

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

**ZnO İNCE FİLMLERİ:
Co KATKISININ ETKİSİ**

Barbaros DEMİRSELÇUK
FİZİK ANABİLİMDALI
Tezin Sunulduğu Tarih: **22.01.2010**

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Vildan BİLGİN

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Barbaros DEMİRSELÇUK tarafından **Doç.Dr. Vildan BİLGİN** yönetiminde hazırlanan “**ZnO İNCE FİLMLERİ: Co KATKISININ ETKİSİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Vildan BİLGİN

Yönetici

Doç.Dr. Ferhunde ATAY

Doç.Dr. İdris AKYÜZ

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Yrd.Doç.Dr. Salih KÖSE

Yrd.Doç.Dr. Ayşe KÜÇÜKARSLAN

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 22 / 01 / 2010

Prof.Dr. Ahmet ERDEM

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi **Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu** tarafından **2009/109** 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 tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Adı Soyadı: Barbaros DEMİRSELÇUK

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresinde gerek teorik gerekse deneysel ortam hazırlanmasında göstermiş olduğu özverili katkılarından dolayı, benden bilgi ve birikimini esirgemeyen, her zaman çalışmalarına yakın ilgi gösteren ve desteğini hissettiren Sayın hocam Doç.Dr. Vildan BİLGİN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi (ESOGÜ) Fizik Bölümü Laboratuvarı'nda filmlerin üretilmesi ve ölçümlerinin alınması aşamasında yardımlarını esirgemeyen, her zaman bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ESOĞÜ Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd.Doç.Dr. Salih KÖSE'ye, Sayın Doç.Dr. Ferhunde ATAY'a ve Sayın Doç.Dr. İdris AKYÜZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Filmlerin üretilmesi, optik, elektrik ve AFM ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan ESOĞÜ Fizik Bölümü Yüksek Lisans öğrencisi Sayın Elif KETENCİ'ye; filmlerin kalınlıklarının ölçülmesini sağlayan ESOĞÜ Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd.Doç.Dr. Suat PAT'a; manyetik ölçümlerinin alınabilmesine imkân sağlayan Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr. İlker KÜÇÜK'e teşekkür ederim.

Ayrıca, sıkıntı yaşadığım noktalarda bana zaman ayıran, bilimsel bilgi ve tecrübelerine başvurduğum bölümümüz öğretim üyelerinden Sayın Yrd.Doç.Dr. Ayşe KÜÇÜKARSLAN'a ve Sayın Yrd.Doç.Dr. Kıvanç SEL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana vermiş olduğu moral ve motivasyon için bölümümüz sekreteri Sayın İsmail ÇALIŞKAN'a teşekkür ederim.

Yaşantımın her döneminde bana her türlü desteği sağlayan, bugünlere gelmemdeki en büyük emeğe sahip; çok değerli anne ve babama sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bugünlere gelmemde büyük emeği geçen ve tezimin yazım aşamasında kaybettiğim babaanneme de çok teşekkür ediyorum ve kendisini özlemle anıyorum.

Barbaros DEMİRSELÇUK

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Soğurma
a	Örgü sabiti
b	Örgü sabiti
B	Akı Yoğunluğu
β	Yarı pik genişliği (FWHM)
c	Örgü sabiti
D	Tane yarıçapı ve büyüklüğü
d	Kalınlık, düzlemler arası mesafe
eV	Elektron volt
E_a	Aktivasyon enerjisi
E_d	Donör enerji seviyesi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_t	Tuzak enerjisi
E₀	Urbach parametresi
H	Manyetik Alan Şiddeti
(hkl)	Miller indisleri
I	Akım
I/I₀	Geçen ışığın şiddeti/Gelen ışığın şiddeti
k	Sönüm katsayısı
K	Kelvin
M	Mıknatıslanma
n	Tam sayı, kırılma indisi
n₀	Kırılma indisi
n_n	n-tipi yarıiletkenlerde elektron konsantrasyonu
nm	Nanometre
R	Yansıtma katsayısı
T	Mutlak sıcaklık, Geçirgenlik
Ω.cm	Ohm.santimetre
°C	Santigrat derece

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
μm	Mikrometre
ρ	Özdirenç
μ	Mobilite
σ	İletkenlik
λ	Dalga boyu
θ	Bragg açısı
2θ	Kırınım açısı
α	Lineer soğurma katsayısı
UV	Ultraviole
SEM	Scanning Electron Microscope
TC	Texture Coefficient
SiO	Saydam İletken Oksit
XRD	X-Ray Diffraction
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectrometre
VSM	Vibration Sample Magnetometer
ASTM	American Society for Testing Materials
UKPT	Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği

ÖZET

ZnO İNCE FİLMLERİ: Co KATKISININ ETKİSİ

Barbaros DEMİRSELÇUK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç.Dr. Vildan BİLGİN

22.01.2010, 87

Bu çalışmada saydam iletken oksit (SİO) ailesine ait olan katkısız ve Co katkılı ZnO yarıiletken filmleri, araştırma/geliştirme çalışmaları için uygun ve diğer üretim teknikleri arasında ekonomik ve uygulamasının kolay olmasıyla dikkat çeken Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği (UKPT) ile 275 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilmiştir. Elde edilen filmlerin optik özelliklerini incelemek amacıyla, filmlerin geçirgenlik ve soğurma spektrumları alınmış ve bu spektrumlardan faydalanılarak, filmlerin yansımaları, kırılma indisleri, yasak enerji aralıkları ve Urbach parametreleri gibi bazı optik özellikleri belirlenmiştir. Sıcak uç tekniği kullanılarak, bütün filmlerin iletkenlik türlerinin n-tipinde oldukları tespit edilmiştir. Elektrik özelliklerini incelemek amacıyla, filmlerin iletkenliklerinin sıcaklığa (10-300K) bağlı değişimleri incelenmiş olup, bu değişim grafiklerinden faydalanılarak her bir film için farklı sıcaklık aralıklarında aktivasyon ve donör gibi davranan tuzakların enerjileri hesaplanmıştır. X-ışını kırınım (XRD) desenlerinden tüm filmlerin polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir. Filmlerin tercihli yönelimleri için yapılanma katsayıları, yarı pik genişlikleri ve yaklaşık tane büyüklükleri hesaplanmıştır. Titreşimli örnek manyetometre (VSM) cihazı kullanılarak alınan mıknatıslanma ölçümleri neticesinde, tüm filmlerin ferromanyetik özellik gösterdiği saptanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizlerinden; filmlerin yüzeylerinin homojen dağılıma sahip olup olmadıkları incelenmiş olup, enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ile elemental analizleri yapılmıştır. Tüm bu incelemeler sonucunda, Co katkısının ZnO filmlerinin fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: ZnO:Co filmleri, ultrasonik kimyasal püskürtme, elektrik, optik, manyetik, yapısal ve yüzeysel özellikler

ABSTRACT

ZnO THIN FILMS: THE EFFECT OF Co DOPING

Barbaros DEMİRSELÇUK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Physics Thesis of Master of Science

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Vildan BİLGİN

22.01.2010, 87

In this work, undoped and Co doped ZnO semiconducting films which belong to Transparent Conducting Oxide (TCO) family have been obtained by Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) technique which is suitable for research/development studies and attracts attention among other production techniques with its properties such as being economic and easy to process, at 275 ± 5 °C substrate temperature. Transmission and absorption spectra of the films have been taken to investigate the optical properties. From these spectra, optical properties such as reflection, refractive index, optical band gap and Urbach parameter have been determined. All of the films have been found to show n-type conductivity using Hot-probe technique. Temperature dependent (10-300K) conductivity variations have been studied to have information on electrical properties and activation and donor-like trap energies for each film have been determined using these plots. It has been determined from x-ray diffraction (XRD) patterns that all films have polycrystalline structure. Texture coefficient, full width half maximum and approximate grain size values for preferential orientations have been calculated. All of the films have been determined to show ferromagnetic property after the magnetization measurements made by Vibrating Sample Magnetometer (VSM) device. Scanning electron microscope (SEM) and Atomic Force Microscope (AFM) have been used to investigate whether the surfaces have a homogeneous distribution or not, and elemental analysis have been made by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). After all investigations, it has been concluded that Co doping has an important effect on the physical properties of ZnO films.

Keywords: ZnO:Co films, ultrasonic spray pyrolysis, electrical, optical, magnetic structural and surface properties

İÇERİK

	<u>Sayfa</u>
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletkenler	1
1.3. ZnO İnce Filmler.....	3
1.4. Amaç.....	6
BÖLÜM 2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
2.1. Giriş.....	7
2.2. ZnO:Co Filmleri ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar.....	7
BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
3.1. Giriş.....	13
3.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği.....	13
3.3. ZnO:Co Filmlerinin Elde Edilmesi.....	17
BÖLÜM 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	19
4.1. Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	19
4.1.1. X-Işını Kırınımı (XRD).....	19
4.1.2. ZnO:Co Filmlerinin XRD Desenleri.....	21

	<u>Sayfa</u>
4.2. Filmlerin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	30
4.2.1. Optiksel Özellikler	30
4.2.2. ZnO:Co Filmlerinin UV-VIS Spektrumları.....	33
4.3. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	46
4.3.1. Elektriksel Özellikler.....	46
4.3.2. ZnO:Co Filmlerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlikleri.....	51
4.4. Filmlerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi.....	57
4.4.1. Manyetik Özellikler.....	57
4.4.2. ZnO:Co Filmlerinin Manyetik Özellikleri.....	60
4.5. Filmlerin Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi.....	64
4.5.1. ZnO:Co Filmlerinin SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri.....	64
4.5.2. ZnO:Co Filmlerinin AFM Görüntüleri.....	72
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	77
5.1. Tartışma.....	77
5.2. Sonuçlar ve Öneriler.....	79
KAYNAKLAR.....	81
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş.....	V

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Giriş

Son yıllarda, gelişmiş elektro-optik özellikleri sebebi ile saydam iletken oksit (SİO) filmler fotovoltaik güneş pilleri ve bazı optoelektronik cihazlar için büyük öneme sahiptir. SİO filmler yüksek elektriksel iletkenliğe, görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip, geniş bant aralıklı yarıiletken malzemelerden meydana gelir.

SİO'lerin teknoloji içerisinde bu kadar öneme sahip olması bu tip malzemelerle ilgili olan çalışmaların da artmasını beraberinde getirmiştir. SİO filmlerinin fiziksel özelliklerini geliştirmek ve bu alandaki ilerlemeyi arttırmak için, farklı üretim teknikleri ve katkı malzemeleri kullanılarak birçok deneyler yapılmaktadır.

Gelişmekte olan teknoloji içerisinde çinko oksit (ZnO) filmlerinin yeri oldukça önemli olup, özellikle son 10 yıl içerisinde göstermiş olduğu gelişim neticesinde bu filmlere olan ilgi giderek artmıştır. Geleceğin teknolojisinde oldukça önemli bir yer tutması beklenen spintronik devreler için kullanılabilir bir malzeme olması konusunda oldukça önemli aşamalar kaydedilmiştir. Bunların yanında nano yapılar için de (ZnO) oldukça umut veren malzemeler arasında bulunmaktadır.

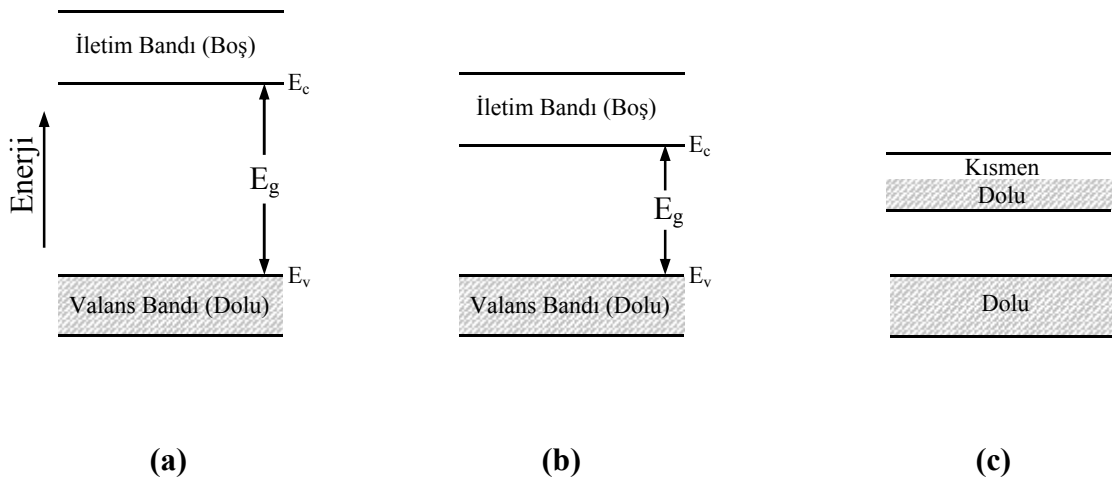
1.2. Yarıiletkenler

Yarıiletken malzemeler periyodik tablonun IV. grubunda ve komşu gruplarda bulunurlar. IV. grup yarıiletkenlerinden silisyum ve germanyum tipik yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Tipik yarıiletkenlere ek olarak, II-VI ve III-V grup atomlarının bileşikleri de yarıiletkenleri meydana getirirler (McKelvey, 1966).

Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği metallere göre zayıf yalıtkanlara göre yüksektir (Streetman,1980). Metallerin (gümüş, bakır, v.s.) özdirençleri 10^{-2} - 10^2 Ω .cm arasında değişirken endüstriyel iyi yalıtkanlar (mika, yağlar, plastik maddeler) için özdirenç 10^{12} - 10^{18} Ω .cm arasında değişim gösterir. Bu iki grupta toplanan cisimler arasında yer alan ve özdirençleri 10^3 - 10^7 Ω .cm arasında değişen malzemeler ise yarıiletkenlerdir. Bununla birlikte, özdirençin değeri yarıiletkenleri tanımlamak için yeterli değildir. Yarıiletkenler, sıcaklık 0 K' e yaklaşırken bir yalıtkan gibi davranırlar. Ayrıca saf halde yarıiletkenler bir

yalıtkan gibi davranır. Aksine saf olmayan birçok yarıiletkenler, bazı metalik iletkenler kadar iletkenlerdir. Sıcaklık yükseldiği zaman öz direncin azalması yarıiletkenleri metallere ayıran bir özelliktir (Oral,1979).

Band aralığı iletkenlik bandının en düşük enerjisi ile valans bandının en yüksek enerjisi arasındaki enerji farkıdır. Her katı kendi karakteristik enerji band yapısına sahiptir. Band yapısındaki bu çeşitlilik, çeşitli malzemelerde gözlemlenen geniş aralıktaki elektriksel özelliklerden kaynaklanmaktadır (Streetman, 1980). İletkenlik bandının en düşük noktası iletkenlik band kenarı, valans bandının en yüksek noktası ise valans band kenarı olarak adlandırılır. Sıcaklık arttıkça elektronlar valans bandından iletkenlik bandına termal uyarma yoluyla geçerler. Hem iletkenlik bandındaki elektronlar, hemde bunların valans bandında bıraktıkları boşluklar elektrik iletkenliğe katkıda bulunur (Kittel, 1996). Şekil 1.1’de; yalıtkan, yarıiletken ve metaller için şematik olarak enerji band yapıları görülmektedir.



Şekil 1.1. İletkenlik derecelerine göre değişen band enerjileri sıralandığında; **a)** Yalıtkan **b)** Yarıiletken **c)** Metal

Yarıiletken teknolojisi oldukça uzun bir geçmişe dayanır. Braun, 1874 yılında metal yarıiletken kontaklar arasındaki etkileşimi keşfetmiştir. Bu devre elemanları, ilk olarak radyo deneylerinde dedektör olarak kullanılmıştır. 1935’den bu yana da selenyum doğrultucu ve silisyum nokta kontak diyotlar radyo dedektörleri olarak kullanılmaktadır. 1942’de Bethes’in termiyonik emisyon teorisi yarıiletken teknolojisi için önemli bir adım olmuştur. Diğer bir büyük gelişme ise 1947 yılında ilk transistörün üretilmesiyle başlamış

ve 1958 yılında difüzyon yoluyla ilk düzlemsel transistörün, silisyum kullanılarak elde edilmesi ile devam etmiştir. Bu süreçlerin getirmiş olduğu bir sonuç olarak da 1958 yılında ilk entegre devre Jack Kilby tarafından germanyum kullanarak elde edilmiştir. İlk entegre devreden bu yana devre dizaynı giderek geliştirilmiştir. Yapılan araştırmalar tasarım ve üretim konusundaki otomasyonun artmasına, maliyetin düşmesine ve daha yüksek fabrikasyon üretimine olanak sağlamaktadır (Neamen, 2007).

Yarıiletken cihazların büyük çoğunluğunu anlayabilmek için bir yüzey veya arayüzey dolayındaki yük taşıyıcılarının davranışlarını incelemek gerekir. Özellikle önemli olanlar, n-tipi bölge ile p-tipi bölge arasındaki, yarıiletken ile yalıtkan arasındaki, metal ile yarıiletken arasındaki ve iki farklı yarıiletken arasındaki sınırlardır (Hook and Hall, 1999).

Günümüz teknolojik ve bilimsel araştırmalarında önemli bir yer tutan yarıiletken ince filmler üzerine yapılan çalışmalar, 1940'lı yıllardan günümüze kadar çeşitli yöntemlerle devam etmiştir. Yüzyıllar önce soy metallerin ince filmleri cam ve seramikler üzerinde dekorasyon olarak kullanılmıştır (Zor, 1982). Özellikle son yıllarda teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan yarıiletken ince film bilimi bütün dünya çapında temel bir araştırma alanı olarak gelişmiştir. İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, bir taban üzerine ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları tipik olarak 1 µm civarında olan yarıiletken malzemelerdir (Bilgin, 2003).

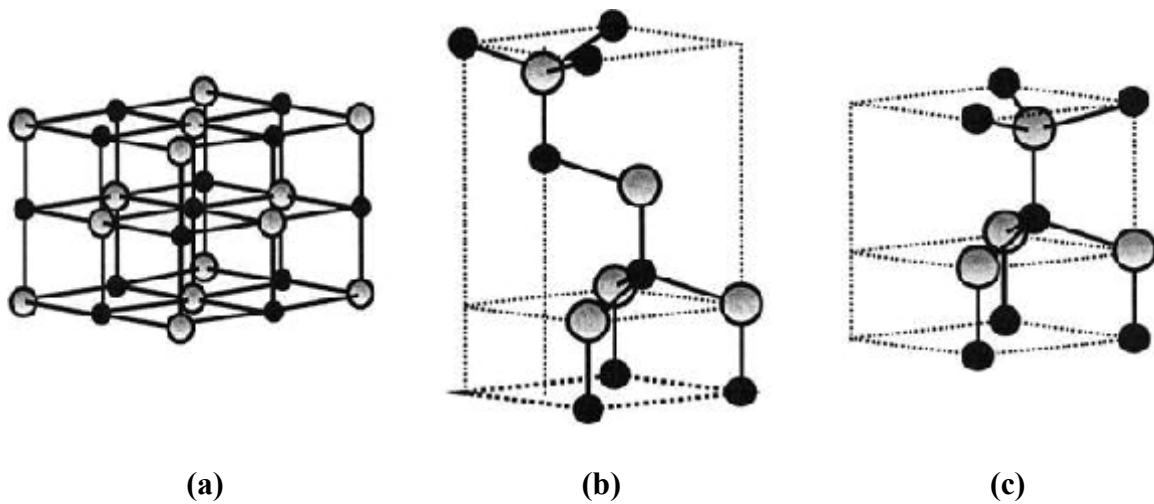
Yarıiletken ince filmler yapısal mükemmellik derecelerinin azalmasına bağlı olarak üç ana gruba ayrılırlar. Bunlar; (i) tek katlı olarak adlandırılan aynı materyalin tek kristal tabanı üzerine çöktürülen tek kristal filmler, (ii) çok katlı olarak adlandırılan farklı materyalin tek kristali üzerine büyütülen tek kristal filmler, (iii) cam, kuartz gibi amorf tabanların üzerine çöktürülen polikristal filmlerdir. Polikristal filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerinde büyütülebilen, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken fotodedektörler, diyotlar gibi birçok uygulama alanı olan, basit ve değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir (Sze, 1981).

1.3. ZnO İnce Filmler

ZnO'in geçiş elementleriyle katkılandıktan sonra, oda sıcaklığında ferromanyetik özellik göstermesi bu malzemenin son yıllarda tekrar ilgi odağı haline gelmesindeki en önemli sebeplerden birisi olmuştur. ZnO, 1935 yılında Bunn'un örgü parametrelerini incelemesinden günümüze kadar, geniş band aralığı (oda sıcaklığında $E_g=3,37$ eV), büyük

eksiton bağlanma enerjisi (~60 meV), görünür bölgede yüksek optik geçirgenliği, kimyasal kararlılığı, sert bir malzeme oluşu ve piezoelektrik özellikleri nedeniyle birçok araştırmaya konu olmuştur. ZnO'in gelişmesindeki en önemli engel ise, p-tipi malzeme katılanmasının oldukça zor olmasıdır (Özgür ve ark., 2005).

ZnO; 81,408 g/mol molekül ağırlığında olup yoğunluğu 5,606 g/cm³ olan beyaz, kokusuz gevşek yapılı bir oksittir. ZnO geniş enerji band aralığına (3,1–3,3 eV) sahip n-tipi yarıiletken olup, erime noktası 1975°C ve kaynama noktası ise 2360°C' dir. Saf ZnO oda sıcaklığında beyaz renkte olup ısıtıldığında sarı rengi alır (~300 °C). Kristal ZnO termokromatik olup, farklı sıcaklıklarda ısıtıldığında başta kırmızı olmak üzere sarı, yeşil, kahverengi gibi farklı renkler alabilir. Bu renk değişiminin nedeni ZnO'in stokiyometrik olmayan özelliğinden, yani yapısındaki Oksijen boşluklarından kaynaklanır (Wiberg ve Holleman, 2001). ZnO, hekzagonal Wurtzite yapı, kübik çinko sülfid yapı ve çok nadir olarak görülen kübik kayatuzu yapı olmak üzere üç farklı tipte kristalleşir (Şekil 1.2). Genel olarak ZnO için hâkim yapı hekzagonal yapıdır fakat ZnO ince filmlerini kübik yapıya sahip bir taban üzerinde üretmeyi denersek kübik formunu da görme imkânımız olabilir. Kayatuzu yapıyı görebilmemiz için çok yüksek basınçlara çıkmamız gerekir (Özgür ve ark., 2005). Hekzagonal ZnO yapısına ait örgü parametreleri $a=b=3,25 \text{ \AA}$, $c=5,2 \text{ \AA}$ olup, c/a oranı yaklaşık olarak 1,60'dır. Bu değer de hekzagonal yapının ideal değeri olan $c/a=1,633$ ile oldukça uyumludur. ZnO yapıda en yakın komşu anyon-kasyon uzaklığı 1,96 Å'dur. Genellikle oksitli bileşiklerin çoğu kararlı olup, havadaki oksijenle tepkimeye girmezler (Çelik, 2005; Klingshirn, 2007).



Şekil 1.2. ZnO için a) kübik kayatuzu b) kübik çinko sülfid c) hekzagonal wurtzite kristal yapıları. (siyah küreler O ve gri küreler ise Zn atomlarını göstermektedir).

ZnO, kırmızı çinko madeni de denilen doğal çinko mineralinden meydana gelmektedir. ZnO'nun büyük bir kısmı su içinde çözünmez, fakat asitler ve alkali maddeler içerisinde çözünebilirler. ZnO parlak ve ışığa duyarlı bir malzeme olmasının yanında, ince film formu piezoelektrik karakter göstermektedir (Brandon, 2008).

Çinko oksit ince filmlerinin elde edilmesi için, radyo frekans magnetron püskürtme (Choi ve ark., 2007), kimyasal buhar çöktürme (Chao ve ark., 2008), sol-gel (Özgür ve ark., 2005), darbeli lazer çöktürme (Van ve ark., 2008), metal organik kimyasal buhar çöktürme (Zukova ve ark., 2007), kimyasal püskürtme (Bacaksiz ve ark., 2008) gibi çeşitli ince film üretim teknikleri kullanılmaktadır. Bu tekniklerin arasında kimyasal püskürtme tekniği, ekonomik ve basit olmasının yanısıra üretilen filmlerin geniş yüzeylere sahip olması gibi avantajları sayesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Vigil ve ark., 2000).

ZnO bünyesinde barındırmış olduğu bu özellikler nedeniyle günümüzde birçok uygulama alanı olan bir malzemedir. ZnO, cep telefonları gibi cihazlarda voltaj dalgalanmalarını engellemek amacıyla varistor olarak kullanılır, boyalarda renk veren madde olarak bilinir ve hatta çin beyazı rengi beyaz pigmentin çinko oksitten yapılan özel bir çeşididir. ZnO, birçok yiyecek maddesi içinde çinko kaynağı olarak kullanıldığı gibi kauçuk ve lastik tipi malzemelerde dolgu maddesi olarak da kullanılır. Ayrıca UV ışığı soğurma özelliği sebebiyle güneş yanıklarına karşı önlem olarak güneş kremlerinin içerisinde de bulunmaktadır (www.naturalpigments.com).

Günümüz teknolojilerinde kullanımı dışında ZnO'nun gelecek teknolojileri açısından da oldukça potansiyel sahibi bir malzeme olduğunu görüyoruz. ZnO'nun geniş bir band aralığına sahip olması, potansiyel uygulamalar açısından en genel olarak LED ve lazer diyotlarında kullanılmasına olanak sağlamaktadır. GaN tabanlar kullanılarak elde edilen çinko oksit ince filmlerinin oda sıcaklığında ki eksiton bağlanma enerjisi yaklaşık olarak 60 meV olarak hesaplanmıştır (Özgür, 2005). Bunun sonucu olarak da oda sıcaklığında oldukça parlak bir emisyon elde edilebilme olanağı bulunmaktadır. ZnO filmlerinin yüksek radyasyona ve kimyasal aşınmaya karşı göstermiş olduğu direnç diğer elektronik uygulamalarda kullanımını sağlamaktadır. Ayrıca radyasyona karşı göstermiş olduğu dayanıklılık ZnO'nun uzay uygulamalarında da rahatlıkla kullanılabilir olmasını sağlamaktadır (Kucheyev, 2003)

ZnO malzemesi, Al, In gibi III. grup elementleri ile katkılандığında saydam elektrotlarda verimli bir şekilde kullanılabilir. Günümüzde bu tip uygulamalar için tercih edilen bir malzeme olan indiyum kalay oksit (ITO)'e göre çok daha ucuz maliyetli ve daha az zehirli bir malzemedir.

ZnO'nin yapısındaki doğal nokta kusurlar iletkenliğin temel belirleyicisidir. p-tipi iletkenliğini kontrol etmek yönündeki problemler çalışmaları güçleştirse de, %1-10 oranındaki manyetik iyon (Mn, Co, V gibi) katkısı sonucu ZnO ince filmleri oda sıcaklığında ferromanyetik özellik kazanabilir. Bu da ZnO'nin 21. yüzyılın iletişim teknolojisi olan spintronik malzemeler için iyi bir aday olmasını sağlamaktadır. Günümüzde bu tip spintronik devre uygulamalardan biri olan manyetik RAM üretimlerine başlanmış olup bugün kullandığımız elektronik devrelere oranla daha az güç harcayan ve çok küçük yapılarda olabilen spintronik devrelerin hızlı bir gelişim göstermesi beklenmektedir.

1.4. Amaç

ZnO sahip olduğu fiziksel özellikler sebebiyle teknolojinin birçok alanında kullanılmaktadır. Farklı katkı maddeleri kullanılarak (In, Al, Ga vs.) elde edilen n-tipi ZnO filmleri fotovoltaik güneş pilleri, optoelektronik devreler v.s gibi cihazlarda kullanılabilir. Li, Na ve N, As gibi I. ve V. grup elementleriyle katkılanarak elde edilen p-tipi ZnO filmleri ise n-ZnO/p-ZnO homoeklem yapılarında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada da, ZnO'e geçiş elementlerinden Co katkılanarak ferromanyetik özellik kazandırılmaya çalışılmıştır. Ferromanyetik özellik kazanan ZnO filmleri, bu özelliğini oda sıcaklığında gösterebildiği takdirde geleceğin teknolojisi olarak adlandırılan spintronik cihazlarda kullanımı düşünülen ilk malzemedir.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Bu tez çalışmasında Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği kullanılarak katkısız ve Co katkılı (%2, 4 ve 6) ZnO filmleri üretilmiş olup, elektrik, optik, yapısal, manyetik ve yüzeysel özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma süresince elde edilen sonuçların gerek yorumlanmasında gerekse kıyaslanmasında literatürdeki konu ile ilgili diğer çalışmalardan faydalanılmıştır. Bu bölümde faydalandığımız literatürdeki diğer çalışmalardan birkaç tane örnek verilmektedir.

2.2. ZnO:Co Filmleri ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar

Zou ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada, plazma destekli kimyasal buhar çöktürme (PECVD) tekniği kullanılarak tek kristal üzerine katkısız ve Co katkılı (%2 ve 6) ZnO filmleri üretilmiş olup, üretilen bu filmlerin optik, manyetik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. İnce filmlerin tümünün Wurtzite yapıda olduğu ve ZnO matrixi içerisinde Co^{2+} iyonlarının Zn^{2+} iyon sitelerini işgal etmiş olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Co katkı oranı arttırıldıkça c örgü sabitinde küçük de olsa bir azalma gözlenmiştir. Filmlerin mıknatıslanmasının akıma ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelendiğinde, 300 K üzerinde Co katkılı filmlerin ferromanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

Belghazi ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, katkısız ve Co katkılı (%0-0,99) ZnO ince filmleri 450°C taban sıcaklığında cam tabanlar üzerine kimyasal püskürtme tekniği ile üretilmişlerdir. Yapısal özelliklerinin incelenmesi neticesinde ZnO filmlerinin Wurtzite yapıda oldukları ve ZnO haricinde başka bir fazın bulunmadığı tespit edilmiştir. Filmlerin UV-visible spektrumları kullanılarak yapılan incelemeler Co^{2+} iyonlarının Zn^{2+} iyon sitelerini işgal ettiğini ortaya çıkarmıştır. Aynı zamanda, bütün filmlerin görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe (\geq %70) sahip oldukları belirlenmiş ve yasak enerji aralıkları her bir film için 3,25 eV olarak hesaplanmıştır. Alınan mıknatıslanma ölçümleri sonucunda ise düşük sıcaklıklarda tüm filmlerin paramanyetik özellik gösterdiği ve ferromanyetizmaya rastlanmadığı gözlenmiştir.

