malzemelerde (a) direkt (b) indirekt bant geçişleri

İndirekt bant aralıklı malzemelerde ise valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı  $k$  değerinde bulunmaz. Bu durumda fotonun uyarılması ile gerçekleşen indirekt optik geçişlerde fotona kendiliğinden gerçekleşen bir fonon soğurulması ya da salınımının eşlik ettiği iki farklı süreç gözlenir. Bu iki farklı süreçte dalga vektörleri ve enerji seviyeleri arasında

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{K} \quad \text{ve} \quad h\nu_e = E_s - E_i \pm E_f \quad (3.19)$$

denklemleri ile verilen bir ilişki bulunmaktadır. Burada,  $\mathbf{K}$  fotona eşlik eden fononun dalga vektörü,  $E_f$  ise fonon enerjisini temsil etmektedir. Ayrıca (+) işaret fonon salınımına, (-) işaret ise fonon soğurulmasına karşılık gelmektedir. İndirekt geçişler için soğurma katsayısı, foton enerjisinin karesi ile orantılıdır. Farklı sıcaklıklarda,  $\alpha^{1/2} \sim h\nu$  grafiği düz bir çizgi verir ve bu çizginin yatay eksenini kestiği nokta yardımıyla fonon enerjisi ve yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı hesaplanabilir (Pankove, 1971; Li, 2006).

Direkt bant aralıklı malzemelerde, izinli geçişlere bağlı soğurma olayı  $(E - E_g)^{1/2}$  ile ilişkilidir ve yasak enerji aralığının altındaki enerji değerlerinde soğurma olayının gerçekleşmesi beklenmez ve keskin bir şekilde artan soğurma kenarı oluşur. Fakat pratikte, kristalde kirlilik, katkılama ya da örgü titreşimlerinden kaynaklanan enerji aralığının dalgalanması sonucu bant kenarlarında sarkmalar oluşması ile üstel olarak artan bir soğurma kenarı oluşur. Örneğin iyonize olmuş donör atomu iletim bandında bulunan elektronlar üzerine çekici kuvvet uygularken valans bandında bulunan holler üzerine itici kuvvet uygulayacaktır. Bu da bant kenarlarında dalgalanmalara neden olur. Bu durumda; lineer soğurma katsayısının foton enerjisine bağımlılığı Urbach kuralı olarak bilinen,

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E - E_g}{E_0}\right) \quad (3.20)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $E_0$  soğurma kenarının karakteristik genişliği olup Urbach parametresi olarak adlandırılır ve

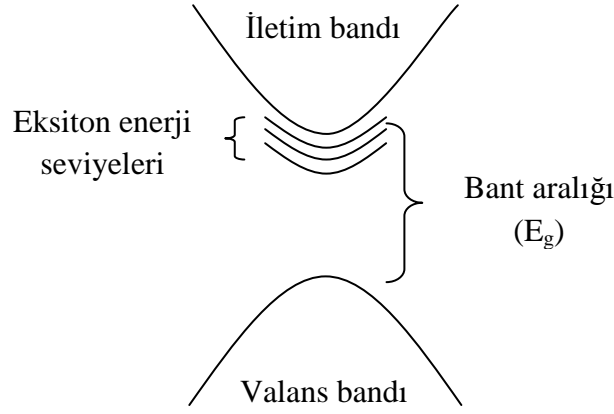
$$E_0 = \left[ \frac{d(\ln\alpha)}{d(h\nu)} \right]^{-1} \quad (3.21)$$

eşitliği ile verilir. Deneysel olarak  $E_0$  değeri,  $\ln\alpha$ 'nın  $h\nu$ 'ye karşılık çizilen grafiğin lineer kısmının eğimi kullanılarak hesaplanır (Pankove, 1971; Bilgin, 2003; Grundmann, 2010).

### **3.5.2.2. Eksitonlar Tarafından Soğurma**

Yarıiletken malzeme üzerine düşürülen bir fotonun enerjisinin yasak enerji aralığına eşit veya büyük olması durumunda valans bandında bulunan bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer ve bu durumda bir elektron-hol çifti oluşur. İletim bandında bulunan elektron ile valans bandında bulunan hol arasında Coulomb etkileşmesinden dolayı eksiton olarak adlandırılan hidrojen atomuna benzer yeni nötr bir parçacık meydana gelir. Oluşan eksitonlar kristal boyunca hareket ederek enerji iletebilirler fakat, elektriksel olarak nötr oldukları için elektriksel iletme katkıda bulunmazlar. Eksitonların bağlanma enerjileri meV mertebesinde olup, enerji seviyeleri iletim bandının hemen altında bulunmaktadır.





Şekil 3.7. Yasak enerji aralığında bulunan eksiton enerji seviyeleri.

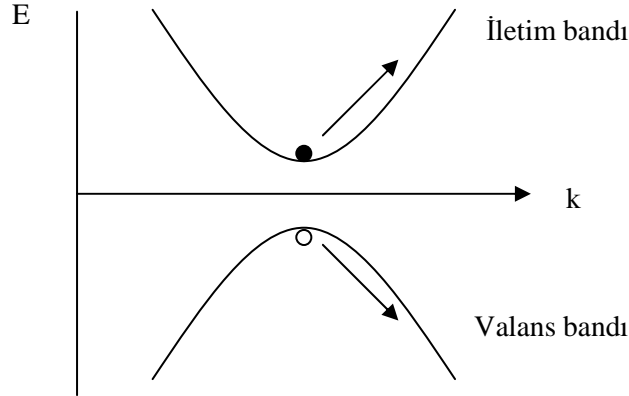
Mott-Wannier ve Frenkel olmak üzere iki tür eksiton bulunmaktadır. Zayıf bağlı olan Mott-Wannier eksitonunda elektron ve holün dalga fonksiyonları çok az bir şekilde örtüşürler ve eksitonun yarıçapı birkaç kristal atomunu kapsar ve bu tür eksitonlar genellikle yarıiletkenlerde görülür. Frenkel eksitonlarında ise elektron ve hol aynı atomda bulunur ve yarıçapı örgü sabiti mertebesindedir. Bu tür eksitonlar genellikle yalıtkanlarda görülür (Kittel, 1996; Martinez-Duart ve ark., 2006).

### 3.5.2.3. Serbest Taşıyıcılar Tarafından Soğurulma

İletim bandı veya valans bandı içerisinde serbest şekilde bulunan ve sadece bant içinde etkileşim gerçekleştiren taşıyıcılar serbest taşıyıcılar olarak adlandırılır. Malzeme ile etkileşime giren fotonun enerjisinin yarıiletkenin bant aralığından daha küçük olduğu durumlarda valans bandında bulunan elektronun uyarılarak iletim bandına geçmesi mümkün olmayacaktır. Bunun yerine gelen fotonun enerjisi, örgü fononlarının uyarılması ya da serbest elektronların uyarılması sonucu soğurulacaktır. İletim bandında veya valans bandında bulunan serbest taşıyıcılar fotonu soğurarak bant içerisinde daha yüksek enerjili durumlara geçerler ve bu süreç sürekli olarak kendini tekrarlar.

Drude teorisine göre bu tür geçişlerde momentumun korunumunun sağlanması için foton ek olarak örgü titreşimlerinden kaynaklanan fononlar ile ya da iyonize olmuş safsızlık atomları ile çarpışarak etkileşime girer. Serbest taşıyıcılar tarafından soğurulma olayı sürekli devam eden ve dalgaboyuna  $\lambda^p$  ifadesi ile bağlı olan bir süreçtir. Yarıiletkenler için  $p$  1.5 ile 3.5 arasında değerler alır. Akustik fononlardan kaynaklanan saçılmalar sonucunda yarıiletkenin örgü noktalarında çarpışmalar gerçekleşir ve soğurmaya yol açar. Bu tür soğurma  $\lambda^{1.5}$  ile orantılıdır. Optik fononlardan kaynaklanan

saçılmalar  $\lambda^{2.5}$  ile orantılı iken iyonize olmuş kirliliklerden dolayı gerçekleşen saçılmalar dalga boyuna  $\lambda^3$  veya  $\lambda^{3.5}$  şeklinde bağlıdır.



Şekil 3.8. Serbest taşıyıcılar tarafından ışığın soğurulması.

Sonuç olarak üç tane çarpışma modu gerçekleşir ve serbest taşıyıcılar tarafından gerçekleşen soğurma

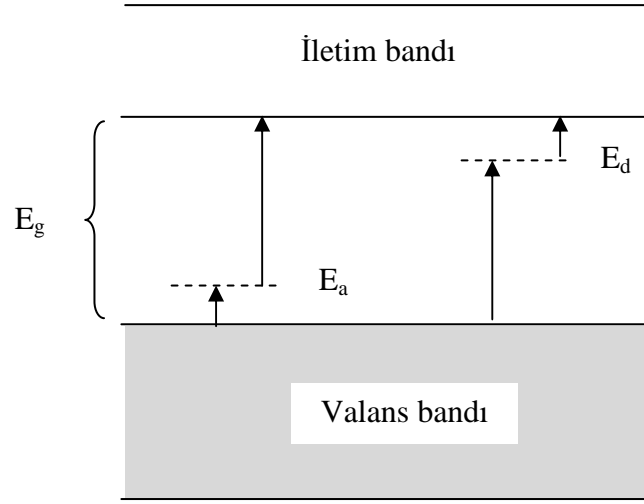
$$\alpha_s = A\lambda^{1.5} + B\lambda^{2.5} + C\lambda^{3.5} \quad (3.22)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $\alpha_s$ , serbest taşıyıcılar tarafından soğurmayı temsil eder. A, B ve C ise birer sabittir (Pankove, 1971; Li, 2006).

#### 3.5.2.4. Safsızlık Atomları Tarafından Soğurma

Saf olmayan veya katkılı yarıiletken malzemelerde bant aralığında yerleşmiş durumlar bulunmaktadır. Bu durumlar şekil 3.9'da gösterildiği gibi valans bandına yakın olarak yerleşen akseptör seviyeleri ya da iletim bandı altında bulunan donör seviyeleridir.

Enerjisi malzemenin bant aralığına kıyasla düşük enerjili fotonlar malzeme ile etkileştiği zaman valans bandından iletim bandına elektron geçişi söz konusu olmayacaktır. Bu durumda düşük enerjili fotonların enerjileri safsızlık atomları tarafından soğurulacaktır ve valans bandı ile akseptör seviyeleri arasında elektron geçişi olabileceği gibi donör seviyeleri ve iletim bandı arasında da elektron geçişleri gözlenecektir.



Şekil 3.9. Valans bandı, iletim bandı ve yasak enerji aralığında bulunan donör ve akseptör enerji seviyeleri arasındaki geçişler.

Gelen fotonun enerjisi safsızlık atomunu iyonlaştıracak enerjiye eşit olduğunda bu geçişler gerçekleşecektir. Bu enerji optik spektrumda uzak infrared bölgeye denk gelmektedir ve karşılık gelen dalgaboyu fotodedektör uygulamalarında kullanılabilir. Elektron geçişleri valans bandı ile akseptör seviyeleri ve donör seviyeleri ile iletim bandı arasında olacak şekilde gerçekleşebileceği gibi valans bandı ile iyonize olmuş donör seviyesi ve iyonize olmuş akseptör seviyesi ve iletim bandı arasında da gerçekleşir. Böyle bir geçişin gerçekleşmesi için gelen fotonun enerjisi ve atomların iyonizasyon enerjileri arasında,

$$h\nu \geq E_g - E_i \quad (3.23)$$

şeklinde bir ilişki söz konusudur. Burada  $h\nu$  gelen fotonun enerjisini ve  $E_i$  ise iyonizasyon enerjisini temsil eder.

Kristal içerisinde donör ve akseptör seviyeleri birlikte bulunuyorlar ise akseptör seviyeleri ve donör seviyeleri arasında da geçişler mümkün olmaktadır. Bu seviyeler arasında geçişlerin olabilmesi için foton enerjisi  $h\nu$

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{q^2}{\epsilon_r} \quad (3.24)$$

denklemini sağlamalıdır. Burada  $E_D$  ve  $E_A$  sırasıyla donör ve akseptör iyonizasyon enerjileridir.  $\epsilon_r$  ortamın dielektrik sabiti olmak üzere  $\frac{q^2}{\epsilon_r}$  terimi ise akseptör ve donör arasındaki Coulomb etkileşmesinden kaynaklanan enerji farkıdır (Pankove, 1971).

### 3.6. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

#### 3.6.1 Giriş

Elektriksel iletkenlik ve özdirenç, yarıiletken malzeme içeren elektronik cihazların eşik voltajı, kapasitans, seri direnç gibi parametrelerini etkilemesi nedeniyle elektronik cihazlar için önemli bir fiziksel büyüklüktür. Yarıiletken malzemelerin elektriksel iletimi metallere oranla daha küçük değere sahip olmasına rağmen, düşük elektrik alan altında yarıiletkenlerin taşıyıcı iletimi metallere benzemektedir. Yarıiletken malzemeler ile metallerin elektriksel iletkenliklerindeki farklılık, metallerin taşıyıcı konsantrasyonlarının yarıiletken malzemelere göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Metallerde serbest elektronlar iletme katkıda bulunurken, yarıiletken malzemelerde ise hem serbest elektronlar hem de holler elektriksel iletkenliğe katkıda bulunmaktadır (Dikici, 1993; Schroder, 2006).

Elektrik alana (E) maruz bırakılan elektronlar,

$$F = m^* \frac{dv}{dt} = qE \quad (3.25)$$

eşitliği ile verilen bir elektrik alan kuvveti altında (F), elektrik alanın tersi yönünde ivmelenirler. Burada q elektronun yükü, m\* ise elektronun etkin kütesidir.

Serbest taşıyıcılar kristal içerisinde bir atomla çarpıştığı zaman enerjisinin büyük bir kısmını veya tamamını kaybederler. Daha sonra taşıyıcılar tekrar bir saçılma gerçekleşene kadar hızlanarak enerji kazanmaya başlarlar. Bu süreç devamlı şekilde kristal içerisinde tekrarlanır ve iki çarpışma arasındaki elektronların sürüklenme hızı;

$$v = \frac{qE\tau}{m^*} \quad (3.26)$$

denklemi ile verilir. Burada  $\tau$  iki çarpışma arasında geçen ortalama süre olarak tanımlanır. Birim alan başına sürüklenme hızı olarak tanımlanan mobilite ise,

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{q\tau}{m^*} \quad (3.27)$$

bağıntısıyla ifade edilir. Belirlenen mobilite ve sürüklenme hızı ifadelerinden faydalanılarak akım yoğunluğu (J);

$$J = nqv = \frac{nq^2\tau E}{m^*} = \sigma E \quad (3.28)$$

denklemleri kullanılarak bulunabilir. 3.28 eşitliğinde verilen akım yoğunluğu ifadesini ( $J = I/A$ ) birim alan başına geçen akım olarak ve elektrik alan ifadesini ise ( $E = V/L$ ) birim uzaklık başına uygulanan potansiyel fark olarak ele alındığında,

$$\frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{L} \quad (3.29)$$

$$V = \left[ \frac{L}{\sigma A} \right] I = \left[ \rho \frac{L}{A} \right] I = RI \quad (3.30)$$

eşitlikleri elde edilir. Ohm yasası olarak bilinen 3.30 eşitliğinde R ifadesi malzemenin direncini ifade eder.

3.28 ve 3.29 eşitliklerinde verilen  $\sigma$  elektriksel iletkenliği temsil eder ve;

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{nq^2\tau}{m^*} = nq\mu \quad (3.31)$$

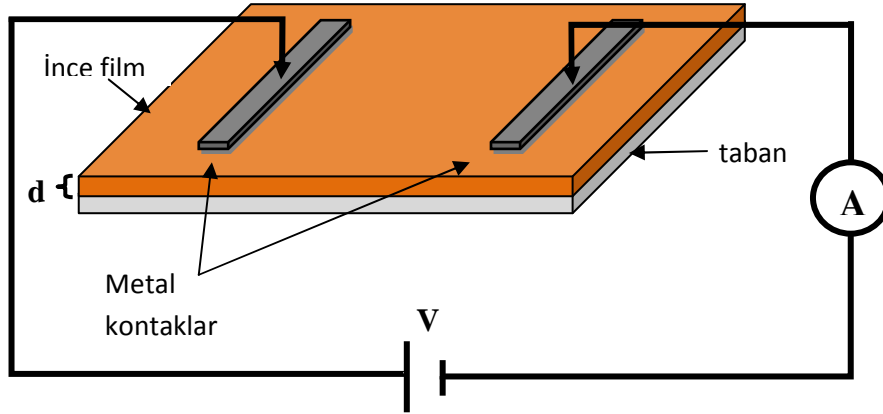
bağıntısı ile verilir. Yarıiletken malzemelerde iletme elektron ve hollerin her ikisi birden katkıda bulunduğu için iletkenlik değeri elektron mobilitesi ( $\mu_e$ ) ve hol mobilitesine ( $\mu_h$ ) bağlıdır. Elektriksel iletkenlik ifadesi elektron ve hol taşıyıcıları için,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e(n_e\mu_e + n_h\mu_h) \quad (3.32)$$

şeklinde olur.  $n_e$  ve  $n_h$  sırasıyla elektron ve hol konsantrasyonudur (Oral, 1979; Dikici, 1993; Neaman, 2003; Schroder, 2006; Grundmann, 2010).

### 3.6.2 Elektriksel İletkenliğin Deneysel Olarak Belirlenmesi

Yarıiletken bir malzemenin elektriksel iletkenliği deneysel olarak iki uç, dört uç ve Van der Pauw metodu kullanılarak belirlenebilir. Yarıiletken malzemeye metal kontak yapılarak bir gerilim kaynağı ve ampermetre ile oluşturulan basit düzenek ile malzemenin elektriksel iletkenliğinin ve öz direncinin belirlenmesine dayalı yöntem iki uç tekniği olarak adlandırılır.



Şekil 3.10. İki uç tekniğinin şematik gösterimi.

İki uç tekniğinde her bir metal kontak hem akım hem de voltaj ucu olarak kullanılır. Metal kontaktar arasına uygulanan gerilime karşılık akım değerleri ölçülür ve elde edilen akım-voltaj (I-V) grafiğinin eğimi ve

$$\rho = \frac{\Delta V (d \times l)}{\Delta I L} \quad (3.33)$$

denklemleri kullanılarak malzemenin elektriksel özdirenci belirlenir. Burada  $d$  malzemenin kalınlığını,  $L$  metal kontaklar arası mesafeyi ve  $l$  ise kontak uzunluğu temsil etmektedir. Metal ve yarıiletken arasındaki omik kontakın direnci, yarıiletken malzemenin direnci ile kıyaslandığında ihmal edilebilecek kadar küçüktür (Schroder, 2006; Demirselçuk, 2010; Ketenci, 2010).

### 3.7. Filmlerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

#### 3.7.1. Giriş

Manyetik malzemeler uzun yıllar boyunca insanoğlunun yaşamında yer almış ve günlük yaşamın bir parçası olmuşlardır. Evlerde buzdolaplarında, oyuncaklarda yaygın olarak kullanılmalarının yanı sıra, elektrik motorlarının ve transformatörlerin de vazgeçilmez birer parçalarıdır. Günümüzde ise teknolojinin gelişmesi ile birlikte bilgi teknolojisinde kullanılmasının yolu açılmış ve manyetik ortamda bilginin kaydedilmesi söz konusu olmuştur (Turton, 1998).

Teknolojik açıdan öneme sahip manyetik malzemeler, yüksek manyetik özellik sergileyen ve üzerine uygulanan manyetik alan kaldırıldığında bile manyetik özellik gösterebilen malzemelerdir. Bütün manyetik malzemeler, manyetik dipollere sahiptirler. Malzemeyi oluşturan atomlar ele alındığında, serbest bir atomun manyetik momenti, elektronların sahip oldukları spin, çekirdek etrafında dönmeleri sonucu oluşan yörünge açısal momentumları ve dışarıdan uygulanan bir harici manyetik alan ile ortaya çıkan yörünge momentumlarındaki değişimlerinin bütünüdür. Atomun sahip olduğu manyetik momenti belirlemek için kuantum sayılarından faydalanacak olursak  $-l$  ile  $+l$  arasında değer alan yörünge manyetik kuantum sayılarını  $m_l$  ve  $\pm 1/2$  değerini alan spin kuantum sayılarını  $m_s$  ile gösterelim. Tek bir elektrona sahip atom için spin manyetik momenti

$$\mu_s = -\frac{e m_s h}{2\pi m_e} = \pm \frac{e h}{4\pi m_e} = \pm 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (3.34)$$

olur. Burada  $m_e$  elektronun kütlesi ve  $h$  Planck sabitidir. Bu ifade Bohr magnetonu olarak bilinir ve  $\mu_B$  ile gösterilir. Eğer atom birden fazla elektron içeriyorsa bu durumda toplam açısal momentum ( $S$ ) ve toplam yörünge açısal momentum ( $L$ ) değerlerinin

$$S = \sum m_s \quad L = \sum m_l \quad (3.35)$$

denklemleri yardımıyla hesaplanması gerekmektedir.

Atomun alt kabukları tamamen dolu ise toplam açısal momentum ve toplam yörünge açısal momentum bileşenleri sıfır olacağından dolayı dolu alt kabukların açısal momentuma ve dolayısıyla atomun manyetik momentine katkı sağlamadıkları görülmektedir. Bunun sonucu olarak kısmen dolu 3d alt kabuklarına sahip geçiş elementlerinin manyetik özellik sergilemeleri beklenen bir durumdur (Durlu, 1996; Turton, 1998).

Malzemeyi oluşturan atomların sahip oldukları çiftlenmemiş elektronların manyetik dipollerinin uygulanan bir dış manyetik alan doğrultusunda yönelmesi sonucunda malzeme net bir manyetik momente ve dolayısıyla net bir mıknatıslanmaya sahip olur. Mıknatıslanma ile uygulanan dış manyetik alan arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır;

$$B_{top} = B_o + B_m = B_o + \mu_0 M \quad (3.36)$$

burada  $B_o$  uygulanan dış manyetik akı yoğunluğu,  $B_m = \mu_0 M$  maddenin mıknatıslanmasından kaynaklanan manyetik akı yoğunluğu,  $\mu_0$  boş uzayın manyetik geçirgenliği ve  $B_{top}$  ise toplam manyetik akı yoğunluğudur.

Ayrıca uygulanan dış manyetik alan şiddeti (H) ile manyetik akı yoğunluğu arasında

$$B_o = \mu_0 H \quad (3.37)$$

şeklinde bir ilişki vardır. Bu durumda 3.36 eşitliğinde verilen toplam manyetik akı yoğunluğu

$$B_{top} = \mu_0 (H + M) \quad (3.38)$$

ifadesi ile verilir. Malzemenin manyetik duygunluğu ( $\chi$ ), birim hacim başına düşen mıknatıslanma değeri (M) ve uygulanan dış manyetik alan (H) ile arasında

$$\chi = M/H \quad (3.39)$$

şeklinde bir bağıntı bulunur. Bu durumda 3.38 ifadesi manyetik duygunluğa bağlı olarak

$$B_{top} = \mu_0 (H + \chi H) = \mu_0 (1 + \chi) H = \mu_m H \quad (3.40)$$

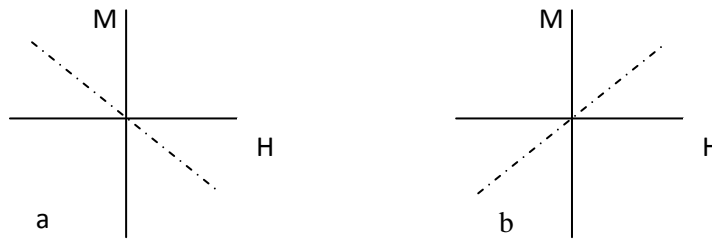
şeklinde ifade edilir. 3.40 eşitliğinde bulunan  $\mu_m$  terimi maddenin manyetik geçirgenliğini temsil etmektedir.

Manyetik malzemeleri, manyetik duygunluklarına bağlı olarak paramanyetik, diamanyetik ve ferromanyetik olarak sınıflandırırsak, diamanyetik malzemelerde manyetik duygunluk küçük ve negatif değere sahiptir, paramanyetik malzemelerde ise bu değer küçük fakat pozitifdir. Ferromanyetik malzemelerde ise manyetik duygunluk pozitif olup

büyük değere sahiptir (Serway, 1996; Askeland, 1998; Turton, 1998; Aksoy ve Önel, 2000; Morkoç ve Özgür, 2009).

### 3.7.2. Diyamanyetizma

Diamanyetik malzemeler net bir manyetik momente sahip olmayan yani çiftlenmemiş elektrona sahip olmayan atomlardan oluşur. Çekirdek etrafında aynı hızda ve zıt yönde dönen elektronlar, çekirdek etrafında dönme hızlarına ve yönlerine bağlı olarak birbirlerine zıt yönde manyetik momente sahip olurlar ve bu manyetik momentlerin büyüklükleri eşit olduğu için net manyetik moment sıfır olur. Bu tür malzemeler bir dış manyetik alana maruz bırakıldıklarında, uygulanan alana paralel yönde manyetik momente sahip atomlar, manyetik momentumlarını azaltarak uygulanan dış alan etkisini azaltmaya çalışırlar. Manyetik momentumları alan ile zıt yönde olan atomlar ise uygulanan dış alan etkisini azaltmak için manyetik momentumlarını arttırırlar. Atomların momentumlarındaki bu değişim elektronların çekirdek etrafında dönüş hızları ile orantılı olacağı için manyetik momentumu azalan atomlarda elektronların dönüş hızı daha yavaş, manyetik momentumu artan atomlarda ise daha hızlı olur. Sonuç olarak malzemeye dış manyetik alan uygulandığında malzemeyi oluşturan bazı atomların elektronları daha yavaş, bazı atomların elektronları ise daha hızlı dönmeye zorlanmış olurlar ve atomların manyetik momentumları uygulanan dış manyetik alan şiddetini azaltacak şekilde değişim göstermektedirler. Bu tür malzemelerde manyetik duygunluk negatif değere sahiptir ( $\chi < 0$ ) (Zeren, 1998; Aksoy ve Önel, 2000).



Şekil 3.11. a) Diyamanyetik b) Paramanyetik malzemelerin uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanmalarını gösteren şematik gösterim.

### 3.7.3 Paramanyetizma

Paramanyetik malzemeler, diyamanyetik malzemelerden farklı olarak çiftlenmemiş elektronları bulunan kısmen dolu orbitallere sahip atomların oluşturdukları malzemelerdir. Bu tür malzeme atomları, çiftlenmemiş elektronlardan dolayı elektronların çekirdek



etrafında dönmesi sonucu oluşan manyetik momentin yanı sıra spinlerinden kaynaklanan spin manyetik momentumuna sahiptirler. Malzeme dış bir manyetik alana maruz bırakıldığında elektronların manyetik momentleri yavaşça uygulanan alan doğrultusunda yönelerek pozitif bir mıknatıslanma meydana getirirler. Dış manyetik alan kaldırıldığında ise oluşan net manyetizasyon ortadan kalkar. Uygulanan manyetik alan şiddetine karşı manyetizasyon grafiği çizildiğinde lineer bir eğri elde edilir ve paramanyetik malzemeler pozitif manyetik duyunluğa sahiptirler ( $\chi > 0$ ) (Zeren, 1998).