Bacaksız ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada, kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak katkısız ve Co katkılı (%1, 3 ve 5) ZnO filmleri elde edilmiştir. XRD

incelemeleri neticesinde Wurtzite yapının bozulmadığı ve filmlerin hekzagonal yapıda (002) tercihli yönelimini gösterdiği belirlenmiştir. Örgü sabiti c , katkısız ZnO için 0,5186 nm iken katkı oranı artırılmasına bağlı olarak 0,5287 nm değerine çıkmıştır. Sıcaklık (20-290 K) ve manyetik alan (H)'a karşılık alınan mıknatıslanma ölçümleri sonucunda oda sıcaklığında histerisis eğrisi elde edilmiştir. Optik incelemeler neticesinde ZnO filmlerinin yasak enerji aralığının %3 Co katkılı filmler için arttığı ve %5 katkılı filmler için ise azaldığı tespit edilmiştir.

Van ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada, PLD tekniği ile Al_2O_3 safir taban üzerine katkısız ve %10 Co katkılı ZnO ince filmleri 100 ve 600°C olmak üzere iki farklı taban sıcaklığında üretilmiştir. Filmlerin XRD desenleri üzerinde, (002) ve (004) ZnO fazına ait pikler mevcut olup, Co fazına ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Filmlerin manyetik özelliklerinin sıcaklığa ve filmlerin yapısal özelliklerine kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu görülmüştür. 100 ve 600°C'de elde edilen her iki film içinde elektron konsantrasyonu (10^{21} cm^{-3}), yasak enerji aralığı ve geçirgenlik gibi fiziksel özelliklerinde önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.

Kumar ve Khare (2007) tarafından yapılan çalışmada, katkısız ve %2 Co katkılı ZnO ince filmleri CVD tekniği ile tek kristal safir (0001) taban üzerine üretilmişlerdir. Üretilen ince filmlerden bazıları vakum altında (1,33Pa) 450°C sıcaklıkta tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmlerin sıcaklığa bağlı iletim mekanizmalarının incelenmesi sonucunda, tavlınmamış ZnO filmleri için aktivasyon enerjisi 16,87 meV, tavlınmış ve Co katkılı ZnO filmleri için aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 6,4 meV ve 9,2 meV olarak hesaplanmıştır. Tavlınmamış ZnO filmleri için taşıyıcı konsantrasyonu $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ iken tavlınmış filmler için $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Alınan SEM ve XRD ölçümleri sonucunda Co katkısının filmlerin yüzey morfolojisinde herhangi bir değişime neden olmadığı ve Co'a ait yeni bir fazın oluşmadığı belirlenmiştir.

Brihi ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, reaktif magnetron co-sputtering tekniğini kullanarak %5 oranında Co katkılı ZnO ince filmleri Al_2O_3 taban üzerine 600°C sıcaklıkta ve 400 nm kalınlıkta üretilmişlerdir. Daha sonra filmler lazerle tavlınarak karşılaştırmaları yapılmıştır. XRD ölçümleri sonucunda, ZnO fazı haricinde herhangi bir faza rastlanılmamıştır. Raman ve UV-VIS-NIR ölçümleri Co^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyon sitelerini işgal etme durumunun her iki film içinde gerçekleştiğini göstermiştir. AFM ile yüzey morfolojileri incelendiğinde lazerle tavlınan film yüzeylerinde bir iyileşme olduğu gözlenmiştir. Bunun yanısıra lazerle tavlamanın filmlerin manyetik özellikleri üzerine herhangi bir etkisi görülmemiştir.

Liu ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, plazmayla geliştirilmiş PVD metodu kullanılarak %5 Co katkılı ZnO ve %5 Co-%1 Al katkılı ZnO ince filmlerini üretilmiştir. Alınan x-ışını kırınım desenleri sonucunda filmlerin hegzagonal kristal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Al katkısı olmayan filmlerde 5K'de bile paramanyetik özellik görülmesine rağmen, Al katkısı olan filmlerde ise oda sıcaklığında ferromanyetik özellik görülmüştür. Bu da Co katkılı ZnO filmlerine başka bir element katkılanması durumunda manyetik özelliklerinin nasıl değişeceği konusunda fikir vermiştir.

Zukova ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, PI-MOCVD tekniği ile, (1102) safir taban kullanılarak farklı Co konsantrasyonlarında ZnO ince filmleri elde edilmiştir. Üretilen filmlerin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Üretilen bütün filmler (%20 katkı hariç) oda sıcaklığında manyetik özellik göstermişlerdir. Özellikle %2 Co katkısından daha düşük olan katkı oranları için doyma momenti oldukça büyük çıkmıştır. Bununla beraber %10 Co katkısı için doyma momenti oldukça düşük seviyelere ulaşmış ve katkı oranı %20'lere çıkartılınca da ZnO:Co filmleri manyetik özelliklerini yitirdiği belirlenmiştir.

Kim ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, sol-gel tekniği ile katkısız ve Co katkılı (%5, 10, 15 ve 20) ZnO ince filmleri cam taban üzerine üretilmiştir. Üretilen bu filmlerin çeşitli fiziksel özellikleri XRD, XPS, Hall ölçümleri ve AGM sistemi kullanılarak incelenmiştir. XRD desenleri incelendiğinde, ZnO'in Wurtzite yapıda olduğu ve Co katkısına bağlı olarak herhangi bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. %10 Co katkılı filmler için pik şiddetleri yüksek olup, Co konsantrasyonu arttıkça pik şiddetlerinde azalma olduğu belirlenmiştir. %10 Co katkısının filmler üzerindeki etkisi alınan elektrik ölçümlerinde de gözlenmiş ve en düşük özdirenç bu katkı oranlı filmde görülmüştür. XPS ölçümleri sonucunda yapıda herhangi bir Co metal kümesine rastlanılmamıştır. Yapılan AGM analiz sonuçlarında tüm filmlerin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösterdiği belirlenmiş ve en büyük manyetik doyuma %10 Co katkısında rastlanılmıştır. Bunun nedeni olarak da Co^{2+} iyonlarının Zn^{2+} iyon sitelerini düzenli bir şekilde işgal etmesi gösterilebilir.

Cao ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada, katkısız ve Co katkılı (%2, 5 ve 7) ZnO ince filmleri Si (100) taban üzerine elektro çöktürme tekniği ile elde edilmiştir. Tüm filmlerin XRD incelemeleri sonucunda Co iyonlarının yapının içine çok iyi bir şekilde nüfuz ettiği belirlenmiştir. Büyütülen filmlerin hiçbirinde oda sıcaklığında ferromanyetik özellik görülmez iken filmlere, reaktif gaz olarak amonyakın kullanıldığı plazma ortamında yapılan tavlama işleminden sonra Co katkılı bütün filmlerde oda sıcaklığında ferromanyetik etki görülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda katkısız ZnO ince filmler

için yasak enerji aralığı 3,26 eV bulunurken, Co konsantrasyonuna bağlı olarak yasak enerji aralığının azaldığı gözlenmiştir.

Belghazi ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada, sol-gel tekniği kullanılarak katkısız ve Co katkılı (%1, 3, 5 ve 10) ZnO ince filmleri iki farklı taban üzerine [Si(100) ve SiO₂] üretilmiştir. Si tabanlı filmler 600°C’de, SiO₂ tabanlı filmler ise 300°C sıcaklıkta üretilmiş olup, daha sonra üretilen bu filmler 600°C tavlansmıştır. Alınan UV-VIS ölçümleri sonucunda Co²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının yapı içerisinde yer değişimlerinde herhangi bir problem gözlenmemiştir. Son olarak alınan manyetik ölçümlerde ZnO:Co filmlerinin ferromanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Buradaki en şaşırtıcı sonuç ise katkısız ZnO filmleri için ferromanyetik özelliğin gözlenmiş olmasıdır.

Song ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada dc reaktif magnetron co-sputtering tekniği kullanılarak 200°C’de katkısız ve %4 oranında Co katkılı ZnO ince filmleri elde edilmiştir. Alınan XRD ölçümleri sonucunda filmlerin hegzagonal yapıda oldukları ve tüm piklerin ZnO fazında olduğu belirlenmiştir. Manyetik ölçümler sonucunda, Co katkısının ZnO ince filmlerine oda sıcaklığında ferromanyetik özellik kazandırdığı tespit edilmiştir. Bu da ZnO:Co filmlerinin spintronik devreler ve kuantum bilgisayarlarında kullanılabilir olduğunu bir kez daha göstermiştir.

Choi ve Kim (2006) tarafından yapılan çalışmada, reaktif rf magnetron sputtering tekniği kullanılarak Al₂O₃ (001) taban üzerine katkısız ve %1,7-4,5 oranlarında Co katkılı ZnO ince filmleri elde edilmiştir. XRD desenlerinden filmlerin hegzagonal ZnO yapısında kristalleştikleri belirlenmiş olup, desen üzerinde herhangi bir metalik Co fazına rastlanılmamıştır. Bu veriler alınan XPS, FESEM ve UV-VIS-IR analizleri ile de desteklenmiş ve Co fazına rastlanılmamıştır. Diğer çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da oda sıcaklığında ferromanyetik etki gösteren ZnO:Co ince filmleri, gelecekte pek çok spintronik devrede (spin LED, MRAM) kullanılabilirliğini bir kez daha kanıtlamıştır.

Liu ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada ICP-PVD tekniği ile Si(100) taban üzerine ZnO filmleri üretilmiştir. Katkı elementi olarak %5, 10 ve 15 oranlarında Co kullanılmıştır. XRD ölçümleri sonucunda yapıda bir değişimin olmadığı gözlenmiş ve hegzagonal yapının korunduğu belirlenmiştir. Yine bu ölçümlerin sonucu olarak Co²⁺ iyonlarının Zn²⁺ sitelerini işgal ettiği gözlenmiştir. UV-VIS spektrumu ölçümleri sonucunda, Co katkı oranının artışıyla beraber yasak enerji aralığında bir azalma gözlenmiştir. Alınan manyetik ölçümler sonucunda Co katkısı ZnO ince filmlerin ferromanyetik özellik göstermesine sebep olmuş ve bu durum sonuçlarda açıkça görülmüştür.

Bouloudenine ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada, Zn:Co (%2-25) filmleri hidrotermal tekniği ile elde edilmiştir. Filmlerden alınan XRD ölçümleri sonucunda hegzagonal ZnO yapısına ait piklerin yanında Co₃O₄ pikine de rastlanılmıştır. Manyetik ölçümlerden ise, filmlerin oda sıcaklığında herhangi bir ferromanyetik özellik göstermediği, bunun yerine paramanyetik özellik gösterdikleri belirlenmiştir.

Dinia ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada magnetron co-sputtering tekniğini kullanılarak %25 Co katkılı ZnO ince filmleri 400°C’de elde edilmiştir. XRD ölçümleri sonucunda Co katkısının ZnO’ün yapısında herhangi bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir. Alınan optik ölçümler Co²⁺ iyonlarının Zn²⁺ iyon sitelerini çok düzenli bir şekilde işgal ettiğini göstermiştir. Alınan manyetik ölçümler sonucunda filmlerde ferromanyetik etki gözlenmiştir ve ZnO:Co filmlerinin doyma mıknatıslanması 0,2 μ_B/Co olarak bulunmuştur. Daha sonra bu filmler 520°C’de He iyonları ile bombardıman altında bırakılmıştır. Bu işlemin 6×10¹⁶ cm⁻²’lik dozunda manyetik momentte büyük bir artış gözlenmiş ve 0,37 μ_B/Co gibi yüksek bir değer ölçülmüş olup bununla birlikte filmlerin kristallik kalitelerinde de artış gözlenmiştir. Fakat dozun daha da arttırılması sonucunda manyetik momentin giderek azaldığı ve 0,13 μ_B/Co değerine kadar düştüğü belirlenmiştir. Bütün bu verilere dayanarak bu değişimlerin sebebinin ZnO’ün yapısında ki serbest taşıyıcıların yoğunluğundaki azalma ya da artışlardan kaynaklı olduğu düşünülebilir.

Kim ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada, PLD tekniği kullanılarak %6 ve 30 arasında değişen konsantrasyonlarda Co kullanılarak safir taban üzerine ZnO filmleri üretilmiştir. Optik spektra analizleri sonucunda yasak enerji aralığının Co katkısına bağlı olarak lineer bir artış gösterdiği belirlenmiş ve bu E_g=3,231+1,144x eV (x=0,06-0,3) şeklinde formülize edilmiştir. Bu bağıntının sonucu olarak %30 Co katkılı ZnO filmlerinin yasak enerji aralıkları ~3,3 eV olarak hesaplanmıştır.

Prellier ve ark. (2003) tarafından yapılan çalışmada, Zn ve Co metalik hedefler kullanılarak Al₂O₃ taban üzerine PLD tekniği ile %5 ve %8 Co katkılı ZnO filmleri büyütülmüştür. Alınan XRD ölçümleri sonucunda ZnO fazına ait olan (002) ve (004) yönelimindeki piklerin yanı sıra tabana ait olan Al₂O₃ (006) pikleri de gözlenmiştir. Alınan manyetik ölçümler sonucunda %8 Co katkılı ZnO filmleri ferromanyetik özellik göstermiş ve bu filmler için Curie sıcaklığı ~300 K olarak belirlenmiştir. ZnO:Co filmlerinin göstermiş olduğu bu özellik spin temelli elektronik devrelerin kullanımı açısından oldukça yararlı bir kapı aralamıştır.

Kim ve ark. (2003) tarafından yapılan çalışmada, ZnO:Co ince filmleri safir (0001) taban üzerine PLD tekniği ile 400°C ve 700°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta büyütülmüştür. XRD ölçümleri sonucunda 700°C sıcaklıktaki %25 Co katkılı filmler için de hegzagonal yapının bozulmadığı gözlenmiştir. Bunların haricinde safire ait (006) piki de alınan ölçümler sonucunda görülmüştür.

Qi ve ark. (2003) tarafından yapılan çalışmada, Katı-faz reaksiyon ve reaktif e-demeti buharlaştırma tekniği ile %15 Co katkılı ZnO ince filmleri Si(100) taban üzerine büyütülmüşlerdir. Üretim parametrelerinden taban sıcaklığı 250°C'den başlayarak 50°C'lik adımlar halinde arttırılarak 5 adet ince film üretilmiştir. Daha sonra üretilen ince filmlerin XRD ölçümleri alınarak taban sıcaklığının filmlerin yapısal özelliklerinde ne gibi değişimlere yol açacağı gözlenmeye çalışılmıştır. 250°C'de üretilen filmlerde ZnO fazına ait (002) pikinin yanı sıra (101) piki de gözlenmiştir. Taban sıcaklığının artmasına bağlı olarak farklı yönelimlere sahip pikler de ortaya çıkmasına rağmen (002) piki tüm filmler için baskın olup tercihli yönelim olarak belirlenmiştir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Giriş

Yarıiletken ince filmlerin elektrik, manyetik, optik, yapısal, yüzeysel gibi pek çok fiziksel özellikleri üzerinde farklı atomlarla katkılama yapılmasının büyük rol oynadığı bilinmektedir. Bu çalışmada ZnO filmleri farklı oranlarda Co elementi ile katkılanmıştır. Filmler basit ve ekonomik bir üretim tekniği olan ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Co katkısı %2, 4 ve 6 oranlarında seçilmiş ve 275 ± 5 °C taban sıcaklığında ZnO ince filmleri üretilmiştir.

3.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği

Kimyasal Püskürtme Tekniği, elde edilecek malzemenin elementlerini içeren tuzlarından belirli konsantrasyonlarda ve hacimlerde hazırlanan sulu çözeltisinin önceden ısıtılmış cam, seramik veya metalik tabanlar üzerine belirli bir akış hızında belirli bir süre taşıyıcı gaz olarak azot gazı veya hava kullanılarak püskürtülmesine dayanan bir tekniktir. Katı filmler kimyasal reaksiyon sonucunda tabanlar üzerinde oluştuğu için, bu teknik kimyasal bir teknik olarak bilinir (Akyüz, 2005).

Kimyasal Püskürtme Tekniği, diğer birçok kimyasal film hazırlama tekniklerinden farklı olarak hem uygulanabilirlik açısından hem de malzeme fiyatları açısından oldukça düşük maliyetli bir işlemdir. Bu teknik herhangi bir bileşimde film hazırlamak için oldukça kolay olup, yüksek kalitede taban veya kimyasal gerektirmez. Şu ana kadar bu teknik, yoğun filmlerin, gözenekli filmlerin ve toz halde üretilen filmlerin oluşumu için kullanılmıştır (Perednis ve Gauckler, 2004).

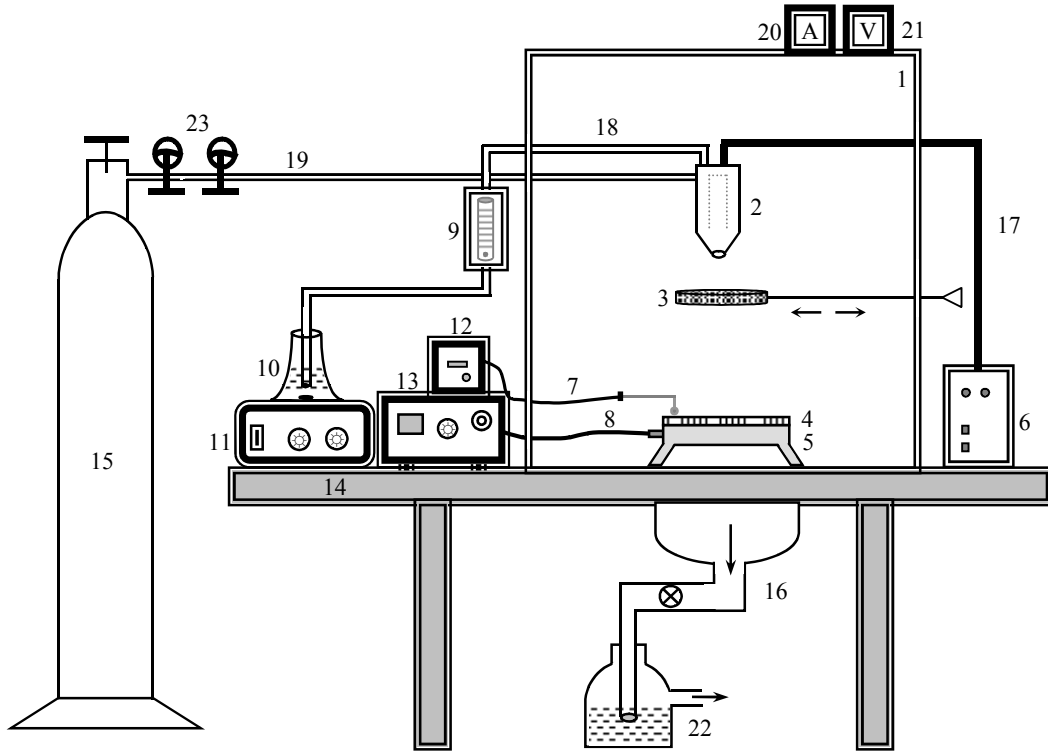
UKP özellikle metal oksitlerin üretiminde oldukça başarılı bir yöntemdir. Filmlerin kalitesi ve özellikleri üretim parametrelerine önemli derecede bağlıdır. Bu parametrelerden en önemlisi olarak taban yüzey sıcaklığını gösterebiliriz. Üretimin yüksek sıcaklıklarda yapılması üretilen filmlerin pürüzlü ve daha gözenekli yapıda olmasına yol açabilir. Tersi bir durumda düşük sıcaklıkta üretilen filmlerde ise ince film yüzeylerinde çatlaklar oluşabilir. Ayrıca üretim sıcaklığının üretilen filmlerin kristalleşmesi, yapısı ve diğer fiziksel özellikleri üzerine de büyük bir etkisi vardır. Üretim için hazırlanmış olan çözelti de ince filmlerin morfolojisi ve diğer fiziksel özellikleri üzerine etkisi olan bir diğer

parametredir. Çözelti içerisine konulan farklı katkı maddeleri üretilecek olan filmlerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir (Perednis ve Gauckler, 2004). Bunların dışında püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, püskürtme hızı ve zamanı, taşıyıcı gaz ve taban cinsi de oluşacak olan filmlerin kalitesini etkileyebilecek diğer parametrelerdir (Krishnakumar ve ark., 1987).

Bir püskürtme takımı atomizer, püskürtme başlığı, taban ısıtıcısı, sıcaklık ayarlayıcıları ve başlangıç püskürtme çözeltisinden oluşur. Üretilen filmlerin yüzey homojenliği ve kalitesi püskürtme başlığının tipine bağlı olarak değişim gösterir. Kimyasal püskürtme tekniğinde genel olarak kullanılan püskürtme başlığı çeşitlerini; sıvının hava akımına maruz bırakıldığı hava püskürtme sistemi (air blast), sıvının yüksek elektrik alanına maruz bırakıldığı durgun elektrikli sistem (electrostatic) ve ultrasonik frekanslarla daha iyi atomizasyon için gerekli olan kısa dalga boyları üreten ultrasonik nebulizatör (ultrasonic) şeklinde sıralayabiliriz (Balkenende ve ark., 1996).

Bu yöntemle metal ve tek kristal ince filmlerin elde edilememesi yöntemin dezavantajlarından biridir. n-tipi ve p-tipi katkılı yarıiletken üretimi için oldukça uygun olan bu yöntemle birlikte vakumda buharlaştırma tekniği kullanılarak metal-yarıiletken-metal kontakları ve hetero yapıda p-n eklemleri yapılabilmektedir (Atay, 2001). Bu yöntemin diğer dezavantajı ise elde edilen filmlerin yüzeylerinin homojen olmaması ve düşük verimliliğe sahip olmasıdır. Yüzeyin homojenliği püskürtülen damlacıkların büyüklüğünün yanı sıra dağılımına da bağlıdır. Damlacık büyüklüğü ultrasonik püskürtme başlığı kullanılarak giderilebilmektedir. Püskürtme başlığına filtre takılması ve çözeltinin buğu şeklinde dağıtılması ile boyutları istenmeyen büyüklükte olan damlacıkların süzülerek tekrar kullanılması ile homojenlik sağlanmaya çalışılmıştır. Düşük verimlilik ise damlacıkların tabana doğru taşınmasının kontrol edilmesi esasına dayanan kimyasal püskürtme ile çözülmüştür. Taşıma kontrolü, taban ile sisteme eklenen elektrotlar arasında oluşturulan elektrik alanda damlacıkların yüklenmesi ve elektrikselsel kuvvetlerin etkisini kullanarak yapılmaktadır (Özkan, 2007).

Şekil 3.1'de verilen şematik diyagramda (1) püskürtme odacığı, (2) ultrasonik püskürtme başlığı, (3) hareketli tava, (4) cam tabanlar, (5) gömme rezistanslı bronz blok, (6) osilatör, (7) 1. termoçift, (8) 2. termoçift, (9) akış hızı ölçer, (10) çözelti kabı, (11) ısıtıcılı-manyetik karıştırıcı, (12) yüzey sıcaklık göstergesi, (13) gömme rezistanslı bronz bloğun ısı kontrol edici düzeneği, (14) masa, (15) azot tankı, (16) fan, (17) osilatör kablosu, (18) çözelti akış hortumu, (19) taşıyıcı gaz hortumu, (20) ac ampermetre, (21) ac voltmetre, (22) içi kısmen su dolu kabı ve (23) vanaları göstermektedir.



Şekil 3.1. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin şematik diyagramı.



Şekil 3.2. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin fotoğrafı.

Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği, osilatör adı verilen bir güç vericisine bağlı püskürtme başlığını içerir. Belli frekansta gönderilen ultrasonik dalgalar çözeltinin daha iyi atomize edilmesini sağlar ve damlacık boyutunu küçülterek daha homojen malzemeler üretilmesine sebep olur (Taniguchi ve ark., 2002; Ivanov-Schitz ve ark., 2001). Ultrasonik püskürtme başlığı kullanılarak elde edilen filmlerin yüzeylerinin düzgün ve daha kaliteli oldukları bilinmektedir. Püskürtme işlemi boyunca ultrasonik püskürtme başlığının çıkış kısmında tortular ve aşınmalar oluşmakta ve bu durum taban üzerine ulaşan damlacıkların geometrisini bozmaktadır. Bunun sonucunda taban sıcaklığında ani değişimler olmakta ve cam tabanlar sıcaklık farkından dolayı kırılabilmektedir. Bu istenmeyen durumları önleyebilmek için püskürtme başlığının çıkış kısmının düzgün olmasına dikkat edilmeli ve başlık ara sıra değiştirilmelidir (Akyüz, 2005).

Kimyasal püskürtme tekniğinde taban sıcaklığı gömme rezistanslı bronz bloklulu bir elektrik ısıtıcısı (5000–6000 watt) ile sağlanmakta ve demir-konstantan termoçift ile kontrol edilmektedir. Taban sıcaklığı termoçift ile direkt veya dolaylı olarak okunabilir. Termoçiftin çıkışına bir dijital gösterge bağlanırsa taban sıcaklığı direkt olarak da okunabilir. Termoçift ile taban arasına çok az miktarda indiyum konularak ısıl iletim sağlanmaktadır. Bu teknikte taban sıcaklığının sabit bir değerde tutulması oldukça zordur ve belirlenen taban sıcaklığından $\pm 5^{\circ}\text{C}$ gibi bir sapma olmaktadır. Püskürtme esnasında taban sıcaklığı püskürtme ve kullanılan taşıyıcı gazın etkisiyle düşmektedir. Bundan dolayı istenen sıcaklıkta film üretebilmek için püskürtme yapılmadan önce taban daha yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmalıdır. Taban sıcaklığının düşük veya yüksek olması filmlerin tabana tutunmasını, kalınlıklarını ve dolayısıyla fiziksel özelliklerini önemli derecede etkiler. Düşük taban sıcaklığı filmlerin kalın olmasına ve yüksek taban sıcaklığı ise filmlerin daha ince olmasına sebep olur (Köse, 1993).

Taban ile püskürtme başlığı arasındaki uzaklık üretilen malzemelerin kalınlıkları ve fiziksel özellikleri üzerinde önemli rol oynar. Bu uzaklık genellikle 30-40 cm arasında değişmektedir. Püskürtme başlığının tabana yakın olması durumunda taban üzerinde bazı tortular oluşmakta ve bu durum taban sıcaklığının ani bir şekilde düşmesine neden olmaktadır. Daha uzun mesafelerde ise tabana ulaşan damlacıkların miktarı azalmakta, taban sıcaklığı artmakta ve sonuç olarak elde edilen filmler düzgün kalınlıklara sahip olmamaktadır (Akyüz, 2005).

3.3. ZnO:Co Filmlerinin Elde Edilmesi

Bu çalışmada ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak katkısız ve farklı Co katkılarında ZnO ince filmleri üretilmiş ve bu filmlerin yapısal, optik, elektrik, manyetik ve yüzeysel gibi bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir.

Katkısız ve Co katkılı (%2, 4 ve 6) ZnO filmlerinin üretilmesi için Zn kaynağı olarak 0,1 M'lık $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (çinko asetat) ve Co kaynağı olarak 0,1 M'lık $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ (kobalt klorür) çözeltileri hazırlanmış ve çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. Bu çözeltiler üretilen filme göre farklı oranlarda karıştırılarak, başlangıç püskürtme çözeltisi toplam 100 ml olacak şekilde hazırlanmıştır ve tüm filmler için püskürtme çözeltisi miktarı sabit tutulmuştur. Püskürtme çözeltisi, farklı kimyasal tuzların sulu çözeltilerinin karışımı olduğu için zaman zaman tortulaşmakta ve dolayısıyla püskürtme işlemi yapılamamaktadır. Bu yüzden püskürtme çözeltisi, üretime başlamadan önce erlenmayer içinde yaklaşık yarım saat bekletilmiştir ve tortulaşma olmadığı görüldükten sonra püskürtme işlemine geçilmiştir. Püskürtme çözeltisi, hem püskürtme işleminden önce hem de püskürtme işlemi esnasında manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılmıştır.

Isıtıcı taban olarak, 15×15×3 cm ebatlarında bronz plaka kullanılmıştır. Üzerinde film büyütmek için taban olarak mikroskop camları kullanılmıştır. Bu mikroskop camları 1×1 cm ebatlarında kesilmiş ve deiyonize su ile temizlenerek taban üzerine yerleştirilmeye hazır hale getirilmiştir. Daha sonra bu cam tabanlar, zımparalanarak temizliği sağlanan bronz plaka üzerine düzgün bir şekilde yerleştirilmiştir.

Taşıyıcı gaz olarak kullanılan azot gazı 0,2 kg/cm² basınç ile mikroskop cam tabanlar üzerine gönderilmiştir. Cam tabanlar, istenilen taban sıcaklıklarından farklı olarak, biraz daha yüksek değerlere kadar ısıtılmıştır. Bunun nedeni, püskürtme işlemine başladıktan sonra çözeltinin sıcaklığı ve azot gazının etkisiyle ani sıcaklık azalmalarının yaşanmasıdır.

Püskürtme çözeltisi, yaklaşık olarak 20 dk süre ile püskürtme hızı 5 ml/dk olacak şekilde cam tabanlar üzerine püskürtülmüştür. Püskürtme hızı akış hızı ölçer ile düzenli olarak kontrol edilmiştir. Taban sıcaklığı elektrik ısıtıcısı ile sağlanmış ve demir-konstantan termočift yardımı ile sıcaklık göstergesinden direkt olarak okunmuştur. Taban olarak kullanılan mikroskop camları ve püskürtme başlığı arasındaki mesafe ~40 cm olacak şekilde sabitlenmiş ve tüm filmler için çözeltiler aynı mesafeden püskürtülmüştür.

Filmler, üretim tamamlandıktan sonra püskürtme odacığı içerisinde bir süreliğine soğumaya bırakılmışlardır. Daha sonra filmler ölçümler için saklama kapları içerisinde tutulmuşlardır.

Bütün filmler hava ortamında elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar süresince filmlerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkileyen taban sıcaklığı, püskürtme hızı, püskürtme zamanı, püskürtülen toplam çözelti miktarı, taban ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe ve soğuma süresi gibi deney parametrelerinin sabit tutulmasına özen gösterilmiş ve sadece başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn ve Co konsantrasyonu üretilen filme göre değiştirilmiştir. Elde edilen ZnO:Co filmlerinin kalınlıkları, 3nm-20µm ölçüm aralıklı FILMETRICS marka F20 model ince film kalınlık ölçer cihazı ile ölçülmüştür. Filmlerin yüzeylerinde homojen dağılım olmadığı için, kalınlık değerleri filmlerin yüzeylerinin (1x1 cm²) on farklı bölgesinden ölçülmüş ve ortalama değerleri alınmıştır. Filmlerin elde edilmesi için kullanılan çözeltilerin miktarları ve üretilen filmlerin kalınlık değerleri Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. ZnO:Co filmlerinin elde edilmesinde kullanılan deney şartları.

Malzeme	Çözelti miktarı (ml)			Kalınlık (nm)	Büyüme Hızı (nm/dk)
	Çinko asetat	Kobalt diklorür	Toplam		
ZnO	100	-	100	234	11,7
ZnO:Co (%2)	98	2		394	19,7
ZnO:Co (%4)	96	4		394	19,7
ZnO:Co (%6)	94	6		233	11,6

Çizelge 3.1’den, ZnO:Co filmlerinin kalınlık değerlerinin 233-394 nm arasında değiştiği ve başlangıç püskürtme çözeltisi içerisindeki Co miktarı arttıkça ZnO filmlerinin kalınlıklarında düzenli bir değişimin olmadığı, %2 ve 4 katkı miktarları için kalınlığın arttığı ve %6 katkı miktarı için ise kalınlığın değişmediği belirlenmiştir.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

ZnO filmlerinin yapısal özellikleri üzerine katılama işleminin etkisini görmek amacıyla tüm filmlerin XRD desenleri toz metodu ile $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ aralığında alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak filmlerin yapısal özellikleri analiz edilmiştir.

4.1.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

X-ışınları, dalga boyları 0,1 ile 100 Å arasında değişen yüksek enerjili elektromanyetik dalgalardır (Hook and Hall, 1999; Blakemore, 1969). X-ışınları vakumda hızlı elektronlarla metal hedeflerin bombardıman edilmesi sonucunda oluşmaktadır. Katı kristallerin incelenmesinde kullanılan x-ışınlarının dalga boyları, atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte yaklaşık olarak 0,5 ile 2,5 Å arasında değişmektedir (Smith, 1990; Cullity, 1966).

X-ışını kırınımı ile kalınlık, kristalleşme düzeyleri, tane büyüklüğü, birim hücrenin özellikleri, kristal yapı bozuklukları, kristalde ortaya çıkan iç gerilmeler, kristal içerisinde bulunabilecek katkı atomları ve benzeri pek çok ayrıntı incelenmektedir (Durlu, 1992; Murt and Guldner, 1969; Afify ve ark., 1991a).

XRD ile numunenin içinde bulunan kimyasal bileşenlerin cinsi ve bu bileşenlerin numune içinde hangi fazda buldukları belirlenerek nitel analiz yapılabilir. Aynı zamanda nicel analiz de mümkündür. Çünkü numune içinde var olan bileşenlerin sahip olduğu piklerin şiddeti, bu bileşenin numune içindeki oranına bağlıdır. Bu şekilde bilinmeyen bir malzeme, kırınım deseni ve ASTM (American Society for Testing Materials) kartları kullanılarak tayin edilebilir (Bilgin, 2003).

Çok yoğun olarak kullanılan x-ışını kırınım teknikleri arasında, toz kırınım metodu, Laue metodu ve döner kristal metodu bulunmaktadır. Toz kırınım yönteminde, incelenecek olan kristal toz haline getirilir ve monokromatik x-ışınları demeti içine konur. Tozun her zerresi gelen demete göre keyfi şekilde yönelmiş küçük bir kristal gibi davranır (Hammond, 1997; Cullity, 1966). Katı numune üzerine gönderilen x-ışını demeti, Bragg

kanununa ($n\lambda=2d\sin\theta$) göre belirli açılarda kırınımına uğrar (Askeland, 1998). Bragg yasası iki şekilde kullanılabilir:

1. Dalgaboyu bilinen monokromatik bir x-ışını kullanılarak bilinmeyen bir numune üzerinde kırınım meydana getirilir ve θ açıları ölçülerek bilinmeyen düzlemler arası mesafe hesaplanır. Böylece malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilmiş olur.
2. Bilinmeyen bir malzemeye gönderilen x-ışını, bilinen bir kristalden geçirilerek belli açılarda kırınımına uğramış dalga boyu saptanır ve böylece bilinmeyen numunedeki elementlerin kalitatif ve kantitatif analizlerini gerçekleştirilmiş olur (Çelik, 2005).

Modern x-ışını cihazlarında, kırınımına uğrayan ışının şiddetini ve kırınım açısını ölçecek ışınım sayıcılar bulunmaktadır. Böylece kırınım açısı (2θ)'nın, kırınımına uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir (Smith, 1990).

Ticari metallerde ve alaşımlarda tane büyüklüğü değerleri daha dar sınırlar bulunan tipik değerlerden (10^{-2} - 10^{-3} cm) farklı olarak 10^{-1} cm' den 10^{-4} cm' ye kadar değişir. Tane büyüklüğü 10^{-5} cm' den daha küçük olursa bu durumda zerre büyüklüğü terimi kullanılır (Cullity, 1966). Kristal yapıda tane büyüklüğü, Scherrer bağıntısı olarak bilinen,

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

ifadesi ile verilir. Burada D tane büyüklüğü (çapı), β maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı pik genişliği (FWHM), θ dikkate alınan pikin Bragg açısı ve λ kullanılan x-ışınının dalgaboyudur (Hammond, 1997; Afify et al., 1991b).

Hegzagonal kristal yapı için örgü sabitleri ($a=b, c$) ve birim hücrenin hacmi (V);

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{ve} \quad V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (4.2)$$

bağıntıları kullanılarak hesaplanabilir. Burada d düzlemler arası uzaklığı ve (hkl) ise Miller indislerini temsil etmektedir (Cullity, 1966). Hegzagonal kristal yapı için $\frac{c}{a} = 1,63$

olarak verilmektedir (Kittel, 1966). Bu eşitliklerden yararlanarak örgü parametreleri hesaplanmaktadır.

Bir polikristal malzemenin yapısındaki tanelerin her birinin komşu tanelerden farklı olan bir kristallografik yönelimi vardır. Polikristal malzemeyi bir bütün olarak ele aldığımızda, bütün tanelerin yönelimleri farklı doğrultulardadır. Tanelerin yönelimleri, bazı doğrultular için az sayıda ve bazı doğrultular için ise çok sayıda olabilir. Tane yönelimlerinin çok sayıda olduğu doğrultular “tercihli yönelim” olarak nitelendirilir (Hammond, 1997; Cullity, 1966). Tanelerin tercihli yöneliminin ve diğer doğrultulardaki yönelimlerinin kalitesini belirlemek amacıyla; her bir yönelim için,

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{N^{-1} [\sum_N I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}]} \quad (4.3)$$

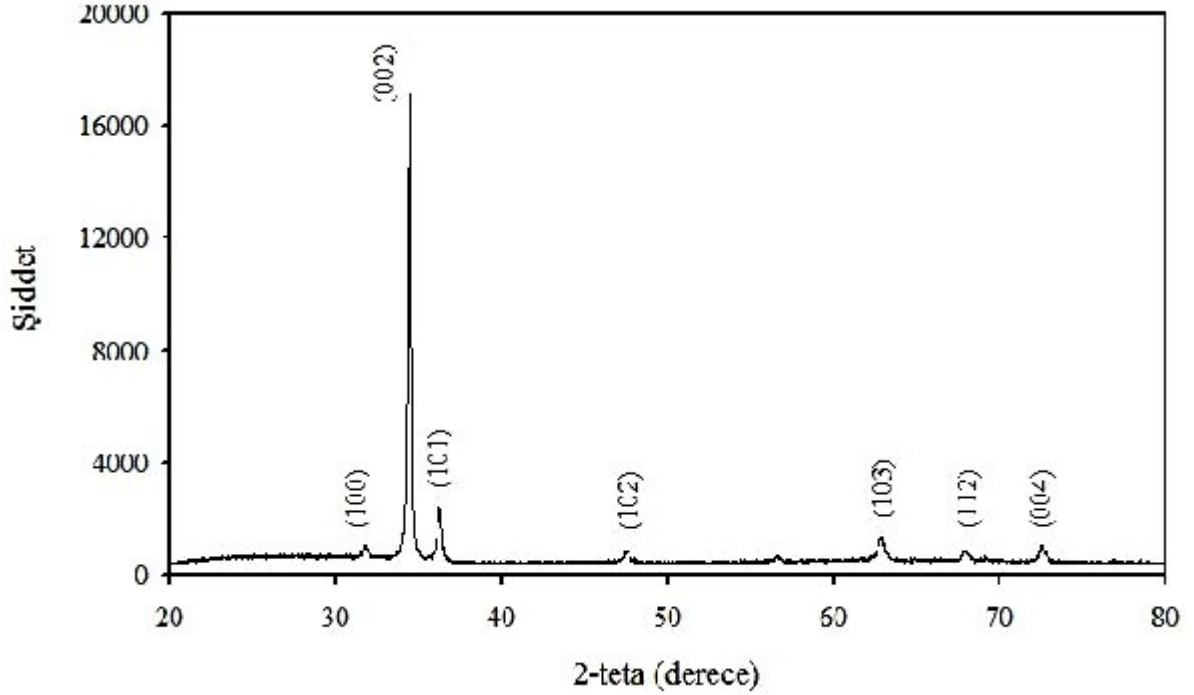
denklemler ile verilen yapılanma katsayısının (TC , texture coefficient) hesaplanması gerekmektedir. Burada $TC_{(hkl)}$ (hkl) yöneliminin yapılanma katsayısı, I/I_0 kırınımına uğramış x-ışını şiddetinin gelen x-ışını şiddetine oranı ve N ise kırınım deseni üzerindeki piklerin toplam sayısıdır (Nasser et al., 1998; Huang and Hon, 2001).

4.1.2. ZnO:Co Filmlerinin XRD Desenleri

ZnO:Co filmlerinin x-ışını kırınım desenleri, A 100 kV Philips twin tube X-ray diffractometer (PW/1050) cihazında $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalga boyu CuK_α ışını kullanılarak toz metodu ile $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ sınır değerleri arasında alınmıştır. ZnO:Co filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üst kısımlarında ASTM kartlarından elde edilen ilgili düzlemlere ait miller indisleri ve bu piklerin ait olduğu kristal sistemleri belirtilmiştir.

ZnO filmlerinin Şekil 4.1’de görülen x-ışını kırınım desenleri üzerinde farklı şiddet ve genişliklere sahip toplam yedi adet pik bulunmaktadır. Bu piklerin kırınım açısı (2θ), düzlemler arası uzaklığı (d), miller indisleri [(hkl)], kristal sistemleri, tane büyüklükleri (D), şiddet oranları (I/I_0) ve yapılanma katsayıları (TC) Çizelge 4.1’de verilmektedir. $2\theta=34,42^\circ$ ’de bulunan pik diğer piklere göre şiddeti ve yapılanma katsayısı en büyük olan bir pik olduğu için, ZnO filmlerinin tercihli yönelimi bu pik için belirlenen (002) doğrultusunda olup hegzagonal ZnO yapıdadır. Ayrıca $2\theta=36,24^\circ$ ’de de şiddeti diğerlerine göre daha büyük olan ve yarı pik genişliği dar olan bir pik daha bulunmaktadır. Kırınım

deseni üzerindeki piklerin keskin, şiddetli ve yarı pik genişliklerinin dar olması, ZnO filmlerinin kristalleşme düzeyinin iyi olduğunu göstermektedir. Desen üzerinde görülen bütün piklerin hegzagonal yapıdaki ZnO'ye ait olduğu ve filmlerin polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir.

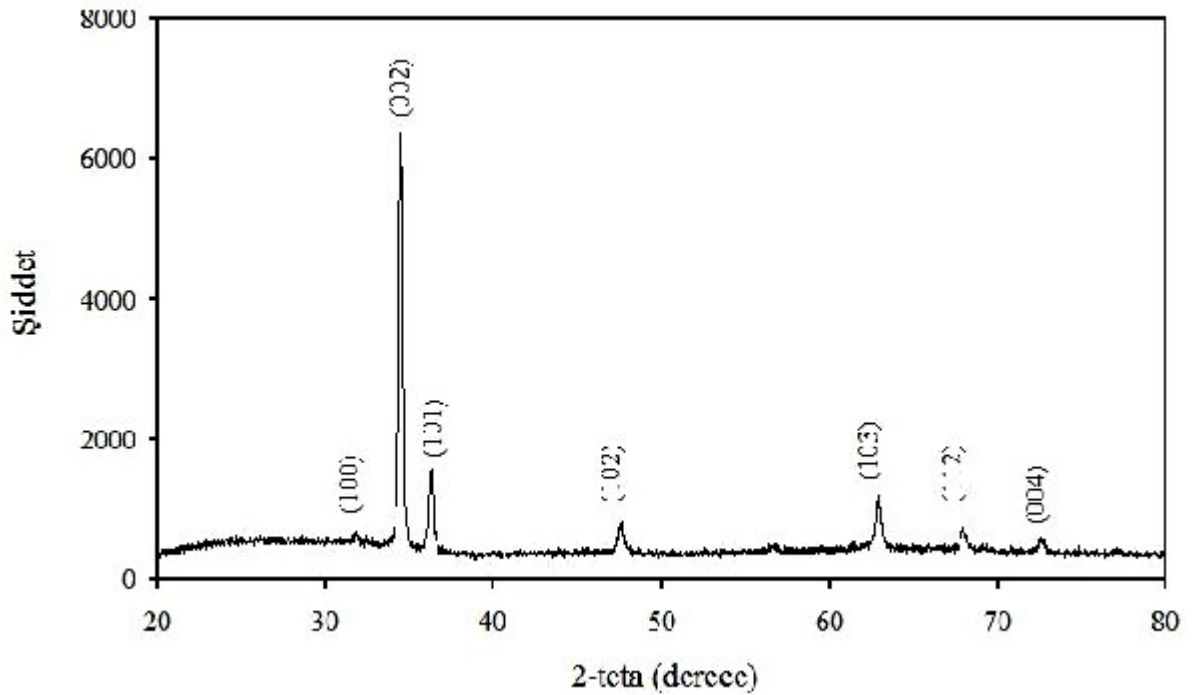


Şekil 4.1. ZnO filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

Çizelge 4.1. ZnO filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen veriler.

2θ (°)	d (Å)	(hkl)	Kristal sistemi	D (Å)	I/I_0	TC
31,720	2,8168	(100)	Hekzagonal ZnO	523	6,00	0,296
34,420	2,6034	(002)	Hekzagonal ZnO	410	100,00	4,930
36,240	2,4767	(101)	Hekzagonal ZnO	372	13,00	0,641
47,420	1,9156	(102)	Hekzagonal ZnO	643	4,00	0,197
62,840	1,4776	(103)	Hekzagonal ZnO	376	8,00	0,394
67,860	1,3800	(112)	Hekzagonal ZnO	355	5,00	0,246
72,520	1,3024	(004)	Hekzagonal ZnO	365	6,00	0,296

%2 Co katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım deseni Şekil 4.2’de verilmektedir. Bu desen üzerinde şiddetleri ve yarı pik genişlikleri farklı olan yedi tane pik bulunmaktadır. Kırınım deseninde görülen farklı şiddet ve genişliklere sahip piklere ait veriler Çizelge 4.2’de verilmektedir. $2\theta=34,46^\circ$ ’de görülen pik, diğer piklere göre en şiddetli ve en büyük yapılanma katsayısına sahip olduğu için, %2 Co katkılı ZnO filmlerinin tercihli yöneliminin bu pik için belirlenen (002) doğrultusunda ve hegzagonal ZnO yapıda olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda $2\theta=36,24^\circ$ ve $62,84^\circ$ ’de diğer piklerden daha şiddetli, yarı pik genişlikleri dar olan pikler de bulunmaktadır. %2 Co katkılı ZnO filmleri katkısız ZnO filmleri ile karşılaştırıldığında, pik şiddetlerinde özellikle de (002) yönelimine sahip pikin şiddetinde önemli derecede azalma olduğu gözlenmiştir. Pik şiddetlerinde gözlenen bu azalma, %2 Co katkılı filmlerin kristalleşme düzeylerinin ZnO filmlerinkine nazaran biraz bozulduğunu göstermektedir. Bu değişimin Co’ın yapıya girmesinin bir sonucu olduğunu söyleyebiliriz. Aynı zamanda kırınım deseninden, %2 Co katkılı ZnO filmlerinin polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir.

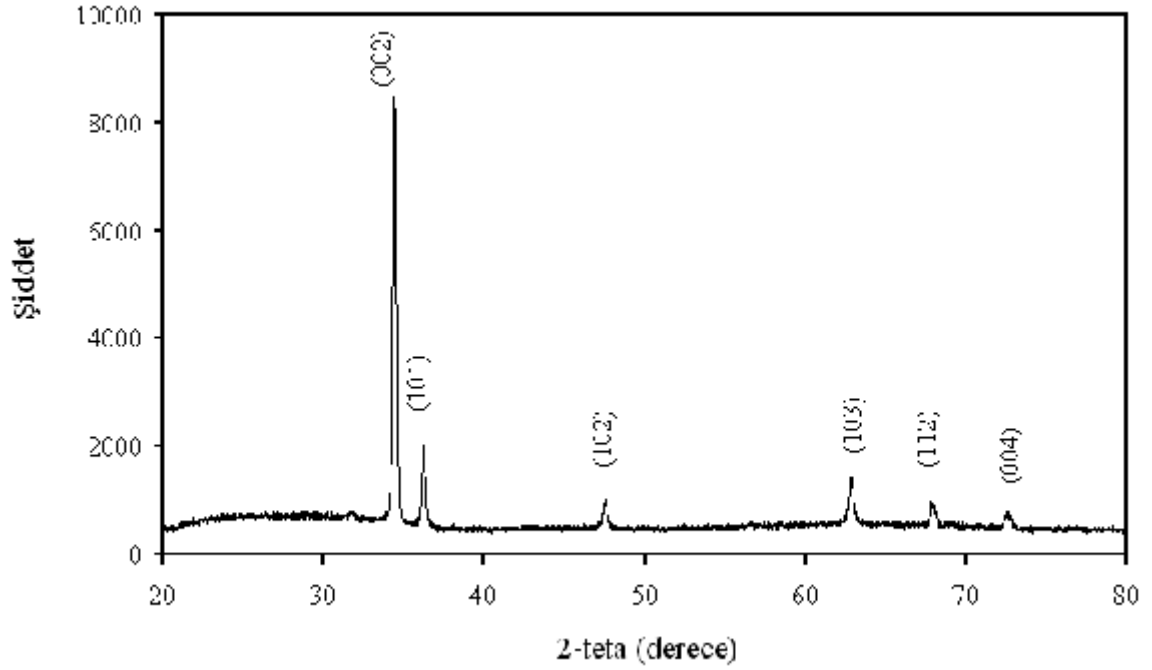


Şekil 4.2. ZnO:Co (%2) filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

Çizelge 4.2. ZnO:Co (%2) filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen veriler.

2θ (°)	d (Å)	(hkl)	Kristal sistemi	D (Å)	I/I_0	TC
31,780	2,8134	(100)	Hekzagonal ZnO	459	11,00	0,407
34,460	2,6005	(002)	Hekzagonal ZnO	370	100,00	3,704
36,240	2,4767	(101)	Hekzagonal ZnO	285	23,00	0,852
47,580	1,9095	(102)	Hekzagonal ZnO	322	12,00	0,444
62,840	1,4776	(103)	Hekzagonal ZnO	414	22,00	0,815
67,920	1,3789	(112)	Hekzagonal ZnO	304	12,00	0,444
72,540	1,3020	(004)	Hekzagonal ZnO	486	9,00	0,333

%4 Co katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım deseni Şekil 4.3'de ve bu desene ait veriler Çizelge 4.3'de görülmektedir. Şekil 4.3'deki desen üzerinde şiddetleri ve yarı pik genişlikleri birbirinden farklı olan altı adet pik bulunmaktadır. Bu kırınım deseni incelendiğinde, $2\theta=34,42^\circ$ 'de bulunan pik, diğer piklere göre daha şiddetli ve daha büyük TC değerine sahip olduğu için, tercihli yönelimin bu pik için belirlenen (002) doğrultusunda ve hegzagonal ZnO yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu film için de tercihli yönelim hem ZnO filmleri hem de %2 Co katkılı ZnO filmleriyle aynı olup, %2 ve %4 Co katkısının ZnO filmlerinin tercihli yönelimleri üzerinde etkisi olmadığı belirlenmiştir. Kırınım deseni incelendiğinde, %4 Co katkılı ZnO filmleri için pik şiddetlerinin katkısız ZnO'e göre azaldığı fakat %2 Co katkılı ZnO filmlerine göre ise çok fazla değişmediği hatta biraz arttığını söyleyebiliriz. Buradan %4 Co katkılı ZnO filmlerinin kristalleşme düzeylerinin katkısız ZnO filmlerinkine göre kötüleştiğini, fakat %2 Co katkılı ZnO filmlerinkine göre ise biraz düzeldiğini söyleyebiliriz. %2 ve %4 Co katkılı ZnO filmleri için kristalleşme düzeylerinin bozulmasını, Co'nun yapıya girmesi ve örgüde kusurlar oluşturması şeklinde açıklayabiliriz.



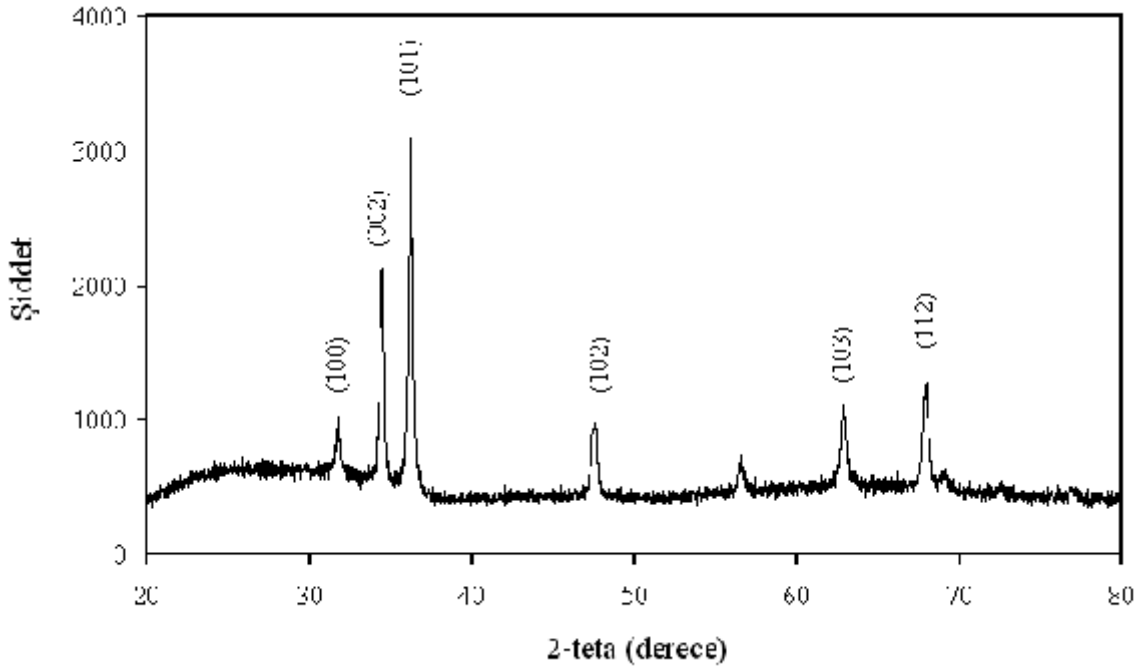
Şekil 4.3. ZnO:Co (%4) filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

Çizelge 4.3. ZnO:Co (%4) filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen veriler.

2θ (°)	d (Å)	(hkl)	Kristal sistemi	D (Å)	I/I_0	TC
34,420	2,6034	(002)	Hekzagonal ZnO	462	100,00	3,889
36,200	2,4794	(101)	Hekzagonal ZnO	412	23,00	0,894
47,520	1,9118	(102)	Hekzagonal ZnO	276	11,00	0,428
62,820	1,4780	(103)	Hekzagonal ZnO	414	17,00	0,661
67,860	1,3800	(112)	Hekzagonal ZnO	426	11,00	0,428
72,540	1,3020	(004)	Hekzagonal ZnO	365	9,00	0,350

%6 Co katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım deseni Şekil 4.4'de ve desen üzerinde görülen farklı şiddet ve genişliklere sahip olan piklerin özellikleri Çizelge 4.4'de verilmektedir. Kırınım deseni üzerinde farklı yarı pik genişliklerine ve şiddetlere sahip altı farklı pik bulunmaktadır. $2\theta=36,24^\circ$ de görülen pik en şiddetli ve en büyük TC değerine sahip pik olduğu için, %6 Co katkılı ZnO filmlerinin tercihli yönelimi bu pik için belirlenen (101) doğrultusunda ve hegzagonal ZnO yapısındadır. %6 Co katkılı ZnO filmleri için, diğer filmlere nazaran (002) yönelimindeki pik şiddeti keskin bir şekilde azalırken (101) yönelimindeki pik şiddetinde önemli bir artış göze çarpmaktadır. %2 ve %4 Co katkısı, ZnO filmlerinin tercihli yönelimleri üzerinde herhangi bir etkiye sahip

olmaz iken, %6 Co katkısı ZnO filmlerinin tercihli yönelimini (002) doğrultusundan (101) doğrultusuna değiştirmiştir. Aynı zamanda desen üzerindeki tüm piklerin şiddetlerinde önemli ölçüde azalma gözlenirken, yarı pik genişliklerinde de bir artma görülmektedir. Bu da, kristal yapısının %6 Co katkısıyla daha da kötüleştiğini ve Co'nun yapıya iyice nüfuz ettiğini ifade etmektedir. Ayrıca Şekil 4.4'ten %6 Co katkılı ZnO filmlerinin polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir.



Şekil 4.4. ZnO:Co (%6) filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

Çizelge 4.4. ZnO:Co (%6) filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen veriler.

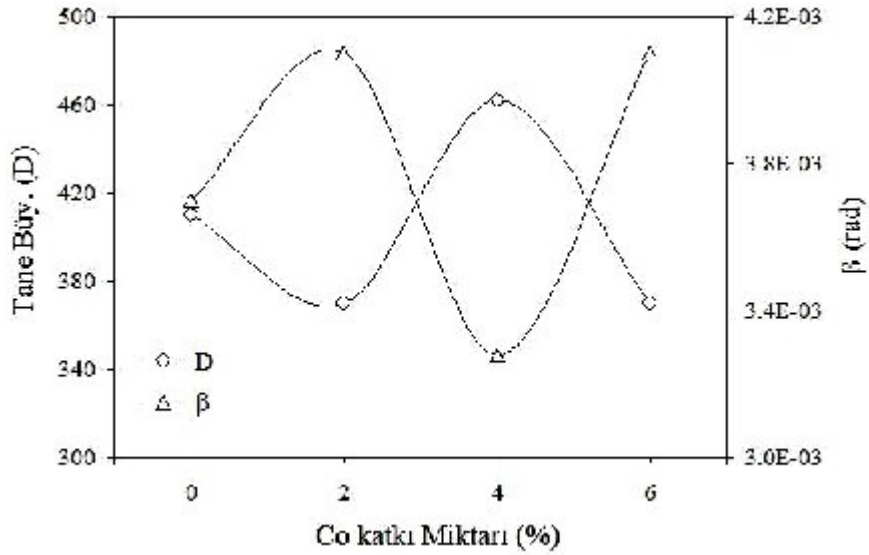
2θ (°)	d (Å)	(hkl)	Kristal sistemi	D (Å)	I/I_0	TC
31,680	2,8220	(100)	Hekzagonal ZnO	306	31,00	0,598
34,440	2,6019	(002)	Hekzagonal ZnO	370	68,00	1,312
36,240	2,4767	(101)	Hekzagonal ZnO	337	100,00	1,929
47,440	1,9148	(102)	Hekzagonal ZnO	550	32,00	0,617
62,820	1,4780	(103)	Hekzagonal ZnO	376	37,00	0,714
67,880	1,3796	(112)	Hekzagonal ZnO	386	43,00	0,830

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da, sırasıyla (002) ve (101) yönelimli pikler için artan Co katkı miktarına bağlı olarak tane büyüklüğü ve yarı pik genişliği değişim grafikleri verilmektedir. Bu grafiklere ait veriler ise Çizelge 4.5’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 incelendiğinde, hem (002) hem de (101) piki için tane büyüklüğü ve yarı pik genişliğinin Co katkı miktarına bağlı değişimi aynıdır. Yani her iki pik için de, tane büyüklüğü katkısız ZnO filmlerine göre, %2 ve %6 Co katkı oranları için azalırken, %4 Co katkılı ZnO filmleri için artmıştır. Yarı pik genişliği için Co katkısına bağlı değişim, her iki pik için de tane büyüklüğü değişiminin tersi bir durumda gerçekleşmektedir.