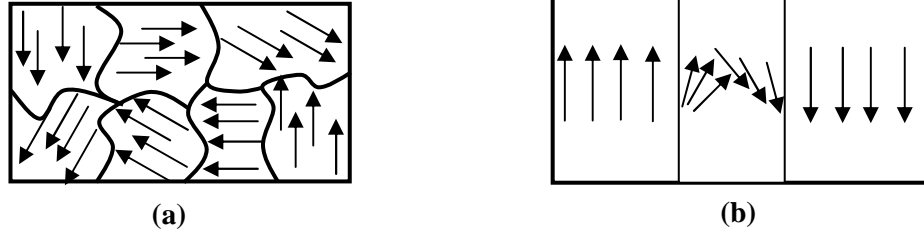
#### **3.7.4. Ferromanyetizma**

Malzemeyi oluşturan örgü atomlarının manyetik momenti diğer atomların manyetik momentlerini paralel yapacak şekilde etkiliyorsa bu tür malzemeler ferromanyetik özellik sergiler. Malzeme üzerine bir dış manyetik alan uygulandığında malzeme hızlı bir şekilde manyetikleşir ve uygulanan dış manyetik alanın kaldırılması durumunda malzeme üzerinde net bir mıknatıslanma kalır. Manyetik momentlerin komşu atomların manyetik momentleri ile etkileşerek paralel şekilde yönelmesi Wies (1907) tarafından manyetik bölme (manyetik domen) kavramı tanımlanarak yapılmıştır. Ferromanyetik malzeme rastgele yönelimlere sahip manyetik bölmelerden oluşur. Her bir bölme manyetik olmasına karşın manyetik bölmelerin yönelimleri rastgele olduğu için malzeme net bir manyetikliğe sahip değildir. Malzeme üzerine dış bir manyetik alan uygulanarak bu bölmeler yönelmeye başlar, paralel olarak düzenlenir ve malzeme net bir mıknatıslanmaya sahip olur. Ferromanyetik malzemelerin en önemli özellikleri ise uygulanan dış manyetik alan kaldırıldığında malzeme üzerinde bir miktar kalıcı mıknatıslanmanın var olmasıdır. Ferromanyetik malzemeler pozitif manyetik duyunluğa sahiptirler. Ayrıca manyetik duyunlukları diyamanyetik ve paramanyetik malzemeler oranla daha büyüktür. Ferromanyetik malzemeler, manyetik duyarlılıktan ziyade doyum mıknatıslanma değerleri ile karşılaştırılırlar (Askeland, 1998; Turton, 1998).

#### **3.7.5. Manyetik Bölmeler (domenler)**

Ferromanyetik bir malzeme, içerisinde aynı spin yönelimine sahip alt bölmelerden oluştuğu göz önüne alındığında her bir bölmenin manyetik olduğu görülür. Her bir bölme içerisinde manyetik dipoller aynı yönelime sahip olmasına rağmen komşu bölmelerdeki manyetik dipol yönelimleri farklı olduğu için malzeme net bir manyetizasyona sahip değildir. Manyetik bölmeler, kristal yapıdaki gibi taneleri birbirinden ayıran tane sınırlarına benzer blok duvarları ile birbirinden ayrılırlar. Blok duvarları içerisinde

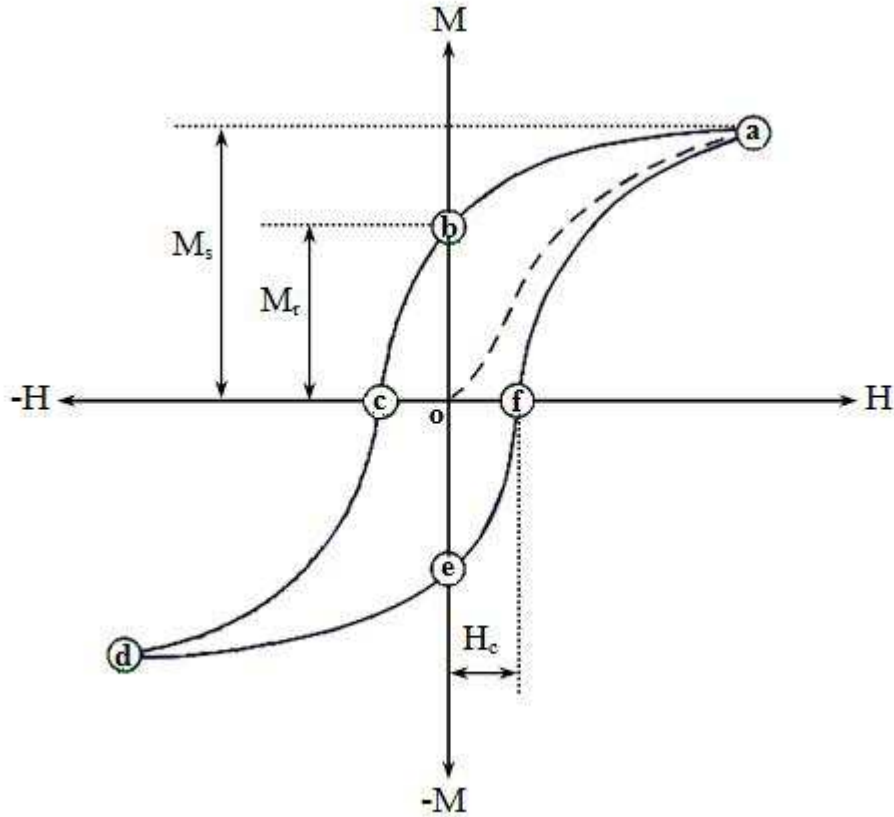
manyetik moment şekilde gösterildiği gibi yavaş ve sürekli olarak değişir (Askeland, 1998; Turton,1998).



Şekil 3.12. a) Malzeme içerisindeki manyetik bölmeler ve manyetik dipol yönelimlerinin şematik gösterimi b) Bir manyetik bölmeden diğer bir manyetik bölmeye manyetik dipollerin yönlerinin değişimi ve blok duvar gösterimi.

### 3.7.6. Histerisis Eğrisi

Ferromanyetik bir malzemenin manyetizasyonunun uygulanan dış manyetik alan altında değişimi histerisis eğrisi ile açıklanabilir.



Şekil 3.13. Ferromanyetik malzemelerde histerisis döngüsü.

Bir manyetik alana yerleştirilen malzeme üzerine uygulanan manyetik alan arttıkça farklı yönelime sahip manyetik bölmelerin uygulanan manyetik alan şiddetine bağlı olarak, manyetik alan doğrultusunda yönelmesi sonucunda malzeme hızla mıknatıslanmaya başlayacaktır. a noktasına gelindiğinde bütün manyetik bölmeler aynı alan doğrultusunda yönelime sahip olacaklar ve malzemenin mıknatıslanması doyum noktasına ( $M_s$ ) ulaşacaktır. Uygulanan manyetik alan değeri tekrar sıfıra getirildiğinde ise histerisis eğrisinde a-b yolu oluşacak ve dış manyetik alan olmamasına rağmen malzeme üzerinde bir miktar mıknatıslanma kalacaktır. Buna kalıcı mıknatıslanma denir ( $M_r$ ). Kalıcı mıknatıslanmayı ortadan kaldırmak için malzeme üzerine ters yönde manyetik alan uygulanarak manyetik bölmeler tekrar rastgele yönelirler ve malzemenin mıknatıslanması sıfıra getirilir. b-c yolunun izlendiği bu süreçte kalıcı mıknatıslanmayı yok etmek için uygulanan manyetik kuvvet zorlayıcı kuvvet olarak adlandırılır ve  $H_c$  ile gösterilir. Ters yönde uygulanan manyetik alan şiddeti arttırılırsa yine manyetik bölmeler ters yönde uygulanan alan doğrultusunda yönelmeye başlar ve c-d yolu izlenerek malzeme tekrar doyum noktasına ulaşır. Uygulanan manyetik alan kaldırıldığında ise d-e yolu izlenir ve e noktasında kalıcı bir mıknatıslanma oluşur. Bu şekilde simetrik olarak histerisis eğrisi tamamlanır (Aksoy ve Önel, 2000).

**BÖLÜM 4****ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. ZnO:V İnce Filmlerinin Üretilmesi**

Bu tez çalışmasında katkısız ve farklı oranlarda V katkılı (%3, 6, 9 ve 12) ZnO ince filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği kullanılarak  $400\pm 5^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında mikroskop cam tabanlar üzerine çöktürülmüştür. Çöktürülen tüm filmlerin yapısal, yüzeysel, optik, elektrik ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

Filmlerin üretim aşamasında ilk olarak çinko asetat [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] ve vanadyum klorür [ $\text{VCl}_3$ ] tuzlarının sulu çözeltilerinden oluşan başlangıç püskürtme çözeltileri hazırlanmıştır. 0,1 M'lık çinko asetat çözeltisi, 500 cc'lik distile su içerisinde 10,975 gr'lık  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzunun çözdürülmesiyle, 0,1 M'lık vanadyum klorür çözeltisi ise 500 cc distile su içerisinde 7,865 gr  $\text{VCl}_3$  tuzunun çözdürülmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan bu sulu çözeltiler, üretilecek filme göre farklı oranlarda karıştırılarak, her bir deney öncesi başlangıç püskürtme çözeltileri toplam 150 ml olacak şekilde hazırlanmıştır. Her bir film için kullanılan çözelti miktarları ve filmlerin fiziksel özelliklerinin araştırılması esnasında kolaylık sağlaması için filmlere verilen kodlar çizelge 4.1'de yer almaktadır.

Çizelge 4.1.  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{VCl}_3$  çözeltilerinin başlangıç çözeltisi içerisindeki hacimleri

Malzeme	Kod	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{ml})$	$\text{VCl}_3$ (ml)
ZnO	ZV0	150	---
ZnO:V (%3)	ZV1	145.5	4.5
ZnO:V (%6)	ZV2	141	9
ZnO:V (%9)	ZV3	136.5	13.5
ZnO:V (%12)	ZV4	132	18

Filmlerin üretimine başlamadan önce ilk olarak çözelti akış hortumu, taban ısıtıcı ve püskürtme odacığı gibi üretim sistemi ekipmanlarının hassas bir şekilde temizliği yapılmıştır. Çünkü UKP sisteminin daha önceki üretimlerden kaynaklanan gerek çözelti akış hortumunda gerekse püskürtme odacığı içerisinde bir takım kirlenmeler meydana gelebilmektedir ve bu kirlenmelerin, çöktürülen filmlerin fiziksel özelliklerini etkilememesi için bu işlemin yapılması gerekmektedir.

Taban olarak kullanılan mikroskop camlar  $\sim 1 \times 1$  cm boyutlarında kesilmiş ve distile su kullanılarak ultrasonik su banyosu içerisinde temizlenmiştir. Kesim ve temizlik işlemleri yapılan mikroskop camlar, temizliği yapılmış taban üzerine dikkatli bir şekilde el değmeden yerleştirilerek püskürtme işlemine hazır hale getirilmiştir.

Elektrik ısıtıcı ile sağlanan taban sıcaklığı  $400 \pm 5^\circ\text{C}$  sıcaklığa ayarlanmış ve sıcaklık demir konstantan termoçift yardımı ile kontrol edilmiştir. Sıcaklık kontrolünün hatasız bir şekilde yapılabilmesi için termoçift ve cam tabanlar arasına indiyum yerleştirilmiştir. Püskürtme başlığı ve taban arasındaki uzaklık yaklaşık 35 cm olarak ayarlanmıştır.

Bütün deney ön hazırlıkları tamamlandıktan sonra çözelti kabı içerisinde bulunan başlangıç püskürtme çözeltisinin 1 bar basınçlı hava yardımıyla 30 dk boyunca cam tabanlar üzerine püskürtülmesi sonucunda filmlerin çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözelti akış hızı 5 ml/dk olacak şekilde belirlenmiş ve püskürtme süresi boyunca akış hızı ölçer yardımıyla kontrol edilmiştir. Çözelti kabında tortu oluşumunu önlemek için başlangıç püskürtme çözeltisi, püskürtme öncesinde ve püskürtme süresi boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Filmlerin çöktürülme işlemi tamamlandıktan sonra, filmler püskürtme odacığı içerisinde kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır.

Bütün filmler hava ortamında çöktürülmüş olup filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olan püskürtme süresi, kullanılan toplam çözelti miktarı, çözelti akış hızı, taşıyıcı gaz basıncı, püskürtme başlığı ile tabanlar arasındaki uzaklık ve taban sıcaklığı gibi deneysel parametreler bütün filmlerin çöktürülmesi sırasında sabit tutulmuştur. Sadece başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde bulunan V oranı değiştirilerek farklı katkı oranlarına sahip filmler elde edilmiştir. ZnO:V ince filmlerinin çöktürme parametreleri çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. ZnO:V ince filmlerinin çöktürme parametreleri

Malzeme	ZnO:V
Kullanılan çözeltiler	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (0,1 M) VCl <sub>3</sub> (0,1 M)
Katkı Konsantrasyonu	%0, 3, 6, 9 ve 12
Kullanılan taban & taban sıcaklığı	Mikroskop cam & 400±5°C
Toplam çözelti miktarı	150 ml
Çözelti akış hızı	~5 ml/dk
Püskürtme süresi	30 dk
Püskürtme başlığı ile tabanlar arası mesafe	~35 cm
Taşıyıcı gaz & gaz basıncı	Hava & 1 bar

Çöktürülen ZnO:V filmlerinin kalınlıkları 15 nm – 100 µm ölçüm aralığına sahip FILMETRICS F20 ince film kalınlık ölçer cihazı ile ölçülmüş ve kalınlık değerleri çizelge 4.3’de verilmiştir. Çöktürülen filmlerin homojen yüzeye sahip olmaması nedeniyle kalınlık değerleri film yüzeylerinin 10 farklı bölgesinden alınan ölçümlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. ZnO:V ince filmlerinin kalınlık değerleri

Malzeme	Kalınlık (nm)
ZV0	69
ZV1	108
ZV2	83
ZV3	73
ZV4	74

Katkısız ve V katkılı ZnO filmlerinin üretimi tamamlandıktan sonra bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi aşamasına geçilmiştir. Filmlerin yapısal, yüzeysel, optik, elektrik ve manyetik ölçümleri alınarak, V katkısının ZnO filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

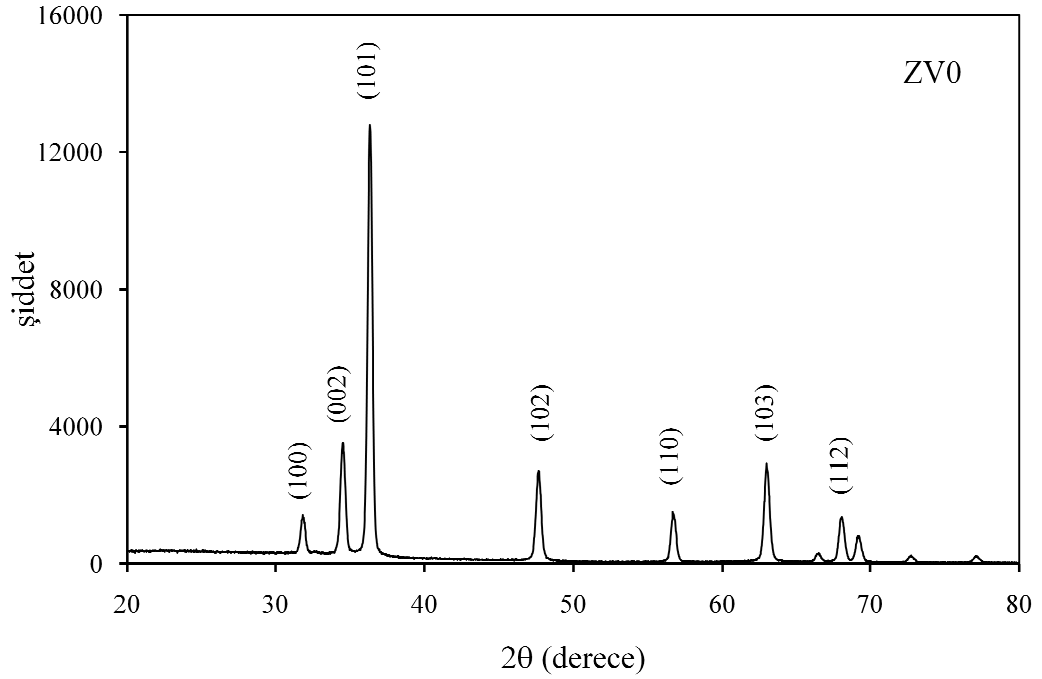
#### **4.2. ZnO:V İnce Filmlerinin Yapısal Özellikleri**

ZnO:V ince filmlerinin yapısal özelliklerinin incelenmesi için Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı kullanılmıştır. Tüm filmlerin x-ışını kırınım desenleri  $1,5405 \text{ \AA}$  dalga boyuna sahip  $\text{CuK}_\alpha$  ışını kullanılarak toz kırınım metodu ile  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$  sınır değerleri arasında alınmıştır. Kırınım desenlerinde oluşan piklerin miller indisleri ve ait oldukları kristal sistemleri ASTM kartları kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin tercihli yönelimlerini belirlemek için XRD deseni üzerinde oluşan her bir pik için denklem 3.6 kullanılarak yapılanma katsayıları hesaplanmıştır. Yapılanma katsayısı en yüksek olan piklerin yönelimleri, filmlerin tercihli yönelimleri olarak değerlendirilmiştir.

Filmlerin ortalama tane büyüklükleri ise 3.5 eşitliği ile verilen Scherrer bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Filmlerin ortalama tane büyüklükleri belirlenirken yapılanma katsayısı en büyük olan pik esas alınmıştır. Ayrıca çizgisel kusur olan dislokasyon yoğunlukları 3.7 eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.1’de Katkısız ZnO filmlerinin (ZV0) XRD deseni görülmektedir. XRD deseni üzerinde 7 farklı yönelime sahip piklerin olması, çöktürülen filmlerin polikristal yapıda olduklarını ifade etmektedir. ASTM kartları kullanılarak piklerin miller indisleri ve hangi kristal sistemine ait oldukları belirlenmiştir. ZV0 filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen ve desen üzerinde görülen her pik için kırınım açıları ( $2\theta$ ), düzlemler arası mesafeleri (d), yarı pik genişlikleri (FWHM), şiddetleri ( $I/I_0$ ), miller indisleri (hkl) yapılanma katsayıları (TC), tane büyüklükleri (D) ve dislokasyon yoğunlukları ( $\delta$ ) gibi veriler çizelge 4.4’de verilmiştir.

ZV0 polikristal filmlerinin tercihli yönelimini belirlemek için her pikin ayrı ayrı yapılanma katsayıları hesaplanmış ve incelemeler sonucunda ZV0 filmlerinin (101) tercihli yönelimine sahip hekzagonal wurtzite yapıda oldukları belirlenmiş ve ortalama tane büyüklüklerinin  $257 \text{ \AA}$  civarında oldukları hesaplanmıştır. Ayrıca ZV0 filmlerinin XRD desenleri üzerinde oluşan piklerin şiddetli, yarı pik genişliklerinin dar ve filmlerin kristalleşme seviyelerinin iyi olduğunu söyleyebiliriz.



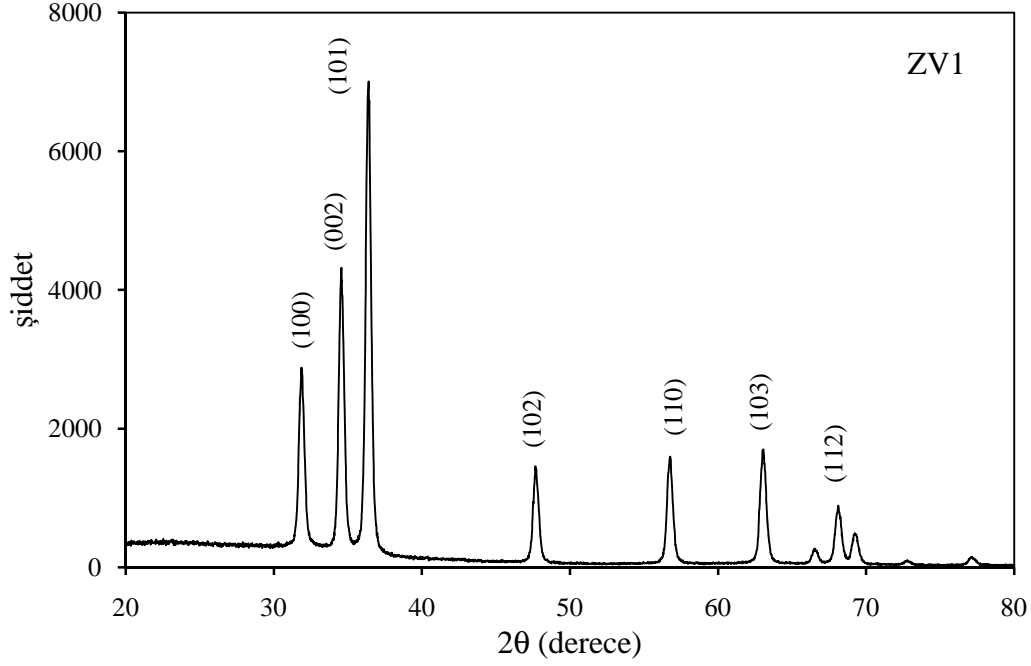
Şekil 4.1. ZV0 ince filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

Çizelge 4.4. ZV0 filmlerine ait XRD deseninde bulunan piklerden elde edilen veriler

$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	FWHM ( $\times 10^{-3}$ rad)	$I/I_0$	(hkl)	TC	$D$ (Å)	$\delta$ ( $\times 10^{-5}$ Å <sup>-2</sup> )
31,83	2,8089	6,00	9	(100)	0,43	251	1,59
34,50	2,5971	6,30	26	(002)	1,30	241	1,72
36,32	2,4712	5,92	100	(101)	5,08	257	1,51
47,62	1,9080	6,33	22	(102)	1,11	250	1,60
56,65	1,6233	5,90	12	(110)	0,62	279	1,28
62,94	1,4753	6,33	24	(103)	1,24	268	1,39
68,02	1,3771	6,25	12	(112)	0,60	280	1,28

%3 V katkılı ZnO (ZV1) filmlerinin XRD deseni Şekil 4.2’de verilmektedir. XRD deseni incelendiğinde, desen üzerinde görülen bütün piklerin ZnO fazına ait oldukları ve katkı atomları tarafından oluşturulması muhtemel farklı bir fazın bulunmadığı görülmüştür. En büyük yapılanma katsayısına sahip (101) tercihli yönelimli pikin desen üzerinde görülen diğer piklere oranla daha keskin ve dar olduğu görülmektedir. ZV1 filmleri için tercihli yönelimin (101) doğrultusunda olduğu belirlenmiş ve filmlerin ortalama tane büyüklüklerinin 214 nm civarında olduğu hesaplanmıştır. ZV1 filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen yapısal veriler çizelge 4.5’de ayrıntılı olarak listelenmiştir.





Şekil 4.2. ZV1 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

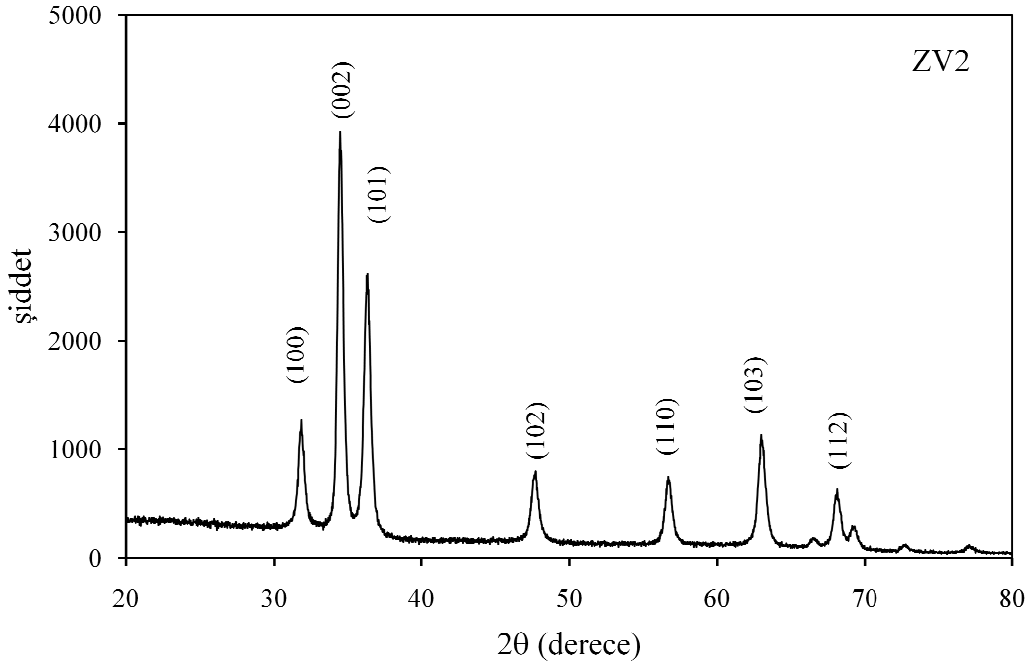
%3 oranında katkıli filmler ile katkısız filmlerin kırınım desenlerinden elde edilen veriler kıyaslandığında tercihli yönelim olan (101) pikinin şiddetinin azaldığı ve yarı pik genişliğinin ise arttığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra filmlerin ortalama tane büyüklüklerinde azalma ve buna bağlı olarak dislokasyon yoğunluklarında artış olduğu belirlenmiştir. Bu verilerden yola çıkarak %3 V katkıli filmlerin kristalleşme seviyelerinin ZnO filmlerine oranla biraz kötüleştiğini söyleyebiliriz.

Çizelge 4.5. ZV1 filmlerine ait XRD deseninde bulunan piklerden elde edilen veriler

$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	FWHM ( $\times 10^{-3}$ rad)	$I/I_0$	(hkl)	TC	$D$ (Å)	$\delta$ ( $\times 10^{-5}$ Å <sup>-2</sup> )
31,85	2,8069	7,16	39	(100)	1,42	210	2,26
34,53	2,5948	7,10	58	(002)	2,19	213	2,19
36,34	2,4698	7,12	100	(101)	3,75	214	2,18
47,64	1,9071	7,16	20	(102)	0,77	221	2,04
56,68	1,6226	7,19	25	(110)	0,90	229	1,91
62,96	1,4749	7,57	26	(103)	0,99	224	1,99
68,04	1,3767	7,70	13	(112)	0,49	227	1,94

Şekil 4.3’de verilen %6 oranında V katkıli ZnO filmlerinin (ZV2) kırınım deseni üzerinde yer alan pikler incelendiğinde (002) yönelimine sahip pikin daha keskin ve dar

olduğu görülmektedir. Piklerin yapılanma katsayılarının hesaplanması sonucunda filmlerin tercihli yönelimlerinin (002) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir. ZV0 ve ZV1 filmlerine göre V katkısının daha da artırılmasıyla üretilen ZV2 filmlerinin pik şiddetlerinin daha da azaldığı ve yarı pik genişliklerinin ise arttığı belirlenmiştir. Bunun sonucunda ZV2 filmlerinin kristalleşme seviyelerinin biraz daha bozulduğunu söyleyebiliriz. ZV2 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen veriler çizelge 4.6'da verilmektedir.