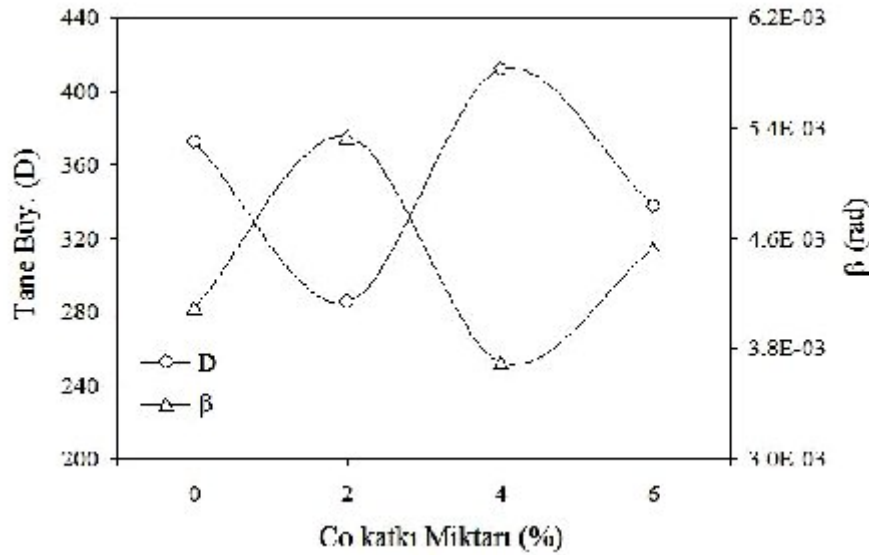
Kırınım desenleri üzerindeki pik şiddetleri açısından incelediğimizde, katkısız ZnO filmleri için pik şiddetlerinin en keskin olduğunu, tane büyüklüğü açısından incelediğimizde de, en büyük tane büyüklüğünün %4 Co katkılı filmler için olduğu açıkça görülmektedir. Desen üzerindeki piklerin keskin, yarı pik genişliklerinin dar olması ve tane büyüklüklerinin büyük olması incelenen yapı için iyi bir kristalleşme düzeyinin göstergesidir. Buradan, kristal yapı olarak katkısız ve %4 Co katkılı ZnO filmlerinin kristalleşmesinin diğer filmlere nazaran daha iyi olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4.5. (002) ve (101) pikleri için D ve β değerleri.

Malzeme	(002) piki için		(101) piki için	
	β (rad)	D (Å)	β (rad)	D (Å)
ZnO	$3,70 \times 10^{-3}$	410	$4,10 \times 10^{-3}$	372
ZnO:Co (%2)	$4,10 \times 10^{-3}$	370	$5,34 \times 10^{-3}$	285
ZnO:Co (%4)	$3,28 \times 10^{-3}$	462	$3,70 \times 10^{-3}$	412
ZnO:Co (%6)	$4,10 \times 10^{-3}$	370	$4,52 \times 10^{-3}$	337



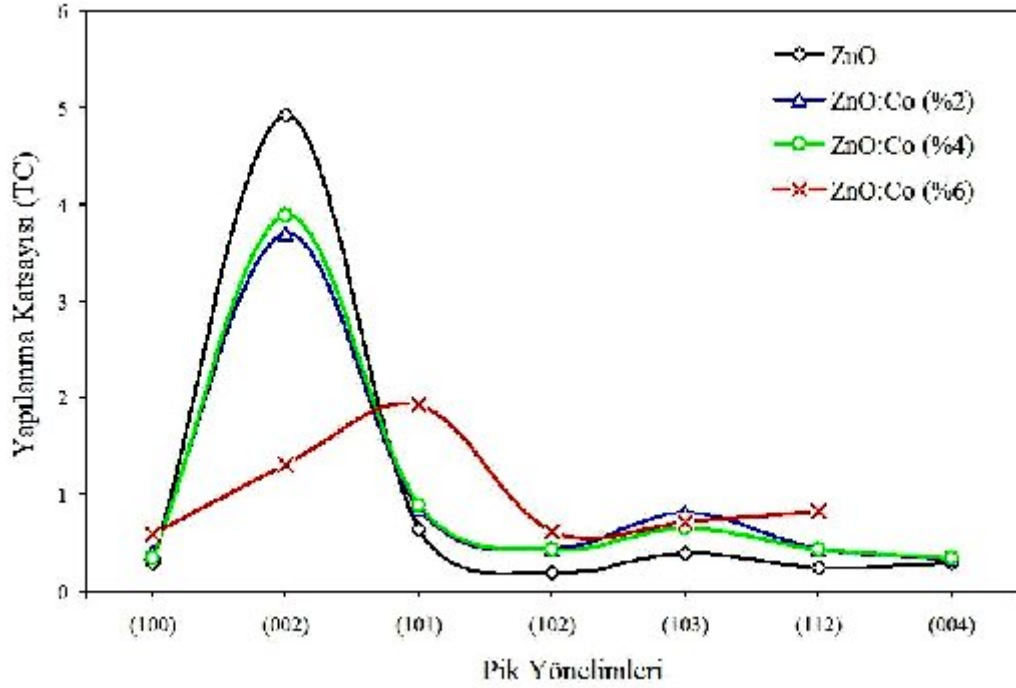
Şekil 4.5. (002) piki için Co katkı miktarına bağlı olarak D - β değişim grafiği.



Şekil 4.6. (101) piki için Co katkı miktarına bağlı olarak D - β değişim grafiği.

XRD desenlerindeki farklı piklerin özellikleri, filmlerin yapısında önemli bir rol oynamaktadır. Filmlerin büyüme mekanizmalarını araştırmak için her bir filmin pikleri için TC değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.7'de grafiksel olarak verilmektedir. Şekil 4.7 incelendiğinde, ilk göze çarpan veri, Co katkı oranının artmasıyla beraber yapılanma katsayısındaki azalmadır. Özellikle %6 Co katkılı ZnO filmlerinin TC değerleri incelendiğinde, katkısız ZnO filmlerine göre önemli derecede bir azalmanın olduğu görülmektedir. Ayrıca, tercihli yönelimin katkısız ve %2 ve %4 Co katkılı ZnO filmleri

için (002) doğrultusunda olduğu ve %6 Co katkısı ile filmlerin tercihli yöneliminin (101) doğrultusuna değiştiği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.7. ZnO:Co filmleri için her bir yönetime ait *TC* değerleri.

Son olarak, elde edilen ZnO:Co filmlerinin XRD desenlerinden faydalanılarak, örgü sabitleri ve birim hücrenin hacimleri hesaplanmış olup, bu değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bu sonuçlar ASTM kartlarında verilen değerler ile karşılaştırılmış ve sonuçların birbirleriyle uyum içinde oldukları görülmüştür. Aynı zamanda hem örgü sabitleri için hem de birim hücrenin hacmi için, artan Co katkı miktarına bağlı olarak önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. ZnO:Co filmlerinin birim hücre hacimleri ve örgü sabitleri.

Malzeme	Birim Hücrenin Hacmi (Å) ³	Hesaplanan		ASTM	
		<i>a=b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>a=b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
ZnO	47,704	3,2526	5,2068	3,250	5,207
ZnO:Co (%2)	47,536	3,2486	5,2010		
ZnO:Co (%4)	47,531	3,2467	5,2068		
ZnO:Co (%6)	47,852	3,2586	5,2038		

4.2. Filmlerin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi

Bir yarıiletken malzemenin opto-elektronik devrelerde kullanılabilirliğini ve verimliliğini araştırmak için, o malzemenin optik özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi araştırma/geliştirme çalışmalarında çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu yüzden bu çalışmamızda üretilen tüm filmlerin bazı optik özellikleri incelenmiştir.

4.2.1. Optiksel Özellikler

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu; soğurma, geçirgenlik, yansımaya ve kırılma gibi pek çok optik olay meydana gelir (Askeland, 1998).

Bir yarıiletken malzemenin bant yapısını araştırmak için kullanılacak en uygun yol, o malzemenin optiksel soğurma spektrumunu incelemektir. Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen bir foton yarıiletkenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit veya daha büyük bir enerjiye sahipse, bu durumda valans bandındaki bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer ve bu olay soğurma olarak adlandırılır (Seeger, 1982; Streetman, 1980). Soğurma işleminde, enerjisi bilinen bir foton yarıiletken içerisindeki bir elektrona, düşük enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Dolayısıyla ile gelen bir ışık önüne yerleştirilen yarıiletken malzemedeki geçen ışığın şiddeti dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak incelenebilir ve bu sayede malzemedeki elektron geçişleri ve izinli elektronik enerji seviyelerinin dağılımları hakkında bilgi edinilebilir. Bir yarıiletkenin optiksel soğurma katsayısı direkt olarak optiksel geçirgenlik bilgilerinden hesaplanabilir (Akyüz, 2007).

Malzeme üzerine gönderilen ışığın şiddeti I_0 , geçen ışığın şiddeti I ve malzemenin kalınlığı d ise, lineer soğurma katsayısı α ,

$$\alpha = 2,303 \frac{\log_{10} (I_0/I)}{d} \quad (4.4)$$

denklemleri ile verilir. Lineer soğurma katsayısı; malzemenin yoğunluğuna, gelen ışığın dalgaboyuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir (Natsume and Sakata, 2000; Park and Mackenzie, 1995; Purica ve ark., 2002; Smith, 1990).

λ dalgaboylu I_0 şiddetindeki bir ışığın d kalınlıklı yarıiletken malzeme üzerine geldiğini düşünelim. Bu ışığın bir kısmı yarıiletkeni geçecek, bir kısmı soğurulacak ve bir kısmı da yarıiletken tarafından yansımaya maruz kalacaktır. Yarıiletken yüzeyine gelen ışığın şiddeti I_0 , sırası ile geçen, soğurulan ve yansıyan demetlerin I_T , I_A ve I_R şiddetlerinin toplamına eşit olacaktır (Smith, 1990).

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (4.5)$$

Bu eşitlik bir başka şekilde geçirgenlik (T), absorbands (A) ve yansıtırlık (R) cinsinden,

$$T + A + R = 1 \quad (4.6)$$

şeklinde ifade edilebilir (Callister, 2004). Yarıiletken üzerine gelen bütün ışın hem geçirilecek, hem soğurulacak hem de yansıtılacak olduğu için, bunların toplamı 1 değerini vermelidir.

Işık bir malzemedan geçerken enerjisinin bir kısmını kaybeder. Bu enerji kaybı ışığın hızını azalttığından ışık demeti yön değiştirir ve kırılmaya uğrar. Işığın boşluktaki hızının malzeme içindeki hızına oranı malzemenin kırılma indisi olarak tanımlanır ve yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi,

$$n = n_0 - ik \quad (4.7)$$

denklemleri ile ifade edilir. Denklem (4.7)'nin gerçek kısmı,

$$n_0 = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (4.8)$$

ile verilen ifade kırılma indisi olarak ve sanal kısmı,

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (4.9)$$

ile verilen ifade sönüm (extinction) katsayısı olarak tanımlanır. Burada λ , gelen ışığın dalgaboyudur (Sze, 1981; Smith, 1959; Klingshirn, 1997; Benramdane ve ark., 1997; Brewer and Franzen, 2002; Kittel, 1996). Kompleks kırılma indisinin gerçek kısmı (n_0) ışığın malzemede kırılmasını, sanal kısmı (k) ise malzemede soğurmayı karakterize eder (Goca, 1993). Malzemelerin kırılma indisi, dalgaboyunun veya frekansın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Yüksek kırılma indisine sahip malzemeler düşük kırılma indisine sahip malzemelerden daha yüksek bir yansımaya sahiptir (Askeland, 1998). Malzemenin yapısında daha yüksek atom numarasına sahip atomların bulunması, elektron sayısı artacağından kırılma indisini de artırır (Van Vlack, 1998).

Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından faydalanılarak belirlenen diğer bir parametresi de yasak enerji aralığıdır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının direkt olarak belirlenmesinde belki de en basit yöntem temel soğurma spektrumunun ölçülmesidir. Enerjisi bilinen bir foton tarafından elektronun valans bandından iletim bandına uyarılması olarak adlandırılan ve soğurmanın keskin bir artış gösterdiği bölge temel soğurma bölgesi olarak tanımlanır. Temel soğurma bölgesinde, direkt ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı meydana gelebilir (McKelvey, 1966; Streetman, 1980; Klingshirn, 1997). Direkt bant geçişinde; n_0 , α ve gelen fotonun enerjisi $h\nu$ ile E_g arasındaki ilişki;

$$n_0 \alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad (4.10)$$

ifadesi ile verilir. Burada n , izinli direkt geçişler için 1/2 ve izinsiz direkt geçişler için ise 3/2 değerini alan bir sabiti temsil eder (Kim ve ark., 2000; Ammar, 2002; Natsume ve Sakata, 2000; Derraz ve ark., 2002).

Yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden belirlenir. Bu değişimin lineer kısmının doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir (Silva ve Zaniquelli, 1999; Paraguay ve ark. 1999; Purica ve ark., 2002; Qadri ve ark., 2000; Lokhande ve Uplane ve ark., 2000; Derraz ve ark., 2002; Zhang ve ark., 2001; Nag, 1980; Ammar, 2002).

Yarıiletken bir malzemede; katkı atomlarının sayısının artırılması sonucunda, bu enerji seviyelerinde yarılmalara meydana gelir ve donör veya akseptör seviyeleri “safsızlık bandı” olarak tanımlanan bir band oluştururlar. Bunun yanında bir başka önemli etki daha,

yasak enerji aralığı içine bandların genişlediğini gösteren band sarkmalarının oluşumudur. İyonlaşmış donörler, iletim bandındaki elektronlar üzerine çekici bir kuvvet ve valans bandındaki holler üzerine ise itici bir kuvvet uygulayarak bant sarkmalarının oluşmasına sebep olur. Katkı atomları ve kristal arasındaki diğer bir etkileşim de deformasyon potansiyelidir. Çünkü katkı atomu genellikle bir örgü atomundan daha büyük veya daha küçük olacağı için, yerel bir mekanik gerilme meydana gelir ve bu tip bir etkileşim de bant kenarlarını bozar. Sonuç olarak katkılı yarıiletken bir malzemede; safsızlık bandının oluşumu, Coulomb etkileşimi ve deformasyon potansiyeli sebebiyle bant kenarları bozulur ve bant sarkmaları ortaya çıkar (Pankove, 1971).

Valans ve iletim bantları arasındaki geçişler soğurma kenarına yol açar ve direkt geçişler için yasak enerji aralığının altında soğurma olayı beklenmez. Fakat pratikte, genellikle üstel olarak artan bir soğurma kenarı vardır. Lineer soğurma katsayısı α 'nın foton enerjisi $h\nu$ 'ye bağımlılığı;

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{h\nu/E_0} \quad (4.11)$$

denklemleri ile verilir ve Urbach kuralı olarak bilinir. Burada E_0 ,

$$E_0 = \left[\frac{d(\ln \alpha)}{d(h\nu)} \right]^{-1} \quad (4.12)$$

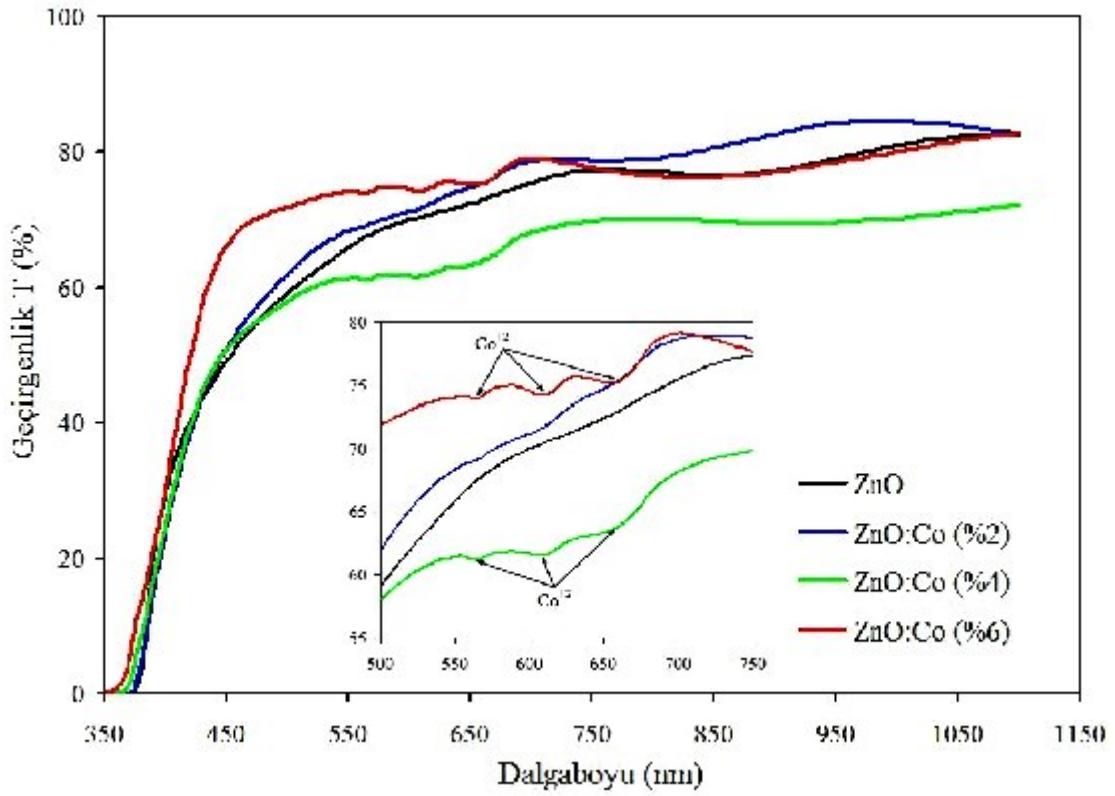
denklemleri ile verilir ve Urbach parametresi olarak tanımlanır. E_0 değeri, $\ln \alpha$ 'nın $h\nu$ 'ye göre değişimini veren grafiğin lineer kısmının eğiminden hesaplanır. E_0 ; enerji birimidir ve yasak enerji aralığında yerleşik enerji düzeyleri uzantısının genişliği olarak tanımlanır (Pankove, 1971; Natsume ve Sakata, 2000; Vigil ve ark., 2000).

4.2.2. ZnO:Co Filmlerinin UV-VIS Spektrumları

Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen ZnO filmlerinin geçirgenlik ve soğurma spektrumları, tarama aralığı 300-1100 nm olan Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 2S (Double Beam) spektrometresinde alınmıştır. Elde edilen ZnO:Co filmlerinin geçirgenlik (T) ve soğurma (A) spektrumlarından faydalanılarak; yansımaya katsayıları (R), kırılma indisleri (n), sönüm sabitleri (k) hesaplanmıştır ve bu parametrelerin dalga boyuna göre değişimleri incelenmiştir.

ZnO:Co filmlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalga boyuna göre değişim grafikleri Şekil 4.8’de ve bu grafiklere ait veriler Çizelge 4.7’de verilmektedir. Şekil 4.8 incelendiğinde, ZnO filmlerinin görünür bölgede yaklaşık olarak %80 civarında geçirgenliğe sahip oldukları belirlenmiş ve yapıdaki Co miktarı arttıkça filmlerin geçirgenliklerinde (%4 Co katkılı filmler hariç) önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. %4 Co katkılı ZnO filmlerinin geçirgenliklerinin katkısız ZnO filmlerine göre azaldığı açıkça görülmektedir. Filmlerin optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri incelendiğinde, her bir film için azalan dalgaboyuna bağlı olarak optik geçirgenliklerinin azaldığı ve 450 nm’den daha küçük dalga boylarında keskin bir azalmanın olduğu tespit edilmiştir.

Aynı zamanda Şekil 4.8. incelendiğinde, Co katkılı ZnO filmleri için 570 nm, 615 nm ve 665 nm dalgaboyu değerlerinde 3 adet soğurma piki gözlenmektedir. Bu üç adet pik %2 Co katkılı ZnO filmleri için net bir şekilde belli olmaz iken, %4 ve %6 Co katkılı ZnO filmleri için belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu piklerin ortaya çıkması Co^{2+} iyonlarının Zn^{2+} iyon sitelerini işgal ettiğini ve Co’nun yapıya nüfuz ettiğinin açık bir göstergesidir. Bu durumu şu şekilde açıklamak mümkündür: ZnO, her bir Zn^{2+} iyonunun O^{2-} iyonlarıyla tetrahedral düzende bulunduğu wurtzite yapıya sahip bir yarıiletken malzemedir. Co^{2+} katyonu $3d^7$ elektronik konfigürasyonuna sahip olup, Hund kuralı ve Pauli Dışarlama ilkesine göre, elektronik taban durum konfigürasyonu $L=3$ ve $S=3/2$ kuantum sayılarına sahiptir. Bu yüzden, taban durumu spektral terimi 4F ve uyarılmış durum terimleri ise 4P , 2G , 2F , 2D ve 2P ’dir. Ancak, Co^{2+} iyonu tetrahedral alanda bulunduğu zaman 4F terimi, $^4A_2(F)$, $^4T_2(F)$ ve $^4T_1(F)$ enerji düzeylerine yarılr, ki burada $^4A_2(F)$ en düşük enerji düzeyine yani atomun taban durumuna karşılık gelir. Birinci uyarılmış durumu ifade eden 4P terimi farklı enerji düzeylerine yarılmaz fakat $^4T_1(P)$ ’ye dönüşür. Benzer şekilde ikinci uyarılmış durum olan 2G terimi de $^2A_1(G)$, $^2E(G)$, $^2T_1(G)$ ve $^2T_2(G)$ enerji düzeylerine yarılr. Bir elektron yeterli enerjiye sahip olduğunda daha yüksek enerji düzeylerine uyarılabilir. Şekil 4.8’de 570 nm, 615 nm ve 665 nm dalgaboyu değerlerinde gözlenen bu soğurma pikleri, sırasıyla $^4A_2(F) \rightarrow ^2A_1(G)$, $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ ve $^4A_2(F) \rightarrow ^2E(G)$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Bu durum Co katkılı ZnO filmleri üzerine yapılan literatürdeki diğer çalışmalarda da gözlenmiş olup, aynı şekilde açıklanmaktadır (Chaudhary ve ark., 2009; Samanta ve ark., 2008; Brihi ve ark., 2007; Belghazi ve ark., 2006).



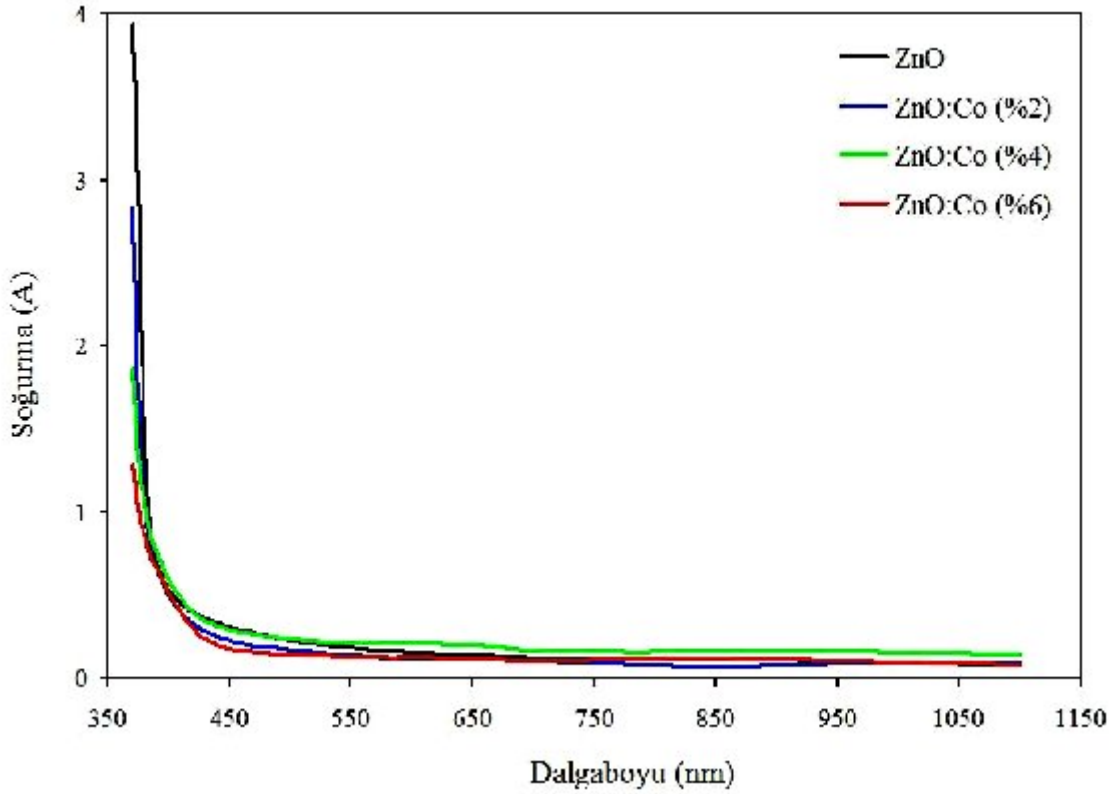
Şekil 4.8. ZnO:Co filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları.

Çizelge 4.7. ZnO:Co filmlerinin farklı dalgaboyları için optik geçirgenlikleri (T%).

λ (nm)	Malzeme			
	ZnO	ZnO:Co (%2)	ZnO:Co (%4)	ZnO:Co (%6)
400	29,80	23,98	25,11	30,45
500	59,14	61,97	58,02	71,87
600	70,01	71,17	61,69	74,56
700	75,52	78,67	68,22	79,13
800	77,10	79,02	70,06	76,48
900	77,39	82,77	69,53	77,15
1000	80,97	84,60	70,23	80,09
1100	82,72	82,77	72,22	82,82

ZnO filmlerinin soğurma değerlerinin dalga boyuna göre değişim grafikleri Şekil 4.9’da ve bu grafiklere ait veriler Çizelge 4.8’de verilmektedir. ZnO filmlerinin 450-1100 nm dalga boyu aralığında düşük soğurmaya sahip oldukları ve bütün filmler için

soğurma değerlerindeki keskin artışın yaklaşık olarak 450 nm'den daha kısa dalga boylarında gerçekleştiği görülmektedir. Katkısız ZnO filmlerinin 450-1100 nm dalgaboyu aralığındaki soğurma değerlerinin %2 ve %6 Co katkılı ZnO filmleri için hemen hemen değişmediği fakat %4 Co katkılı ZnO filmleri için biraz arttığı belirlenmiştir. Tüm filmlerin 350-450 nm dalgaboyu aralığındaki soğurma kenarları incelendiğinde, Co katkısının artmasına bağlı olarak ZnO filmlerinin soğurma kenarının daha kısa dalga boylarına doğru kaydığı tespit edilmiştir.

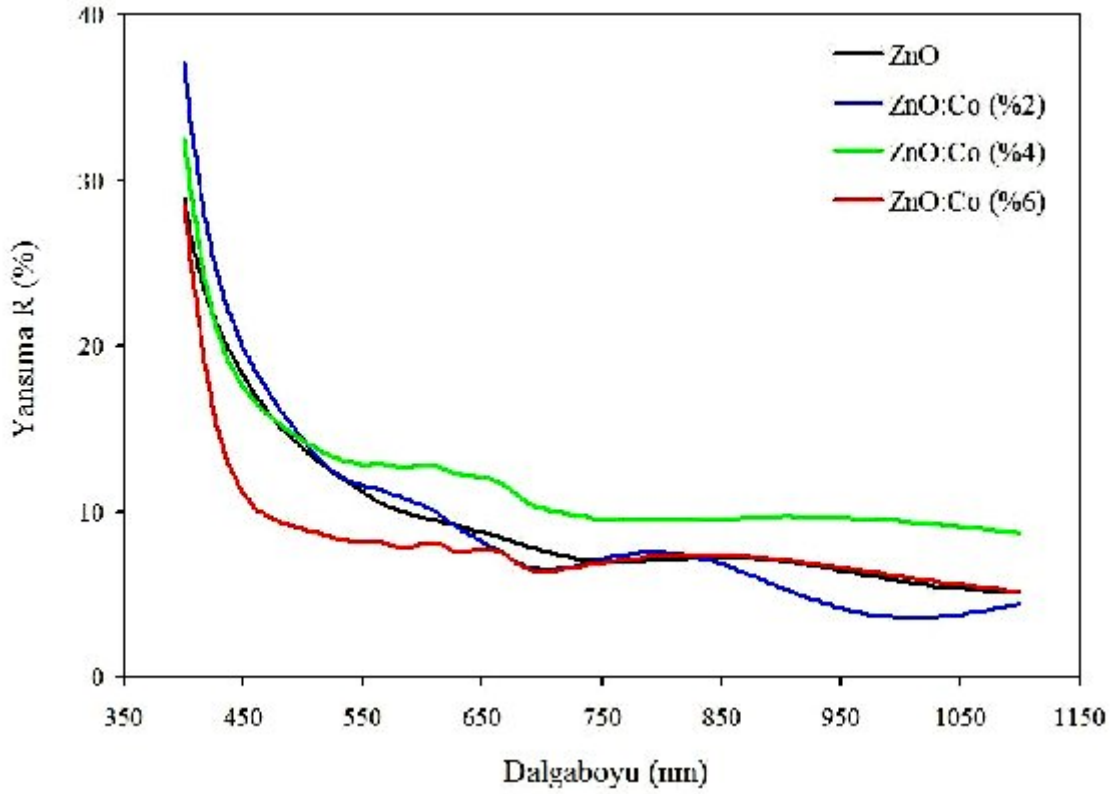


Şekil 4.9. ZnO:Co filmlerinin optik soğurma spektrumları.

Çizelge 4.8. ZnO:Co filmlerinin farklı dalgaboyları için elde edilen optik soğurmaları (A).

λ (nm)	Malzeme			
	ZnO	ZnO:Co (%2)	ZnO:Co (%4)	ZnO:Co (%6)
400	$5,28 \times 10^{-1}$	$5,01 \times 10^{-1}$	$5,93 \times 10^{-1}$	$5,15 \times 10^{-1}$
500	$2,27 \times 10^{-1}$	$1,69 \times 10^{-1}$	$2,35 \times 10^{-1}$	$1,42 \times 10^{-1}$
600	$1,54 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$	$2,09 \times 10^{-1}$	$1,26 \times 10^{-1}$
700	$1,21 \times 10^{-1}$	$1,05 \times 10^{-1}$	$1,67 \times 10^{-1}$	$1,01 \times 10^{-1}$
800	$1,12 \times 10^{-1}$	$7,85 \times 10^{-2}$	$1,56 \times 10^{-1}$	$1,16 \times 10^{-1}$
900	$1,10 \times 10^{-1}$	$7,82 \times 10^{-2}$	$1,59 \times 10^{-1}$	$1,12 \times 10^{-1}$
1000	$9,12 \times 10^{-2}$	$9,32 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-1}$	$9,60 \times 10^{-2}$
1100	$8,25 \times 10^{-2}$	$9,80 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-1}$	$8,15 \times 10^{-2}$

Şekil 4.10'da filmlerin yüzde yansımalarının dalga boyuna göre değişim grafikleri ve bu grafiklere ait veriler Çizelge 4.9'da verilmektedir. Şekil 4.10 ve Çizelge 4.9 incelendiğinde, ZnO filmlerinin görünür bölgede yaklaşık olarak %7 civarında düşük yansımaya sahip oldukları ve yapıdaki Co miktarı arttıkça filmlerin yansımaya değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı, sadece %4 Co katkılı filmler için biraz arttığı belirlenmiştir. Bütün filmler için optik yansımaya değerlerinin dalgaboyuna göre değişimleri incelendiğinde, her bir filmin optik yansımalarının daha kısa dalgaboylarına doğru gidildikçe arttığı görülmektedir. Gelen ışığın dalgaboyu azaldıkça enerjisi artacak ve böylece malzeme yüksek enerjili ışık için daha kırıcı olacaktır. Yüksek kırıcı özelliğinin artmasının sonucu olarak malzemenin yansıtıcılığı da artacaktır.



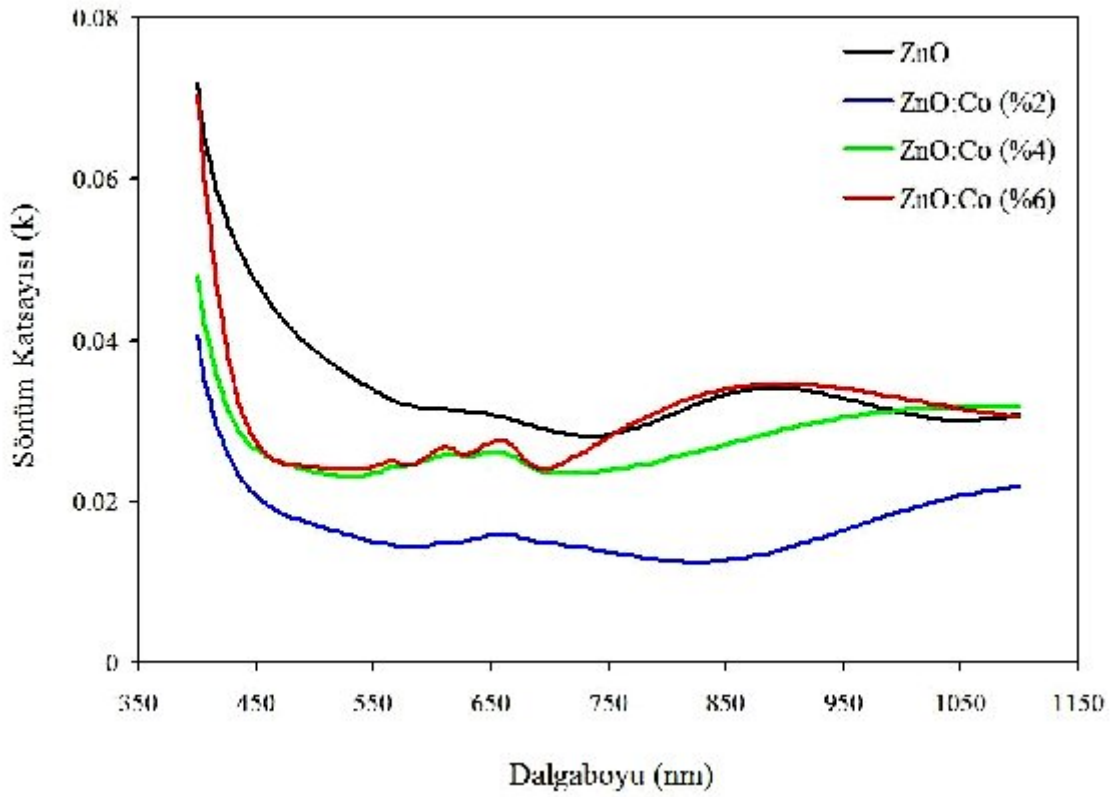
Şekil 4.10. ZnO:Co filmlerinin optik yansımaları.

Çizelge 4.9. ZnO:Co filmlerinin farklı dalgalınları için optik yansımaları (R%).

λ (nm)	Malzeme			
	ZnO	ZnO:Co (%2)	ZnO:Co (%4)	ZnO:Co (%6)
400	28,90	37,08	32,55	28,60
500	13,81	14,29	14,30	8,94
600	9,61	10,37	12,76	7,99
700	7,66	6,51	10,18	6,42
800	7,10	7,54	9,47	7,31
900	7,01	5,42	9,67	7,09
1000	5,81	3,63	9,43	6,10
1100	5,21	4,45	8,70	5,20

ZnO:Co filmlerinin sönüm katsayılarının dalgalınlara göre değişim grafikleri Şekil 4.11’de ve bu grafiklere ait veriler Çizelge 4.10’da verilmektedir. ZnO filmlerinin sönüm katsayılarının yaklaşık olarak 3×10^{-2} mertebesinde oldukları ve Co katkı miktarı

artıkça filmlerin sönüm katsayılarında (özellikle %2 Co katkı) bir azalma olduğu gözlenmektedir. Tüm filmler için sönüm katsayılarının; uzun dalgaboylarında hemen hemen sabit olduğu ve daha kısa dalgaboylarına doğru gidildikçe arttığı belirlenmiştir. Bu filmlerin sönüm katsayılarının daha kısa dalgaboylarında artmasının, o bölgede soğurmanın artmasıyla ilişkili olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca, Co katkıli ZnO filmlerinin geçirgenlik spektrumlarında üç farklı dalgaboyu için gözlenen ve Co'nun yapıya girmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkan soğurma pikleri, Co katkıli ZnO filmlerinin sönüm katsayısı spektrumlarında da net bir şekilde görülmektedir.

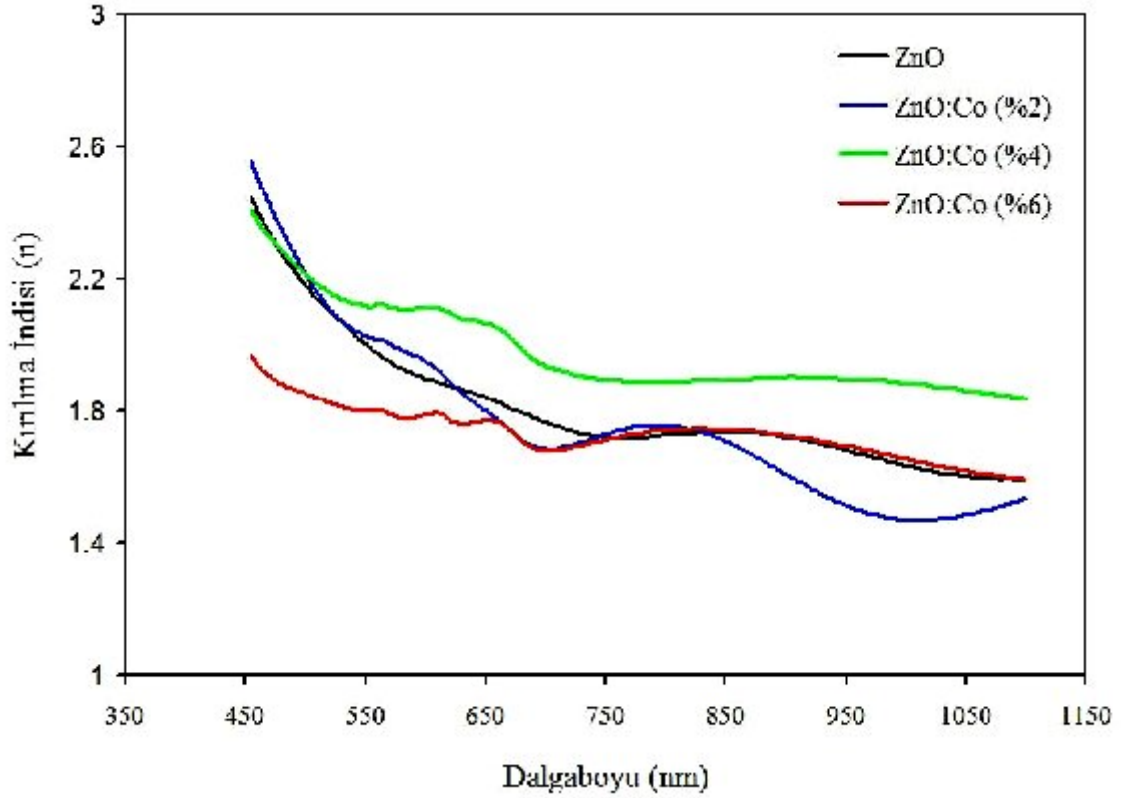


Şekil 4.11. ZnO:Co filmlerinin sönüm katsayılarının dalgaboyuna göre değişimi.

Çizelge 4.10. ZnO:Co filmlerinin farklı dalgalıboyları için sönüm katsayıları ($k \times 10^{-2}$).

λ (nm)	Malzeme			
	ZnO	ZnO:Co (%2)	ZnO:Co (%4)	ZnO:Co (%6)
400	7,19	4,04	4,79	7,03
500	3,87	1,71	2,37	2,43
600	3,15	1,46	2,54	2,60
700	2,88	1,48	2,37	2,42
800	3,06	1,26	2,53	3,17
900	3,39	1,42	2,90	3,45
1000	3,10	1,88	3,13	3,28
1100	3,08	2,17	3,18	3,06

ZnO:Co filmlerinin kırılma indislerinin dalgalıboyuına göre değişim grafikleri Şekil 4.12’de ve bu grafiklere ait veriler Çizelge 4.11’de verilmektedir. Bu verilerden, ZnO filmlerinin kırılma indisi değerinin görünür bölgede ortalama 1,8 civarında olduğu ve yapıdaki Co miktarı arttıkça filmlerin kırılma indislerinin değişmediği (%4 Co katkılı film hariç) belirlenmiştir. %4 Co katkılı ZnO filmleri için ise kırılma indisi değerinde biraz artma gözlenmiştir. Aynı zamanda ZnO:Co filmleri için, uzun dalgalıboylarından daha kısa dalgalıboylarına gidildikçe kırılma indislerinin arttığđ görülmektedir. Çünkü malzeme üzerine gelen fotonların enerjileri arttđında, elektronlar ile daha kuvvetli etkileşecekler ve böylece daha çok kırılmaya uğrayacaklardır. Bunun sonucu olarak da malzemenin kırılma indisinin daha kısa dalgalıboylarına doğru gidildikçe artması beklenen bir sonuç olup, her malzemenin kırılma indisi gelen ışđın enerjisinin artmasına bağlı olarak artmaktadır.



Şekil 4.12. ZnO:Co filmlerinin kırılma indislerinin dalgaboyuna göre değişimi.

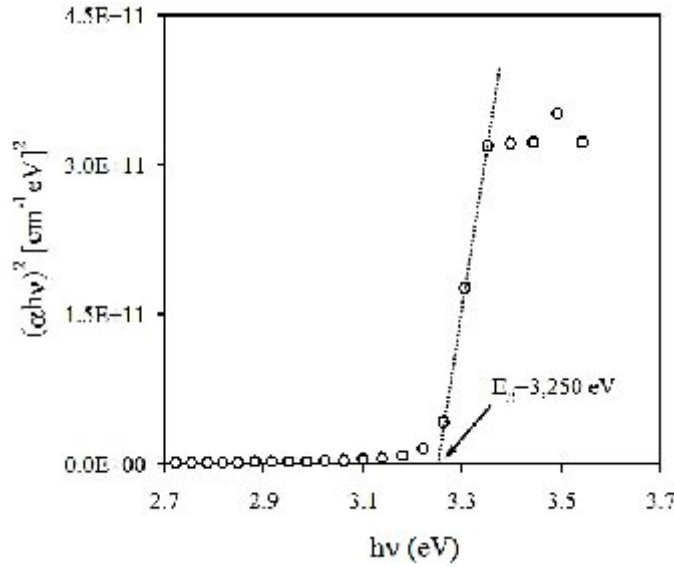
Çizelge 4.11. ZnO:Co filmlerinin farklı dalgaboyları için kırılma indisleri (n).

λ (nm)	Malzeme			
	ZnO	ZnO:Co (%2)	ZnO:Co (%4)	ZnO:Co (%6)
400	3,32	4,11	3,65	3,29
500	2,18	2,21	2,21	1,85
600	1,89	1,95	2,11	1,78
700	1,76	1,68	1,93	1,67
800	1,72	1,75	1,88	1,74
900	1,71	1,60	1,90	1,72
1000	1,63	1,47	1,88	1,65
1100	1,59	1,53	1,83	1,59

ZnO:Co filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenebilmesi için optik metot kullanılmış ve bunun için filmlerin soğurma spektrumlarından faydalanılarak ve $n=1/2$ için Eşitlik (4.10) kullanılarak, her bir film için ayrı ayrı $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden faydalanılarak filmlerin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir.

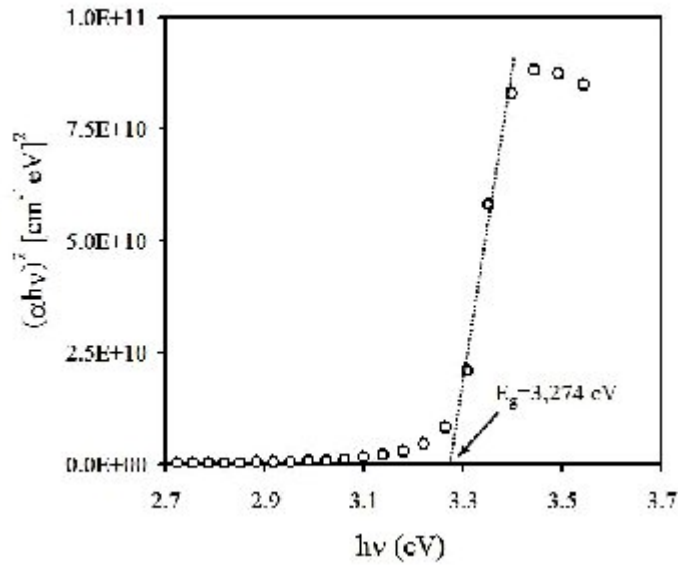
ZnO:Co filmlerinin direkt bant yapısına mı yoksa indirekt bant yapısına mı sahip olduklarını belirlemek için; her bir filmin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye ve $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bütün filmler için; $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinin eğiminin $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ değişim grafiğinin eğimine göre daha lineer olduğu ve böylece ZnO:Co filmlerinin direkt bant yapısına sahip oldukları belirlenmiştir (Paraguay ve ark., 1999; Derraz ve ark., 2002). ZnO:Co filmlerinin; $\ln(\alpha) \sim h\nu$ değişim grafikleri çizilmiş ve bu grafiklerin eğimlerinden faydalanılarak her bir film için Urbach parametreleri (E_0) hesaplanmıştır.

ZnO filmleri için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafiği Şekil 4.13'de verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde; ZnO filmleri için, lineer soğurma katsayısındaki artış yaklaşık olarak 3,20 eV enerji değerine kadar çok yavaş bir şekilde olmaktadır. Lineer soğurma katsayısında keskin bir artışın gözleendiği temel soğurma olayı yaklaşık olarak 3,20 eV değerinden daha büyük enerji değerlerinde gözlenmiştir. ZnO filmleri için; yasak enerji aralığı 3,250 eV ve Urbach parametresi 89 meV olarak belirlenmiştir.



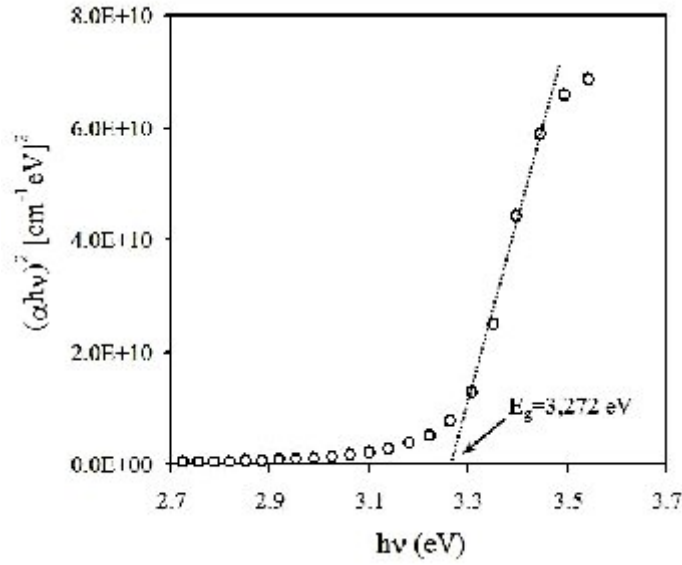
Şekil 4.13. ZnO filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.

%2 Co katkılı ZnO filmleri için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafiği Şekil 4.14'de verilmektedir. Bu değişim grafiğinden, temel soğurma olayının yaklaşık olarak 3,15 eV enerji değerinden itibaren gözleendiği ve 3,25-3,3 eV enerji aralığında lineer soğurma katsayısının hızlı bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralığı 3,274 eV ve Urbach parametresi 138 meV olarak belirlenmiştir. Katkısız ZnO filmleri ile kıyaslandığında, yasak enerji aralığının ve Urbach parametresinin %2 Co katkılı ZnO filmleri için arttığı belirlenmiştir.



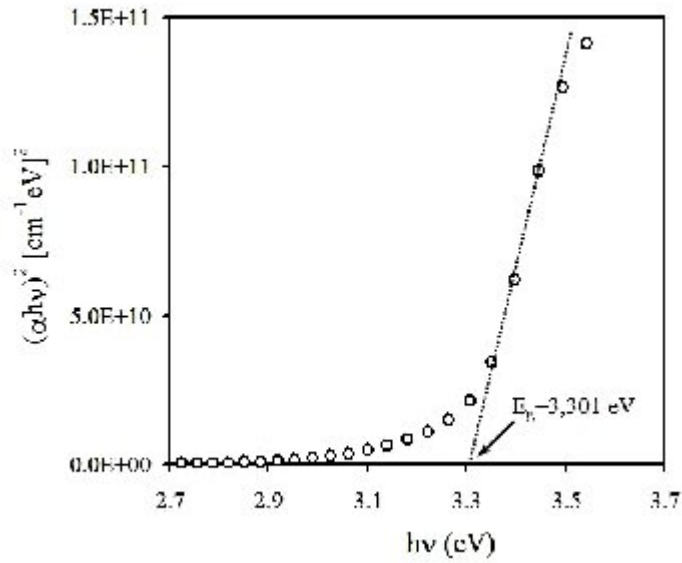
Şekil 4.14. ZnO:Co (%2) filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.

%4 Co katkılı ZnO filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği Şekil 4.15'de verilmektedir. Bu değişim grafiğinden, temel soğurma olayının yaklaşık olarak 3,20 eV enerji değerinden itibaren gözleendiği ve 3,25-3,3 eV enerji aralığında lineer soğurma katsayısının hızlı bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralığı 3,272 eV ve Urbach parametresi 190 meV olarak belirlenmiştir. %4 Co katkılı filmlerin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi ZnO filmlerinininki ile kıyaslandığında, filmlerin yasak enerji aralığı ve Urbach parametresinin değerlerinde bir artış olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber %2 Co katkılı filmlerle karşılaştığımızda ise bu artışı sadece Urbach parametresinde görmekteyiz.



Şekil 4.15. ZnO:Co (%4) filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.

%6 Co katkılı filmler için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafiği Şekil 4.16'da verilmektedir. Bu değişim grafiğinden; lineer soğurma katsayısının yaklaşık olarak 3,25 eV enerji değerine kadar yavaş bir şekilde arttığı ve 3,30 eV enerji değerinden itibaren temel soğurma olayının gerçekleştiği görülmektedir. Tüm filmler ele alındığı zaman en yüksek yasak enerji aralığı ve Urbach parametresi değerleri bu filmler için elde edilmiştir.



Şekil 4.16. ZnO:Co (%6) filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.

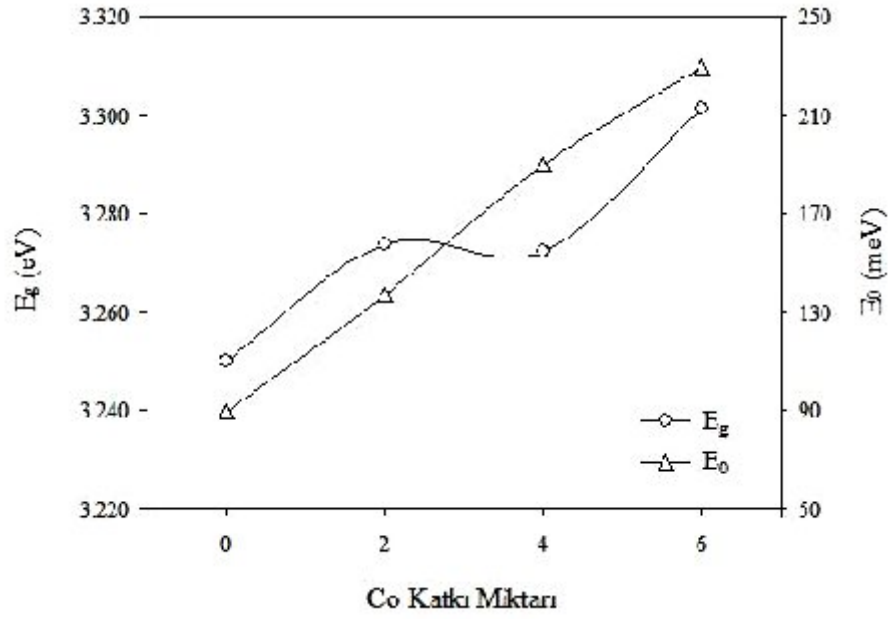
ZnO:Co filmlerinin yasak enerji aralıklarının ve Urbach parametrelerinin Co katkı miktarına bağlı olarak değişim grafiği Şekil 4.17’de ve bu grafiğe ait veriler Çizelge 4.12’de verilmektedir. Şekil 4.17 ve Çizelge 4.12 incelendiğinde katkısız ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarının ve Urbach parametrelerinin artan Co katkısına bağlı olarak arttığı net bir şekilde görülmektedir.

ZnO filmlerinin yasak enerji aralığı değerinin Co katkısı ile artmasının, filmlerin taşıyıcı konsantrasyonunun artmasının bir sonucu olduğunu düşünmekteyiz. Co katkı miktarının artmasına bağlı olarak ZnO filmlerinin soğurma kenarının daha kısa dalgalınlara doğru kaydığı Şekil 4.9’dan açıkça görülmektedir. ZnO gibi dejenere yarıiletken malzemelerde taşıyıcı konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak temel soğurma kenarının daha kısa dalgalınlara doğru kayması ve yasak enerji aralığının genişlemesi Burstein-Moss kayması olarak bilinir. Dejenere yarıiletken malzemeler yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna sahip oldukları için, iletim bandının alt sınırına yakın enerji düzeyleri kısmen doludur ve böylece valans bandındaki bir elektronun iletim bandına uyarılabilmesi için gelen fotonun daha yüksek bir enerjiye sahip olması gerekir. Bu durum da, temel soğurma kenarının daha kısa dalgalınlara doğru kaymasına ve dolayısıyla malzemenin yasak enerji aralığının artmasına sebep olur. (Pankove, 1971; Kim ve ark., 2000; Maldonado ve ark., 1999; Zhu ve ark., 2000; Adurodija ve ark., 1999; Baik ve Cho, 1999; Minami ve ark., 2000).

ZnO filmleri için belirlenen Urbach parametresi; filmlerin araya sıkışmış Zn atomları ve oksijen boşlukları sebebiyle oluşmuş donör seviyelerinden kaynaklanan pek çok yerleşmiş duruma sahip olduğunu ifade eder (Natsume and Sakata, 2000). Buna dayanarak, yapıdaki Co miktarı arttıkça ZnO filmlerinin Urbach parametresinin artmasının, yarıiletken malzemede Zn ve Co gibi araya sıkışmış atomların ve oksijen boşluklarının sayılarının ve dolayısıyla tuzak yoğunluğunun artmasından kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz.

Çizelge 4.12. ZnO:Co filmleri için belirlenen E_g ve E_0 değerleri.

Malzeme	E_g (eV)	E_0 (meV)
ZnO	3,250	89
ZnO:Co (%2)	3,274	138
ZnO:Co (%4)	3,271	190
ZnO:Co (%6)	3,301	230



Şekil 4.17. E_g ve E_0 değerlerinin Co katkısına bağlı olarak değişim grafiği.

4.3. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı tekniklerle üretilen yarıiletken malzemelerin analizlerinin yapılmasında, incelenmesi gereken fiziksel özelliklerinden belki de en önemlisi elektriksel özelliklerdir. Elde edilen bir yarıiletken malzemenin, iletkenlik, taşıyıcı konsantrasyonu, elektriksel iletkenlik tipi, mobilite, iletkenliklerinin sıcaklığa bağımlılığı gibi elektriksel özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde karakterize edilmesi kuşkusuz ki yarıiletken malzeme inceleme konusunun vazgeçilmez bölümünü oluşturmaktadır. Bu çalışmamızda ZnO:Co filmlerinin elektriksel iletkenlik tipi, elektriksel iletkenlik ve sıcaklığa bağımlılıkları gibi bazı elektriksel özellikleri incelenmiştir.

4.3.1. Elektriksel Özellikler

Yarıiletken ince filmler sahip oldukları elektriksel özellikleri sebebiyle teknolojinin birçok alanında oldukça ilgi çekmişlerdir. Önceleri büyük boyutlu elektriksel devreleriyle yapılan işlemler, bugün mikroskobik ince film tabanlı entegre devre çipleriyle daha verimli ve güvenilir şekilde yapılabilmektedir. Bir yarıiletkene uygulanan bir elektrik alan, elektronlar ve holler üzerinde bir elektriksel kuvvet oluşmasına sebep olur. Böylece bu

taşıyıcılar net bir ivmelenmeye ve harekete maruz kalırlar. Bir elektrik alan etkisiyle meydana gelen yükün bu hareketi sürüklenme olarak adlandırılır ve yükün net sürüklenmesi;

$$J_n = nqv_{ns} \quad \text{ve} \quad J_p = pqv_{ps} \quad (4.13)$$

ifadeleriyle verilen sürüklenme akımını ortaya çıkarır. Burada; J_n ve J_p sırasıyla elektron ve holler için akım yoğunluğu, n ve p sırasıyla elektron ve hol yoğunluğu, q taşıyıcı yükü, v_{ns} ve v_{ps} sırası ile elektron ve holler için taşıyıcı sürüklenme hızlarıdır.

Yüklü parçacıklar kristal içerisinde bir atomla çarpıştığı zaman parçacık, enerjisinin büyük bir kısmını veya tamamını kaybeder. Parçacık tekrar bir saçılma sürecinde yer alana kadar hızlanarak enerji kazanmaya başlar ve bu süreç kendisini tekrarlayarak devam eder. Bu zaman süresi boyunca parçacık, düşük elektrik alanları için elektrik alanıyla doğru orantılı ortalama bir sürüklenme hızı kazanacaktır. Bu sürüklenme hızı elektron ve holler için;

$$v_{ns} = \mu_n E \quad \text{ve} \quad v_{ps} = \mu_p E \quad (4.14)$$

denklemleri ile verilmektedir. Buradan açıkça görüldüğü gibi taşıyıcı sürüklenme hızı ve elektrik alan birbirleriyle orantılı olup, aralarındaki orantı sabiti mobilite (μ) olarak adlandırılır. Burada μ_n ve μ_p sırasıyla elektron ve hollerin mobilitesini ifade eder. Mobilite, yarıiletkenin önemli bir parametresi olup, bir parçacığın elektrik alan sebebiyle ne kadar iyi hareket edebileceğini ifade eder. Mobilite örgü ve safsızlık mekanizmalarına bağlı olarak sırasıyla $T^{-3/2}$ ve $T^{3/2}$ şeklinde sıcaklığa bağlılığı olan bir ifadedir.

Yarıiletken malzemedeki geçen toplam akım yoğunluğu hem elektronlardan hem de hollerden gelen katkıyı içerir ve,

$$J_s = J_n + J_p = (qn\mu_n + qp\mu_p)E \quad (4.15)$$

denklemleri ile verilir. Burada eşitliğin sağ tarafında ki parantez içerisindeki ifade yarıiletken malzemenin elektriksel iletkenliği [σ ($\Omega.cm$)⁻¹] olarak tanımlanır ve bu durumda (4.15) eşitliği,

$$J_s = \sigma E \quad (4.16)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade Ohm kanunu olarak bilinir. Elektriksel iletkenlik hem elektronlar hem de holler için taşıyıcı konsantrasyonlarının ve mobilitelerinin bir fonksiyonudur. Elektriksel özdirenç [ρ ($\Omega.cm$)], iletkenliğin tersi olarak tanımlanır ve,

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (4.17)$$

denklemleri ile ifade edilir. Ohm yasası, aynı zamanda

$$V = \left(\frac{\rho L}{S} \right) I = IR \quad (4.18)$$

denklemleri ile de verilir. Burada R malzemenin direncini, L iletkenin uzunluğunu ve S kesit alanını ifade eder. Direnç, yarıiletken malzemenin geometrisinin yanısıra elektriksel özdirenç veya iletkenliğin bir fonksiyonudur (Neamen, 1997).