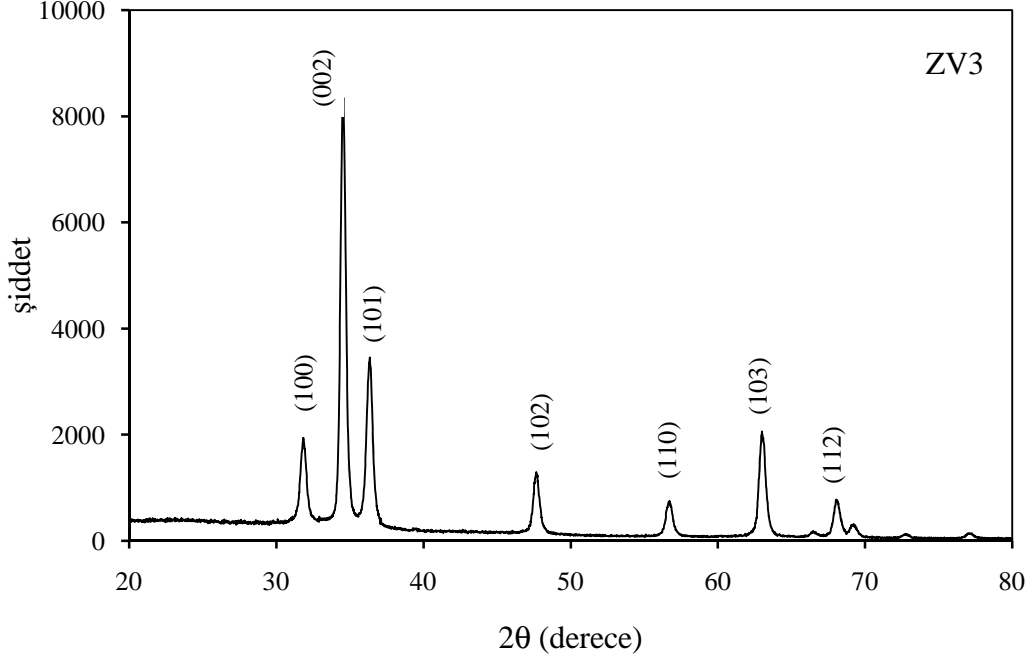


Şekil 4.3. ZV2 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

Çizelge 4.6. ZV2 filmlerine ait XRD deseninden elde edilen veriler

$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	FWHM ( $\times 10^{-3}$ rad)	$I/I_0$	(hkl)	TC	$D$ (Å)	$\delta$ ( $\times 10^{-5}$ Å <sup>-2</sup> )
31,79	2,8122	9,01	27	(100)	1,01	167	3,57
34,49	2,5982	7,59	100	(002)	3,80	200	2,50
36,31	2,4721	9,18	70	(101)	2,54	166	3,62
47,60	1,9087	9,53	20	(102)	0,76	166	3,62
56,66	1,6232	9,27	18	(110)	0,70	178	3,17
62,88	1,4766	9,44	31	(103)	1,17	180	3,09
68,02	1,3770	9,56	15	(112)	0,57	183	2,99

%9 oranında V katkılı filmlerin (ZV3) kırınım deseni Şekil 4.4’de verilmektedir. Desen üzerinde görülen bütün piklerin hegzagonal ZnO fazına ait oldukları ve V’a yada oksitli bileşiklerine ait herhangi ikinci bir fazın görülmediği belirlenmiştir.



Şekil 4.4. ZV3 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

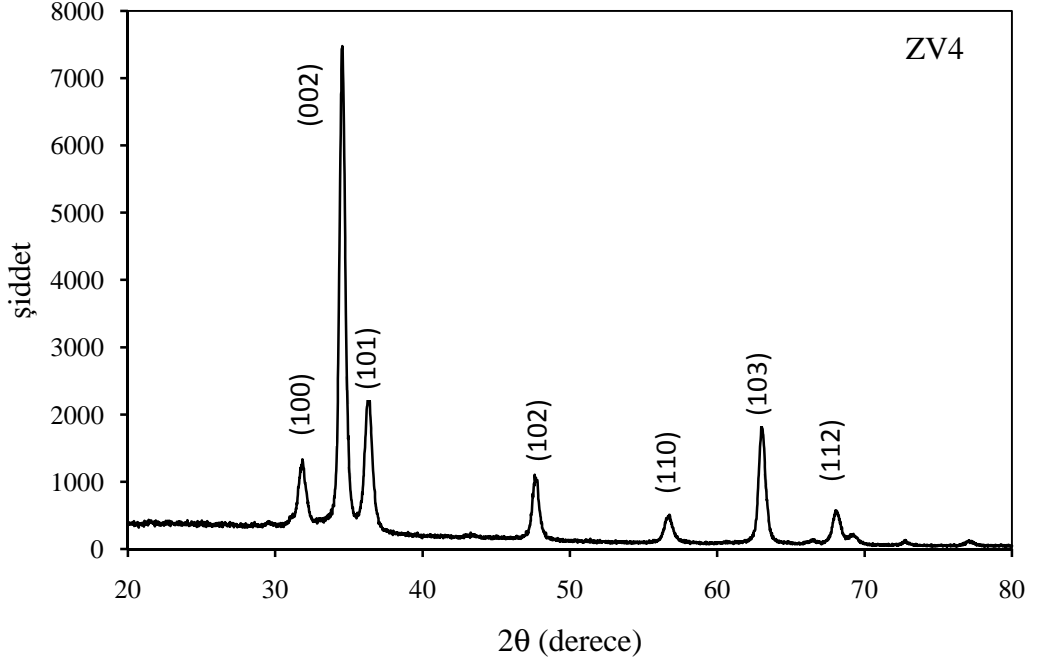
ZV3 filmlerinin tercihli yöneliminin (002) olduğu ve bu yönelimdeki pik şiddetinin özellikle ZV2 filmlerine göre belirgin bir şekilde arttığı ve yarı pik genişliğinin azaldığı görülmektedir. XRD desenlerinden elde edilen veriler incelendiğinde, ZV3 filmlerinin ortalama tane büyüklüklerinin %3 ve 6 katkı oranına sahip filmlere nazaran arttıkları ve buna bağlı olarak dislokasyon yoğunluklarının azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak %3 ve 6 katkılı filmlere oranla %9 katkılı filmlerin kristalleşme seviyelerinin daha iyi olduğu söylenebilir. ZV3 filmlerinin XRD deseninden elde edilen veriler Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. ZV3 filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	FWHM ( $\times 10^{-3}$ rad)	$I/I_0$	(hkl)	TC	$D$ (Å)	$\delta(\times 10^{-5}\text{Å}^{-2})$
31,81	2,8107	7,84	21	(100)	1,01	192	2,70
34,50	2,5973	6,96	100	(002)	4,85	218	2,10
36,30	2,4726	8,26	40	(101)	1,93	185	2,93
47,60	1,9084	7,75	15	(102)	0,74	204	2,39
56,63	1,6238	8,38	9	(110)	0,45	196	2,59
62,92	1,4757	8,15	27	(103)	1,29	208	2,30
67,99	1,3776	8,60	9	(112)	0,44	203	2,42

Şekil 4.5’de %12 oranında katkı konsantrasyonuna sahip V katkılı ZnO filmlerinin (ZV4) x-ışını kırınım deseni verilmiştir. Desen üzerinde ZnO fazına ait 7 farklı yönelimde pik oluştuğu belirlenmiş olup bütün pikler için yapılanma katsayıları, ortalama tane büyüklükleri, dislokasyon yoğunlukları hesaplanmıştır. Hesaplanan yapılanma katsayıları, piklerin şiddetleri ve yarı pik genişlikleri göz önüne alındığında filmlerin (002) tercihli yöneline sahip oldukları belirlenmiştir. ZV4 filmlerinin dislokasyon yoğunlukları ve ortalama tane büyüklükleri ise %12 V katkılı filmlerin krsitalleşme seviyelerinin %9 oranında katkılı filmlere göre daha düşük fakat %3 ve 6 oranında katkılı filmlere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca ZV4 filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler çizelge 4.8’de verilmektedir.

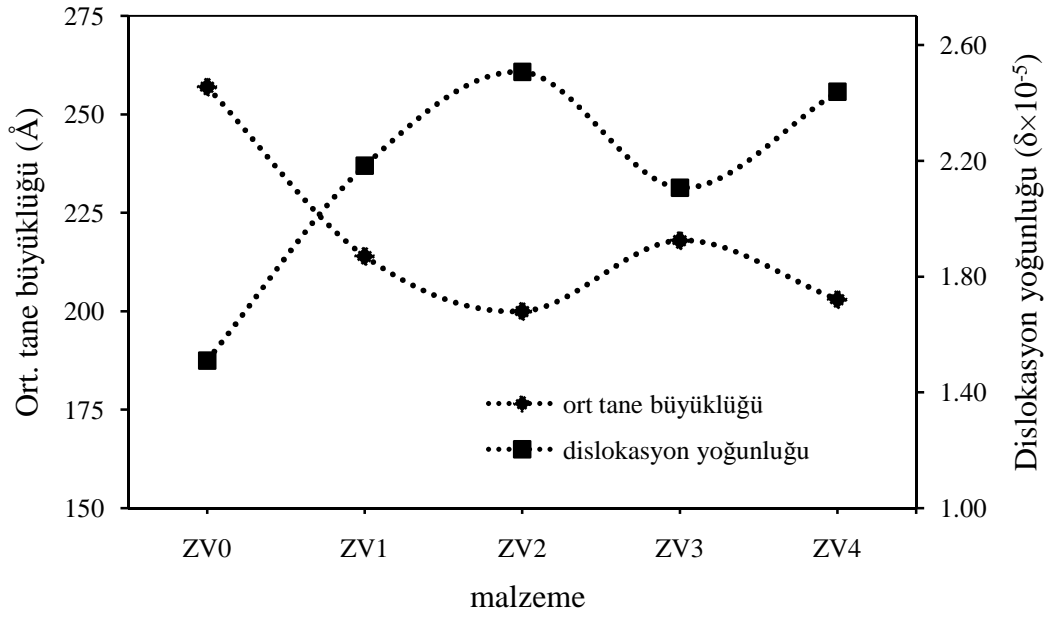
Çözümlenen bütün filmlerin ortalama tane büyüklüklerinin ve dislokasyon yoğunluklarının katkı oranına bağlı olarak değişimi şekil 4.6’da verilmektedir. ZnO ince filmlerine V katkısının dislokasyon yoğunluğunda artışa neden olduğu ve V katkısının kristal yapıyı olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir. Hazırlanan katkısız ve farklı oranlarda V katkılı ZnO filmlerin örgü sabitleri (a ve c), sabitlerin (c/a) oranı ve birim hücre hacmi hesaplanarak ideal bir ZnO kristalinin sahip olduğu değerler ile çizelge 4.9’da karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.5. ZV4 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

Çizelge 4.8. ZV4 filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	FWHM ( $\times 10^{-3}$ rad)	$I/I_0$	(hkl)	TC	$D$ (Å)	$\delta$ ( $\times 10^{-5}$ Å <sup>-2</sup> )
31,78	2,8131	9,97	16	(100)	0,86	151	4,38
34,50	2,5971	7,49	100	(002)	5,43	203	2,43
36,28	2,4736	10,21	29	(101)	1,55	149	4,48
47,61	1,9082	8,48	14	(102)	0,76	187	2,87
56,65	1,6233	10,82	6	(110)	0,35	152	4,32
62,94	1,4753	8,41	26	(103)	1,40	202	2,45
68,02	1,3771	10,16	7	(112)	0,39	172	3,38

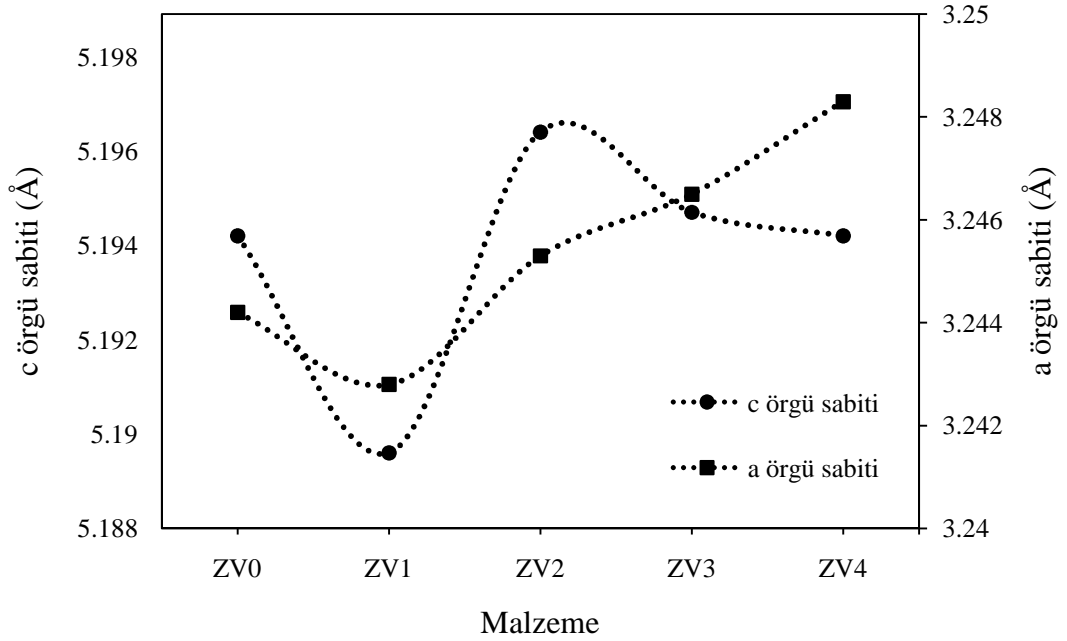


Şekil 4.6. ZnO:V filmlerinin ortalama tane büyüklükleri ve dislokasyon yoğunlukları.

Çizelge 4.9. ZnO:V filmlerinin örgü sabitleri ve birim hücre hacimleri

Malzeme	Hesaplanan veriler				ASTM verileri			
	a=b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å <sup>3</sup> )	a=b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å <sup>3</sup> )
ZV0	3,2442	5,1942	1,601	47,34	3,2498	5,2066	1,602	47,62
ZV1	3,2428	5,1896	1,600	47,26	3,2498	5,2066	1,602	47,62
ZV2	3,2453	5,1964	1,601	47,39	3,2498	5,2066	1,602	47,62
ZV3	3,2465	5,1947	1,600	47,41	3,2498	5,2066	1,602	47,62
ZV4	3,2483	5,1942	1,599	47,46	3,2498	5,2066	1,602	47,62

Hesaplanan değerlerin ASTM kartlarındaki verilerle karşılaştırılıp beklenen değerler ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. İdeal bir ZnO hekzagonal kristal yapısına ait örgü sabitlerinin oranı (c/a) yaklaşık olarak 1,602 olup, bu tez çalışmasında üretilen filmler içinde bu oranın 1,600 civarında olduğu ve bu iki değer birbirlerine oldukça uyumlu oldukları görülmektedir.



Şekil 4.7. ZnO:V filmlerinin hesaplanan a ve c örgü sabitlerinin katkı oranına göre değişimi.

Filmlerin örgü sabitlerinin katkı oranına bağlı olarak değişimi şekil 4.7'de verilmiştir. Katkı konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak a örgü sabitinin %3 katkılı filmler hariç düzenli bir şekilde arttığı, fakat c örgü sabitinde ise düzenli bir değişimin olmadığı görülmüştür. %3 katkı oranına sahip filmlerin c örgü sabitinin küçüldüğü ve katkısız filmlere oranla daha düşük değerde olduğu görülmektedir. %6 V katkılı filmlerde örgü sabitinin katkısız filmlere oranla daha yüksek bir değere sahip olduğu ve katkı oranının artırılması ile birlikte bu değer tekrar azaldığı belirlenmiştir.  $V^{+2}$  iyonunun yarıçapının (0,93 Å),  $Zn^{+2}$  iyonlarının yarıçapından (0,74 Å) oldukça büyük olmasından dolayı örgü parametrelerinde değişime neden olduğu literatürde yapılan birçok çalışmada yer almaktadır (Krithiga ve ark., 2009; Karamat ve ark.2010). Ayrıca çöktürülen tüm filmlerin XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda V katkısının ZnO filmlerinin kristalleşme düzeylerini kötüleştirdiği ve yapısal özellikleri üzerinde olumsuz etki yarattığını söyleyebiliriz. Ayrıca yapılan bir çok çalışmada 3d geçiş metallerinin katkısının ZnO kristal yapısını kötüleştirdiği belirtilmiştir (Pearton ve ark., 2004; Wang ve ark., 2009).

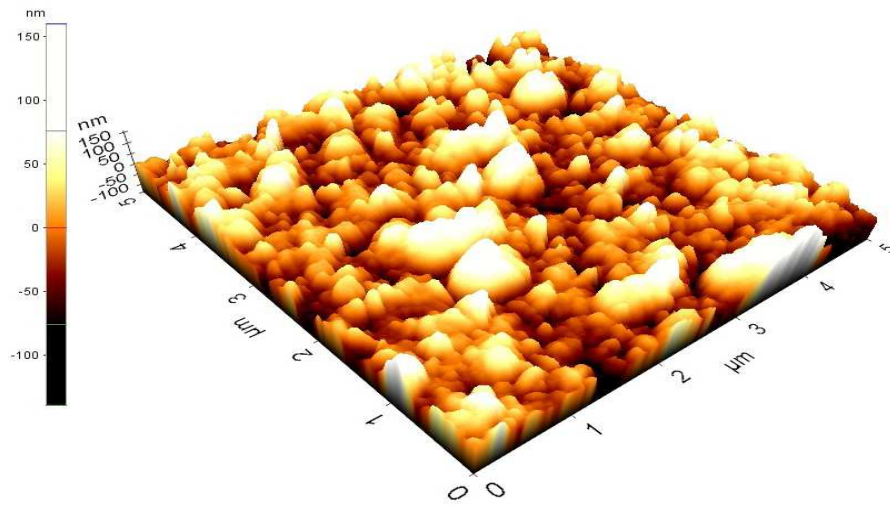
### 4.3. ZnO:V Filmlerinin Yüzeysel Özellikleri

Üretilen filmlerin yüzeysel özellikleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) olmak üzere iki farklı mikroskopi tekniği kullanılarak incelenmiştir. Bunların yanı sıra filmlerin elemental analizleri Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 4.3.1. ZnO:V Filmlerinin AFM Görüntüleri

Filmlerin 3 boyutlu AFM görüntüleri Park System XE 70 model Atomik kuvvet mikroskobu ile temassız modda yaklaşık 300 kHz titreşim frekansında ve 0,65 Hz tarama hızında, oda sıcaklığında alınmıştır. Ortalama pürüzlülük değerleri (Ra) XEI version 1.7.1 yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin yüzeysel görüntüleri 5×5 µm alan taranarak elde edilmiş ve pürüzlülük değerleri bu taranan bölgelerden belirlenmiştir.

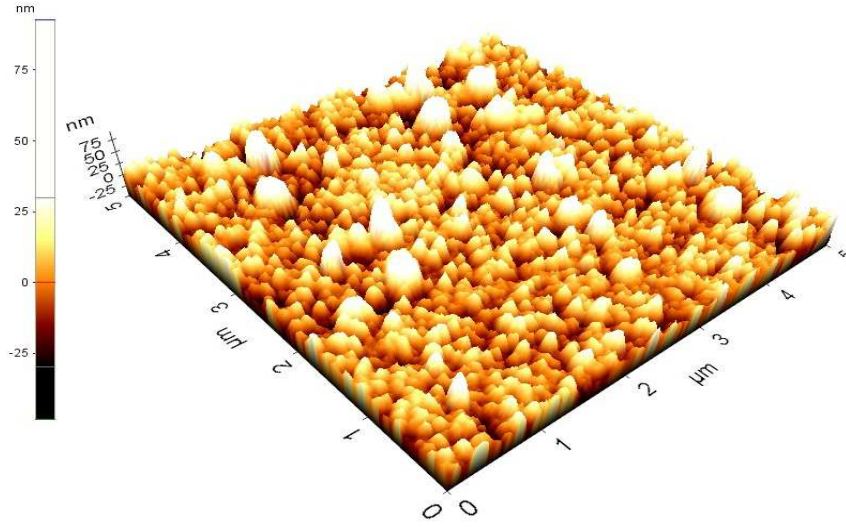
Şekil 4.8’de AFM kullanılarak elde edilen katkısız ZnO filmlerine ait 3 boyutlu yüzey fotoğrafı verilmektedir. Yüzey fotoğrafı incelendiğinde filmlerin hemen hemen homojen yüzey dağılımına sahip olduklarını söyleyebiliriz. Görüntü üzerinde siyah ve beyaz bölgeler dikkat çekmekte olup siyah bölgeler, filmlerin yüzeyleri üzerinde çukur şeklinde oluşumların bulunduğu ve beyaz bölgeler ise filmlerin yüzeylerinde farklı büyüklüklere sahip tepelik şeklinde oluşumların bulunduğunu temsil etmektedir. Bu tepeliklerin, başlangıç püskürtme çözeltisinin iyi bir şekilde atomize olmaması sonucunda parçacıkların üst üste yığılması sonucu meydana geldiğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.8. ZVO filmlerinin 3 boyutlu AFM görüntüsü.



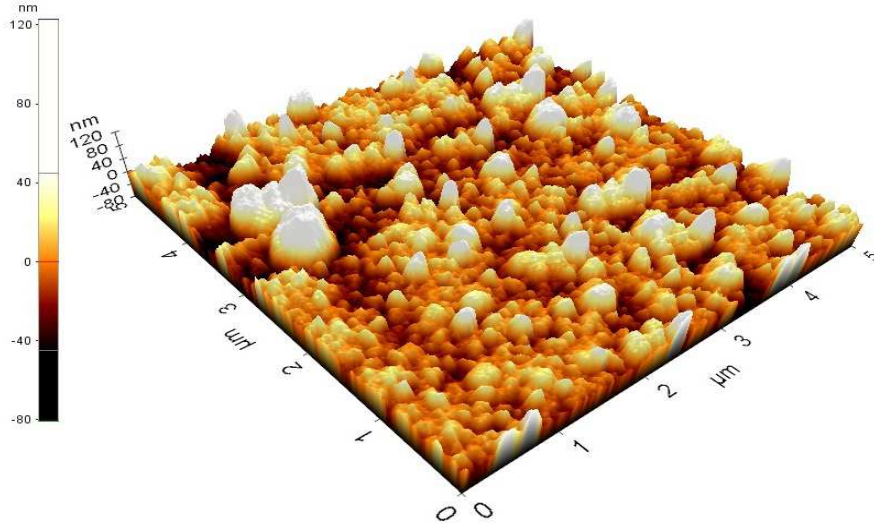
%3 V katkıli ZnO (ZV1) filmlerinin AFM görüntüsü şekil 4.9’da verilmiştir. ZV1 filmlerinin yüzey görüntüsü incelendiğinde ZV0 filmlerinde olduğu gibi yüksek tepelerin olduğu fakat siyah bölgelerde bir azalma olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra tane boyutlarının belirgin bir şekilde azaldığı ve oluşan küçük boyutlu tanelerin hemen hemen homojen bir şekilde yüzeye dağıldığı belirlenmiştir.



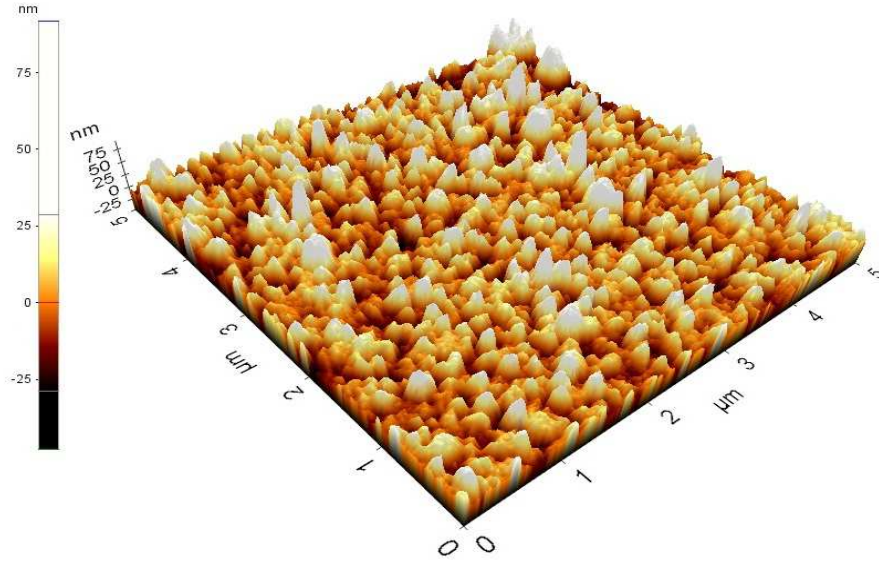
Şekil 4.9. ZV1 filmlerinin 3 boyutlu AFM görüntüsü.

Şekil 4.10’da verilen %6 oranında V katkıli filmlerinin (ZV2) yüzey görüntüsü incelendiğinde, filmlerin yüzeylerinin hemen hemen homojen bir şekilde olduğu görülmektedir. Ayrıca, %3 V katkıli filmlere (ZV1) oranla daha fazla siyah bölgelerin ve beyaz tepeliklerin olduğu göze çarpmaktadır. ZV2 filmlerin yüzeylerinde oluşan çukur bölgeler ile tepe bölgeler arasındaki yükseklik farkının arttığı ve filmlerin ZV1 filmlerine oranla daha pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları belirlenmiştir.

%9 oranında V katkıli ZnO filmlerinin (ZV3) yüzey görüntüsü şekil 4.11’de verilmektedir. Filmlerin yüzey görüntüleri incelendiğinde filmlerin yüzeyinin homojen bir görünüme sahip olmasının yanında ZV1 ve ZV2 filmlerine göre bir takım farklılıkların olduğu görülmektedir. Filmlerin yüzeylerinde oluşan siyah bölgelerin yoğunluğu azalırken beyaz bölge oluşumlarında belirgin bir artış olduğu tespit edilmiştir. Tepe bölgeleri ile çukur bölgeleri arasındaki yüksekliğin ZV2 filmlerine göre azaldığı açıkça görülmektedir. Belirlenen pürüzlülük değerleri de ZV2 filmlerine oranla daha az pürüzlü olduğunu göstermektedir.

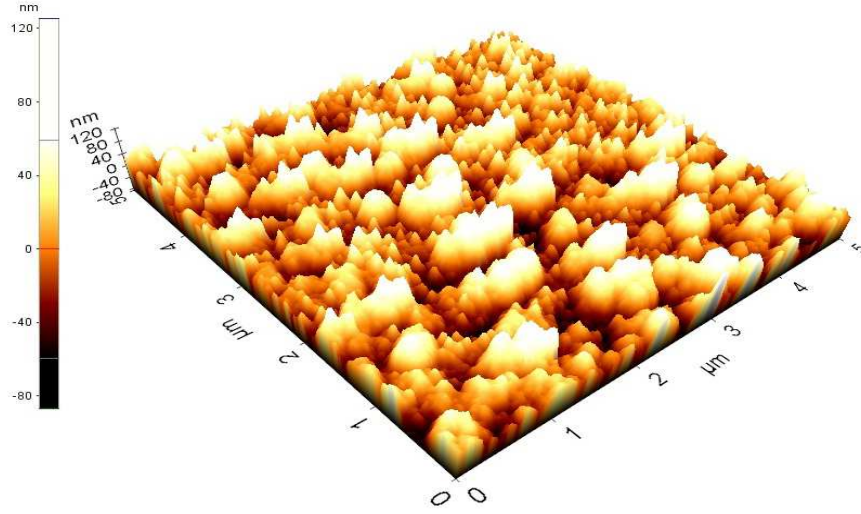


Şekil 4.10. ZV2 filmlerinin 3 boyutlu AFM görüntüsü.



Şekil 4.11. ZV3 filmlerinin 3 boyutlu AFM görüntüsü.

%12 oranında V katkılı ZnO (ZV4) filmlerinin yüzey görüntüleri şekil 4.12’de verilmektedir. Yüzey görüntüleri incelendiğinde ise filmlerin yüzeylerinin diğer filmlere nazaran daha farklı bir yapıda olduğu görülmektedir. Filmlerin yüzeylerinde oluşan tepe ve çukur bölgelerin yoğunluğunun arttığı bunun yanı sıra bu tepe ve çukurlar arasındaki mesafenin de diğer katkılı filmlere oranla arttığı açıkça görülmektedir. Film yüzeylerinin diğer filmlerden farklı görülmesinin ve daha pürüzlü olmasının V oranının daha da artması neticesinde filmlerin kristal yapılarında ve yüzeylerinde olumsuz etkiye sebep olduğunu söyleyebiliriz.