Yarıiletken bir malzemenin elektriksel özdirençini veya iletkenliğinin ölçülmesinde yaygın olarak kullanılan metotlar arasında iki uç, dört nokta uç ve Van der Pauw gibi deneysel teknikler bulunmaktadır. İki uç tekniği, daha çok yüksek özdirençli yarıiletkenlerin özdirençlerinin veya iletkenliklerinin ölçülmesinde kullanılmaktadır. İki metal kontakla sahip yarıiletken malzeme, güç kaynağı ve ampermetreden oluşan basit bir elektrik devresi ile kontaklar arasına uygulanan voltaja karşılık akım değerleri belirlenir. Elde edilen akım-voltaj (I-V) değişim grafiğinin eğimi ve

$$\rho = \frac{\Delta V}{\Delta I} \times \frac{d \times l}{L} \quad (4.19)$$

ile verilen denklem kullanılarak özdirenç değeri (ρ) hesaplanır. Burada; ΔV ve ΔI sırasıyla voltaj ve akım değişimlerini, d malzemenin kalınlığını, l her bir kontakın uzunluğunu, $d \times l$ malzemenin kesit alanını ve L ise iki kontak arasındaki uzaklığı göstermektedir.

Bir malzemenin elektriksel iletkenliği sıcaklığa önemli derecede bağlı olup, iletkenliğin sıcaklığa göre değişimini incelemek için, öncelikle serbest yük taşıyıcı konsantrasyonunun ve mobilitelerinin sıcaklığa nasıl bağlı olduğunun belirlenmesi gerekir.

Yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcı konsantrasyonu sıcaklığa kuvvetli bir şekilde bağlı olup, mobilitenin sıcaklıkla değişimi önemli değildir. Bununla beraber; tükenme veya safsızlık doyum bölgesi gibi taşıyıcı konsantrasyonunun sabit olduğu sıcaklık bölgesinde, iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı taşıyıcı mobilitesinin sıcaklığa bağımlılığından belirlenir (Polyakov, 1985).

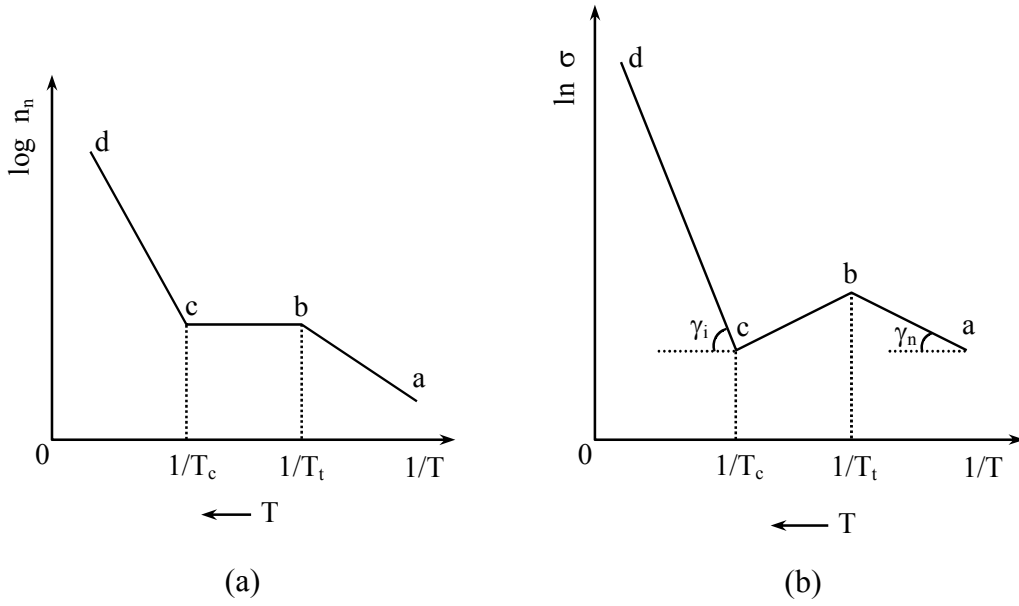
Şekil 4.18.(a) ve (b)'de katkılı bir yarıiletken için, sırasıyla taşıyıcı konsantrasyonunun ve elektriksel iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi verilmektedir (Polyakov, 1985). Mutlak sıfır sıcaklığına yakın değerlerde, katkılı yarıiletkenin iletim bandında hiçbir yük taşıyıcısı yoktur. Katkılı bir yarıiletken için, örneğin n-tipi bir yarıiletkende sıcaklık arttırılmaya başlandığında, iletim elektronları has iletimi meydana getiren elektronlardan daha önce oluşur. Çünkü, donör seviyesinden iletim bandına bir elektronun çıkması için gereken enerji valans bandından iletim bandına bir elektronun çıkması için gerekli enerjiden daha küçüktür. Sıcaklık daha fazla arttırıldığı zaman; iletim bandına çıkan safsızlık elektronlarının sayısı artarken, donör seviyelerinde bulunan elektronların sayısı azalır ve safsızlık seviyesi tükenmeye başlar. Tükenme sıcaklığı olarak tanımlanan belli bir T_i sıcaklığında, donör seviyesindeki hemen hemen bütün elektronlar iletim bandına geçerler ve bu durum Şekil 4.18.(a)'da ab bölgesi ile temsil edilmektedir. Tükenme sıcaklığından daha büyük bir sıcaklık aralığında ise serbest elektronların sayısı hemen hemen sabit olur ve bu durum Şekil 4.18.(a)'da bc bölgesi ile gösterilmektedir. Bu durum, safsızlık seviyelerinin tamamen tükenmesinden ve ısıl örgü titreşimlerinin enerjisinin valans elektronlarını uyarmak için yeterli olmamasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık artışı devam ettiğinde; valans bandından iletim bandına çok sayıda elektron geçişi olacaktır. Bu durumda, katkı atomlarının taşıyıcı yoğunluğunda bir artış olmayacağından iletim bu bölgede yarıiletkenin yapısal özelliği olan has iletkenlik şeklinde olur (Polyakov, 1985; Streetman, 1980; Shur, 1996).

Bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliği, yüksek sıcaklıklarda ve düşük sıcaklıklarda sırasıyla yasak enerji aralığına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak ifade edilen iki terimden oluşur ve,

$$\sigma_{top} = \sigma_{oi} \exp(-E_g / 2k_B T) + \sigma_{oe} \exp(-E_a / k_B T) \quad (4.5)$$

denklemini ifade edilir. Burada σ_{oi} ve σ_{oe} sıcaklığa zayıf olarak bağlı sabitleri, E_g yarıiletkenin yasak enerji aralığını ve E_a ise safsızlık atomlarının aktivasyon enerjisini

göstermektedir. Burada birinci terim yüksek sıcaklıklarda baskın olan has iletkenliği ve ikincisi ise düşük sıcaklıklarda baskın olan katkıli iletkenliği göstermektedir. Sıcaklığa bağlı olarak herhangi bir terim ihmal edildiğinde, bu eşitlik hem E_g hem de E_a 'nın belirlenmesi için kullanılır (Rudden and Wilson,1980). İletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişim grafiğinin şematik olarak verildiği 4.18 b'de ki ab ve cd bölgelerinin eğimleri (γ_n ve γ_i) kullanılarak, sırasıyla safsızlık atomlarının aktivasyon enerjisi ve yarıiletkenin yasak enerji aralığı hesaplanabilir (Omar, 1975; Matore, 1971).



Şekil 4.18. (a) Taşıyıcı konsantrasyonunun ve **(b)** elektriksel iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişiminin şematik gösterimi.

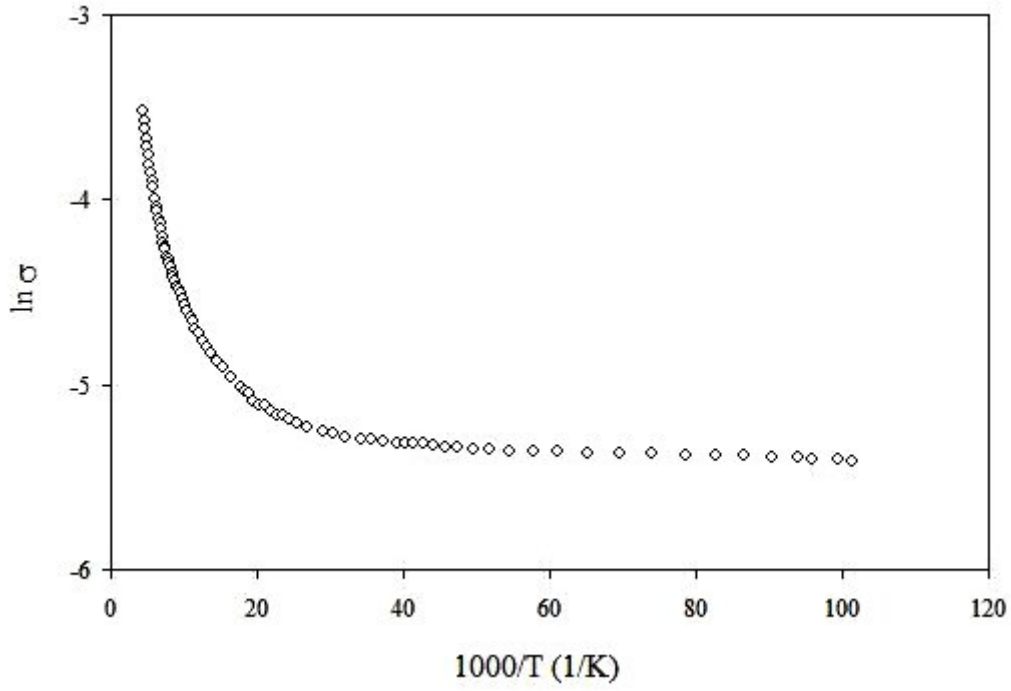
Şekil 4.18.(b)'deki bc bölgesinde, sıcaklık artırılmasına rağmen iletkenlik azalmaktadır. Bu bölge hemen hemen bütün safsızlık atomlarının iyonlaşmış olduğunu ve ısıl titreşim enerjisinin ise has iletkenliği oluşturmak için yeterli olmadığını gösterir. Tükenme bölgesi olarak adlandırılan bu bölgede artan sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı konsantrasyonu hemen hemen sabit kalmaktadır. Fakat, ısıl örgü titreşimlerinden dolayı mobilite azaldığı için, buna bağlı olarak iletkenlik de azalmaktadır (Polyakov, 1985; Rudden and Wilson, 1980).

4.3.2. ZnO:Co Filmlerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlikleri

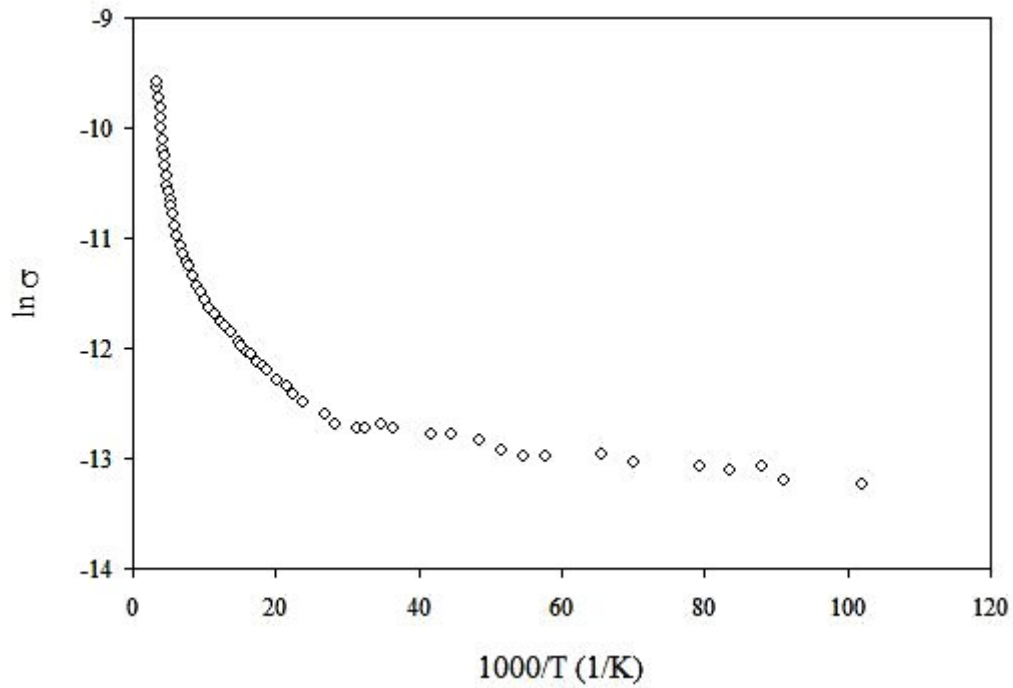
ZnO:Co filmlerinin iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiş olup, bu değişim grafiklerinden faydalanılarak her bir film için farklı sıcaklık aralıklarında aktivasyon (E_a) ve donör gibi davranan tuzakların enerjileri (E_t) hesaplanmıştır. Filmlerin sıcaklığa bağlı iletkenlikleri, düşük sıcaklıkta vakum altında yarıiletken örnek inceleme sistemi [Kryostat (Janis Research Company CCS-100/202N), Turbomoleküler Vakum Pompası (BOC EDWARDS PV25MK), Su Soğutmalı Kompresör (APD Cryogenics Inc), Sıcaklık Kontrolcüsü (LakeShore 332 Temperature Controller)] kullanılarak alınmıştır.

ZnO filmlerinin 10-230 K sıcaklık aralığında $\ln\sigma$ 'nın $10^3/T$ 'ye karşı çizilen değişim grafiği Şekil 4.19'da görülmektedir. Bu grafik düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi olmak üzere iki farklı bölge altında incelendiğinde, filmlerin iletkenliklerinin düşük sıcaklıklarda yavaş bir şekilde arttığı ve yüksek sıcaklıklarda ise iletkenlikte keskin bir artışın olduğu görülmektedir. Bu bölgelerin eğimleri kullanılarak, düşük sıcaklık bölgesi (10-30 K) için aktivasyon enerjisi 1,89 meV olarak ve yüksek sıcaklık bölgesi (95-230 K) için donör gibi davranan tuzakların enerjisi ise 178 meV olarak hesaplanmıştır. ZnO filmleri için iletkenliğin artan sıcaklığa bağlı olarak azaldığı bir tükenme bölgesine rastlanılmamıştır. Buradan, filmlerin yasak enerji aralığında bulunan donör ve donör gibi davranan tuzak seviyelerinin yasak enerji aralığı içinde geniş bir bölgeye yayılmış olabileceğini ve bu yüzden taşıyıcıların sıcaklığa bağlı olarak iletim bandına uyarılmalarının sürekli bir şekilde olduğunu düşünmekteyiz.

%2 Co katkılı ZnO filmlerinin 10-290 K sıcaklık aralığı için çizilen $\ln\sigma$ 'nın $10^3/T$ 'ye karşı değişim grafiği Şekil 4.20'de verilmektedir. Bu grafikten; tüm sıcaklık aralığının düşük sıcaklık bölgesi (10-35 K), orta sıcaklık bölgesi (35-105 K) ve yüksek sıcaklık bölgesi (120-290 K) olmak üzere üç farklı bölgeye ayrılarak incelenebileceği belirlenmiştir. Bu bölgelerde artan sıcaklıkla birlikte iletkenlik değerlerinin de arttığı görülmektedir. Filmlerin, düşük sıcaklık bölgesi için aktivasyon enerjisi, orta ve yüksek sıcaklık bölgeleri için ise donör gibi davranan tuzakların enerjileri, sırasıyla 7,34 meV, 62,7 meV ve 362 meV olarak hesaplanmıştır. %2 Co katkılı ZnO filmlerinin aktivasyon enerjilerinin ve donör gibi davranan tuzak enerjilerinin ZnO filmlerinkine göre arttığı belirlenmiştir. Bu artışın kaynağı olarak yapı meydana gelene oksijen boşlukları veya kristal oluşurken kimyasal bağda meydana gelen bir boşluk olabileceğini düşünüyoruz.



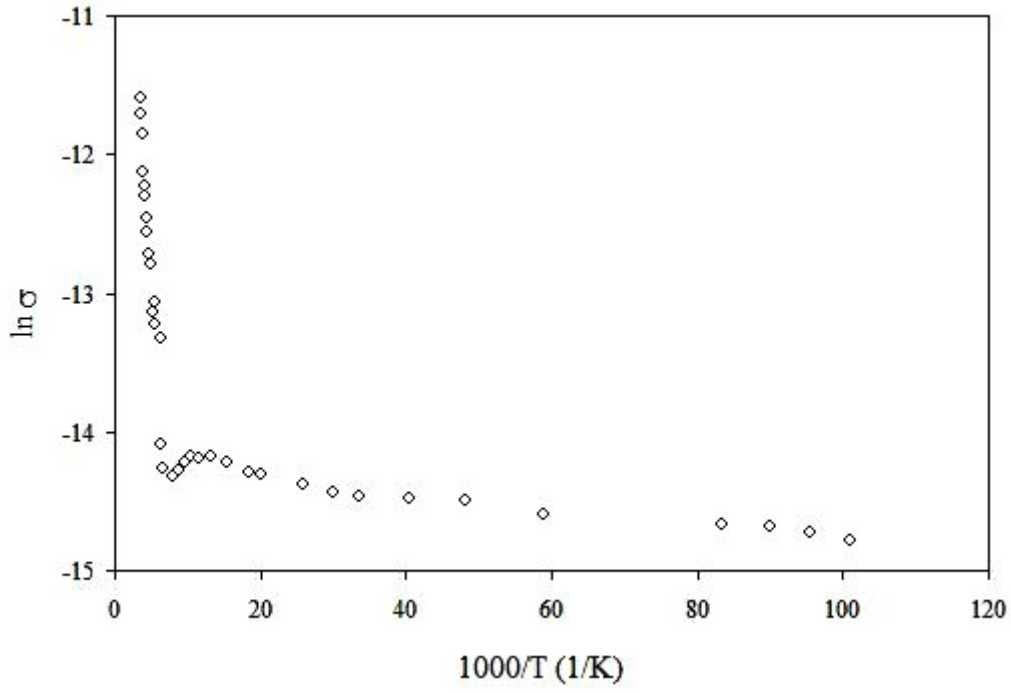
Şekil 4.19. ZnO filmlerinin $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.



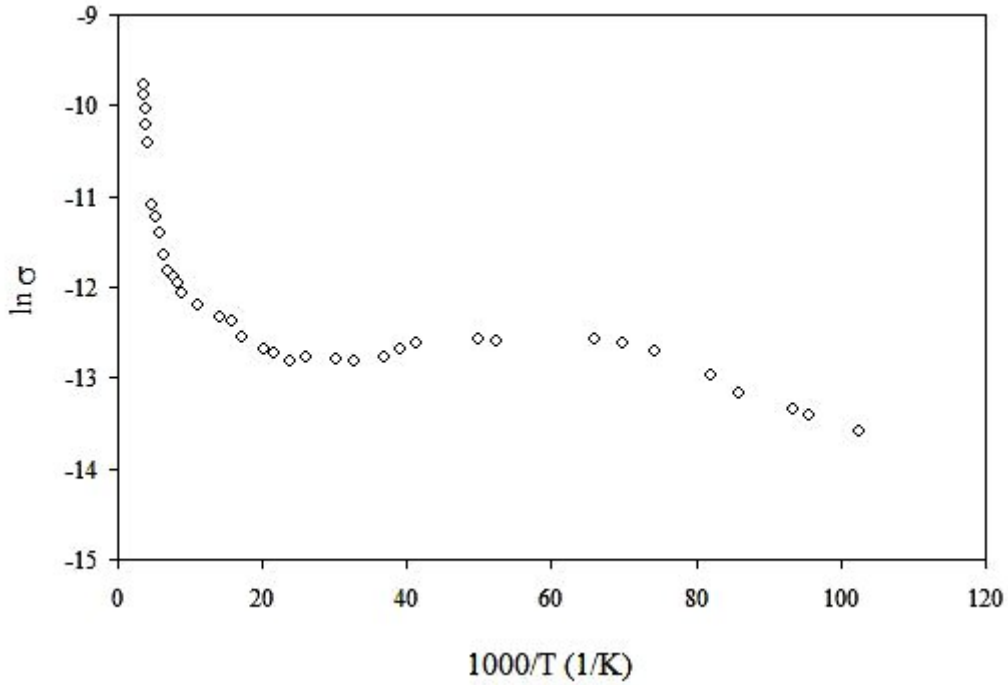
Şekil 4.20. ZnO:Co (%2) filmlerinin $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.

Şekil 4.21’de, %4 Co katkılı ZnO filmlerinin 10-280 K sıcaklık aralığında $\ln\sigma$ ’nın $10^3/T$ ’ye karşı değişim grafiği görülmektedir. Bu değişim grafiğinde tüm sıcaklık aralığı düşük sıcaklık bölgesi (10-80 K), yüksek sıcaklık bölgesi (150-280 K) ve tükenme bölgesi (80-150 K) olmak üzere üç farklı bölgeye ayrılarak incelenmiştir. Grafiğin düşük sıcaklık bölgesi için aktivasyon enerjisi 6,82 meV ve yüksek sıcaklık bölgesi için donör gibi davranan tuzakların enerjisi ise 864 meV olarak bulunmuştur. Yaklaşık olarak 80-150 K sıcaklık aralığında iletkenliğin artan sıcaklığa rağmen azaldığı görülmektedir. Bu bölge, yüksek sıcaklıklarda donör gibi davranan tuzakların hemen hemen tükendiğini ve ısıl örgü titreşimlerin enerjisinin daha derin enerji seviyelerindeki tuzaklarda bulunan yük taşıyıcılarını iletim bandına uyarmak için yeterli olmadığını gösteren tükenme bölgesi olarak tanımlanır. Tükenme bölgelerinde, temel iletim mekanizması ısıl örgü titreşimleri tarafından saçılma olduğu için, taşıyıcıların mobilitesinin ve buna bağlı olarak da iletkenliklerinin azaldığını düşünmekteyiz.

Şekil 4.22’de, %6 Co katkılı ZnO filmlerinin 10-285 K sıcaklık aralığında $\ln\sigma$ ’nın $10^3/T$ ’ye karşı değişim grafiği görülmektedir. Bu değişim grafiğinde tüm sıcaklık aralığı; düşük sıcaklık bölgesi (10-15 K), yüksek sıcaklık bölgesi (145-285 K) ve tükenme bölgesi (15-50 K) olmak üzere üç farklı bölgeye ayrılarak incelenmiştir. Grafiğin düşük sıcaklık bölgesi için aktivasyon enerjisi 28,15 meV ve yüksek sıcaklık bölgesi için donör gibi davranan tuzakların enerjisi 596 meV olarak bulunmuştur. Yaklaşık olarak 15-50 K sıcaklık aralığında iletkenliğin artan sıcaklığa rağmen azaldığı tükenme bölgesi görülmektedir.

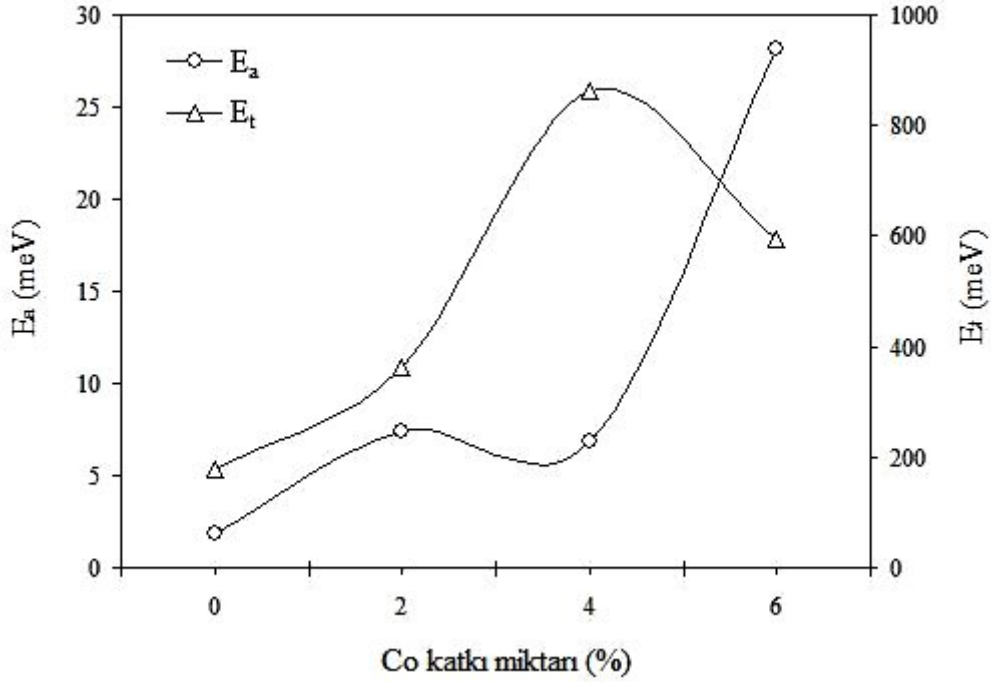


Şekil 4.21. ZnO:Co (%4) filmlerinin $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.



Şekil 4.22. ZnO:Co (%6) filmlerinin $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.

Şekil 4.23'te ZnO:Co filmlerinin E_a ve E_t değerlerinin Co katkı oranının atmasına bağlı olarak değişimini veren grafik ve bu grafiğe ait veriler ise Çizelge 4.13'te verilmektedir. ZnO filmlerinin aktivasyon enerjilerinin ve donör gibi davranan tuzak enerjilerinin Co katkısı ile arttığı belirlenmiştir. Bu artışın Co katkısı ile yapıdaki kusurların ve dolayısıyla tuzakların yoğunluğunun artmasından kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz.

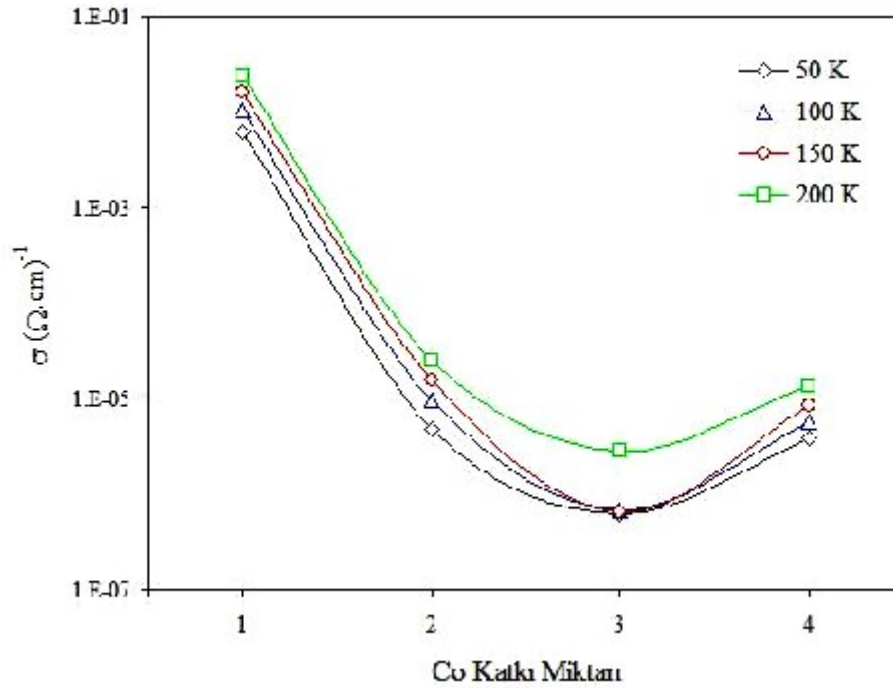


Şekil 4.23. ZnO:Co filmlerinin E_a ve E_t enerji değerlerinin Co katkısına bağlı değişimi.

Çizelge 4.13. ZnO:Co filmlerinin E_a ve E_t değerleri.

Malzeme	E_a (meV)	E_t (meV)
ZnO	1,89 (10-30 K)	178 (95-230 K)
ZnO:Co (%2)	7,34 (10-35 K)	62,7 (35-105 K) 362 (120-290 K)
ZnO:Co (%4)	6,82 (10-80 K)	864 (150-280 K)
ZnO:Co (%6)	28,15 (10-15 K)	596 (145-285 K)

Tüm filmlerin farklı sıcaklıklar için iki uç tekniği kullanılarak hesaplanan elektriksel iletkenlik (σ) değerlerinin Co katkısına bağlı olarak değişim grafikleri Şekil 4.24'de ve bu grafiklere ait veriler Çizelge 4.14'de verilmektedir. ZnO filmlerinin elektriksel iletkenliklerinin Co katkısına bağlı olarak azaldığı açık bir şekilde görülmektedir. İletkenlikteki bu azalışın sebebinin, Co katkısı ile kristal yapının kötüleşmesi ve bunun etkisiyle yük taşıyıcıları için birer saçılma merkezi olan kusurların sayısının artmasından kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz. Kusurların ve dolayısıyla saçılma merkezlerinin artmasının yük taşıyıcılarının mobilitesinde ve bunun sonucu olarak filmlerin iletkenliğinde bir azalmaya neden olduğunu düşünmekteyiz.



Şekil 4.24. ZnO:Co filmlerinin σ değerlerinin Co katkısına bağlı değişimi.

Çizelge 4.14. ZnO:Co filmlerinin farklı sıcaklıklar için elektriksel iletkenlikleri (σ).