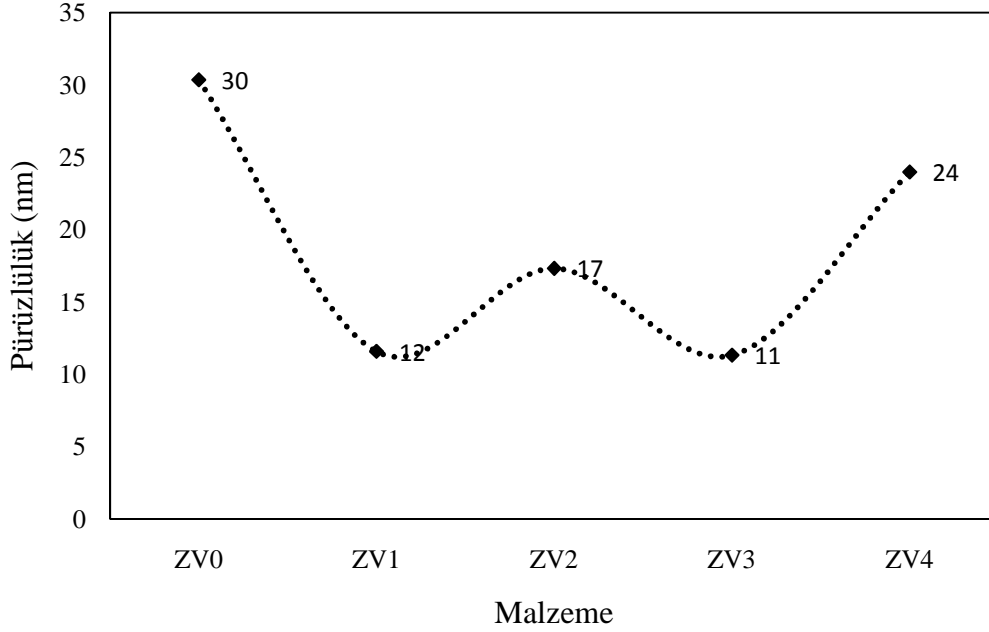


Şekil 4.12. ZV4 filmlerinin 3 boyutlu AFM görüntüleri.

Çöktürülen her bir film için film yüzeylerinin pürüzlülük değerleri çizelge 4.10'da ve katkı oranına bağlı olarak pürüzlülük değerlerindeki değişim şekil 4.13'de verilmektedir.

Çizelge 4.10. ZnO:V filmlerinin yüzey pürüzlülük değerleri

Malzeme	Pürüzlülük (nm)
ZV0	30
ZV1	12
ZV2	17
ZV3	11
ZV4	24

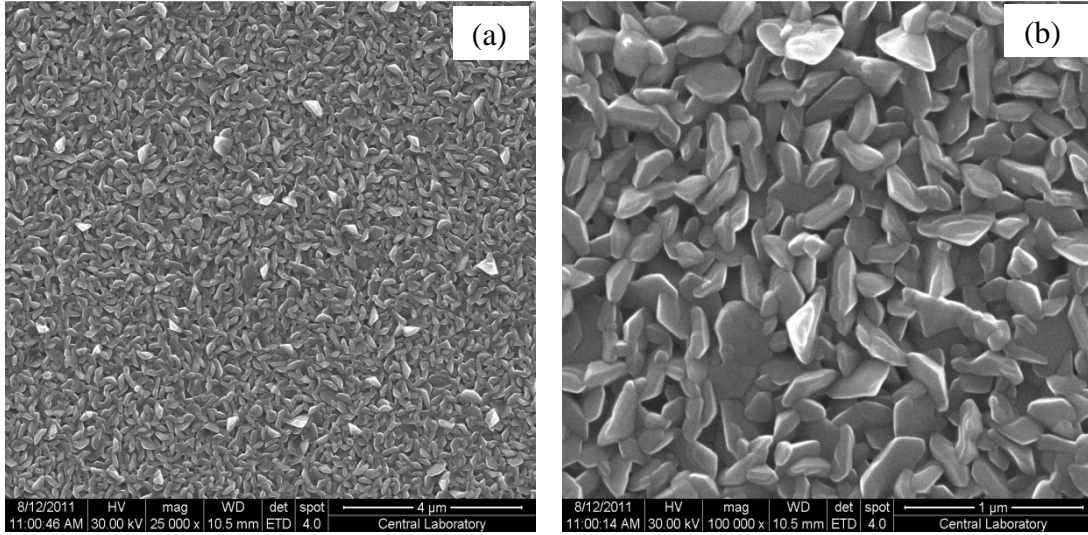


Şekil 4.13. ZnO:V filmlerinin yüzey pürüzlülük değerlerinin katkı oranına bağlı olarak değişimi.

#### 4.3.2. ZnO:V Filmlerinin SEM Görüntüleri ve EDS analizleri

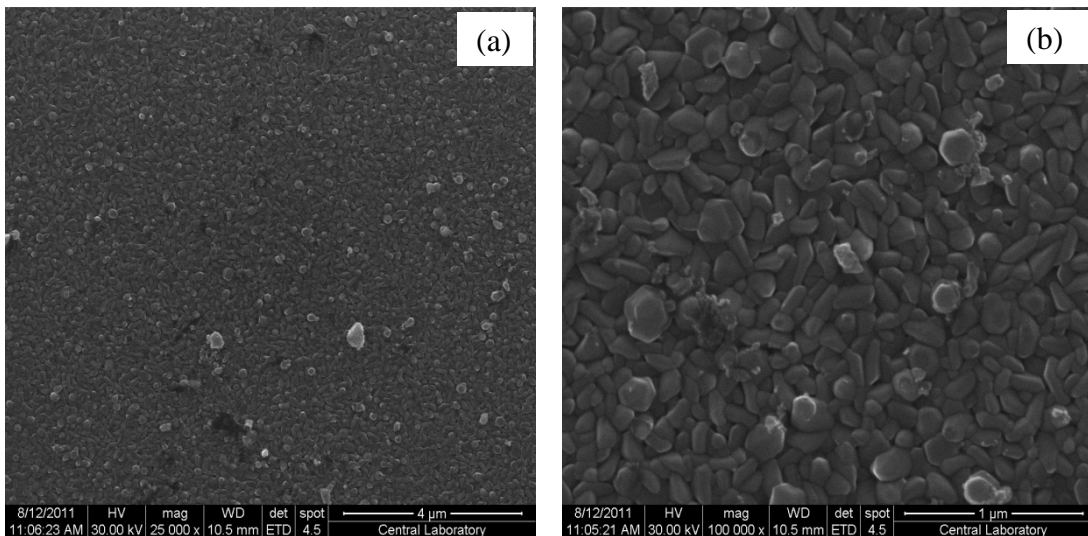
Filmlerin yüzey özelliklerini incelemek amacıyla AFM görüntülerine ek olarak SEM fotoğrafları da elde edilmiştir. Filmlerin SEM fotoğrafları 1,2 nm çözünürlüğe sahip QUANTA 400F model Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskop cihazı ile alınmıştır. SEM görüntülerinin yanı sıra eş zamanlı olarak filmlerin elemental analizleri de gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.14.(a) ve (b)'de katkısız ZnO filmlerine (ZV0) ait 25000 ve 100000 büyütme SEM fotoğrafları verilmiştir. Filmlerin 100000 büyütme görüntüleri incelendiğinde filmlerin yüzeye homojen şekilde dağılmış farklı büyüklüklere sahip tanelerin hemen hemen üçgenimsi bir şekle sahip oldukları ve sıkı bir dizilim içinde buldukları göze çarpmaktadır. Buradan filmlerin kaliteli bir oluşum sergilediklerini ve tabana tutunmanın iyi olduğunu söyleyebiliriz.



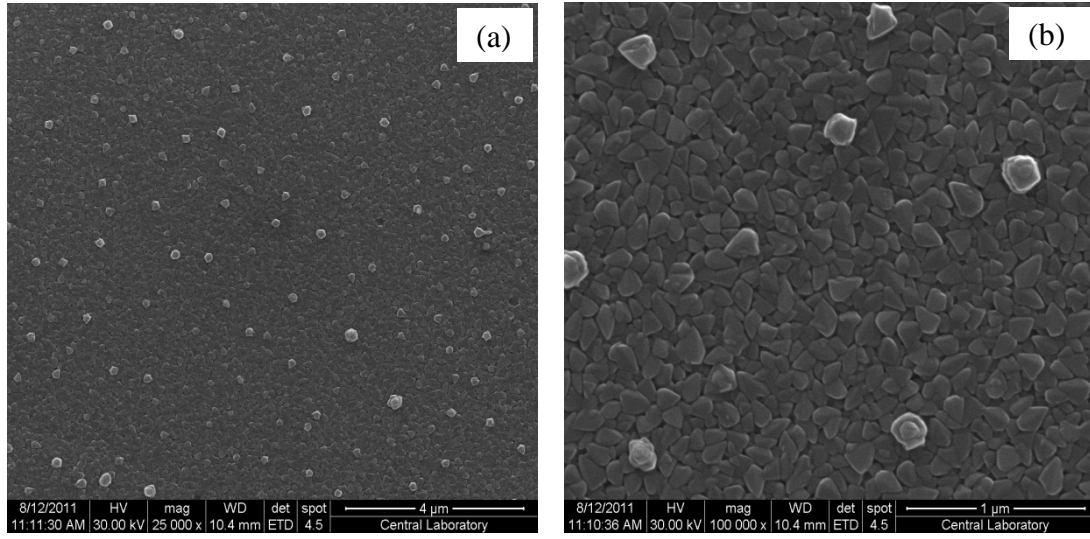
Şekil 4.14. ZV0 filmlerinin (a) 25000 (b) 100000 büyütme SEM görüntüleri.

Şekil 4.15.(a) ve (b) de verilen %3 oranında V katkılı ZnO (ZV1) filmlerin 25000 ve 100000 büyütme SEM görüntüleri incelendiğinde, ZV0 filmlerine göre bazı yüzey farklılıklarının olduğu tespit edilmiştir. Filmlerin 25000 büyütme görüntülerine bakıldığında film yüzeyinde farklı büyüklüklerde beyaz noktaların olduğu görülmektedir. Oluşan bu beyaz noktaların püskürtülen başlangıç çözeltisinin iyi atomize olmamasından ve parçacıkların film yüzeyinde üst üste gelerek kümeler oluşturmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Filmlerin 100000 büyütme görüntüleri ZV0 filmlerinin görüntüleri ile kıyaslandığında taneciklerin boyutunda azalma olduğu görülmektedir. Tanecik boyutlarındaki azalmanın XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar ve AFM görüntüleri ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.15. ZV1 filmlerinin (a) 25000 (b) 100000 büyütme SEM görüntüleri.

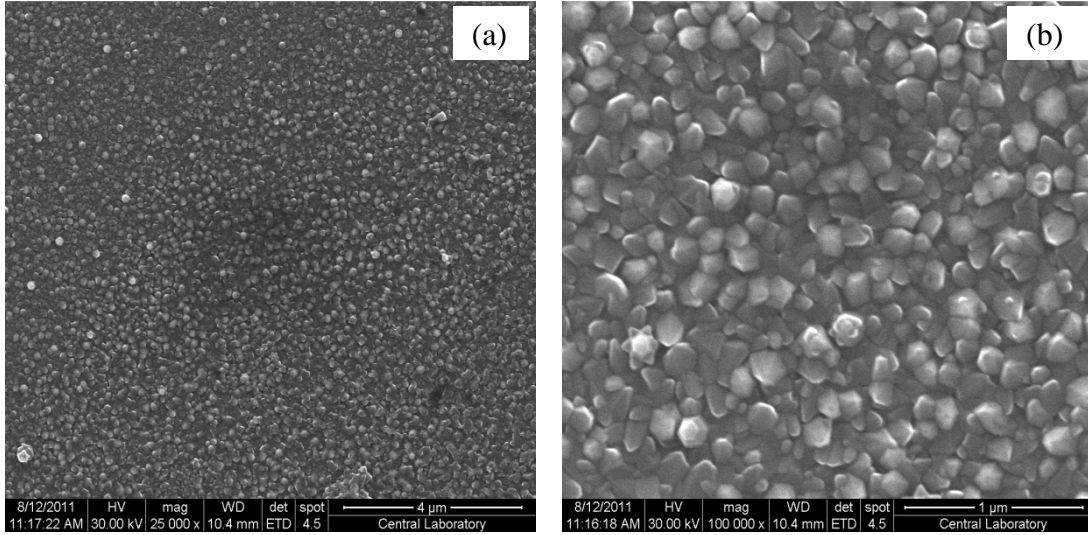
%6 oranında V katkı konsantrasyonuna sahip ZnO filmlerinin (ZV2) 25000 ve 100000 büyütme SEM görüntüleri sırasıyla şekil 4.16.(a) ve (b)'de verilmektedir. ZV2 filmlerinin 25000 büyütme SEM görüntüleri incelendiğinde ise film yüzeyleri üzerinde oluşan beyaz noktalarda artışın olduğu dikkat çekmektedir. Filmlerin 100000 büyütme görüntüleri incelendiğinde ise ZV0 ve ZV1 filmlerine oranla siyah bölgelerin daha az yoğunlukta olduğu, filmlerin daha yoğun yüzeye ve sıkı bir yapıya sahip oldukları, ayrıca filmlerin tabana düzgün bir şekilde tutunduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.16. ZV2 filmlerinin (a) 25 000 (b) 100 000 büyütme SEM görüntüleri.

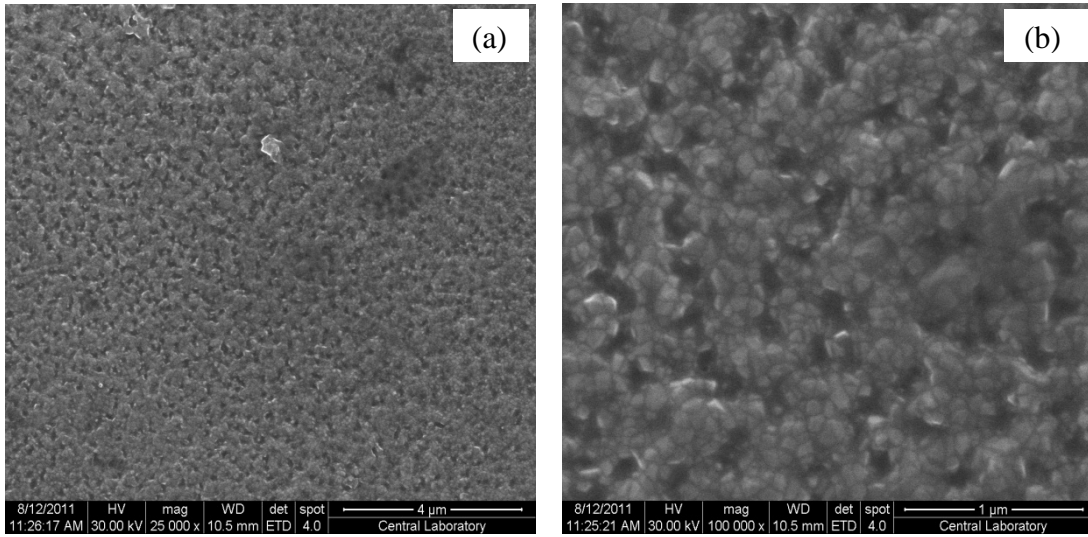
%9 oranında V katkılı filmlerin (ZV3) 25000 ve 100000 büyütme SEM görüntüleri şekil 4.17.(a) ve (b)'de verilmektedir. ZV3 filmlerinin yüzey görüntüleri incelendiğinde ise ZV3 filmlerinin ZV2 filmlerinden farklı bir yüzeye sahip oldukları tespit edilmiştir. ZV0 filmlerinin sahip olduğu üçgenimsi şeklindeki tanelerin ZV3 filmlerinde oldukça farklı görünüme sahip olup tanelerin geometrik şekillerinin beşgenimsi prizmalar şeklinde olduğu gözle çarpılmaktadır. Ayrıca ZV3 filmlerinin yüzey görüntüsünden tanelerin sıkı bir dizilim içinde oldukları ve tabana tutunmalarının oldukça iyi olduklarını söyleyebiliriz.





Şekil 4.17. ZV3 filmlerinin (a) 25000 (b) 100000 büyütme SEM görüntüleri.

%12 katkı konsantrasyonuna sahip ZnO filmlerinin (ZV4) 25000 ve 100000 büyütme SEM görüntüleri şekil 4.18.(a) ve (b)'de verilmiştir.



Şekil 4.18. ZV4 filmlerinin (a) 25000 (b) 100000 büyütme SEM görüntüleri.

SEM görüntülerine bakıldığında, diğer filmlere nazaran net bir görüntü elde edilemediği ve ZV4 filmlerinin SEM görüntülerinden oldukça farklı bir yüzey dağılımına sahip oldukları görülmektedir. Filmlerin yüzeylerine bakıldığında oluşumun çok iyi olmadığını düşündüğümüz siyah bölgelerin yoğun bir şekilde oluştuğu ve filmlerin taban üzerinde düzgün bir şekilde büyümediği görülmektedir. ZV4 filmlerinin yüksek oranda V içermesinden dolayı filmlerin kristal yapılarında fark edilir bir şekilde bozulma meydana

geldiğini ve yüksek katkı konsantrasyonunun filmlerin yapısını olumsuz şekilde etkilediğini söyleyebiliriz.

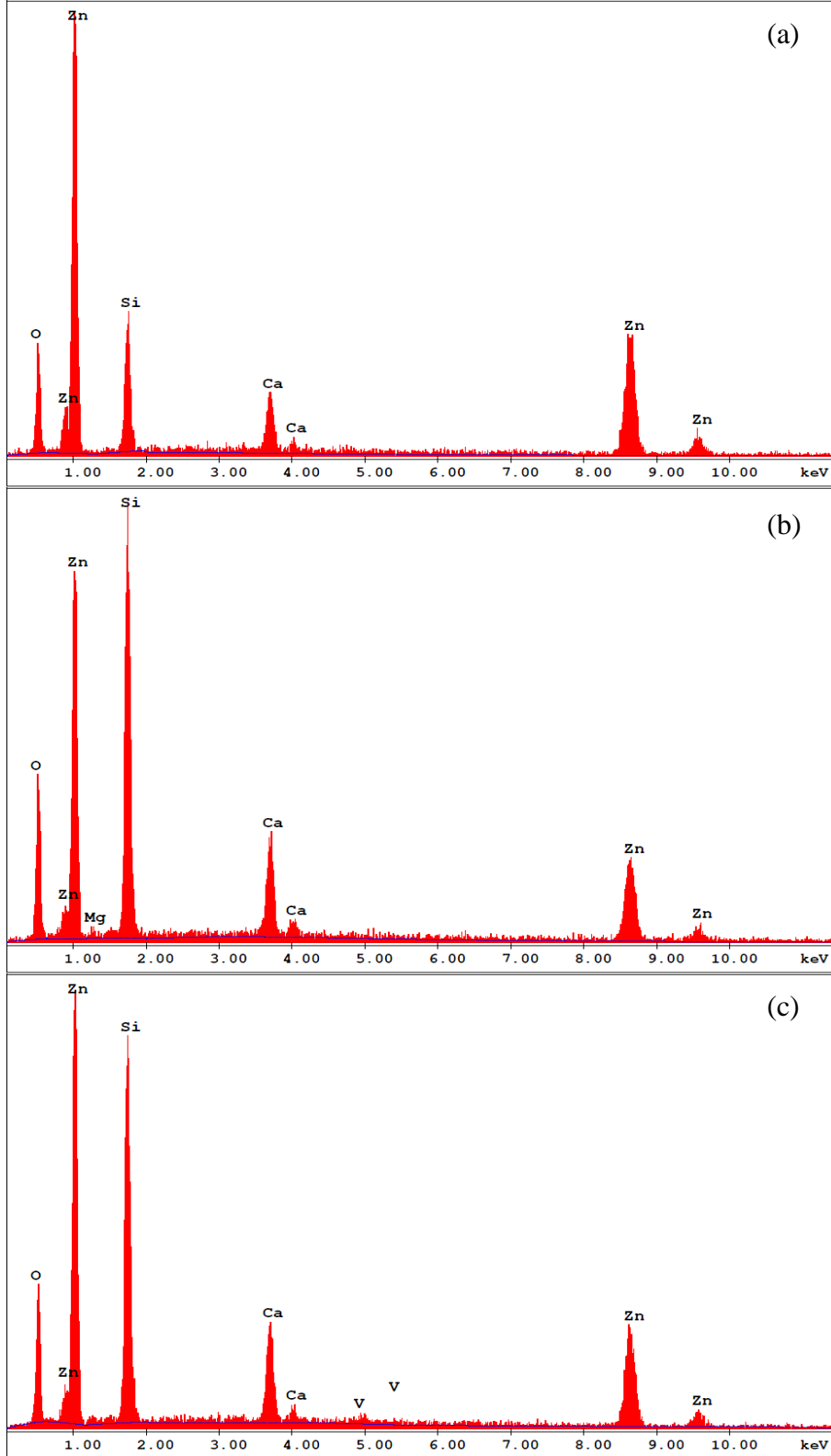
Çöktürülen ZnO:V filmlerinin EDS spektrumları, katkı oranının artmasına bağlı olarak sırasıyla şekil 4.19.(a), (b), (c), (d) ve (e)'de verilmiştir. ZV0 filmlerinin EDS spektrumuna bakıldığında beklenildiği gibi Zn ve O atomlarına ait piklerin olduğu gözükmektedir. Bunun yanı sıra spektrumda, taban olarak kullanılan mikroskop camlardan kaynaklandığını düşündüğümüz Si ve Ca gibi elementlerin de var olduğu görülmektedir. Spektrumda görülen pik şiddetlerinden, yapıda Zn atomlarının O atomlarından daha fazla oranda olduğu göze çarpmaktadır. ZV1 filmlerinin EDS spektrumunda Zn ve O atomlarının yanı sıra yine tabandan kaynaklandığını düşündüğümüz Si, Mg ve Ca atomlarına ait pikler gözükmektedir. ZV1 filmlerin EDS analizleri yapıldığında yapı içerisinde bulunan Zn oranında ZV0 filmlerine göre azalma olduğu dikkat çekmektedir. Ayrıca tabandan kaynaklanan Si elementine ait pikte belirgin bir artış söz konusudur. ZV1 filmlerinin EDS spektrumunda V elementine ait herhangi bir bulguya rastlanılmamıştır. Bunun nedeninin katkı oranının çok düşük olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. ZV2 filmlerinin EDS spektrumunda Zn, O ve katkı elementine ait V ve tabandan kaynaklanan Si ve Ca atomlarına ait pikler gözükmektedir. ZV3 ve ZV4 filmleri içinde bu durum geçerli iken ZV4 filmlerinde V elementine ait pikte diğer V katkılı ZnO filmlere nazaran artış görülmektedir. Bu durum ZV4 filmlerinin katkı konsantrasyonunun diğer filmlerden daha yüksek olduğu için beklenen bir durumdur. ZnO:V filmlerinin yapı içerisindeki Zn, O ve V elementlerinin ZnO:V filmlerinin yapıları içerisinde bulunan atomca ağırlık ve elemental ağırlık yüzde değerleri çizelge 4.11'de verilmiştir.

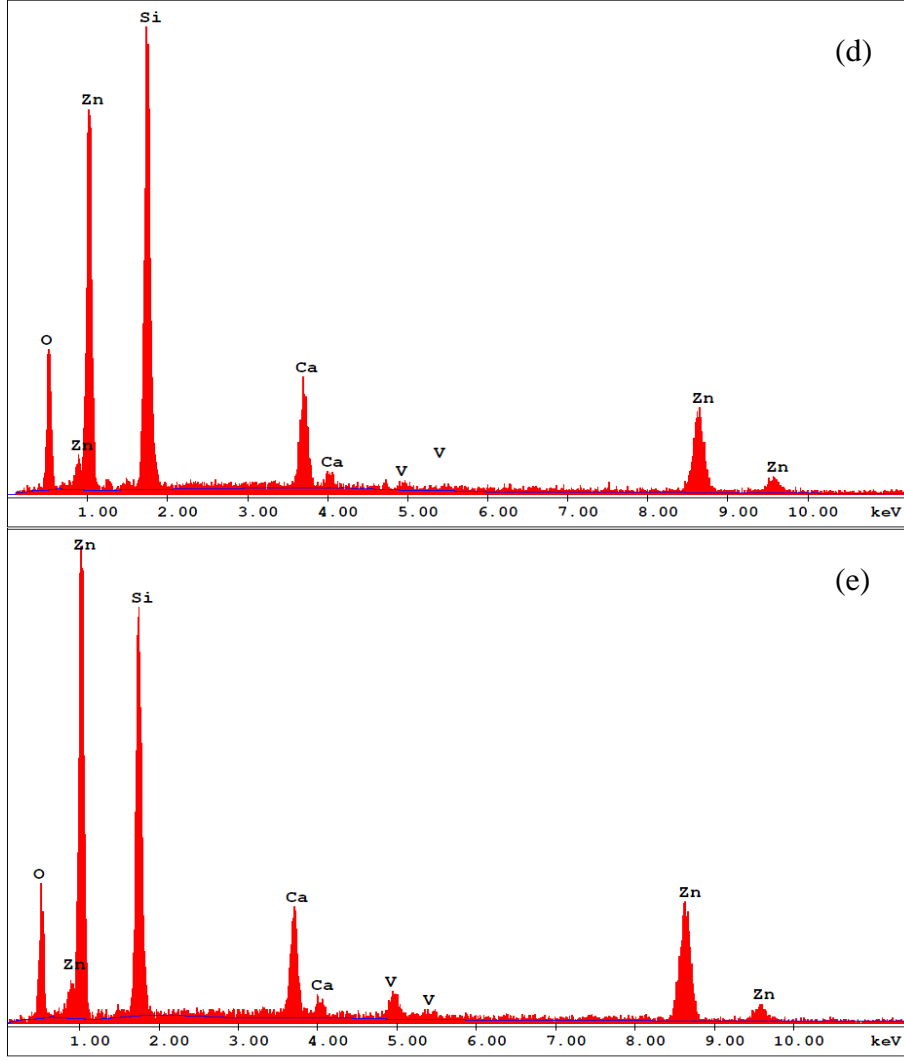
Çizelge 4.11. ZnO:V filmlerinin EDS spektrumlarından elde edilen veriler

Malzeme	Zn-K		O-K		V-K	
	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%
ZV0	19,79	44,13	55,32	30,19	---	---
ZV1	8,47	22,20	56,36	36,17	---	---
ZV2	10,66	26,50	53,38	32,48	0,41	0,79
ZV3	8,17	21,23	54,93	34,95	0,36	0,72
ZV4	11,91	28,46	50,33	29,44	1,37	2,54



Genel olarak bakıldığında elementlerin yapı içerisinde belirli bir orana sahip olarak bulunmadığı bunun yanı sıra katkılı filmlerde bulunan Zn oranının katkısız filmlere oranla düşük olduğu görülmektedir.



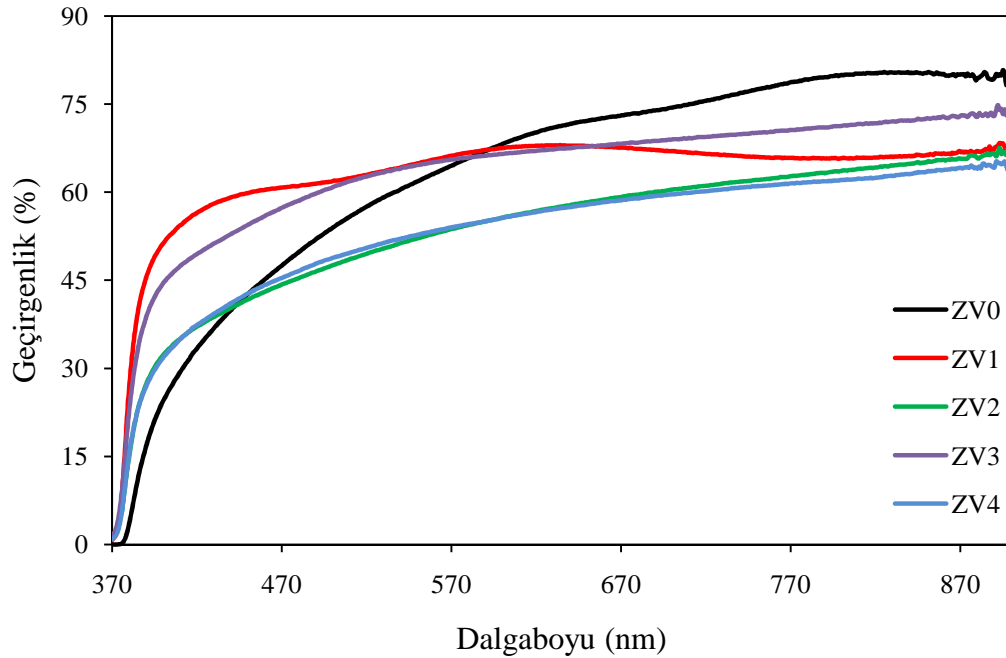


Şekil 4.19.(a) ZV0 (b) ZV1 (c) ZV2 (d) ZV3 (e) ZV4 filmlerinin EDS spektrumları.