Malzeme	Sıcaklık (K)			
	50	100	150	200
ZnO	$6,185 \times 10^{-3}$	$1,032 \times 10^{-2}$	$1,608 \times 10^{-2}$	$2,427 \times 10^{-2}$
ZnO:Co (%2)	$4,735 \times 10^{-6}$	$9,517 \times 10^{-6}$	$1,556 \times 10^{-5}$	$2,520 \times 10^{-5}$
ZnO:Co (%4)	$6,097 \times 10^{-7}$	$6,883 \times 10^{-7}$	$6,347 \times 10^{-7}$	$2,790 \times 10^{-6}$
ZnO:Co (%6)	$3,773 \times 10^{-6}$	$5,648 \times 10^{-6}$	$8,559 \times 10^{-6}$	$1,362 \times 10^{-5}$

4.4. Filmlerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

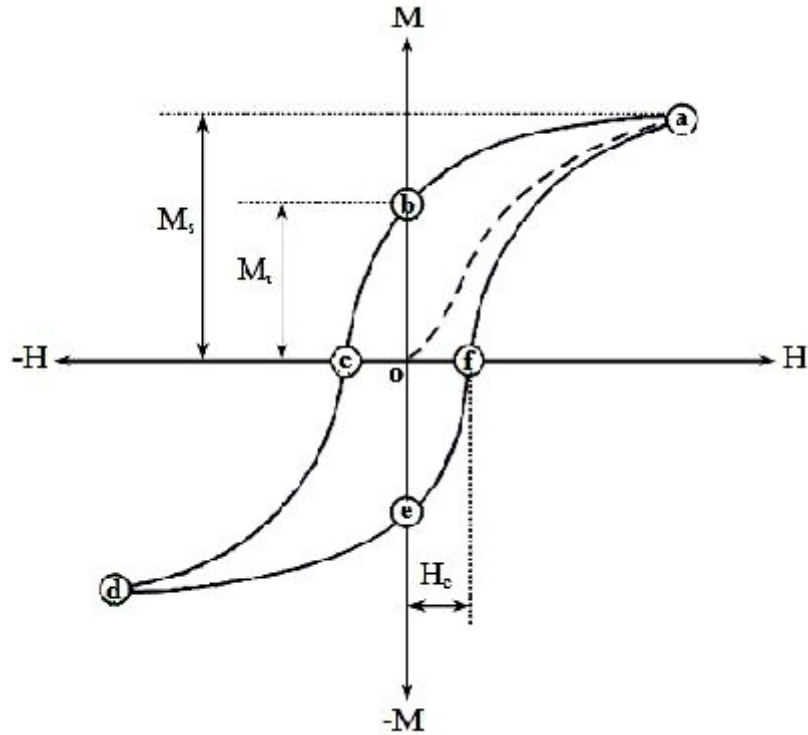
Geleceğin teknolojisinde önemli bir yer tutması beklenen spintronik cihazları üretebilmek için son yıllarda seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler üzerine yapılan çalışmalar önemli derecede artmıştır. Manyetik özellik taşımayan atomlarının bir kısmı, manyetik atomlarla yer değiştiren yarıiletkenlere seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler denilmektedir. Bu amaçla birçok yarıiletken malzeme manyetik atomlarla katılanmış ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada, üretilen ZnO:Co filmlerinin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik taşıyıp taşımadığını tespit etmek ve spintronik devrelerde kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla manyetik özellikleri incelenmiştir.

4.4.1 Manyetik Özellikler

Manyetik malzemeler 1930'lu yıllardan beri kullanılmakta olup, önceleri demir metal ve γ -Fe₂O₃ tozları kaydedicilerde manyetik malzeme olarak kullanılmıştır. Video kaydedicileri gibi yoğun bilgi kaydı gereksinimi nedeniyle bu amaca uygun olarak CrO₂ ve Co ile modifiye edilmiş γ -Fe₂O₃ partikülleri geliştirilmiştir. Son yıllarda ise, baryum ferrit partikülleri manyetik malzeme olarak ortaya çıkmıştır. Klasik kaydedicilerde kayıt ortamı uzunlamasına olup, kaydetme yoğunluğu mıknatısların uzunluğuna bağlıdır. Oysa baryum ferrit malzemelerde kayıt ortamı dikine olup, kaydetme yoğunluğu, hegzagonal yapıda çubuk şeklindeki partiküllerin boyutuna bağlıdır. Bu nedenle, kayıt etme özelliği daha yoğundur (Smith, 1990).

Malzemelerin manyetik özelliklerinin belirlenmesindeki en önemli unsur o malzemenin atomlarının sahip olduğu elektronların dağılımıdır. Bir elektron kendi ekseninde dönerken aynı zamanda çekirdek etrafında da yörüngesel hareketini yapmaktadır. Dolayısıyla bir atomun yörüngesindeki elektronun net manyetik momenti spin hareketi ile yörüngesel hareketinin birleşiminden kaynaklanır. Malzemeler gösterdikleri manyetik özelliklerine göre, diamanyetikler, paramanyetikler ve ferromanyetikler olmak üzere üç ana grupta toplanırlar. Bu grup içerisinde “manyetik malzemeler” de denilen ferromanyetikler, gerek kalıcı mıknatıslanmalarından gerekse diğer üstün özelliklerinden dolayı teknolojinin ve malzeme biliminin ilgilendiği başlıca yapılarıdır. Bu malzemeler zayıf bir dış alan etkisiyle bile birbirine paralel olarak yönelmeye çalışan manyetik momentlere sahiptir. Mıknatıslanmamış bir ferromanyetik malzemede manyetik momentler rastgele yönelir ve bu durumda net manyetik moment sıfır olur. Malzeme üzerine bir

manyetik alan uygulandığında manyetik momentler uygulanan alan yönünde yönelmeye başlarlar ve malzeme mıknatıslanmış olur. Manyetik alanın daha da artırılması sonucunda bütün manyetik momentler alanla aynı yönde yönelirler ve malzeme maksimum mıknatıslanma değerine ulaşır. Bu değere doyum mıknatıslanması denir ve M_s ile gösterilir. Uygulanan manyetik alan kaldırıldığı zaman bile malzemenin mıknatıslanması sıfır olmaz ve belli bir değere sahip olur. Bu değer kalıcı mıknatıslanma adını alır (M_r). Kalıcı mıknatıslanma özelliği ferromanyetikleri diğer manyetik sınıflardan ayıran en önemli özelliktir. Kalıcı mıknatıslanmayı sıfıra indirmek için gerekli olan ters manyetik alan zorlayıcı alan olarak isimlendirilir ve H_c ile gösterilir. Ferromanyetik malzemelerin manyetik geçirgenlik ve alınganlıkları paramanyetik ve diamanyetiklere göre oldukça büyük olup, ferromanyetik malzemelerin paramanyetik ve diamanyetiklerden önemli bir farkı domen yapılarının olmasıdır. Şekil 4.25, bir ferromanyetik malzeme için tipik bir histerisiz eğrisini göstermektedir (Jiles, 1991).



Şekil 4.25. Histerisiz eğrisi.

Şekil 4.25 incelendiğinde, o noktasında uygulanan manyetik alan (H) sıfırdır ve bu noktada malzeme herhangi bir mıknatıslanmaya sahip değildir. Bu durumda manyetik dipoller malzeme içerisinde rastgele dizilmişlerdir. Dış manyetik alanın değeri

arttırıldığında (*oa* yolu) manyetik dipoller uygulanan alan doğrultusunda yönelmeye başlarlar ve *a* noktasında bütün dipoller manyetik alan yönünde dizilirler. Bu durumda *a* noktasındaki mıknatıslanma maksimum olup doyum mıknatıslanması (M_s) adını alır. Uygulanan dış manyetik alan azaltılarak sıfıra düşürüldüğünde (*ab* yolu) mıknatıslanma azalır, fakat dış manyetik alan sıfır dahi olsa mıknatıslanma sıfır olmaz. Bunun nedeni çok sayıda manyetik momentin eski durumuna dönememesidir ve bu durumda malzeme kalıcı mıknatıslanmaya (M_r) sahiptir. Uygulanan manyetik alanın yönü değiştirildiğinde (*bc* yolu) malzemenin mıknatıslanması azalır ve sıfıra gider. Mıknatıslanmanın sıfır olduğu bu *c* noktasında manyetik alan (H_c) zorlayıcı alan adını alır. Ters yönde uygulanan manyetik alan arttırılmaya devam edilirse (*cd* yolu) malzemenin mıknatıslanması ters yönde doyuma ulaşır. Bu durumda bütün manyetik dipoller *a* noktasındaki konumlarına göre ters yönde yönelmiş olurlar. Dış manyetik alanın yönü ters çevrilip başlangıç yönünde tekrar arttırılırsa benzer olaylar meydana gelir ve mıknatıslanma eğrisi *def* yolunu izler. Dış manyetik alan yeterince arttırılırsa (*fa* yolu) mıknatıslanma eğrisi *a* noktasına geri döner ve orada malzeme yine maksimum mıknatıslanma değerine ulaşır (Askeland, 1998).

Histerisiz eğrisinin geniş ve dar olmasına bağlı olarak mıknatıslar sert ve yumuşak mıknatıslar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Yumuşak mıknatıslı bir malzeme kolayca mıknatıslanır ve mıknatıslığı giderilir, buna karşılık sert mıknatıslı bir malzemenin mıknatıslanması veya mıknatıslığının giderilmesi güçtür. Yumuşak mıknatıslı malzemeler veya yumuşak mıknatıslar, transformatör çekirdeklerinde, motorlarda ve jeneratörlerde kullanılmakta olup dar bir histerisiz halkasına sahiptirler. Diğer taraftan kalıcı mıknatısların yapımında kullanılan sert mıknatıslı malzemeler veya sert mıknatıslar geniş histerisiz halkasına sahiptirler (Smith, 1990).

İnce film ferromanyetik yapıların manyetometre, manyetik kayıt ortamı, veri algılama, konum algılama ve tahribatsız muayene gibi çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. İnce film manyetometreler, manyetik alan şiddetini ölçmede kullanılırlar. Ferromanyetik ince film yapıların önemli uygulama alanlarından bir diğeri ise; manyetik bilgi kaydı ortamları, bu bilginin yazılması ve okunmasıdır. İnce film MR yapılar, doğrusal ve açısal konum ölçümlerinde oldukça geniş uygulama alanı bulmuştur. Konum ölçümü aynı zamanda titreşim, basınç, ivme gibi büyüklükleri ölçmeye de imkân verdiğiinden bu yapıların kullanım alanları zannedildiğinden çok daha geniştir. Sanayide kullanılan kontaklız aç-kapa anahtarlar, kontaklız tuş takımları, DC motorların kontaklız kontrolü çok bilinen kullanım alanlarıdır (Birlikseven, 2000). Manyeto dirençli ferromanyetik ince film yapıların diğeri önemli bir uygulama alanı ise çelik malzemelerin tahribatsız

muayenesidir. Değişken bir manyetik alan içerisine konulan çelik boru veya çelik plaka yüzeyinde, yerel manyetik alan ölçümleri yapılır. Yerel manyetik alan ölçümlerinin büyüklüğü çelik malzeme içerisindeki yapı çatlakları, anizotropiler, yerel kayıplar hakkında çok önemli bilgiler verir (Ciurena ve Middlehoek, 1992).

4.4.2. ZnO:Co Filmlerinin Manyetik Özellikleri

Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) ile incelenen malzemenin manyetik karakterini ortaya koyan mıknatıslanma eğrisi deneysel olarak elde edilmektedir. VSM sistemi, güç kaynağı, kontrol panelleri gibi elektronik kısımlar ile örnek titreştirici, elektro mıknatıs ve bunlara bağlanmış bir bilgisayardan oluşur. Ayrıca elektro mıknatısa bağlı bir soğutma sistemi kullanılmaktadır. VSM, elektromanyetik indüksiyon prensibine göre çalışır. Faraday indüksiyon kanununa göre bir kapalı devredeki manyetik akı değişimi, devrede bir indüksiyon elektromotor kuvveti (e.m.k.) oluşturur. Elektromanyetik indüksiyon kavramı, manyetik akı değişiminin indüklenen e.m.k.'ne eşit olduğu söylenerek açıklanır. İndüksiyon e.m.k.'nin oluşabilmesi için manyetik akının zamanla değişmesi gerekir. Bunun bir yolu zamanla değişen manyetik alan uygulamak, diğer yolu da manyetik alana konan örneği titreştirmektir. VSM'in çalışması, manyetik alanda titreşen örnekle manyetik akı değişimi oluşturması ve bu manyetik akı değişimi sonucu oluşan indüksiyon e.m.k.'nin ölçülmesine dayanır. İndüklenen e.m.k. titreşen örneğin mıknatıslanması ile orantılı olduğundan bu yöntemle örneğin mıknatıslanması ölçülebilir (Serway, 1996; Jiles, 1996; Köçkar, 1998). VSM sistemindeki örnek tutucunun istenen açılarla döndürülmesiyle farklı yönlerde uygulanan manyetik alan altında ölçüm yapmak da mümkündür. İstenen değerler arasında istenen aralıklarla uygulanan manyetik alana karşı ölçülen manyetik moment değerleriyle histerisiz eğrisi elde etmek mümkündür (Çöktüren, 2008).

Katkısız ve Co katkılı ZnO filmlerinin her biri için, uygulanan dış manyetik alana karşı mıknatıslanmalarının incelendiği histerisiz eğrileri, ADE Magnetics EV9 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) cihazı ile oda sıcaklığında elde edilmiştir.

Katkısız ZnO filmlerinin VSM ile ölçülen manyetik alana (H) karşılık mıknatıslanma (M) grafikleri Şekil 4.26.'da verilmektedir. Şekil 4.26 incelendiğinde, en çok dikkati çeken durum Co elementi katkılanmamasına rağmen ZnO filmleri için de malzeme üzerinde $6,94 \times 10^{-4}$ emu/g'lik bir kalıcı mıknatıslanmanın gözlenmesidir. ZnO filmleri geçiş metalleri ile katkılıandıktan sonra ferromanyetik özellik kazanmalarına rağmen, burada katkısız ZnO filmleri de ferromanyetik özellik sergilemektedir. Bu durumun yapıdaki

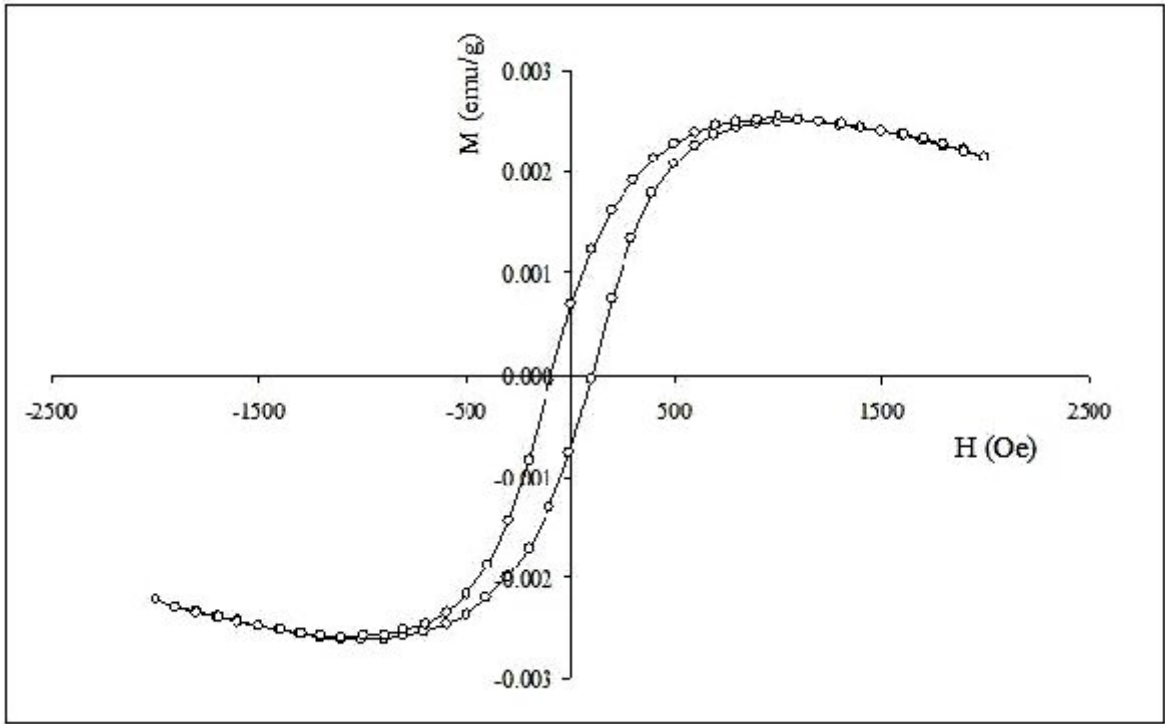
araya sıkışmış Zn atomlarından ve O boşluklarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Söz konusu durum; literatürdeki diğer çalışmalarda da gözlenmiş olup, bu ferromanyetiklik özelliğinin kaynağının araya sıkışmış Zn atomlarından ve O boşluklarından kaynaklanan çiftlenmemiş elektron spinleri arasındaki değiş-tokuş etkileşiminin olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmektedir (Majumder ve ark., 2009; Garcia ve ark., 2007; Sundaresan ve ark., 2006; Hong ve ark., 2006). ZnO filmlerinin ölçülen doyum mıknatıslanma (M_s) değeri $2,54 \times 10^{-3}$ emu/g olarak belirlenmiş olup, malzemenin üzerindeki kalıcı mıknatıslanmayı ortadan kaldırmak için uygulanan (H_c) zorlayıcı alan değeri ise 98 Oe olarak ölçülmüştür.

%2 Co katkılı ZnO filmlerinin VSM ile alınan $M-H$ değişim grafikleri Şekil 4.27’de verilmektedir. Filmlerde beklenildiği gibi bir mıknatıslanma oluşmuş ve malzeme üzerindeki kalıcı mıknatıslanma değeri $6,63 \times 10^{-4}$ emu/g olarak ölçülmüştür. Bu değer katkısız ZnO filmleri ile karşılaştırıldığı zaman malzeme üzerindeki kalıcı mıknatıslanma değerinde çok büyük bir değişimin olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak, katkı oranının malzemenin manyetik özellikleri üzerinde büyük değişimler yapacak düzeyde olmamasını gösterebiliriz. %2 Co katkılı ZnO filmlerinin ölçülen doyum mıknatıslanma (M_s) değeri $2,43 \times 10^{-3}$ emu/g ve malzemenin üzerindeki kalıcı mıknatıslanmayı ortadan kaldırmak için uygulanan (H_c) zorlayıcı alan değeri ise 98 Oe olarak ölçülmüştür.

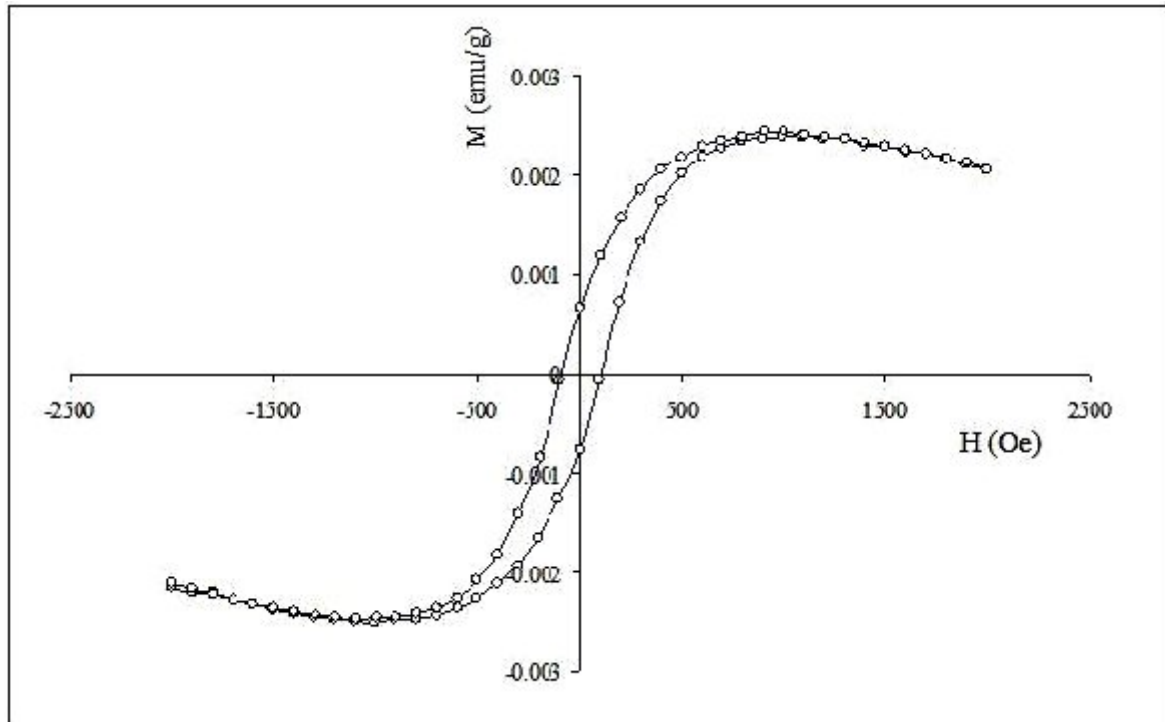
%4 Co katkılı ZnO filmlerinin VSM ile alınan $M-H$ değişim grafikleri Şekil 4.28’de verilmektedir. Filmler üzerine uygulanan dış manyetik alan kaldırıldığında, kalan mıknatıslanma değeri $9,35 \times 10^{-4}$ emu/g olarak ölçülmüştür. Bu değer diğer filmlerle karşılaştırıldığında kalıcı mıknatıslanmada gözle görülür bir artış saptanmıştır. Bu durumun, Co^{2+} iyonlarının Zn^{2+} iyon sitelerini düzenli bir şekilde işgal ettiğini ve Co’ın yapıya iyi bir şekilde nüfuz etmesinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. %4 Co katkılı ZnO filmlerinin ölçülen doyum mıknatıslanma (M_s) değeri $3,94 \times 10^{-3}$ emu/g ve malzemenin üzerindeki kalıcı mıknatıslanmayı ortadan kaldırmak için uygulanan (H_c) zorlayıcı alan değeri ise 98 Oe olarak ölçülmüştür.

%6 Co katkılı ZnO filmlerinin VSM ile alınan $M-H$ değişim grafikleri Şekil 4.29’da verilmektedir. Filmler üzerine uygulanan dış manyetik alan kaldırıldığında, kalan mıknatıslanma değeri $7,89 \times 10^{-4}$ emu/g olarak ölçülmüştür. Bu değer, diğer filmlerle karşılaştırıldığında kalıcı mıknatıslanma değerinin katkısız ve %2 Co katkılı ZnO filmlerine göre arttığı, %4 Co katkılı ZnO filmlerine göre ise azaldığı belirlenmiştir. %6 Co katkılı ZnO filmlerinin ölçülen doyum mıknatıslanma (M_s) değeri $3,12 \times 10^{-3}$ emu/g ve

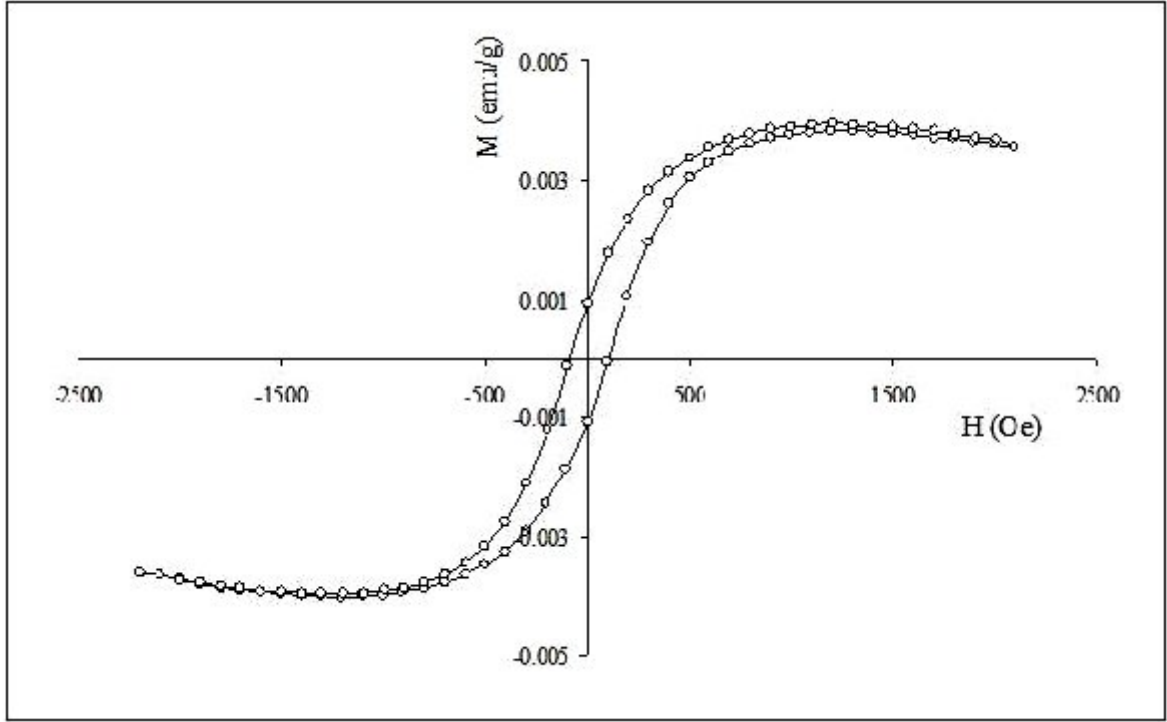
malzemenin üzerindeki kalıcı mıknatıslanmayı ortadan kaldırmak için uygulanan (H_c) zorlayıcı alan değeri ise 98 Oe olarak ölçülmüştür.



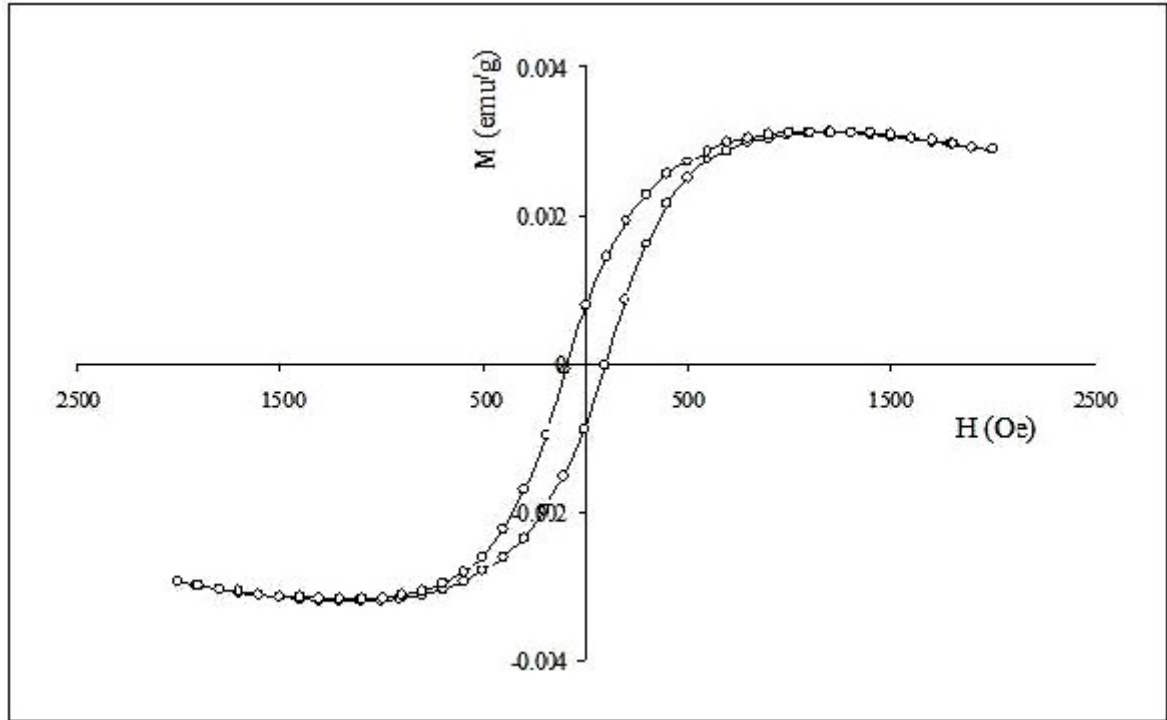
Şekil 4.26. ZnO filmleri için elde edilen histerisiz eğrisi.



Şekil 4.27. ZnO:Co (%2) filmleri için elde edilen histerisiz eğrisi.



Şekil 4.28. ZnO:Co (%4) filmleri için elde edilen histerisiz eğrisi.



Şekil 4.29. ZnO:Co (%6) filmleri için elde edilen histerisiz eğrisi.

4.5. Filmlerin Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi

Birçok çalışma alanında malzeme yüzeylerinin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak amacıyla yüzey karakterizasyon teknikleri sıkça kullanılmaktadır. Bunlar arasında optik mikroskopi tekniği önemli bir yer teşkil etmekle beraber özellikle son yıllarda yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik olan; Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), Taramalı Tünelleme Mikroskopi (STM) ve Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu tez çalışmasında da, elde edilen yarıiletken malzemelerin yüzeysel özelliklerinin analizi için SEM-AFM teknikleri ve elemental analizleri için ise Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır.

4.5.1 ZnO:Co Filmlerinin SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri

SEM cihazında malzemelerin yüzey görüntülerini elde etmek, oldukça yüksek gerilim altında ivmelendirilmiş elektronların numune üzerine gönderilmesiyle gerçekleştirilir. Görüntü, gönderilen bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında, elektron ve malzeme atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda meydana gelen olayların uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra ekrana aktarılmasıyla elde edilir.

SEM'in kullanımı malzeme ile etkileşen elektron demetinin oluşturduğu çok çeşitli sinyallerden kaynaklanır. Bu sinyaller, geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar ve x-ışınları salınımıdır. Elektronlar ve malzeme yüzeyi arasındaki esnek etkileşimde, yaklaşık 20 keV enerjili elektronlar atomlarla çarpışmalar yaparlar ve geri saçılmış elektronlar olarak yüzeyden dışarı çıkarlar. Malzeme yüzeyinden geri saçılmış elektronlarla birlikte enerjisi 50 eV'un altında olan elektronlar da yayınlanır. Bu ikincil elektronlar, yüksek enerjili elektronlarla malzeme yapısındaki zayıf bağlı iletkenlik elektronlarının etkileşimi sonucu iletkenlik bandındaki elektronların fırlatılmasıyla oluşur. Bir katının elektronlarla bombardımanı sonucu oluşan bir ürün de x-ışını fotonlarıdır. Bombardıman edilen katının elektronları yörüngeden çıkınca, üst yörüngeden boşluğu doldurmak için alt yörüngeye geçen elektron, fazla enerjisini x-ışını salınımı ile verir.