#### 4.4. ZnO:V Filmlerinin Optik Özellikleri

Çöktürülen ZnO:V filmlerinin soğurma, geçirgenlik, yansımaya gibi optik ölçümleri oda sıcaklığında Shimadzu SolidSpec-2550 UV-VIS-NIR Spektrofotometresi kullanılarak 300-900 nm dalgaboyu ölçüm aralığında alınmıştır. Elde edilen soğurma (A), geçirgenlik (T) ve yansımaya (R) spektrumlarından faydalanılarak filmlerin kırılma indisleri, sönüm katsayıları, yasak enerji aralıkları ve Urbach parametreleri belirlenmiştir.

Elde edilen filmlerin optik geçirgenlik spektrumları şekil 4.20’de verilmektedir. Geçirgenlik spektrumları incelendiğinde 600~900 nm dalgaboyu aralığında V katkısının filmlerin geçirgenliklerinde bir azalmaya sebep olduğu görülmektedir. ZV0 filmleri ortalama %75 civarında geçirgenlik gösterirken ZV1 ve ZV3 filmlerinin % 70 civarında ZV2 ve ZV4 filmlerinin ise %60 civarında geçirgenlik gösterdiği belirlenmiştir. Üretilen ZnO:V filmlerinin kalınlıklarına bakıldığında, ZV0 filmlerinin diğer filmlere oranla daha ince olduğu ve V katkılı filmlerin ZV0 filmlerinden daha kalın oldukları belirlenmiştir. 3.9 eşitliğinden de görüldüğü gibi filmlerin geçirgenliklerinin filmlerin kalınlığının artmasına bağlı olarak azalması beklenen bir durum olup, filmlerin geçirgenliklerinde görülen bu farklılıkların filmlerin kalınlıklarına bağlı olduğunu düşünmekteyiz.

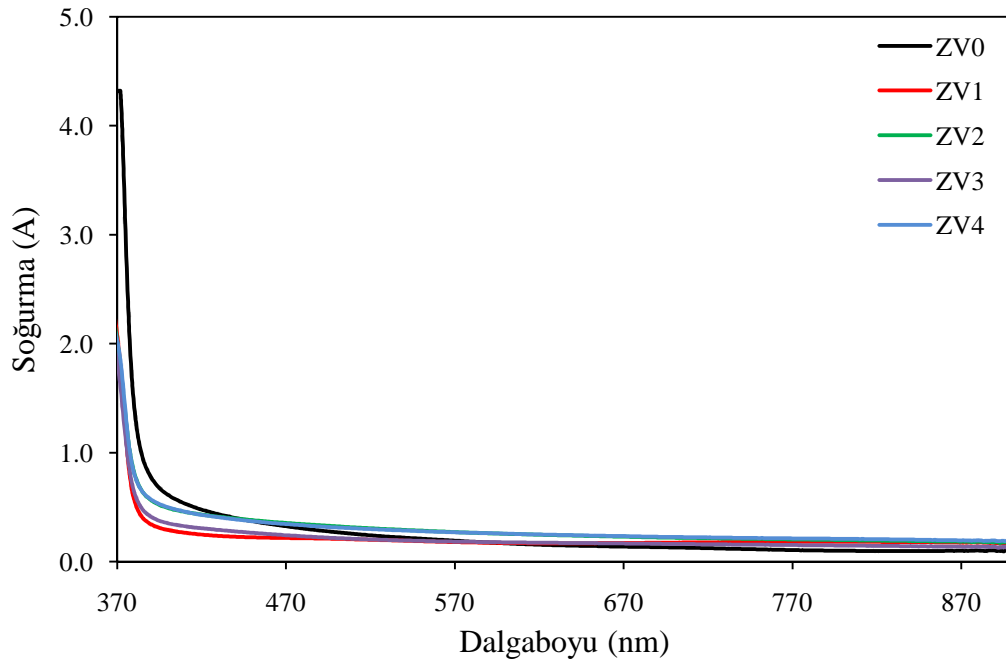


Şekil 4.20. ZnO:V filmlerinin geçirgenlik spektrumu.

Ayrıca filmlerin kalınlıklarının yanı sıra kristal yapıları da filmlerin geçirgenlikleri üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. ZnO:V filmlerinin XRD sonuçları incelendiğinde, katkısız filmlerin V katkılı filmlere oranla daha kaliteli yapıda oldukları

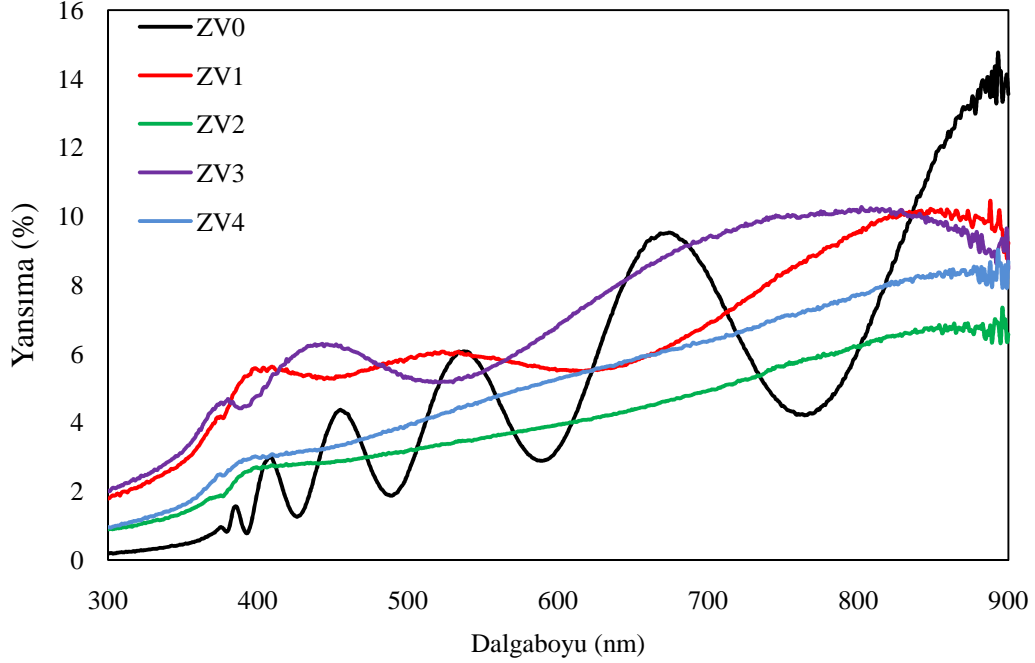
görülmektedir. V katkısı ile birlikte tane büyüklüklerinin azaldığı tespit edilmiştir. Tane büyüklüklerinin azalması sonucunda kristal yapı içerisinde bulunan tane sayılarının ve doğal olarak tane sınırlarının artması beklenen bir sonuçtur. Saçılma merkezleri olarak davranan tane sınırlarının artması malzeme üzerine gönderilen ışığın daha fazla saçılmasına ve bunun sonucu olarak geçirgenliğin azalmasına neden olacaktır. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda V katkısının ZnO filmlerinin geçirgenliğinin azalmasına neden olduğu belirlenmiştir (Wang ve ark., 2009). Filmlerin optik geçirgenliklerinde görülen azalmanın filmlerin kalınlıklarına ve tane büyüklüklerinin değişimine bağlı olduğunu düşünmekteyiz.

ZnO:V filmlerinin soğurma spektrumu şekil 4.21’de verilmektedir. Çöktürülen filmlerin 450-900 nm arasında düşük soğurmaya sahip oldukları ve soğurma değerlerinin ~0,5 civarında olduğu görülmektedir. V katkısına bağlı olarak filmlerin soğurmaları incelendiğinde V katkılı filmlerin soğurmalarının katkısız ZnO filmlere nazaran biraz arttığı, fakat bu artışın çok önemli olmadığını söyleyebiliriz. Filmlerin soğurma değerlerinde 380 nm’den daha kısa dalgaboylarında keskin bir artış olduğu tespit edilmiştir. ZnO:V filmlerinin soğurma kenarının 370-380 nm dalgaboyu aralığında olduğu görülmektedir.



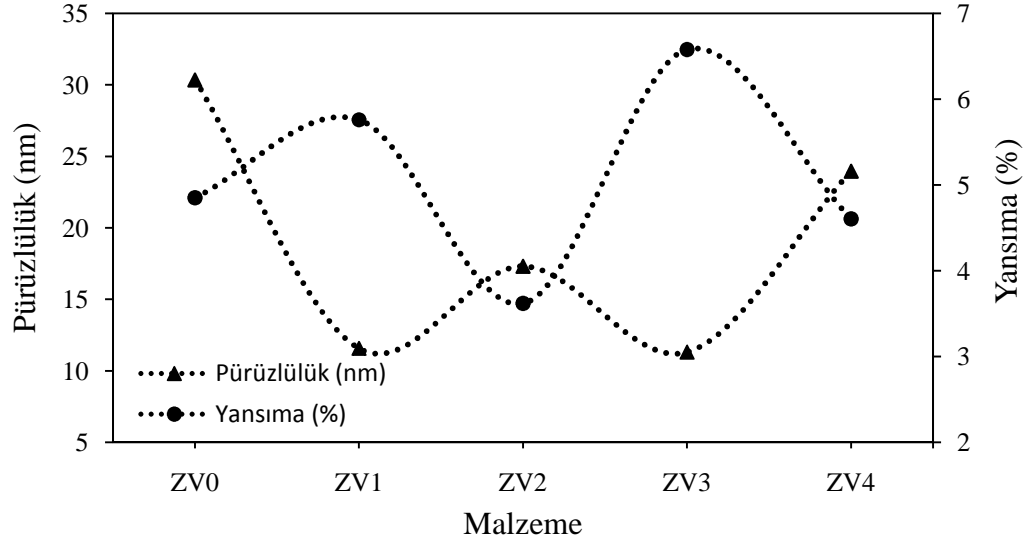
Şekil 4.21. ZnO:V filmlerinin soğurma spektrumu.

Şekil 4.22’de verilen ZnO:V filmlerine ait yansımaya spektrumu incelendiğinde, çöktürülen ZnO:V filmlerinin, 400-700 nm dalgaboyu aralığında ortalama %5 civarında optik yansımaya sahip oldukları belirlenmiştir.



Şekil 4.22. ZnO:V filmlerinin yansımaya spektrumu.

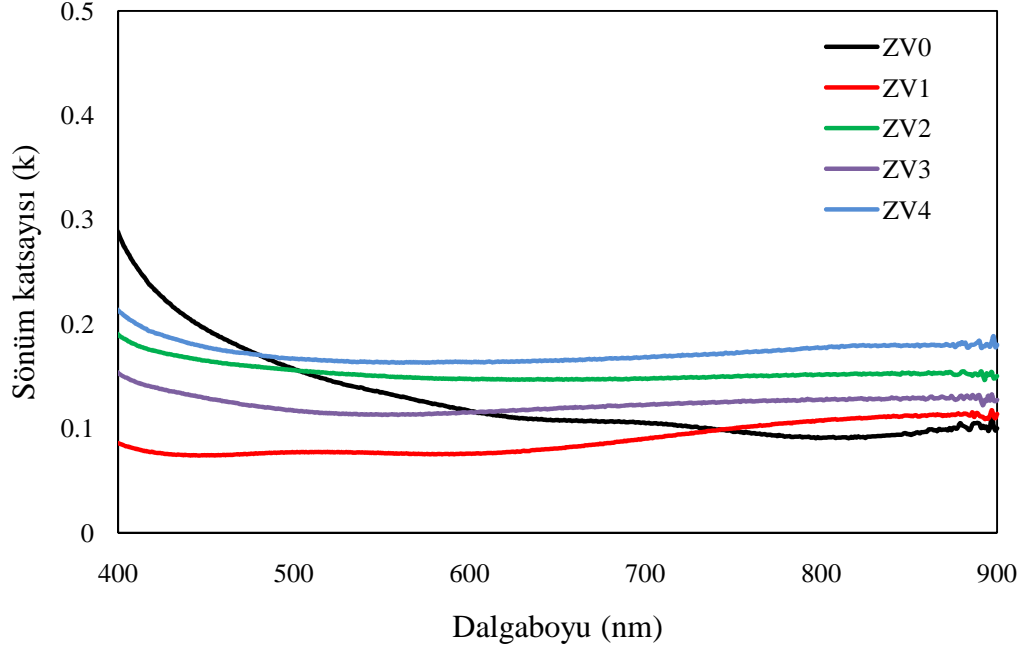
Filmlerin yansımaya spektrumları incelendiğinde, spektrumlarda görülen dalgalanmaların iç yansımalarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Ayrıca filmlerin yüzeysel özelliklerinin yansımaya değerleri üzerinde etkili olduklarını düşünmekteyiz. Şekil 4.23’de verilen, filmlerin V katkısına bağlı olarak pürüzlülük ve yansımaya değerlerinin değişimi incelendiğinde, daha pürüzsüz yüzeye sahip filmler daha fazla yansıtıcılık özelliği sergilediği görülmektedir. V katkılı filmlerin yansımaya değerlerindeki görülen düşük artışın film yüzeylerinin daha pürüzsüz olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.



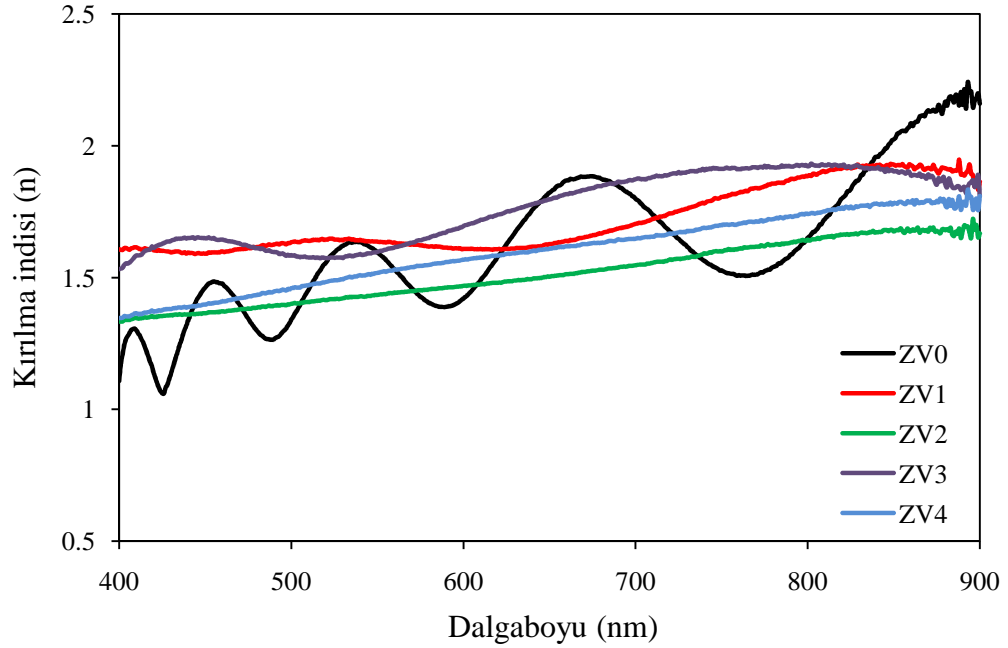
Şekil 4.23. ZnO:V filmlerinin katkı oranına bağı olarak yüzey pürüzlülüğü ve yansımadağerlerinin değişimi.

ZnO:V filmlerinin sönüm katsayılarının dalğaboyuna göre değişimi şekil 4.24'de verilmektedir. Görünür bölge içerisinde filmlerin sönüm katsayılarının  $\sim 10^{-1}$  mertebesinde olduğu belirlenmiştir. Diğer filmlerden farklı olarak ZV0 filmlerinin dalğaboyunun artmasına bağı olarak sönüm katsayılarının azaldığı görülmektedir. V katkılı filmlerin sönüm katsayıları değerlerinin ise ZV0 filmlerine aksine dalğaboyunun artmasına bağı olarak çok fazla değişmedikleri görülmektedir. Bunun yanı sıra 3.10 ve 3.14 eşitlikleri göz önüne alındığında, sönüm katsayılarının filmlerin soğurma ve kalınlık değerlerine bağı oldukları görülmektedir. Çöktürülen ZnO:V filmlerinin sönüm katsayıları kendi aralarında kıyaslandığında yüksek soğurma özelliği gösteren ve diğerlerine oranla daha ince olan filmlerin sönüm katsayılarının daha yüksek değere sahip oldukları görülmektedir.

Şekil 4.25'de ZnO:V filmlerinin kırılma indislerinin dalğaboyuna göre değişimi verilmektedir. Şekil 4.25 incelendiğinde 400-700 nm aralığında ZV0, ZV1, ZV2, ZV3 ve ZV4 filmlerinin kırılma indislerinin sırasıyla 1,52; 1,66; 1,44; 1,70 ve 1,50 civarında oldukları görülmektedir. ZnO:V filmlerinin kırılma indislerinde V katkısına bağı olarak düzenli bir artış veya azalış olmadığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.24. ZnO:V filmlerinin sönm katsayısının dalgaboyuna göre değişimi.

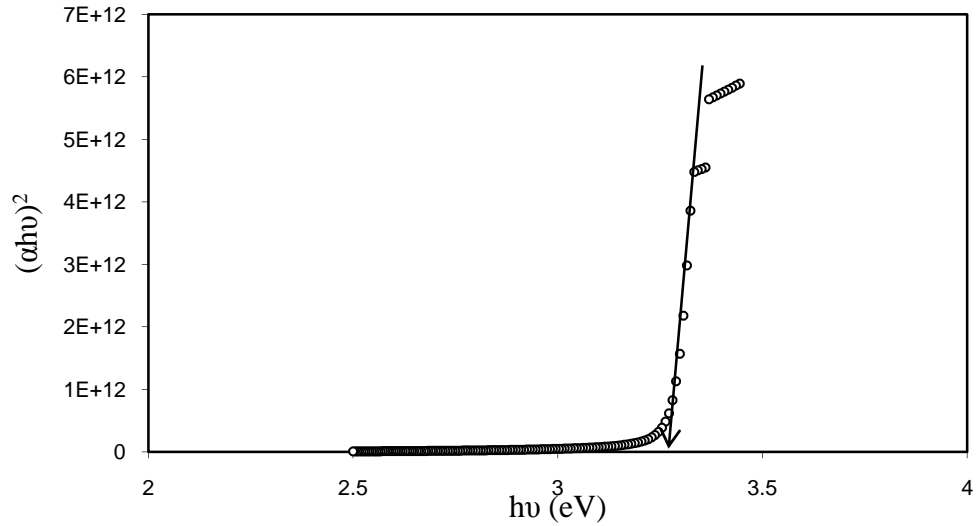


Şekil 4.25. ZnO:V filmlerinin kırılma indislerinin dalgaboyuna göre değişimi.

ZnO:V filmlerinin yasak enerji aralıkları her bir film için  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye değişim grafikleri çizilerek optik metot yardımıyla belirlenmiştir. Çizilen  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  grafiklerinin lineer bölgelerinin  $(\alpha h\nu)^2=0$ ' da kestiği nokta filmlerin yasak enerji aralıkları olarak belirlenmiştir. Ayrıca bant sarkmalarının bir ölçüsü olan Urbach parametreleri  $\ln\alpha$ 'nın  $h\nu$ 'ye göre değişim grafiğinin lineer bölgesinin eğimi kullanılarak hesaplanmıştır.

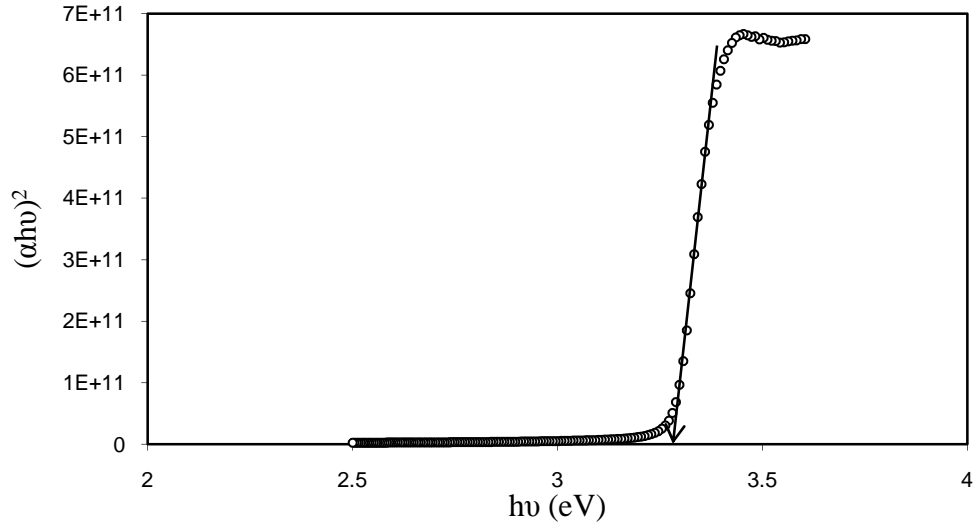
Katkısız ZnO filmleri için çizilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  grafiği şekil 4.26'da verilmektedir. Şekil 4.26 incelendiğinde, ZV0 filmlerinin lineer soğurma katsayısının 3,25 eV değerine kadar oldukça yavaş bir şekilde arttığı ve bu değerden sonra keskin bir artışın olduğu görülmektedir. Bu durumda, temel soğurma olayının yaklaşık olarak 3,25 eV enerji değerinden itibaren gerçekleşmeye başladığını söyleyebiliriz. ZV0 filmleri için yasak enerji aralıkları ( $E_g$ ) 3,28 eV ve Urbach parametreleri ( $E_0$ ) 77 meV olarak belirlenmiştir.

%3 oranında V katkılı ZnO filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre değişim grafiği şekil 4.27'de verilmektedir. Şekil 4.27 incelendiğinde, ZV1 filmlerinde temel soğurma olayının 3,27-3,37 eV aralığında olduğu belirlenmiştir. ZV1 filmlerine ait  $E_g$  ve  $E_0$  değerleri sırasıyla 3,28 eV ve 66 meV olarak tespit edilmiştir. Belirlenen bu değerler katkısız ZnO filmlerine göre kıyaslandığında, filmlerin yasak enerji aralıklarında önemli bir değişimin olmadığı fakat Urbach parametrelerinin azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.26. ZV0 filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiği.

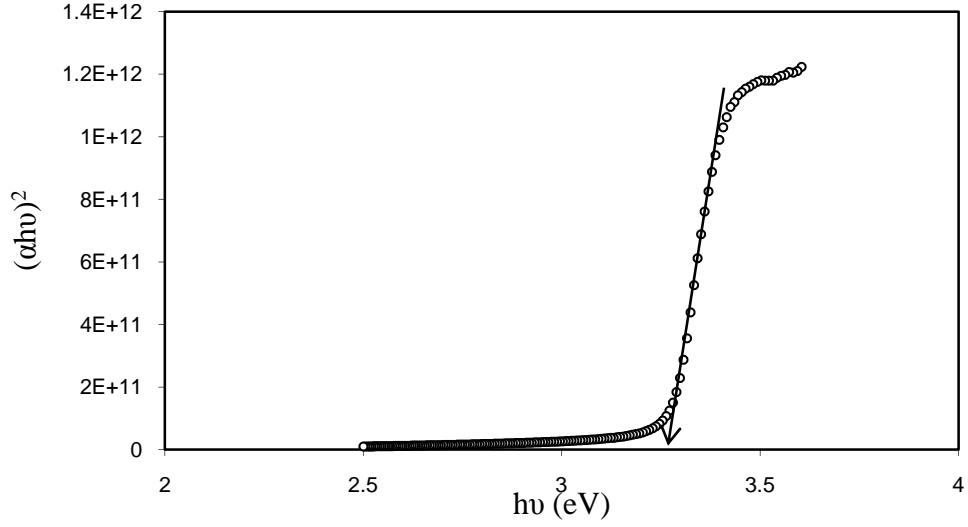




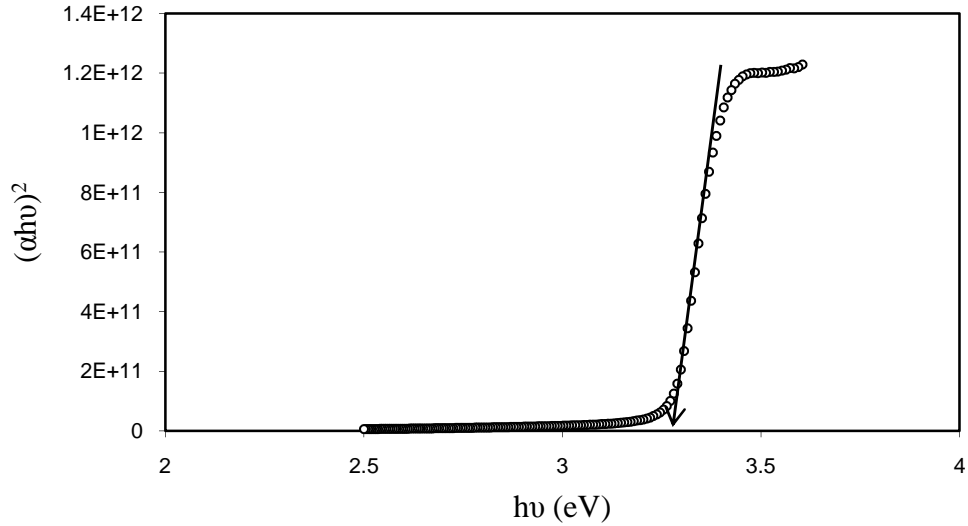
Şekil 4.27. ZV1 filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$  değişim grafiği.

%6 katkı oranına sahip ZnO:V filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$  değişim grafiği şekil 4.28’de verilmektedir. Şekil 4.28 incelendiğinde ise ZV2 filmlerinin lineer soğurma katsayılarının 3,25 eV değerine kadar yavaş bir şekilde arttığı, 3,25 eV ve daha yüksek enerji değerlerinde ise keskin bir artışın gözlemlendiği temel soğurma olayının gerçekleştiği belirlenmiştir. Çizilen  $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$  değişim grafiğinden filmlerin yasak enerji aralıklarının 3,27 eV ve Urbach parametrelerinin ise 92 meV olduğu belirlenmiştir. ZV0 ve ZV1 filmlerine oranla belirlenen yasak enerji aralıklarında önemli bir değişimin olmadığı, fakat Urbach parametrelerinde bir artışın olduğu görülmektedir.

%9 katkı oranına sahip ZnO filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2$ ,nin  $h\nu$ ’ye göre değişimi şekil 4.29’da verilmektedir. Şekil 4.29 incelendiğinde, ZV3 filmlerinin lineer soğurma katsayısının yaklaşık olarak 3,27 eV civarına kadar yavaş bir şekilde arttığı ve bu değerden daha yüksek değerlerde temel soğurma olayının gerçekleştiği görülmektedir. Çizilen  $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$  değişim grafiğinden filmlerin yasak enerji aralıklarının 3,28 eV olduğu ve  $\ln\alpha$ ’nın  $h\nu$ ’ye göre değişim grafiğinden filmlerin Urbach parametrelerinin 80 meV olduğu belirlenmiştir. ZV3 filmlerinin yasak enerji aralıklarının diğer filmlere nazaran belirgin bir farklılığa sahip olmadığı görülmektedir. Filmlerin Urbach parametrelerinin ise ZV2 filmlerinden düşük fakat ZV0 ve ZV1 filmlerinden daha yüksek bir değere sahip olduğu belirlenmiştir.

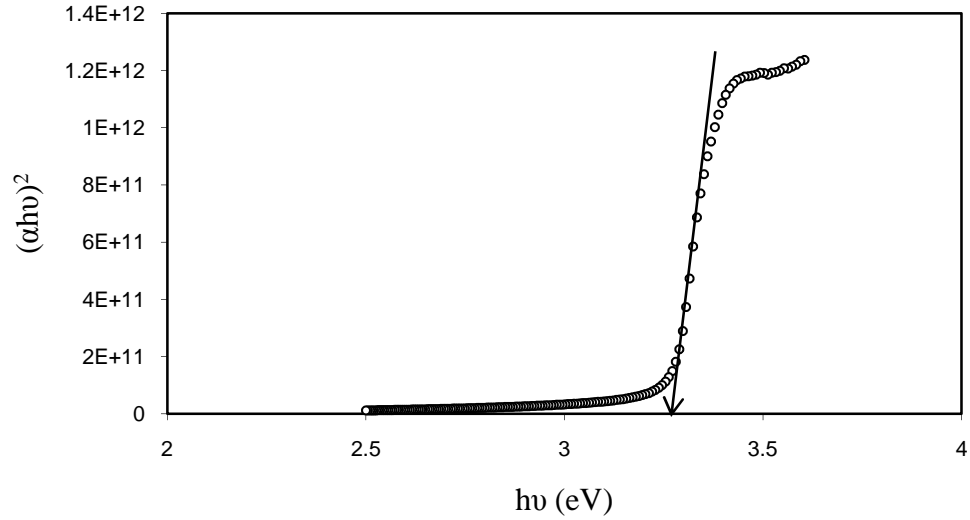


Şekil 4.28. ZV2 filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$  değişim grafiği.



Şekil 4.29. ZV3 filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$  değişim grafiği.

%12 oranında V katkılı ZnO filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$  değişim grafiği şekil 4.30'da verilmektedir. Bu değişim grafiği incelendiğinde filmlerin temel soğurma bölgesinin yaklaşık olarak 3,25-3,35 eV arasında olduğu ve filmlerin yasak enerji aralığının ise 3,27 eV olduğu belirlenmiştir. ZV4 filmlerinin Urbach parametresi ise  $\ln\alpha$ 'nın  $h\nu$ 'ye göre değişim grafiğinin lineer kısmının eğiminden faydalanarak 90 meV olarak belirlenmiştir. Belirlenen yasak enerji aralıkları ve Urbach parametreleri diğer filmlerle karşılaştırıldığında yasak enerji aralığında önemli bir değişim olmadığı fakat Urbach parametresinin ise ZV2 filmlerinden sonra en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.30. ZV4 filmlerinin  $(\alpha hv)^2$ - $h\nu$  değişim grafiği.

Çöktürülen bütün filmlere ait yasak enerji aralığı değerleri ve Urbach parametreleri çizelge 4.12’de verilmektedir. Filmlerin yasak enerji aralığı değerlerine bakıldığında V katkısının ZnO filmlerinin yasak enerji aralığı üzerinde önemli bir değişime neden olmadığını söyleyebiliriz. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde bazı çalışmalarda V katkısının ZnO filmlerinin yasak enerji aralığı değerlerinin artmasına neden olduğu gibi bazı çalışmalarda V katkısının filmlerin yasak enerji aralıklarında azalmaya neden olduğu görülmektedir. Wang ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada V katkılı ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarının katkı oranının artmasına bağlı olarak artış gösterdiği ve görülen bu artışın filmlerin kalınlıkları, tane büyüklükleri, kristal kusurları gibi yapısal parametrelerin yanı sıra taşıyıcı konsantrasyonu gibi birçok faktöre bağlı oldukları ifade edilmektedir. Maensiri ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada ise, V katkısına bağlı olarak ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarında azalma olduğu ve bu azalmanın XRD analizleri sırasında filmlerin yapısı içerisinde görülen vanadyum oksit metalik fazlarının alایش etkisi göstermesinden kaynaklandığı ifade edilmektedir. Yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 2,3 eV civarında olan  $V_2O_5$  gibi fazların V katkılı ZnO filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinde azalmaya neden olduğu belirtilmektedir. Ayrıca Krithiga ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada V katkısının ZnO filmlerinin yasak enerji aralığı değerlerinde azalmaya neden olduğu ve bu azalmanın bant elektronları ile örgü içerisinde  $Zn^{+2}$  iyonlarının yerlerini işgal etmiş  $V^{+2}$  iyonlarının lokalize olmuş d elektronları arasında gerçekleşen sp-d değiş tokuş etkileşimlerinden kaynaklandığı belirtilmektedir. Düşük V katkı oranına sahip filmler için bant elektronları ve katkı iyonlarının elektronları arasında

gerçekleşen s-d değiş tokuş etkileşimi iletim bandının minimum enerji seviyesinde azalmaya, p-d değiş tokuş etkileşiminin ise valans bandının maksimum enerji seviyesinde artışa neden olduğu ve bunun sonucunda bant aralığında daralma görüldüğü ifade edilmektedir. Yukarıda bahsedilen faktörlerin herhangi birinin bu tez çalışmasında üretilen filmler üzerinde büyük ölçüde etkiye sahip olmadıklarını ve üretilen ZnO:V filmlerinin yasak enerji aralığı değerlerinde değişime neden olmadıklarını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.12. ZnO:V filmleri için belirlenen yasak enerji aralığı ve Urbach parametre değerleri

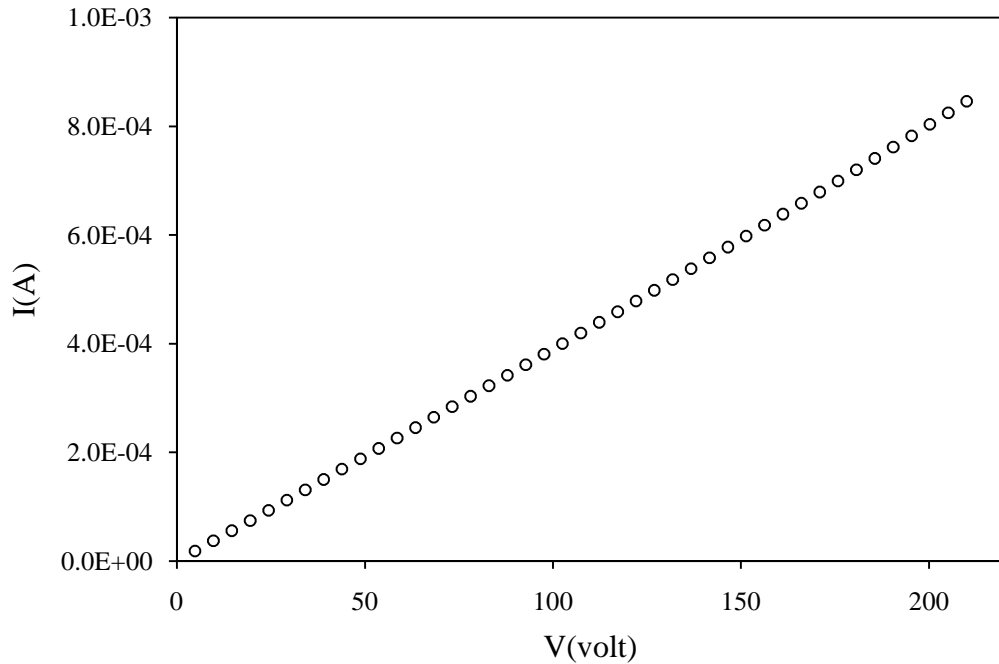
<b>Malzeme</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>	<b><math>E_0</math> (meV)</b>
ZV0	3,28	77
ZV1	3,28	66
ZV2	3,27	92
ZV3	3,28	80
ZV4	3,27	90

Filmlerin Urbach parametreleri ise, kristal örgü içerisine sıkışmış Zn atomlarının, örgüdeki oksijen boşluklarının ya da farklı atomlar ile katkılanması sonucunda yasak enerji aralığı içerisinde bir çok yerleşmiş enerji durumunun bulunduğunu ifade eder (Natsume ve Sakata, 2000). Bu durumda genel olarak V katkısıyla birlikte Urbach parametrelerinde görülen artışın yarıiletken malzeme içerisinde Zn ve V gibi araya sıkışmış atomların yanı sıra kristal örgü içerisindeki oksijen boşluklarının artması sonucunda malzeme içerisinde tuzak yoğunluğunun artmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

#### 4.5. ZnO:V Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

Çöktürülen ZnO:V filmlerinin elektriksel özellikleri Keithley 2400 Sourcemeeter cihazı vasıtasıyla, filmlerin yüzeyleri üzerine planar formda metal kontaklar yapılarak iki uç tekniği kullanılarak incelenmiştir. 0-210 V aralığında değişen gerilim altında elde edilen akım-voltaj (I-V) karakteristikleri incelenerek filmlerin iletim mekanizmaları ve elektriksel özdirençleri belirlenmiştir. Filmlerin elektriksel özdirenç değerleri elde edilen I-V karakteristiklerinin lineer bölgeleri ve 3.33 eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca Brymen BM805 marka dijital multimetre ve Solomon marka 40 Watt'lık havya kullanılarak sıcak uç tekniği ile ZnO:V filmlerinin n-tipi elektriksel iletkenlik gösterdikleri belirlenmiştir.

Şekil 4.31'de verilen katkısız ZnO filmlerine ait I-V karakteristiği incelendiğinde, filmlerin akım değerlerinin uygulanan voltajla lineer olarak değiştiği ve elde edilen grafiğin eğiminin  $\sim 1$  civarında olduğu ( $m \sim 1$ ) omik iletim sergiledikleri görülmüştür. Film yüzeylerine yapılan metal kontaklar arası mesafenin  $\sim 2,5$  mm ve film kalınlığının 69 nm olduğu ZV0 filmlerinin elektriksel özdirenç değerleri  $6,87 \Omega\text{cm}$  olarak belirlenmiştir.

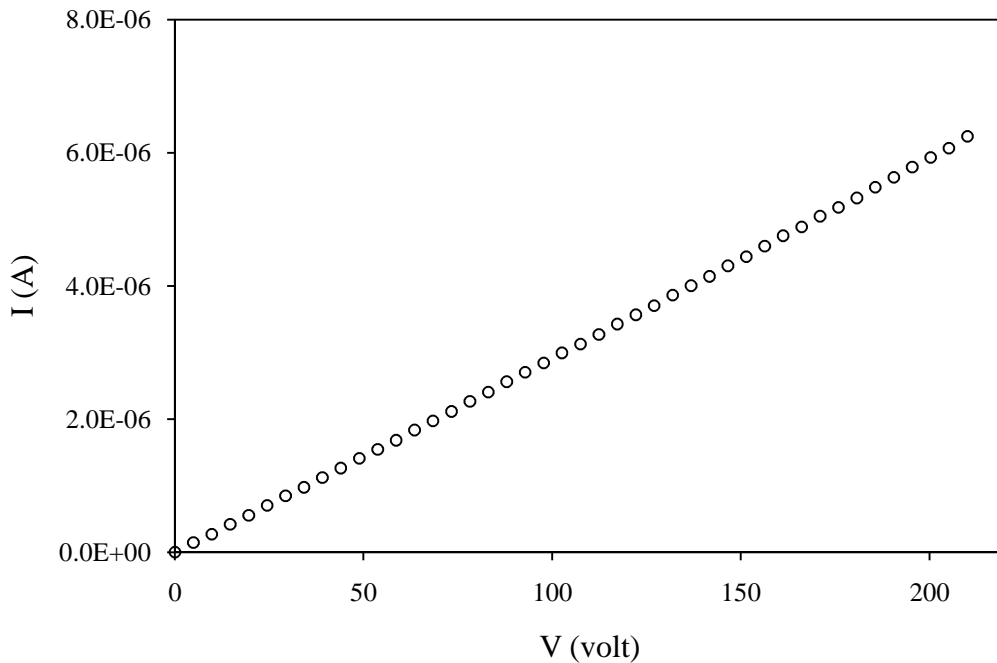


Şekil 4.31. ZV0 filmlerinin I-V karakteristiği.

%3 katkı oranına sahip ZnO filmlerinin I-V karakteristiği şekil 4.32'de verilmektedir. Şekil 4.32 incelendiğinde, filmlerin akım voltaj değişimlerinin  $I-V^{0,999}$  şeklinde olduğu ve omik iletim sergiledikleri görülmektedir. Uygulanan gerilim altında ölçülen akım değerlerinin ZV0 filmlerine oranla oldukça düşük değere sahip oldukları

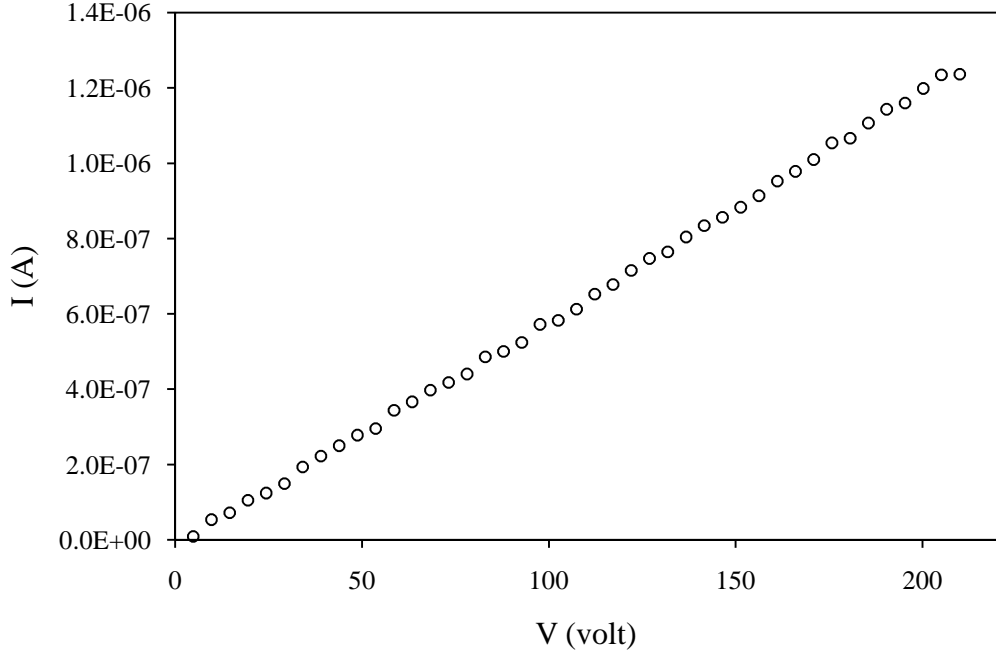
göze çarpmaktadır. I-V grafiğinin lineer bölgesi kullanılarak hesaplanan filmlerin öz direnç değerlerinin  $1,22 \times 10^3 \Omega \text{cm}$  olduğu belirlenmiştir. ZV1 filmlerinin elektriksel öz direnç değerleri ZV0 filmleri ile kıyaslandığında oldukça yüksek öz dirence sahip oldukları görülmektedir.

Şekil 4.33 ile verilen %6 katkı oranına sahip ZnO filmlerinin I-V karakteristiği incelendiğinde, filmlerin akım-voltaj değişimlerinin  $I-V^{0,999}$  şeklinde olduğu ve filmlerin omik iletim mekanizmasına sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin yüzeyine yapılan kontaklar arası mesafenin  $\sim 3,5 \text{ mm}$  ve film kalınlığının  $83 \text{ nm}$  olduğu ZV2 filmlerinin elektriksel öz direnç değerleri  $3,91 \times 10^3 \Omega \text{cm}$  olarak hesaplanmıştır. Bu değer ZV1 filmleri ile kıyaslandığında elektriksel öz direncin artış gösterdiği belirlenmiştir.

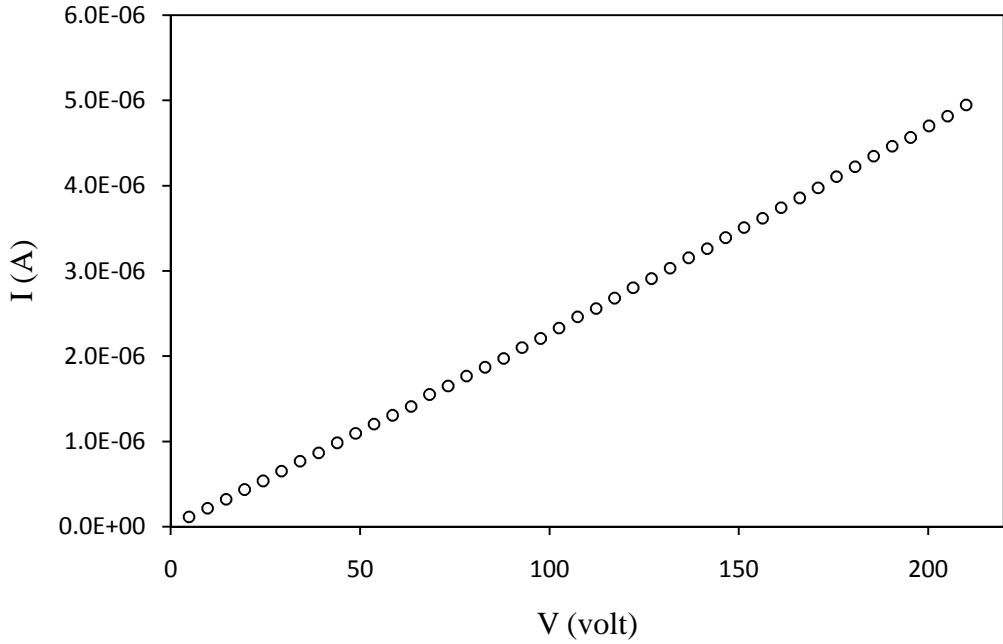


Şekil 4.32. ZV1 filmlerinin I-V karakteristiği.

%9 oranında V katkılı ZnO filmlerinin I-V karakteristiği şekil 4.34’de verilmektedir. Şekil 4.34 incelendiğinde akım değerlerinin uygulanan voltaja bağlı olarak lineer ve  $m \sim 1$  olacak şekilde değişmesi sonucu filmlerin omik iletim sergiledikleri belirlenmiştir.  $73 \text{ nm}$  kalınlığa sahip ve filmlerin yüzeyine yapılan kontaklar arası mesafenin  $\sim 2,8 \text{ mm}$  olduğu ZV3 filmlerinin elektriksel öz direnç değerleri  $1,06 \times 10^3 \Omega \text{cm}$  olarak hesaplanmıştır. Filmlerin elektriksel öz direnç değerlerinin ZV0 filmlerine nazaran oldukça yüksek olduğu fakat ZV1 ve ZV2 filmlerine oranla ise önemsenmeyecek kadar düşük oldukları belirlenmiştir.



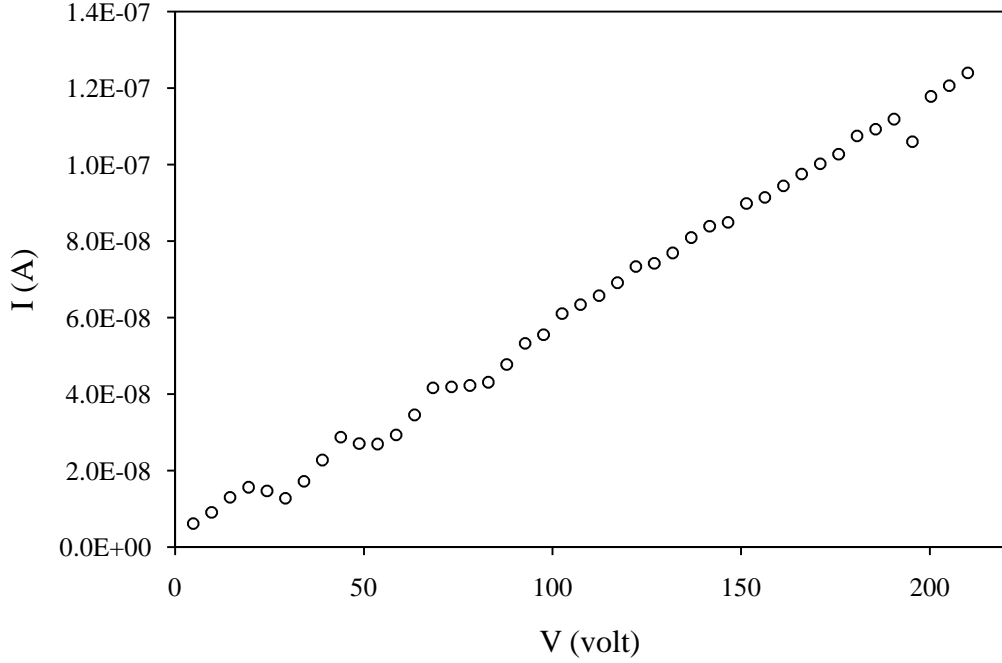
Şekil 4.33. ZV2 filmlerinin I-V karakteristiği.



Şekil 4.34. ZV3 filmlerinin I-V karakteristiği.

Şekil 4.35’de verilen ZV4 filmlerine ait I-V karakteristiği incelendiğinde filmlerin omik iletim mekanizmasına sahip oldukları görülmektedir. Elektriksel ölçüm alınması sırasında yüzey üzerine yapılan kontaklar arası mesafe  $\sim 2,5$  mm olarak ölçülmüştür. Filmlerin çizilen I-V karakteristiklerinin lineer bölgesi kullanılarak yapılan öz direnç hesaplamaları sonucunda filmlerin öz direnç değerlerinin  $5,13 \times 10^4 \Omega \text{cm}$  olduğu

belirlenmiştir. ZV4 filmleri için hesaplanan özdirenç değerinin üretilen ZnO:V filmleri arasında hesaplanan en yüksek değer olduğu görülmektedir.



Şekil 4.35. ZV4 filmlerinin I-V karakteristiği.

Çizelge 4.13 ile verilen çöktürülen tüm ZnO:V filmlerinin hesaplanan elektriksel özdirenç ve elektriksel iletkenlik değerleri incelendiğinde, V katkısının filmlerin özdirençlerinde belirgin bir artışa ve dolayısıyla iletkenlik değerlerinde önemli derecede bir azalmaya sebep olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.13. ZnO:V filmlerinin elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri

Malzeme	Özdirenç ( $\Omega\text{cm}$ )	İletkenlik ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
ZV0	6,87	$1,46 \times 10^{-1}$
ZV1	$1,22 \times 10^3$	$8,21 \times 10^{-4}$
ZV2	$3,91 \times 10^3$	$2,56 \times 10^{-4}$
ZV3	$1,06 \times 10^3$	$9,41 \times 10^{-4}$
ZV4	$5,13 \times 10^4$	$1,95 \times 10^{-5}$

Elektriksel özdirenç değerlerinde görülen bu artışın V katkısı ile filmlerin kristal yapılarında gözlenen bozulmaların yanı sıra serbest taşıyıcı yoğunluğunun önemli ölçüde azalmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Filmlerin XRD incelemeleri

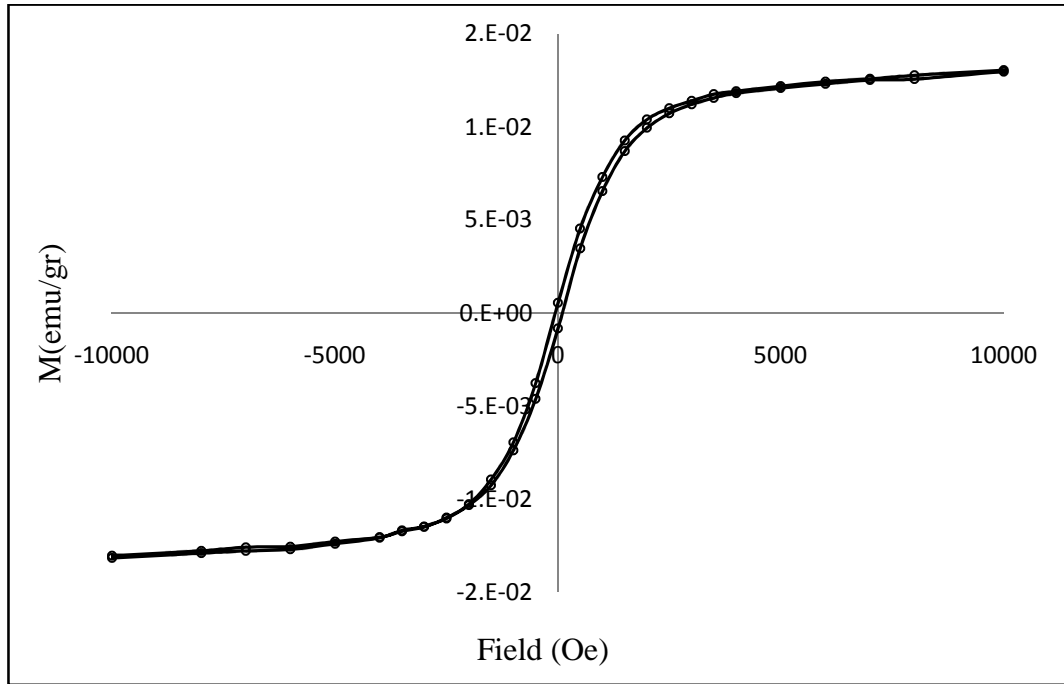


sonucunda V katkısının filmlerin ortalama tane büyüklüklerinde küçülmeye neden olduğu açıkça görülmüştür. Tane büyüklüklerinin azalması sonucu saçılma merkezleri olarak davranan tane sınırlarının artmasının serbest taşıyıcıların mobilitelerinde azalmaya neden olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca tüm filmlerin yüzeylerine planar formda metal kontaklar yapılarak incelenen elektriksel iletimde yüzey etkileri ve dolayısıyla yüzey mobiliteleri baskın olmaktadır. Filmlerin elektriksel özdirençlerinde görülen bu artışa yüzey saçılmalarının da neden olduğunu söyleyebiliriz. Üretilen filmlerin özdirenç değerlerinde görülen  $\sim 10^3$ - $10^4$  kat artışın yapısal deformasyondan ziyade filmlerin sahip oldukları serbest taşıyıcı yoğunluğuyla da ilişkili olduğunu düşünmekteyiz. Bu nedenle ZnO filmlerine V katkılanması ile birlikte derin tuzaklar oluşabileceğini ve oluşan bu tuzakların donör seviyelerini kompanse ederek iletim bandında bulunan serbest taşıyıcı yoğunluğunda azalmaya neden olabileceğini düşünmekteyiz. Bütün bu sonuçlar göz önüne alındığında V katkısının akseptör etkisi yaratarak filmlerin taşıyıcı yoğunluğunda azalmaya neden olduğunu söyleyebiliriz.

#### 4.6. ZnO:V Filmlerinin Manyetik Özellikleri

Katkısız ve farklı oranlarda V katkılı ZnO filmlerinin manyetik ölçümleri ADE Magnetics EV9 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) cihazı kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Filmlerin, uygulanan dış bir manyetik alana karşı elde edilen mıknatıslanma değerlerinden ZnO:V filmlerine ait histerisis eğrileri çizilmiş ve çöktürülen filmlerin doyum mıknatıslanma, kalıcı mıknatıslanma ve uygulanan dış alan kaldırıldığında malzeme üzerinde kalan mıknatıslanmayı ortadan kaldırmak için gerekli olan zorlayıcı kuvvet gibi bazı manyetik parametreleri belirlenmiştir.

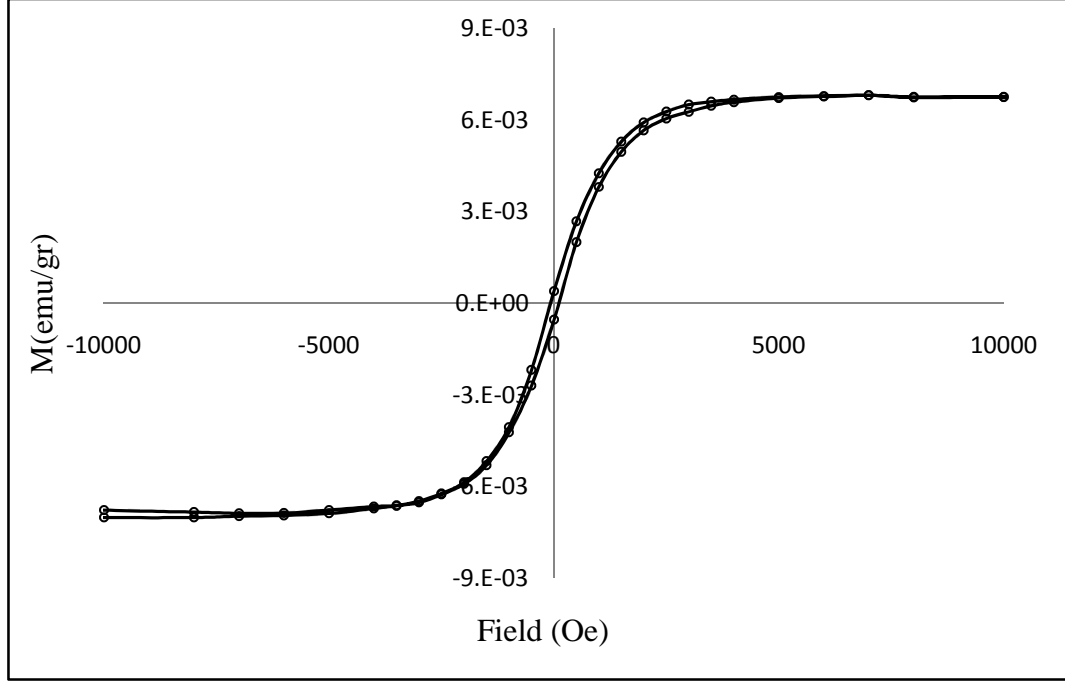
Şekil 4.36'da katkısız ZnO filmlerinin (ZV0) uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde filmlerin ferromanyetik davranış sergilediği açıkça görülmektedir. Malzeme üzerine dış manyetik alan uygulandığında ulaşılan doyum mıknatıslanma ( $M_s$ ), dış manyetik alan kaldırıldığında malzeme üzerinde var olmaya devam eden kalıcı mıknatıslanma ( $M_r$ ) ve bu kalıcı mıknatıslanma değerini sıfıra indirmek için gerekli olan zorlayıcı kuvvet ( $H_c$ ) değerleri sırasıyla  $1,34 \times 10^{-2}$  emu/gr,  $6,75 \times 10^{-4}$  emu/gr ve 78 Oe olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.36. ZV0 filmlerinin uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği.

Şekil 4.37'de %3 oranında V katkılı ZnO filmlerine ait histerisis eğrisi verilmektedir. çizilen histerisis eğrisinden ZV1 filmlerinin doyum mıknatıslanma, kalıcı mıknatıslanma ve zorlayıcı kuvvet değerleri sırasıyla  $6,91 \times 10^{-3}$  emu/gr,  $4,63 \times 10^{-4}$  emu/gr ve 90 Oe olarak belirlenmiştir. ZV1 filmlerinin mıknatıslanma değerleri katkısız ZnO filmleri ile

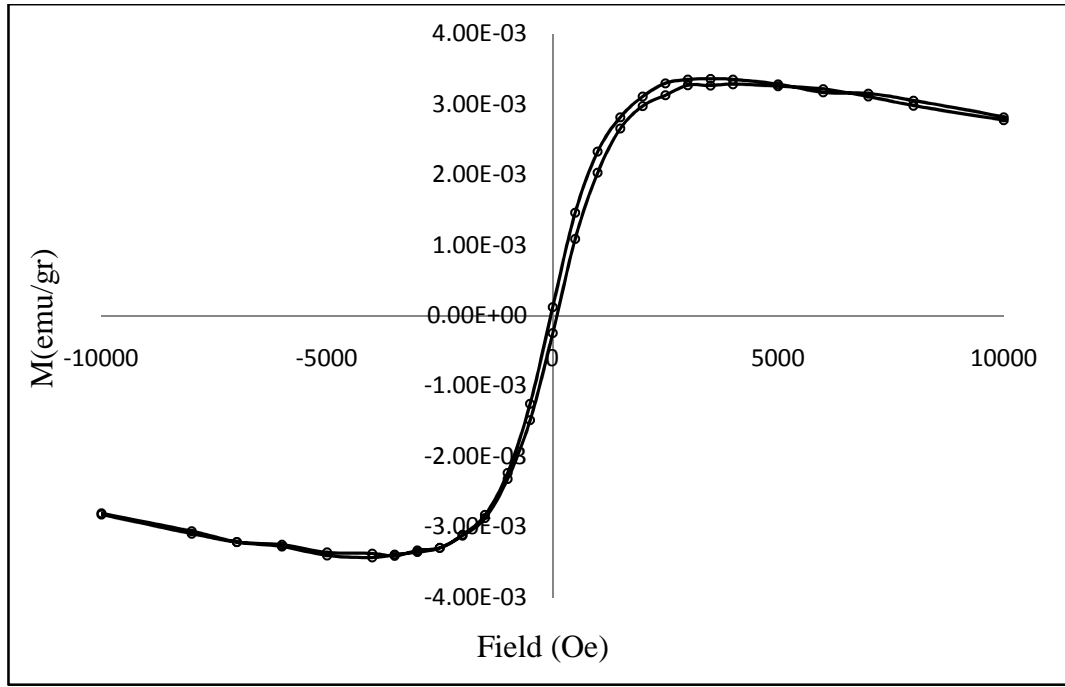
kıyaslandığında filmlerin doyum ve kalıcı mıknatıslanma değerlerinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Mıknatıslanma değerlerinin azalmasına rağmen zorlayıcı kuvvet değerinde artış olduğu tespit edilmiştir.



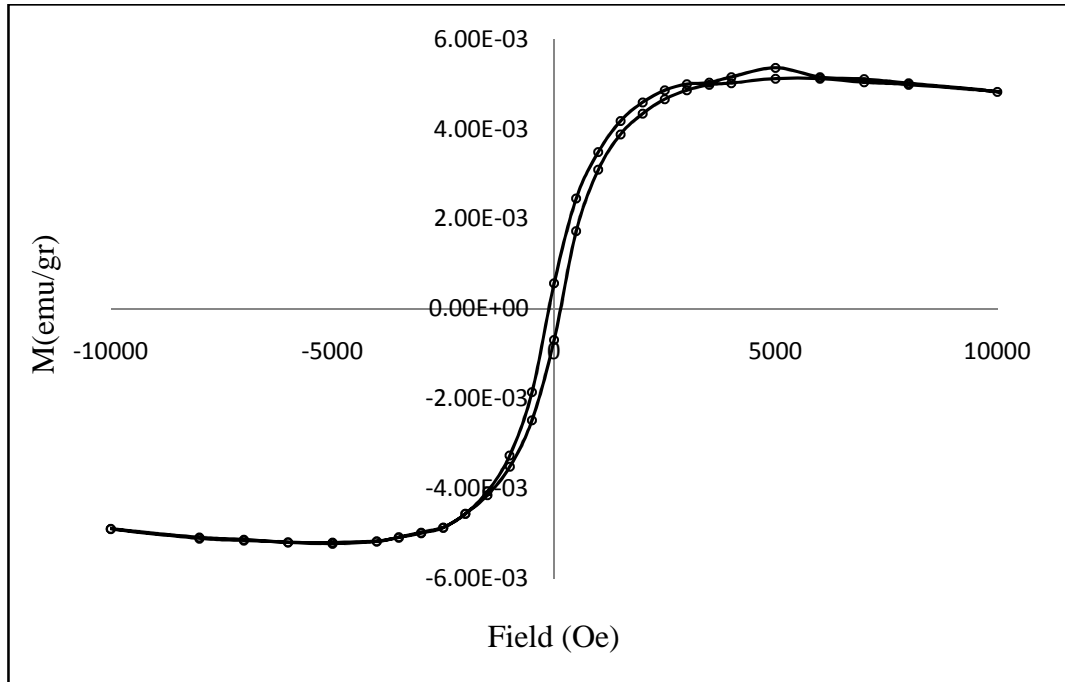
Şekil 4.37. ZV1 filmlerinin uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği.

%6 oranında V katkılı ZnO filmlerinin (ZV2) uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği şekil 4.38'de verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde filmlerin  $M_s$ ,  $M_r$  ve  $H_c$  değerleri sırasıyla  $3,40 \times 10^{-3}$  emu/gr,  $1,82 \times 10^{-4}$  emu/gr ve 67 Oe olarak belirlenmiştir. ZV0 ve ZV1 filmleri ile kıyaslandığında, filmlerin mıknatıslanma değerlerinin yanı sıra zorlayıcı kuvvet değerlerinin daha da azaldığı tespit edilmiştir. Zorlayıcı kuvvet değerlerinin ZV0 ve ZV1 filmlerine göre daha da düşük olması sonucunda, bu filmlere oranla daha yumuşak mıknatıslanmaya sahip olduklarını söyleyebiliriz.

%9 katkı oranına sahip ZnO (ZV3) filmlerine ait histerisis eğrileri şekil 4.39'da verilmektedir. Histerisis eğrisinin incelenmesi sonucunda filmlerin doyum mıknatıslanma değeri  $5,29 \times 10^{-3}$  emu/gr, kalıcı mıknatıslanma değeri  $6,26 \times 10^{-4}$  emu/gr olarak belirlenmiştir. Filmlerin doyum mıknatıslanma değerinin ZV2 filmlerine nazaran arttığı ayrıca kalıcı mıknatıslanma değerinin ise ZV1 ve ZV2 filmlerinden daha yüksek değere sahip olduğu tespit edilmiştir. ZV3 filmlerinin zorlayıcı kuvvet değeri ise 129 Oe olup diğer üretilen filmlerinin arasında en yüksek  $H_c$  değerine sahip olduğu belirlenmiştir.



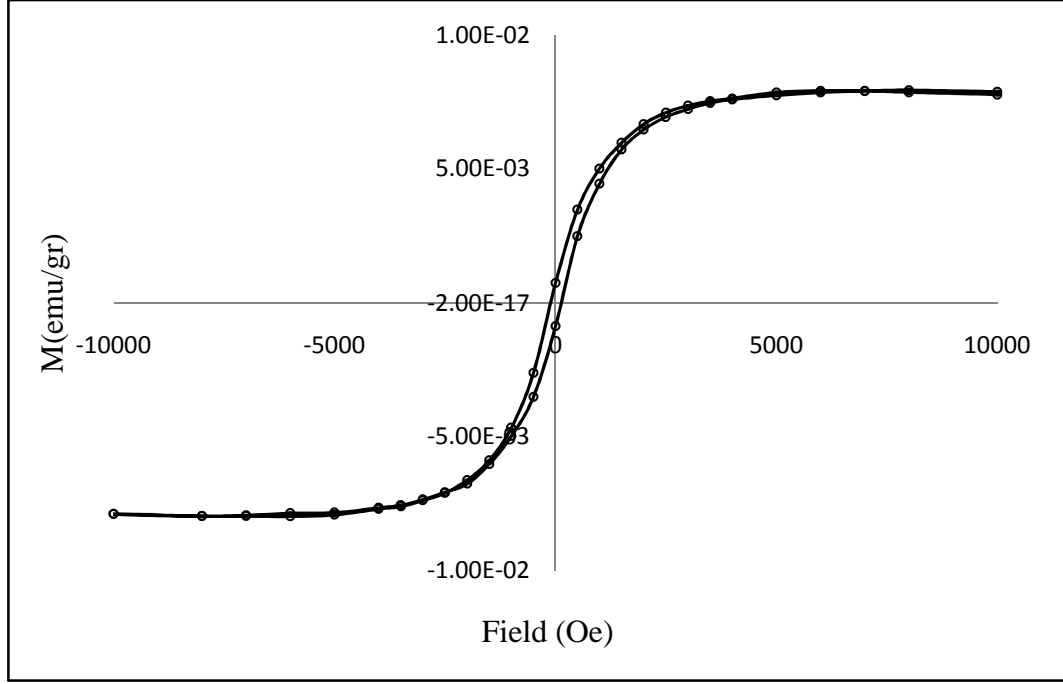
Şekil 4.38. ZV2 filmlerinin uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği.



Şekil 4.39. ZV3 filmlerinin uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği.

%12 V katkılı ZnO filmlerinin (ZV4) uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği şekil 4.40'da verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde filmlerin doyum manyetizasyon değeri  $7,95 \times 10^{-3}$  emu/gr olarak belirlenmiş ve bu değer katkılı filmler arasında en yüksek doyum mıknatıslanma değerine sahip olduğu görülmüştür. Kalıcı mıknatıslanma değerinin ise  $7,99 \times 10^{-4}$  emu/gr olduğu ve ZV0 filmleri de dahil

olmak üzere üretilen bütün filmler arasındaki en büyük değere sahip olduğu tespit edilmiştir. Uygulanan dış manyetik alan kaldırıldığında filmlerin üzerinde etkisi devam eden kalıcı mıknatıslanmayı ortadan kaldırmak için uygulanması gereken zorlayıcı kuvvet değerinin 119 Oe olduğu belirlenmiştir.



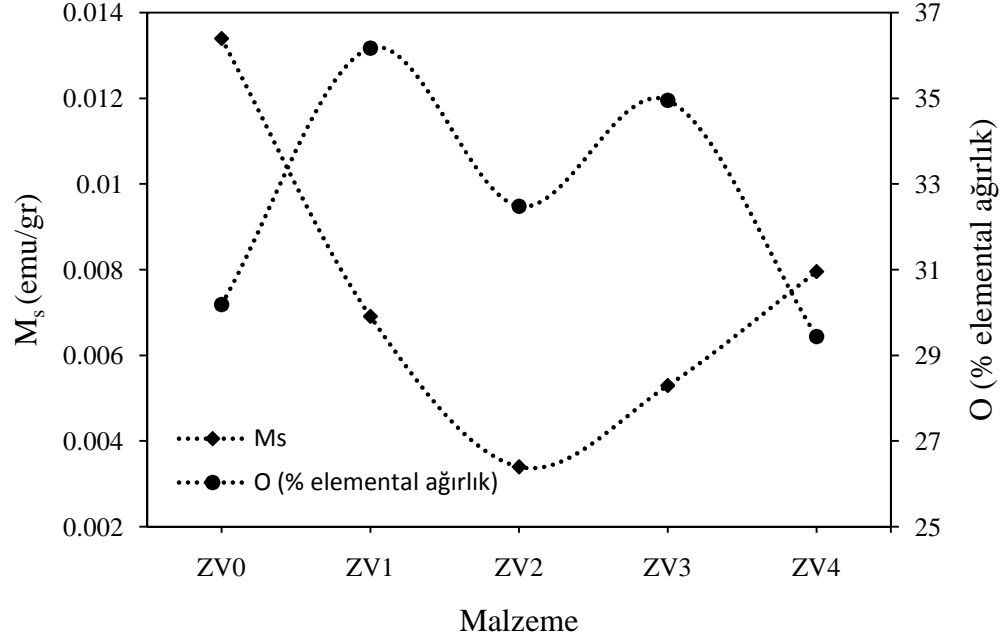
Şekil 4.40. ZV4 filmlerinin uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği.

Katkısız ZnO filmlerinin (ZV0) herhangi bir geçiş metali iyonları ile katkılanmamasına rağmen ferromanyetik özellik sergiledikleri görülmektedir. Görülen bu manyetik özelliklerinin kaynağı tam olarak anlaşılmasına rağmen literatürde yapılan bazı çalışmalarda görülen ferromanyetizmanın, Zn ve O atomlarının örgü arasına sıkışmaları sonucu ya da kristal örgü içerisinde bulunan boşluklar sonucunda kristal yapı içerisinde oluşan kusurlardan kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Majumder ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada oksijen boşlukları tarafından yakalanan elektronların polarize olmasının katkısız ZnO ince filmlerinde ferromanyetizmanın kaynağı olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca Liu ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada oksijen boşluklarının filmlerin doyum mıknatıslanma değerleri ile pozitif ilişkisi olduğu, örgü içerisine sıkışmış oksijen atomlarının ise doyum mıknatıslanma değerleri arasında negatif bir ilişki olduğu ifade edilmiştir. Daha açık bir ifade ile kristal yapı içerisinde bulunan oksijen boşluklarının artması doyum mıknatıslanma değerlerini artırırken örgü içerisinde sıkışmış oksijen atomlarının doyum mıknatıslanma değerini düşürdüğü belirtilmiştir. Bu bilgiler ışığında bu tez çalışmasında üretilen katkısız ZnO filmlerinin örgü içerisine sıkışmış Zn, O atomları ve

O boşlukları gibi kristal yapı kusurlarından kaynaklanan bir ferromanyetik özelliğe sahip olduklarını düşünmekteyiz.

V katkılı ZnO filmlerinin de ferromanyetik özellik sergilediği elde edilen histerisis eğrilerinden açıkça görülmektedir. Görülen ferromanyetik davranış kristal kusurlarından kaynaklanabileceği gibi kristal içerisine katılan V iyonlarından da kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Literatürde yapılan çalışmalarda VO<sub>2</sub> bileşiğinin manyetik olmadığı ve V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> V<sub>6</sub>O<sub>3</sub> ve ZnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileşiklerinin ise anti ferromanyetik olduğu belirtilmiştir. (Saeki ve ark., 2001; Tahir ver ark., 2009). Filmlerin XRD desenlerinin incelenmesi sırasında çöktürülen filmlerde V bileşiğine ait herhangi bir faz görülmemesi bu bileşiklerin çöktürülen filmlerin mıknatıslanmaları üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığını söyleyebiliriz. XRD desenleri incelendiğinde V atomlarının bir arada toplanarak kümeler oluşturmadığı ve XRD desenlerinde V metaline ait herhangi bir bulguya rastlanılmadığı görülmektedir. Bu sonuçlara ek olarak yapılan yapısal ve yüzeysel analizler incelendiğinde filmlerin kristal yapılarında deformasyon olduğu belirlenmiş ve V iyonlarının kristal örgü içerisine girdiğini düşünmekteyiz. Bu bilgilere dayanarak filmlerimizde görülen ferromanyetik davranışına örgü içerisinde bulunan V iyonlarının da katkıda bulunabileceğini söyleyebiliriz

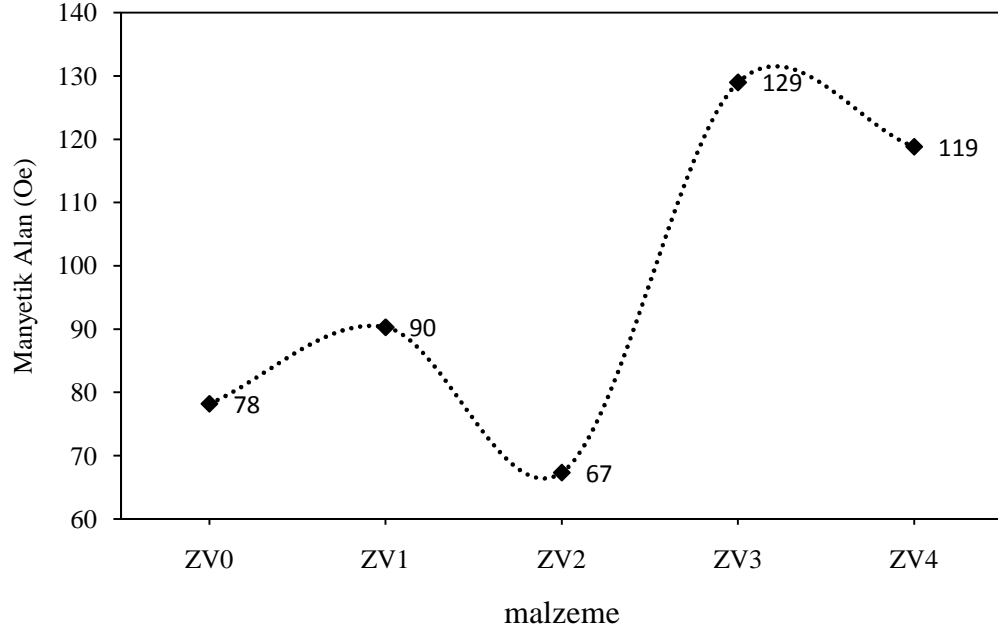
Çöktürülen filmlerin mıknatıslanma değerlerinin katkı oranına bağlı olarak değişimi şekil 4.41'de verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde, V katkısının filmlerin doyum mıknatıslanma değerlerinde %6 katkı konsantrasyonuna kadar azalmaya neden olduğu ve daha yüksek katkı oranlarına çıkıldığında mıknatıslanma değerlerinde tekrar bir artış olduğu görülmektedir. Saeki ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada farklı elektriksel öz dirence sahip V katkılı ZnO filmler çöktürülmüştür. Çöktürülen yüksek elektriksel öz dirence sahip filmler manyetik özellik göstermezken iletken malzemelerin ferromanyetik davranış gösterdikleri ve ferromanyetizmanın malzemenin iletkenliğine oldukça bağlı olduğu belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında elde edilen filmlerin elektriksel özellikleri incelendiğinde, V katkısının filmlerin elektriksel iletkenliğinde belirgin bir azalışa neden olduğu tespit edilmiştir. Elektriksel iletkenlikte görülen bu azalmanın V katkılı ZnO filmlerin mıknatıslanma değerlerinin azalmasına neden olduğunu düşünmekteyiz.



Şekil 4.41. V katkısına bağlı olarak ZnO:V filmlerinin  $M_s$  ve O yüzdelerinin değişimi.

Ayrıca filmlerin doyum mıknatıslanma değerlerinde görülen azalmanın kristal örgü içerisinde bulunan O boşluklarında meydana gelen azalama ile ilişkili olduğunu düşünmekteyiz. Liu ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada oksijen boşluklarının azalması ve örgü içerisine sıkışmış O atomlarının filmlerin  $M_s$  değerlerini azaltabileceği de ifade edilmektedir. Şekil 4.41'de EDS ölçümlerinden filmlerin içerdiği O oranının V katkısına bağlı olarak değişimi verilmektedir. Şekil 4.41 incelendiğinde V katkılı ZnO filmlerin yapısında bulunan O atomlarının sayısının katkısız ZnO filmlerine nazaran arttığı görülmektedir. Bunun sonucu olarak yapı içerisinde O boşluklarının azaldığını bunun yanı sıra örgü içerisine sıkışmış olan O atomlarının sayısında artış olabileceğini söyleyebiliriz. Kristal yapıdaki O boşluklarının azalmasının ve örgü içerisine sıkışmış O atomlarının sayısının artmasının filmlerin  $M_s$  değerlerinde azalmaya neden olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 4.42'de üretilen ZnO:V filmlerine ait zorlayıcı kuvvet değerlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi verilmektedir. Şekil 4.42 incelendiğinde uygulanan dış manyetik alan kaldırıldığında filmler üzerinde var olmaya devam eden kalıcı mıknatıslanmayı ortadan kaldırmak için gerekli olan zorlayıcı kuvvet değerlerinin ZV2 filmleri hariç genel olarak V katkısı ile birlikte arttığı görülmektedir.



Şekil 4.42. ZnO:V filmlerinin  $H_c$  değerlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

Zorlayıcı kuvvet değerlerinde görülen bu artışın, filmlerin tane büyüklükleri ile ilişkili olabileceğini düşünmekteyiz. Malzemenin aynı yönelime sahip domenler içermesinden kaynaklanan kalıcı mıknatıslanmayı ortadan kaldırmak için malzeme içerisinde bulunan bütün manyetik domenlerin yönelimleri rastgele olmak zorundadır. Bu süreçte manyetik domen bir yönelimden farklı bir yönelime geçerken domen duvarları hareket halinde olur. Yu ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada zorlayıcı kuvvet ile ortalama tane büyüklüğü arasında

$$H_C = 3 \sqrt{\frac{kT_C K_1 / a}{M_S}} \frac{1}{D} \quad (4.1)$$

şeklinde bir ilişki olduğu belirtilmektedir. Burada  $k$  Boltzmann sabiti,  $T_C$  Cruie sıcaklığı,  $K_1$  anizotropi ve  $D$  ise ortalama tane büyüklüğüdür. Yapılan çalışmada domen duvarlarının büyük bir kısmının kristal içerisinde tane sınırları boyunca var olduğu ayrıca tane sınırlarının bu domen duvarları üzerinde çivileyici etkiye (pinning effect) sahip oldukları ve tane sınırının, domen duvarının hareketini zorlaştırdığı ifade edilmektedir. Bunun sonucunda tane sınırlarının artması domen duvarlarının hareketlerini zorlaştıracığı için domen yönelimlerini değiştirmek için daha fazla kuvvet uygulanması gerektiğini belirtilmektedir.



Bu çalışmada üretilen ZnO filmlerin V katkılanması sonucunda filmlerin zorlayıcı kuvvet değerlerinde görülen artışın filmlerin tane büyüklüklerinde görülen azalmadan kaynaklandığını düşünmekteyiz. Filmlerin tane büyüklüklerinde görülen azalma sonucu tane sınırlarında artış olacaktır. Tane sınırlarındaki bu artışın domen duvarları üzerindeki çivileme etkisinin artmasına ve bu nedenle filmlerin sahip olduğu kalıcı mıknatıslanmayı ortadan kaldırmak için gerekli olan zorlayıcı kuvvetin artmasına neden olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca Majumder ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada da zorlayıcı kuvvetin filmlerin ortalama tane büyüklükleri ile ters orantılı olduğu ifade edilmiştir.

## **BÖLÜM 5**

### **SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

ZnO ince filmler, yüksek eksiton bağlanma enerjisine ve oda sıcaklığında geniş bant aralığına sahip olmasının yanı sıra görünür bölge içerisinde yüksek optik geçirgenlik sergilemesi ve düşük elektriksel özdirence sahip olmaları gibi kendine has özelliklerinden dolayı UV detektörler, transistörler, güneş pilleri, kısa dalga boyuna sahip lazerler gibi opto-elektronik uygulamaların yanı sıra teknolojinin bir çok alanında geniş kullanım olanağına sahiptirler. Son yıllarda ZnO ince filmlerine geçiş metallere katkılanmasıyla oda sıcaklığında ferromanyetik davranış göstermeleri nedeniyle elektronun yükünün yanı sıra spinin de kullanıldığı spintronik uygulamalar açısından da büyük ilgi görmektedirler. Bu tez çalışmasında, ZnO ince filmlerine geçiş metallere katkılanmış olup, yapısal, yüzeysel, elektriksel, optiksel ve manyetik gibi bazı fiziksel özellikleri üzerine V katkısının etkisi incelenmiştir.

ZnO:V filmleri basit kullanıma sahip, vakum sistemi gerektirmediği için oldukça düşük maliyetli ve geniş yüzeylere kaplama olanağı sunan UKP tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin üretimi sırasında başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde üretilen filme göre belirlenen miktarlarda  $VCl_3$  sulu çözeltisi ilave edilerek farklı oranlarda V katkılı ZnO ince filmler elde edilmiştir. Bütün filmler, toplamda 150 ml olarak hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisinin  $400\pm 5^\circ C$  sıcaklıkta mikroskop cam tabanlar üzerine 30 dk boyunca püskürtülmesiyle çöktürülmüştür.

X-ışını kırınım tekniği kullanılarak gerçekleştirilen yapısal analizler sonucunda üretilen bütün filmlerin polikristal yapıda ve hekzagonal ZnO kristal sistemine sahip oldukları belirlenmiştir. XRD desenleri incelendiğinde, katkısız ve %3 oranında V katkılı ZnO filmlerin (101) doğrultusunda %6 ve daha yüksek katkı oranına sahip filmlerin (002) doğrultusunda tercihli yönelime sahip oldukları tespit edilmiştir. Çöktürülen bütün filmlerin tercihli yönelimlerinin yanı sıra filmlerin kristal örgü sabitleri, birim hücre hacmi, kristalleşme seviyeleri, ortalama tane büyüklükleri ve dislokasyon yoğunlukları hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda filmlerin kristalleşme seviyelerinin %6 katkı konsantrasyonuna kadar kötüleştiği, katkı oranının daha da artırılmasıyla birlikte kristalleşme seviyelerinde iyileşmenin başladığı görülmüştür. Katkısız ZnO ince filmlerinin en yüksek kristalleşme seviyesine sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin tane

büyüklikleri hesaplandığında V katkısının filmlerin ortalama tane büyüklerini azalttığı tespit edilmiştir.

ZnO:V filmlerinin yüzeysel özellikleri atomik kuvvet mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak araştırılmıştır. AFM ve SEM görüntüleri incelendiğinde filmlerin hemen hemen homojen yüzeye sahip oldukları ve tabana tutunmalarının oldukça iyi olduğu görülmüştür. V katkısına bağlı olarak film yüzeyi üzerindeki taneciklerin boyutlarında azalma olduğu ve bu azalmanın XRD analizleri ile belirlenen tane büyüklükleri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. V katkılı filmlerin taneciklerin boyutlarının azalması neticesinde filmlerin daha sıkı ve yoğun bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca V katkısının filmlerin yüzey pürüzlülüklerini azalttığı tespit edilmiştir.

Enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi kullanılarak filmlerin elemental analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen EDS spektrumları incelendiğinde taban olarak kullanılan camdan kaynaklanan Si, Ca ve Mg elementlerinin yanı sıra Zn, O ve V elementlerinin de beklenildiği üzere katı film içerisinde buldukları belirlenmiştir. Elementlerin katı film içerisinde bulunma yüzdeleri incelendiğinde katısız ZnO filmlerinin V katkılı filmlere oranla daha fazla oranda Zn elementi içerdiği görülmüştür. Bunun yanı sıra %3 oranında katkılı filmlerin yapısında V elementine ait herhangi bir bulguya rastlanmamış olup, daha yüksek katkı oranlarına çıkıldığında yapı içerisinde V elementinin bulunduğu görülmüştür.

Çöktürülen filmlerin optik özellikleri 300–900 nm aralığında alınan optik geçirgenlik, soğurma ve yansıma spektrumları incelenerek gerçekleştirilmiştir. Filmlerin geçirgenlik spektrumu incelendiğinde, katısız ZnO ince filmlerinin görünür bölge içerisinde yaklaşık olarak %75 civarında geçirgenlik gösterdikleri, V katkısıyla birlikte filmlerin geçirgenliğinde azalma olduğu görülmüştür. Filmlerin geçirgenliklerinde görülen azalmanın film kalınlıkları ve filmlerin kristal yapısında görülen değişimlere bağlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bütün filmlerin soğurma katsayısı, sönüm katsayısı ve kırılma indisleri hesaplanmıştır.

Direkt bant aralığına sahip ZnO filmlerin yasak enerji aralığı değerleri optik metot kullanılarak belirlenmiştir. Bütün filmler için çizilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiklerin  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği nokta filmlerin yasak enerji aralıkları olarak belirlenmiştir. Çöktürülen filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinin 3.28 eV civarında olduğu ve V katkısının filmlerin yasak enerji aralığı değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Bant sarkmalarının bir ölçüsü olan Urbach parametreleri  $\ln\alpha$ 'nın  $h\nu$ 'ye

değişim grafiğinin lineer kısmının eğimi kullanılarak hesaplanmıştır. Urbach parametrelerinin 66–90 meV arasında değiştiği ve ZV1 filmleri haricinde V katkısının ZnO filmlerinin Urbach parametrelerinde artışa neden olduğu görülmüştür.

ZnO:V filmlerinin elektriksel ölçümleri, yüzeyleri üzerine planar formda metal kontak yapılarak 0-210 V aralığında değişen voltaj uygulanarak akım değerlerinin belirlenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen I-V karakteristikleri incelendiğinde akım değerlerinin uygulanan voltaja bağlı olarak lineer şekilde arttığı ve  $m \sim 1$  olacak şekilde değiştiği görülmüştür. Bunun sonucunda filmlerin omik iletim mekanizmasına sahip olduklarını belirlenmiştir. Alınan I-V ölçümleri sonucunda katkısız filmlerin elektriksel öz direncinin  $6,87 \Omega \text{cm}$  olduğu ve V katkısına bağlı olarak filmlerin elektriksel öz dirençlerinde önemli ölçüde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. %9 katkı oranına kadar filmlerin  $10^3$  mertebesinde elektriksel öz dirence sahip iken %12 oranında katkılı filmlerin  $10^4$  mertebesinde elektriksel öz dirence sahip oldukları belirlenmiştir.

ZnO:V filmlerinin VSM cihazı kullanılarak alınan manyetik ölçümleri incelendiğinde, katkısız filmlerin doyum mıknatıslanma değerlerinin  $1,34 \times 10^{-2} \text{ emu/gr}$  civarında olduğu ve bu değer V katkısı ile büyük ölçüde azaldığı görülmüştür. Doyum mıknatıslanma değerlerinin %6 katkı konsantrasyonuna kadar  $3,40 \times 10^{-3} \text{ emu/gr}$  değerine düştüğü, %9 ve 12 katkı konsantrasyonlarında ise tekrar bir artış olduğu gözlenmiştir. Bütün filmlerin zorlayıcı kuvvet değerleri incelendiğinde  $H_c$  değerlerinin 67-129 Oe aralığında değiştiği belirlenmiştir. ZV2 filmleri haricinde diğer filmlerin  $H_c$  değerlerinde V katkısına bağlı olarak bir artış olduğu görülmüştür.

Üretilen filmlerin yapısal, elektriksel, optiksel ve manyetik özellikleri incelendiğinde filmlerin fiziksel özelliklerinin, örgü içerisinde araya sıkışmış Zn, O ve katkı atomlarının yanı sıra O boşlukları gibi kristal kusurlarına oldukça bağlı oldukları görülmüştür. Üretilen filmlerin, özellikle azot ve oksijen gibi farklı gaz ortamlarında ısıl işleme maruz bırakılarak kusur yoğunluklarında meydana gelen farklılıkların, filmlerin elektriksel ve manyetik özellikleri üzerinde etkisinin derinlemesine araştırılması gerektiğini düşünmekteyiz. Ayrıca detaylı analizler gerçekleştirerek katkı atomlarının kristal yapı içerisine dahil olması ile oluşan enerji seviyelerinin veya taşıyıcı konsantrasyonlarının ve mobilitelerinin belirlenmesinin, özellikle filmlerin elektriksel özelliklerinde görülen değişimin nedenlerinin kesin olarak belirlenmesinde yardımcı olabileceğini düşünmekteyiz.

Filmlerin elektriksel ölçümleri, film yüzeyleri üzerinde planar formda kontaklar yapılarak iki uç tekniği ile gerçekleştirilmiştir. İki uç tekniği kullanılarak gerçekleştirilen ölçümlerde kontaklar arası mesafe mm mertebesinde olup, gövde içerisinde bulunan yük

taşıyıcılarından ziyade yüzey akımları daha baskın olmuştur. Filmlere sandviç kontak yapılarak kontaklar arası mesafenin nm yada µm mertebesine düşürülebileceği ayrıca gövde içerisinde bulunan yük taşıyıcılarının da iletim mekanizmaları içerisinde etkisinin daha net bir şekilde incelenebileceğini düşünmekteyiz.

Sonuç olarak çöktürülen filmlerin manyetik özellikleri incelendiğinde bütün filmlerin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik sergilediği görülmektedir. Üretilen filmlerin mıknatıslanma ve zorlayıcı kuvvet değerleri incelendiğinde filmlerin yumuşak mıknatıslanmaya sahip malzemeler oldukları belirlenmiştir. V katkısı ile birlikte filmlerin mıknatıslanma değerlerinin %6 katkı oranına kadar azaldığı fakat %9 ve 12 katkı oranlarında ise mıknatıslanma değerlerinin tekrar artmaya başladığı tespit edilmiştir. Daha yüksek katkı konsantrasyonlarına çıkıldığında filmlerin mıknatıslanma değerlerinin artış gösterebileceğini ve spintronik uygulamalar için kullanılabilir malzemeler elde edilebileceğini düşünmekteyiz. Bu nedenle ZnO filmlerine daha yüksek oranlarda V katkılanarak (%15–20) ileriye dönük çalışmalar yapılabileceğini düşünmekteyiz. Filmlerin yasak enerji aralıklarının 3,28 eV civarında olduğu tespit edilmiş ve bu değer UV bölgesinde ışınım yapan lazer uygulamaları için uygun olabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca V katkısının ZnO filmlerinin elektriksel öz direncinde önemli bir artışa neden olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle belirlenen optimum katkı konsantrasyonuna sahip ZnO filmlerin gaz sensörleri gibi yüksek elektriksel öz dirence sahip malzemelerin kullanıldığı uygulamalar için uygun olabileceklerini düşünmekteyiz.

## KAYNAKLAR

- Aksoy K., Önal K., 2000. *Malzeme bilgisi* (6th ed.). Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir. 244s.
- Akyüz İ., 2005. CdO filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Askeland D.R., 1998. *Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri*, Cilt 2. Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti. Ankara. 712s.
- Bilgin V., 2003. ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Bilgin V., Köse S., Atay F., Akyüz İ., 2005. The effect of substrate temperature on the structural and some physical properties of ultrasonically sprayed CdS films. *Materials Chemistry and Physics* 94 (1):103-108.
- Cardona M., 2010. *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties* (4th ed.). Springer-Verlag, Berlin. 775p.
- Cullity B.D., 1956. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA. 514p.
- Demirselçuk B., 2010. ZnO ince filmleri: Co katkısının etkisi (Yüksek Lisans Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye.
- Dai L.P., Deng H., Mao F.Y., Zang J.D., 2008. The Recent Advances of Research on P-Type ZnO Thin Film. *J Mater Sci: Mater Electron*. 19, 727:734
- Dikici M., 1993. *Katıhal Fizikine Giriş*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun. 276s.
- Durlu T.N., 1992. *Katıhal Fizikine Giriş* (3rd ed.).Zirve Ofset,Ankara Üniversitesi,Ankara. 311s.
- Fan Z. Ve Lu J.G., 2005. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(10), 1561–73.
- Fukui K.İ., Onishi H., Iwasawa Y., 1997. Imaging of individual formate ions adsorbed on TiO<sub>2</sub> (110) surface by non-contact atomic force microscopy. *Chemical Physics Letters*, 280: 296–301

- Goldstein J.I., Lyman C.E., Newbury D.E., Lifshin E., Echlin P., Sawyer L., Joy D.C., Michael J.R., 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (3rd ed.). Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. 689p.
- Grundmann M., 2010. *The Physics of Semiconductors* (2nd ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 864p.
- Hammad T.M., 2009. Effect of annealing on electrical, structural, and optical properties of sol-gel ITO thin films. *Phys. Status Solidi A*. 206 (9): 2128–2132
- Hook J.R. and Hall H.E., 1999. *Katıhal Fiziği*. Literatür Yayıncılık, İstanbul. 467s.
- Ibach H., Lüth H. (2009). *Solid-State Physics An Introduction to Principles of Materials Science* (4th ed.). Springer-Verlag, Berlin. 533p.
- Islam M. R. ve Podder J., 2009. Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor. *Cryst. Res. Technol.* 44 (3): 286 – 292
- Jayalakshmi G., Gopalakrishnan N., Panigrahi B.K., Balasubramanian T., 2011. Grain boundary defects induced room temperature ferromagnetism in V doped ZnO thin films. *Cryst. Res. Technol.* 46 (12): 1257–1264.
- Karamat S., Rawat R.S., Lee P., Tan T.L., Ramanujan R.V., Zhou W., 2010. Structural, compositional and magnetic Characterization of bulk V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped ZnO system. *Applied Surface Science*. 256: 2309–2314
- Ketenci E., 2010, CdO: F Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Kittel C., 1996. *Katıhal fiziğine giriş*, Bilgi Tek Yayıncılık. İstanbul, 434s.
- Koleva M.E., Atanasov P.A., Nedialkov N.N., Fukuoka H., Obara M., 2007. Role of vanadium concent in ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*. 254: 1228–1231
- Krithiga R., Chandrasekaran G., 2009. Synthesis, Structural and optical properties of vanadium doped zinc oxide nanograins. *Journal of Crystal Growth*. 311: 4610–4614
- Krithiga R., Chandrasekaran G., 2011. Ferromagnetic signature in nanoparticle of diluted magnetic Semiconductors of ZnO:V. *J. Mater. Sci: Mater Electron*. 22: 1229–1233
- Li S.S., 2006. *Semiconductor Physical Electronics* (2nd ed.). Springer Science-Business Media, New York. 697p.
- Liu W., Li W., Hu Z., Tang Z., Tang X., 2011. Effect of oxygen defects on ferromagnetic of undoped ZnO. *Journal of Applied Physics*. 110: 013091

- Luo J.T., Zhu X.Y., Fan B., Zeng F., Pan F., 2009. Microstructure and photoluminescence study of vanadium-doped ZnO films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 46: 115109
- Maensiri S., Masingboon C., Promarak V., Seraphin S., 2007. Synthesis and optical properties of nanocrystalline V-doped ZnO powders. *Optical Materials*. 29: 1700–1705.
- Majumder S., Paramanik D., Gupta A., Varma S., 2009. Observation of magnetic domains in undoped ZnO grains at room temperature. *Applied Surface Science*. 245: 513–516
- Martínez-Duart J.M., Martín-Palma R.J., Agulló-Rueda F., 2006. *Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics*. Elsevier B.V., Great Britain. 279p.
- Morkoç H. ve Özgür Ü., 2009. *Zinc Oxide; Fundamentals, Materials and Device Technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 447p.
- Nasser S.A., Afify H.H., El-Hakim S.A. and Zayed M.K., 1998. Structural and physical properties of sprayed copper-zinc oxide films. *Thin Solid Films*, 315: 327–335
- Natsume Y. and Sakata H., 2000. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films*. 372: 30–36.
- Naydenova Ts., Atanasov P., Koleva M., Nedialkov N., Perriere J., Defourneau D., Fukuoka H., Obara M., Baumgart Ch., Zhou Sh., Schmidt H., 2010. Influence of vanadium concentration on the microstructure and magnetic properties of V-doped ZnO thin films. *Thin Solid Films*. 518: 5505–5508
- Neamen D.A., 2003. *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles* (3rd ed.). The McGraw-Hill Companies, Inc., New York. 728p.
- Oral M., 1979. *Güneş Pilleri*. Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir. 59s.
- Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoç H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* 98: 041301
- Pankove J.I., 1971. *Optical process in semiconductors*, Solid State Physical Electronics Series. Prentice-Hall, New Jersey, 422p.
- Patil P.S., 1999. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics* 59: 185-198
- Pearton S.J., Norton D.P., Ip K., Heo Y.W., Steiner T., 2004. Recent advances in processing of ZnO. *Journal of Vacuum Science & technology B*. 22 (3), 932:949.



- Pecharsky V.K. ve Zavalij P.Y., 2005. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer Science-Business Media, Inc., New York. 713p.
- Perednis D., Gauckler L.J., 2005. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*. 14: 103–111
- Rajan R., Pandit A.B., 2001. Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation. *Ultrasonics*. 39: 235-255
- Ramachandran T.R., Baur C., Bugacov A., Madhukar A., Koel B.E, Requicha A., Gazen C., 1998. Direct and controlled manipulation of nanometer-sized particles using the non-contact atomic force microscope. *Nanotechnology*, 9: 237–245.
- Saeki H., Tabata H., Kawai T., 2001. Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films. *Solid State Communications*. 120: 439–443
- Schlenker E., Bakin A., Postels B., Mofor A.C., Kreye M., Ronning C., Sievers S., Albrecht M., Siegner U., Kling R., Waag A., 2007. Magnetic Characterization of ZnO doped with vanadium. *Superlattices and Microstructures*. 47: 236–241
- Schroder D.K., 2006. *Semiconductor Material and Device Characterization* (3 ed.). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 779p.
- Serway R. A., 1996. *Fen ve Mühendislik İçin Fizik* (3rd ed.) (Çev. Kemal Çolakoğlu). Palme yayıncılık, Ankara. 1097s.
- Shah A., Torres P., Tscharnner R., Wyrsh N., Keppner H., 1999. Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells. *Science* 285:692
- Smith W.F., 1990. Principles of materials science and engineering, *McGraw-Hill, Inc.*, USA, 864p.
- Söyleyici M., 2011. İr Katkılı ZnO Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Streetman B.G., Banerjee S.K., 2006. Solid State Electronic Devices (6th ed.). Prentice-Hall Inc., New Delhi. 581p.
- Sze S.M., 1981. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, Inc. USA, 868p.
- Tabata H., Saeki M., Guo S.L., Choi J.H., Kawai T., 2001. Control of the electric and magnetic properties of ZnO films. *Physica B*, 308–310, 993–998.
- Turton R., 2005. *Katkıların Fiziği* (Çev. Kemal Yoğurtçu). Aktif Yayınevi, İstanbul. 436 s.
- Venables J.A., 2003. *Introduction to Surface and Thin Film Processes* (3rd ed.). Cambridge University Press, Cambridge. 372p.

- Wang L., Meng L., Teixeira V., Song S., Xu Z. Xu X., 2009. Structure and optical properties of ZnO:V thin films with different doping concentrations. *Thin Solid Films*. 517, 3721:3725
- Warren B. E., 1969. *X-ray Diffraction*. Dover Publications, Inc., New York. 381p.
- Wei L., Zhang L., Zang Y., Zang W.F., 2007. Enhanced ultraviolet photoluminescence from V-doped ZnO thin films prepared by a sol-gel process. *Phys. Stat. Sol (a)* 204 (7): 2426-2430
- Williamson, G.K. and Smallman, R.E., 1956, *Phil Mg.*, 1-34.
- Yamamoto T., 2002. Codoping for the fabrication of p-type ZnO. *Thin Solid Films* 420 – 421: 100–106.
- Yıldız A. Genç Ö. ve Bektaş S., 1997. *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara. 506s.
- Yu R.H., Basu S., Zhang Y., Parvizi-Majidi A., Xiao J.Q., 1999. Pinning effect of the grain boundaries on magnetic domain wall in FeCo-based magnetic alloys. *Journal of Applied Physics*. 85 (9): 6655-6659
- Zeren A., 1998. *Atomlar Moleküller*. Birsen Yayınevi Ltd. Şti., İstanbul. 566s.
- Zhou W. Ve Wang Z.L., 2006. *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*. Springer Science-Business Media, New York. 522p.
- Ziman J.M., 1972. *Principles of The Theory of Solids* (2nd ed.). Cambridge University Press, England. 435p.
- Zor M., 1982. Spray-pyrolysis ile elde edilen AgInS<sub>2</sub> bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri, (Doçentlik Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa No
4.1.	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O ve VCl <sub>3</sub> çözeltilerinin başlangıç çözeltisi içerisindeki hacimleri.....	38
4.2.	ZnO:V ince filmlerinin çöktürme parametreleri.....	40
4.3.	ZnO:V ince filmlerinin ortalama kalınlık değerleri.....	40
4.4.	ZV0 filmlerine ait XRD deseninde bulunan piklerden elde edilen veriler.....	42
4.5.	ZV1 filmlerine ait XRD deseninde bulunan piklerden elde edilen veriler.....	43
4.6.	ZV2 filmlerine ait XRD deseninden elde edilen veriler.....	44
4.7.	ZV3 filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler.....	46
4.8.	ZV4 filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler.....	47
4.9.	ZnO:V filmlerinin örgü sabitleri ve birim hücre hacimleri.....	48
4.10.	ZnO:V filmlerinin yüzey pürüzlülük değerleri .....	53
4.11.	ZnO:V filmlerinin EDS spektrumlarından elde edilen veriler....	58
4.12.	ZnO:V filmleri için belirlenen yasak enerji aralığı ve Urbach parametre değerleri.....	70
4.13.	ZnO:V filmlerinin elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri...	74

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa No
1.1.	a) Yalıtkan b) Yarıiletken c) Metallerin yasak enerji aralıklarının şematik gösterimi.....	2
1.2.	a) Kübik kaya tuzu b) Kübik zinc-blend c) Hekzagonal wurtzite ZnO kristal yapılarının şematik gösterimi.....	5
3.1.	X-ışını tüpü şematik gösterimi.....	16
3.2.	a) Enerji seviyelerinde $K_{\alpha}$ ve $K_{\beta}$ geçişleri b) Cu metaline ait x-ışını emisyon spektrumu.....	16
3.3.	Bir kristal düzlemlerinden x-ışınlarının yansımaları.....	17
3.4.	Malzeme yüzeyinin AFM kullanılarak görüntü elde edilmesi.....	20
3.5.	Taramalı elektron mikroskopunda malzeme üzerine elektron demeti gönderilmesi sonucu oluşan saçılma ve salınım olayları...	22
3.6.	Yarıiletken malzemelerde (a) direkt (b) indirekt bant geçişleri....	25
3.7.	Yasak enerji aralığında bulunan eksiton enerji seviyeleri.....	27
3.8.	Serbest taşıyıcılar tarafından ışığın soğurulması.....	28
3.9.	Valans bandı, iletim bandı ve yasak enerji aralığında bulunan donör ve akseptör enerji seviyeleri arasındaki geçişler.....	29
3.10.	İki uç tekniğinin şematik gösterimi.....	31
3.11.	a) Diyamanyetik b) Paramanyetik malzemelerin uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanmalarını gösteren şematik gösterim.....	34
3.12.	a) Malzeme içerisindeki manyetik bölmeler ve manyetik dipol yönelimlerinin şematik gösterimi b) Bir manyetik bölmeden diğer bir manyetik bölmeye manyetik dipollerin yönlerinin değişimi ve blok duvar gösterimi.....	36
3.13.	Ferromanyetik malzemelerde histerisis döngüsü.....	36
4.1.	ZV0 ince filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	42
4.2.	ZV1 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	43

<b>Şekil No</b>		<b>Sayfa No</b>
4.3.	ZV2 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	44
4.4.	ZV3 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	45
4.5.	ZV4 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	47
4.6.	ZnO:V filmlerinin ortalama tane büyüklükleri ve dislokasyon yoğunlukları.....	48
4.7.	ZnO:V filmlerinin hesaplanan a ve c örgü sabitlerinin katkı oranına göre değişimi.....	49
4.8.	ZV0 filmlerinin 3 boyutlu AFM görüntüsü.....	50
4.9.	ZV1 filmlerinin 3 boyutlu AFM görüntüsü.....	51
4.10.	ZV2 filmlerinin 3 boyutlu AFM görüntüsü.....	52
4.11.	ZV3 filmlerinin 3 boyutlu AFM görüntüsü.....	52
4.12.	ZV4 filmlerinin 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	53
4.13.	ZnO:V filmlerinin yüzey pürüzlülük değerlerinin katkı oranına bağlı olarak değişimi.....	54
4.14.	ZV0 filmlerinin (a) 25000 (b) 100000 büyütme SEM görüntüleri.....	54
4.15.	ZV1 filmlerinin (a) 25000 (b) 100000 büyütme SEM görüntüleri.....	55
4.16.	ZV2 filmlerinin (a) 25000 (b) 100000 büyütme SEM görüntüleri.....	56
4.17.	ZV3 filmlerinin (a) 25000 (b) 100000 büyütme SEM görüntüleri.....	57
4.18.	ZV4 filmlerinin (a) 25000 (b) 100000 büyütme SEM görüntüleri.....	57
4.19.	(a) ZV0 (b) ZV1 (c) ZV2 (d) ZV3 (e) ZV4 filmlerinin EDS spektrumları.....	60
4.20.	ZnO:V filmlerinin geçirgenlik spektrumu.....	61
4.21.	ZnO:V filmlerinin soğurma spektrumu.....	62
4.22.	ZnO:V filmlerinin yansıma spektrumu.....	63

<b>Şekil No</b>		<b>Sayfa No</b>
4.23.	ZnO:V filmlerinin katkı oranına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü ve yansıma değerlerinin değişimi.....	64
4.24.	ZnO:V filmlerinin sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişimi.....	65
4.25.	ZnO:V filmlerinin kırılma indislerinin dalgaboyuna göre değişimi.....	65
4.26.	ZV0 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.....	66
4.27.	ZV1 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.....	67
4.28.	ZV2 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.....	68
4.29.	ZV3 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.....	68
4.30.	ZV4 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.....	69
4.31.	ZV0 filmlerinin I-V karakteristiği.....	71
4.32.	ZV1 filmlerinin I-V karakteristiği.....	72
4.33.	ZV2 filmlerinin I-V karakteristiği.....	73
4.34.	ZV3 filmlerinin I-V karakteristiği.....	73
4.35.	ZV4 filmlerinin I-V karakteristiği.....	74
4.36.	ZV0 filmlerinin uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği.....	76
4.37.	ZV1 filmlerinin uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği.....	77
4.38.	ZV2 filmlerinin uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği.....	78
4.39.	ZV3 filmlerinin uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği.....	78
4.40.	ZV4 filmlerinin uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği.....	79
4.41.	V katkısına bağlı olarak ZnO:V filmlerinin $M_s$ ve O yüzdelerinin değişimi.....	81

**Şekil No****Sayfa No**

4.42. ZnO:V filmlerinin  $H_c$  değerlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.....

82

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Emrah SARICA

Doğum Yeri: Yenişehir / BURSA

Doğum Tarihi: 07/10/1987

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü.

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı.

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce.

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

#### *Bildiriler -Uluslararası –Ulusal*

1. **E.SARICA**, B.DEMİRSELÇUK, V. BİLGİN, E. GÜR, ‘*Preparation of Undoped and Nickel Doped Zinc Oxide Films and Their Photoluminescence*’ Türk Fizik Derneği 27.Uluslararası Fizik Derneği (TFD-27) 14-17 Eylül 2010 İstanbul Üniversitesi İSTANBUL
2. Barbaros DEMİRSELÇUK, **Emrah SARICA**, Emre GÜR ve Vildan BİLGİN, ‘*ZnO: Co İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Fotoluminesans Özellikleri*’17. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı(YMF-17) 5 Kasım 2010 Ankara Üniversitesi ANKARA
3. F. OZUTOK, B. DEMİRSELÇUK, **E. SARICA**, S. TURKYILMAZ, V. BİLGİN, ‘*Study of Ultrasonically Sprayed ZnO films: Termal Annealing Effect*’ Advances in Applied Physics & Materials Science Congress 12-15 May 2011 ANTALYA
4. **Sarica E.**, Demirselcuk B., Bilgin V., “*Growth and characterization of ZnO thin films doped with vanadium*”, 7<sup>th</sup> Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTR-VII), Sabancı University, ISTANBUL, June 27-July 01, 2011.
5. Demirselcuk B., **Sarica E.**, Ozutok F., Turkyilmaz S., Bilgin V., “*Thermal annealing effects on the morphology and electrical properties of ZnO thin films*”,



7<sup>th</sup> Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTR-VII), Sabancı University, ISTANBUL, June 27-July 01, 2011

6. Bilgin V., Demirselcuk B., **Sarica E.**, “*Vanadium oxide films grown by ultrasonic spray pyrolysis*”, Turkish Physical Society 28th International Physics Congress (TPS-28), 06-09 September, 2011, Bodrum, TURKEY.
7. Demirselcuk B., **Sarica E.**, Bilgin V., “*Effect of thermal annealing on the electrical and morphological properties of indium tin oxide (ITO) films*”, Turkish Physical Society 28th International Physics Congress (TPS-28), 06-09 September, 2011, Bodrum, TURKEY.
8. **Sarica E.**, Bilgin V., Demirselcuk B., “*Structural and morphological study of  $Zn_{1-x}V_xO$  thin films*”, Turkish Physical Society 28th International Physics Congress (TPS-28), 06-09 September, 2011, Bodrum, TURKEY.
9. **Emrah SARICA**, Vildan BİLGİN, ve Barbaros DEMİRSELÇUK, ‘*ITO ince filmlerinin üretilmesi ve optik özellikleri üzerine ısı tavlamanın etkisi*’ 18. Yoğun Madde Fiziği-Ankara Toplantısı, 25 Kasım 2011, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, ANKARA
10. **Emrah SARICA**, Vildan BİLGİN, ve Barbaros DEMİRSELÇUK, ‘*Katkısız ve V katkılı ZnO ince filmlerinin manyetik karakterizasyonu*’ 18. Yoğun Madde Fiziği-Ankara Toplantısı, 25 Kasım 2011, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, ANKARA

### **Projeler**

1. Fotovoltaik uygulamalar için ITO ve n-ZnO ince filmlerin üretimi ve tavlama işlemi ile karakteristiklerinin iyileştirilmesi-Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (2010/199).
2. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile Vanadyum katkılı ZnO ince filmlerinin büyütülmesi ve karakterizasyonu- Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (2011/011).
3. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Hazırlanan N-Cds:Al/P-Si Hetero-Ekleminin Yapısal, Optiksel Ve Elektriksel Özellikleri- TÜBİTAK (111T057)

### **İLETİŞİM**

E-posta Adresi: saricaemrah@hotmail.com