Malzeme üzerine gönderilen yüksek enerjili demet elektronlarının malzeme atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Yörünge elektronları ile olan diğer girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan

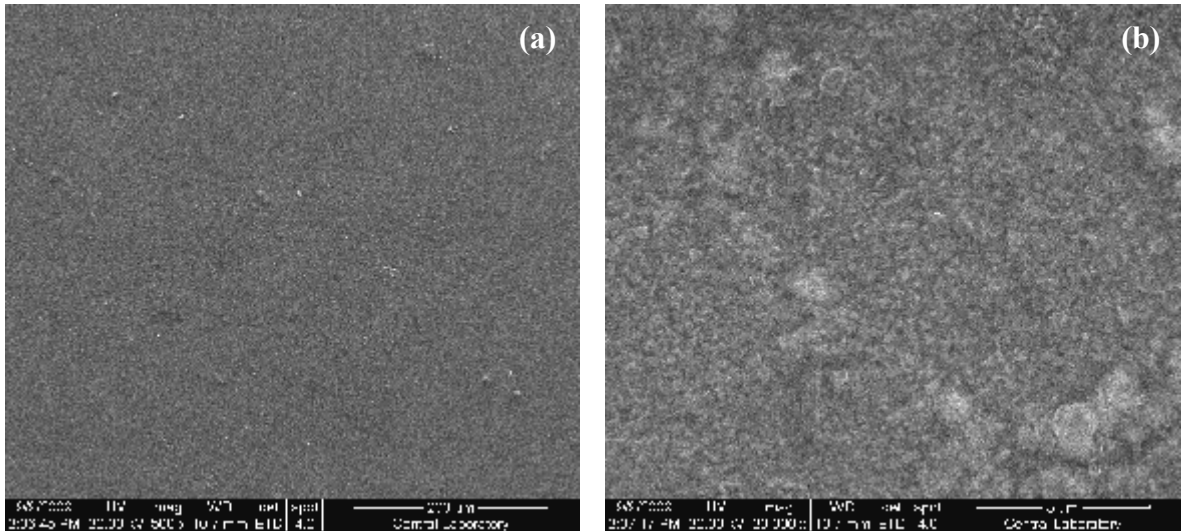
veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederler. İkincil elektron olarak adlandırılan bu elektronlar yüzeyin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasındaki elastik olmayan girişimler sonucunda numunede karakteristik x-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji ayırmalı x-ışını analitik sistemlerinde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan üç adet özel silikon detektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Bu oluşan görüntüye geri saçılmış elektron görüntüsü denir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. (<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.>).

EDS, SEM aracılığıyla kullanılan ve SEM’de görüntüsü incelenen numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinilmesini sağlayan bir spektroskopi çeşididir. Aynı amaçla kullanılan diğer spektroskopik tekniklere kıyasla oldukça avantajlıdır. EDS’de, malzeme üzerine gönderilen elektron demeti, malzemenin atomları ile etkileştiği zaman, enerjisinin 10-20 keV civarında olması, malzeme üzerinden x-ışını fotonlarının yayınlanmasına neden olur. Yayınlanan bu fotonların dedekte edilme işlemi enerji dağılımlı spektrometre, yani EDS yardımıyla gerçekleştirilir. EDS, üretilen x-ışınlarının, enerjinin bir fonksiyonu olarak ölçülmesi prensibine dayanır ve numuneden yayılan x-ışınlarının özelliklerine göre incelenecek olan örneğin kimyasal bileşimi tayin edilir. Kimyasal analiz yapılacak olan kısım numunenin tamamı, bir bölgesi veya herhangi bir noktası olabilir. Böylece görüntü alımı sırasında malzemenin istenilen herhangi bir bölgesinin kimyasal analizi gerçekleştirilebilir. EDS analizinin SEM görüntüsü alımı ile aynı anda gerçekleştirilebilir olması ve malzemenin herhangi bir yöntemle çözündürmeden analizinin yapılması dolayısıyla çözündürme sırasında gelebilecek safsızlık veya hata olasılığı bulunmaması EDS’nin avantajlarıdır (<http://cerfe.ucsd.edu>; <http://www.mri.psu.edu>).

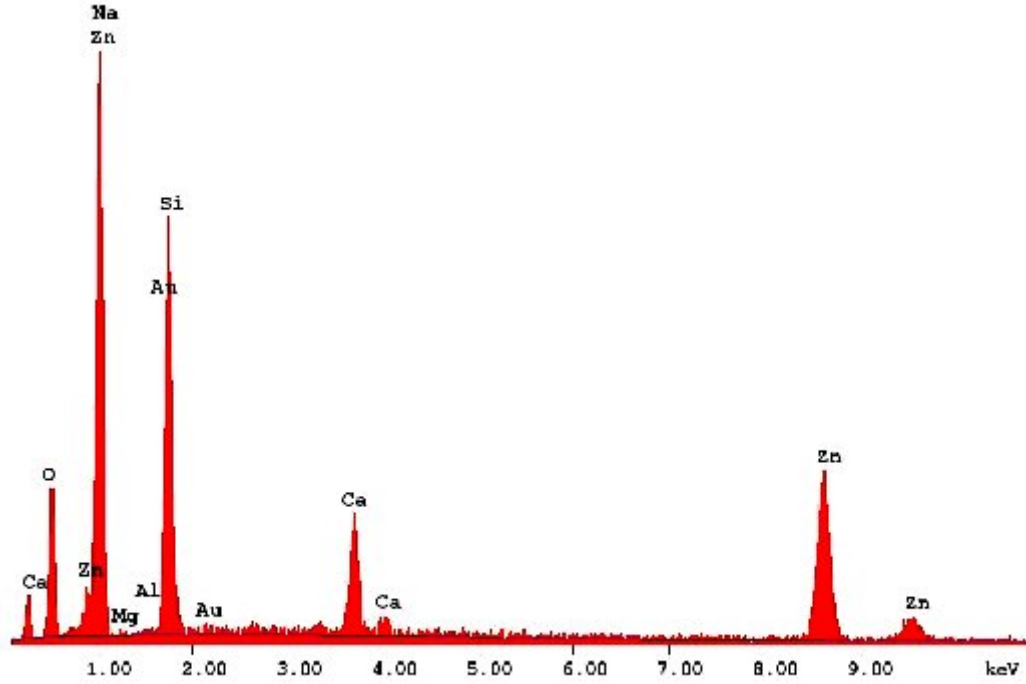
ZnO:Co filmlerinin yüzey fotoğrafları ve EDS mikroanalizleri QUANTA 400F Field Emission SEM cihazında alınmıştır. Filmlerin SEM görüntülerinin daha net alınabilmesi için filmlerin yüzeylerine Au kaplama yapılmıştır.

ZnO filmlerinin 500 ve 30000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.30.(a) ve Şekil 4.30.(b)'de verilmektedir. Şekil 4.30.(a) incelendiğinde, ZnO filmlerinin hemen hemen homojen bir yüzey durum dağılımına sahip oldukları görülmektedir. Aynı zamanda filmlerin yüzeyleri üzerinde farklı büyüklüklere ve yuvarlak geometriye sahip gelişigüzel dağılmış beyaz bölgelerin de olduğu gözle çarpılmaktadır. Püskürtme esnasında, iyi atomize olmamış parçacıkların filmlerin yüzeyleri üzerinde tortu şeklinde birikerek bu beyaz bölgeleri oluşturduğunu düşünmekteyiz. Şekil 4.30.(b)'de verilen ZnO filmlerinin matriksten alınan görüntüsü incelendiğinde, film yüzeylerinin homojen olduğunu ve filmlerin tabana tutunmasının iyi olduğunu söyleyebiliriz.

ZnO filmlerinin elemental analizinin yapılması için alınan EDS spektrumu Şekil 4.31'de verilmektedir. Şekil 4.31 incelendiğinde, Zn ve O elementlerinin beklenildiği gibi katı filmin yapısında var olduğu ve Zn elementinin O elementine göre yapıda daha yüksek oranda bulunduğu belirlenmiştir. EDS spektrumundan, Zn ve O elementlerinin yanı sıra Na, Si, Ca ve Au gibi elementlerin de yapıda bulunduğu açıkça görülmektedir. Burada Na, Si ve Ca elementleri taban olarak kullanılan mikroskop camından, Au elementi ise yapılan altın kaplamadan kaynaklanmaktadır.



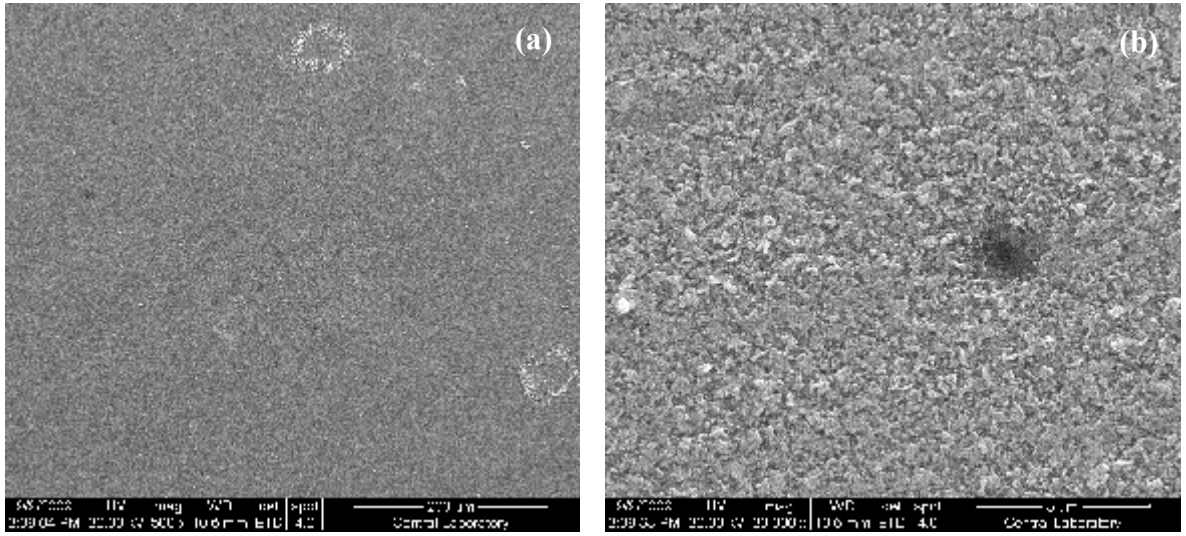
Şekil 4.30. ZnO filmlerinin (a) 500 (b) 30000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



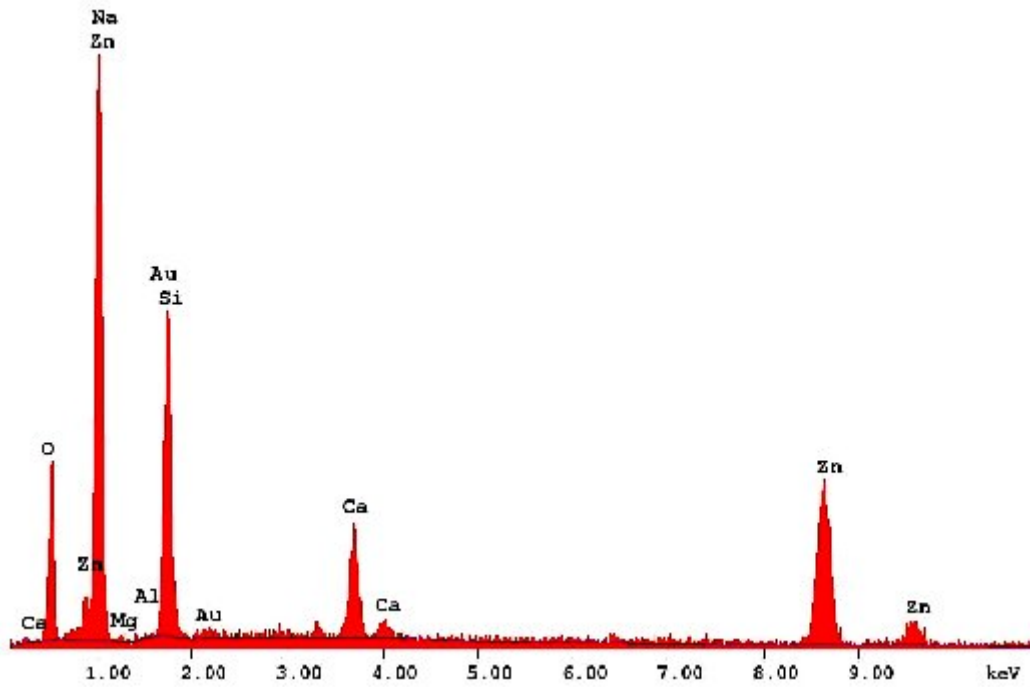
Şekil 4.31. ZnO filmlerinin EDS spektrumu.

ZnO:Co (%2) filmlerinin 500 ve 30000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.32.(a) ve (b)'de verilmektedir. Buradan, ZnO:Co (%2) filmlerinin yüzeylerinin hemen hemen homojen dağılıma sahip olduğu, ancak ZnO filmlerinkine nazaran homojen dağılımın biraz bozulduğu görülmektedir. Filmlerin yüzeyleri üzerinde gelişigüzel dağılmış farklı büyüklüklere sahip yuvarlak beyaz bölgeler ve sarmal yapıya sahip bazı yapılanmalar gözlenmektedir. Yapıda meydana gelen bu ufak değişikliklerin sebebinin, yapıya giren Co elementinden kaynaklandığını ve Co atomlarının Zn ve O atomları arasına sıkışarak kusurlar oluşturduğunu ve bunun sonucu olarak da homojen yapının az da olsa bozulmasına sebep olduğunu söyleyebiliriz.

ZnO:Co (%2) filmlerinin EDS spektrumu Şekil 4.33'de ve verilmektedir. Şekil 4.33 incelendiğinde; Zn ve O elementlerinin beklenildiği gibi katı filmin yapısında var olduğu belirlenmiş olup, Co elementine ait herhangi bir pike rastlanılmamıştır. Bu durumun, Co katkı oranının düşük olması sebebiyle katı filmin yapısına çok az girmesinden kaynaklandığını düşünmekteyiz. ZnO:Co (%2) filmlerinin EDS spektrumu ZnO filmlerinkine ile karşılaştırıldığında, en belirgin değişimin Si elementine ait pik şiddetinde ki azalma olduğu gözlenmiştir.



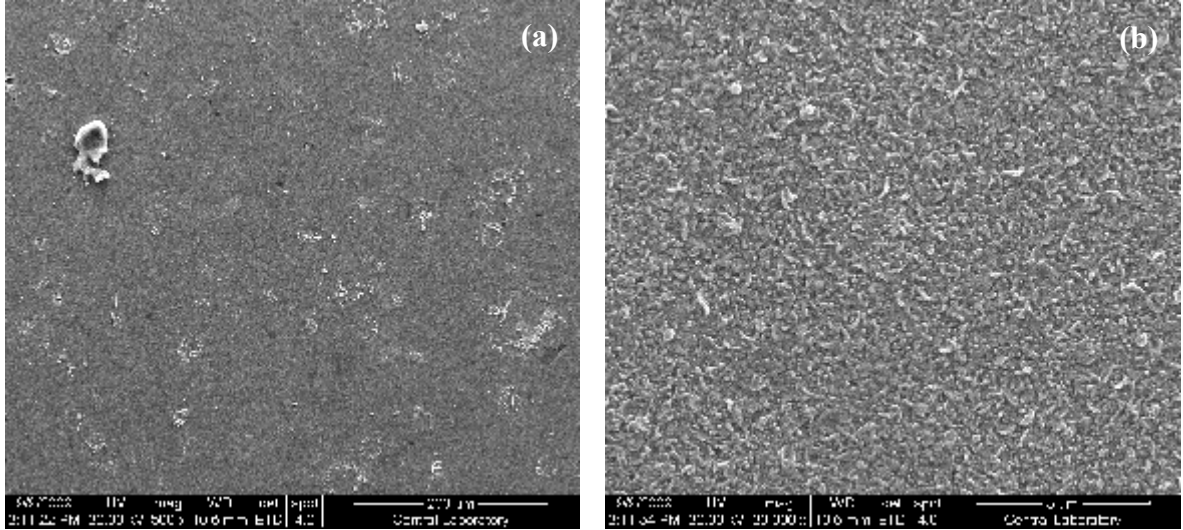
Şekil 4.32. ZnO:Co (%2) filmlerinin (a) 500 (b) 30000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.



Şekil 4.33. ZnO:Co (%2) filmlerinin EDS spektrumu.

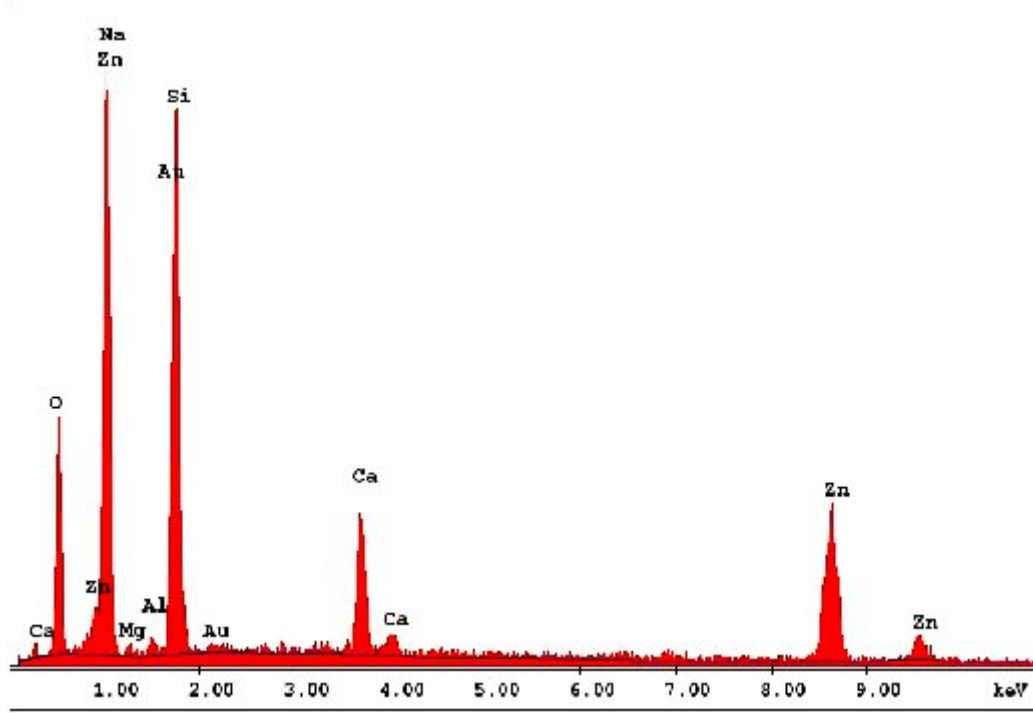
ZnO:Co (%4) filmlerinin 500 ve 30000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.34.(a) ve (b)'de verilmektedir. Şekil 4.34.(a) incelendiğinde, %4 Co katkılı ZnO filmlerinin yüzeylerinin homojen dağılıma sahip olmadığı, yüzey üzerinde farklı büyüklükte yuvarlak beyaz bölgelerin ve halka şeklindeki beyaz dairesel çizgilerin

oluştugu görülmektedir. %2 Co katkıli ZnO filmlerinde de görülen bu halkalara, Co katkısına bağıli olarak %4 Co katkıli ZnO filmlerinde biraz daha sık rastlanmaktadır. Yuvarlak beyaz tanelerin ve halka şeklindeki dairesel beyaz çizgilerin, iyi atomize olmamış parçacıkların yüzey üzerinde küçük tortular şeklinde oluşmasından ve özellikle de yapıya giren Co miktarının artmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz.



Şekil 4.34. ZnO:Co (%4) filmlerinin (a) 500 (b) 30000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.

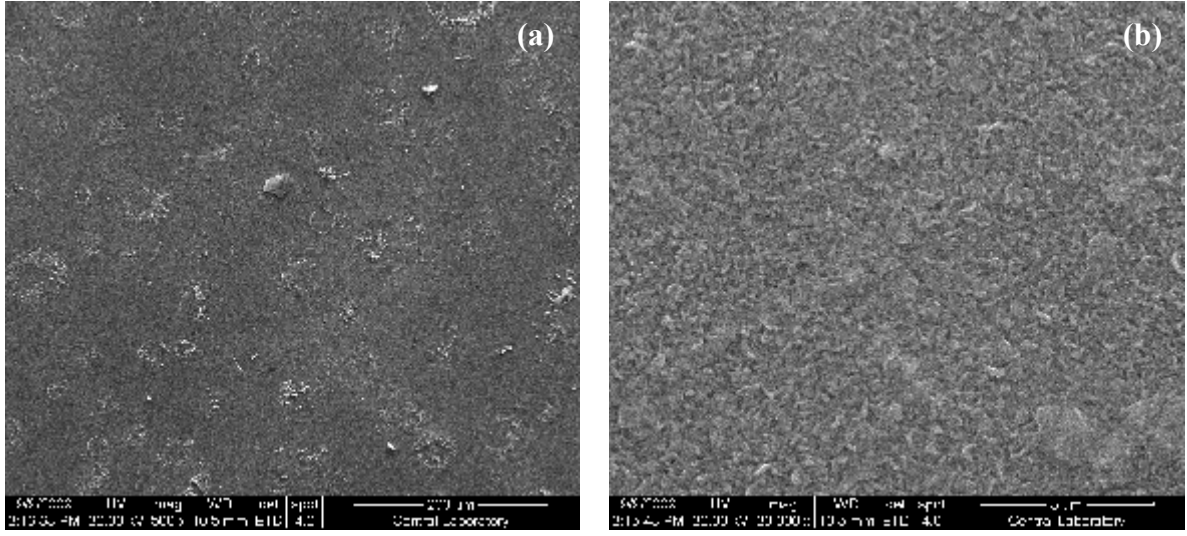
ZnO:Co (%4) filmlerinin EDS spektrumu Şekil 4.35’de verilmektedir. Bu spektrum incelendiğinde; Zn, Si ve O elementlerinin filmlerin yapısında var olan en belirgin elementler olduğu tespit edilmiştir. ZnO:Co (%4) filmlerinin EDS spektrumu ZnO ve ZnO:Co (%2) filmlerinininki ile karşılaştırıldığında, Si ve O elementine ait piklerin şiddetlerinde fark edilir bir artış olduğu, Zn elementine ait pik şiddetinde ise önemli bir değişimin olmadığı göze çarpmaktadır. Spektrumda Co elementine ait pike rastlanılmamış olmasının ise katkı oranının az veya Co’ın yapıya tam olarak nüfuz edememesinden olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.



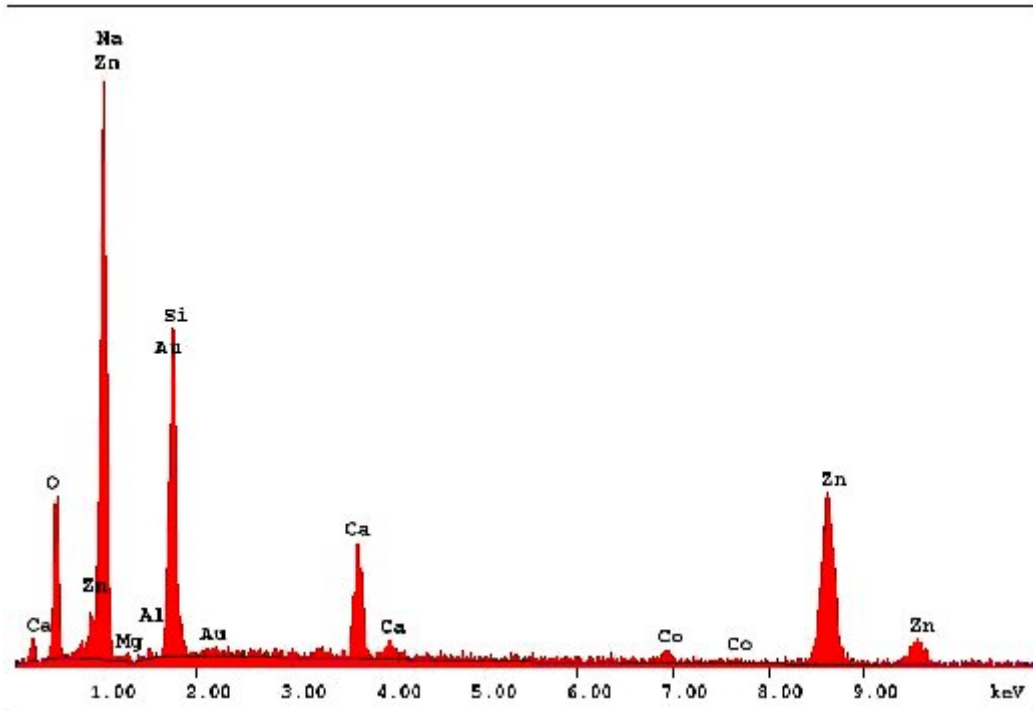
Şekil 4.35. ZnO:Co (%4) filmlerinin EDS spektrumu.

ZnO:Co (%6) filmlerinin 500 ve 30000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.36.(a) ve (b)'de verilmektedir. Şekil 4.36.(a) ve (b) incelendiğinde, filmlerin yüzeylerinde homojen bir dağılımın olmadığı ve pürüzlü bir yapıya sahip oldukları göze çarpmaktadır. Filmlerin yüzeyleri üzerinde farklı büyüklüklere sahip çok sayıda yuvarlak beyaz bölgelerin gelişigüzel bir dağılım gösterdiği ve bu beyaz bölgelerin diğer filmlere oranla biraz daha arttığı gözlenmiştir. ZnO:Co (%6) filmlerinin fotoğrafları, ZnO ve ZnO:Co (%2) filmlerinininki ile kıyaslandığında; film yüzeyleri üzerindeki yuvarlak beyaz bölgelerin sayısında katkıya bağlı olarak önemli derecede bir artışın olduğunu, ZnO:Co (%4) filmlerine göre ise fazla bir değişimin olmadığı belirlenmiştir.

ZnO:Co (%6) filmlerinin EDS spektrumu Şekil 4.37'de verilmektedir. Şekil 4.37'den, Zn ve O elementlerinin beklenildiği gibi katı filmin yapısında bulunduğu belirlenmiştir. ZnO:Co (%6) filmleri diğer filmler ile karşılaştırıldığında, Zn elementine ait piklerin şiddetlerinde herhangi bir değişim gözlenmezken, Si elementine ait piklerin şiddetlerinde ise bir azalma görülmektedir. Aynı zamanda, spektrum üzerinde diğer filmlerden farklı olarak Co elementine ait bir pike de rastlanılmış olması Co elementinin yapıda kendini göstermeye başlamış olmasının bir sonucu olarak yorumlanabilir.



Şekil 4.36. ZnO:Co (%6) filmlerinin (a) 500 (b) 30000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları



Şekil 4.37. ZnO:Co (%6) filmlerinin EDS spektrumu

4.5.2. ZnO:Co Filmlerinin AFM Görüntüleri

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), sıvı ya da katı örneklerin yüzey topografisini nanometre (nm) seviyesinde görüntüleyebilen ve moleküller arası uzaklıkları ölçebilen bir sistemdir. AFM’de, örnek ile tip (iğne) arasındaki kuvvet etkileşimi sonucu kaldırma mekanizması nm ölçeğinde hareket eder. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığı ile derlenerek ya örneğin görüntüsü elde edilir ya da iğne ile örnek arası etkileşimler ölçülür (Doğan, 2004).

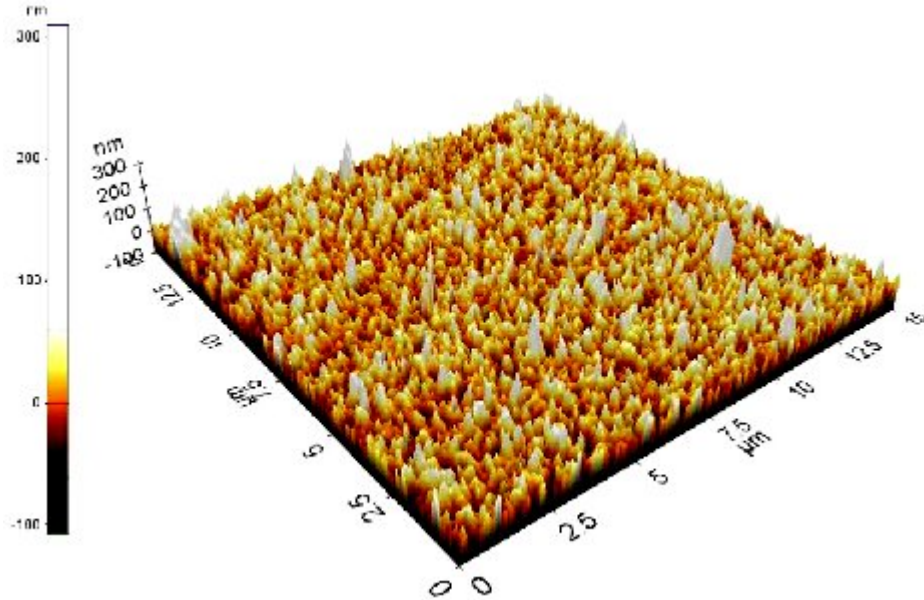
AFM’nin çalışma ilkesi, özellikleri ve kullanım alanları aşağıdaki gibidir:

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

AFM tipi ile örnek arasında akım değil, elektrostatik, van der Waals, sürtünme ve magnetik kuvvet gibi kuvvetler söz konusudur. Bundan dolayı AFM sayesinde her türlü örnek incelenebilir. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli denge çubuğu numune üzerinde rastgele düzeninde tarama yapar. AFM’de silisyum, silisyumoksit veya silisyum nitrürden yapılmış keskin bir tip, genellikle silisyum oksitten yapılan kantar adı verilen ve belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna bağlanmıştır. Denge çubuğu yüzeye yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasında yukarıda bahsedilen güçlerin oluşumu nedeniyle denge çubuğunda küçük oynamalar olur ve bu oynamaların optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. Söz konusu denge çubuğunun yüzeyi taraması tipin sürekli olarak yüzeye teması ile mümkündür. Ancak bu durumda yüzeyin hasar görmesi ve görüntünün bozulması kaçınılmaz olur. Bunu önlemek için tip yüzeye sadece çok kısa sürelerle periyodik olarak temas ettirilip daha sonra tekrar yüzeyden uzaklaştırılır (Şişman, 2006).

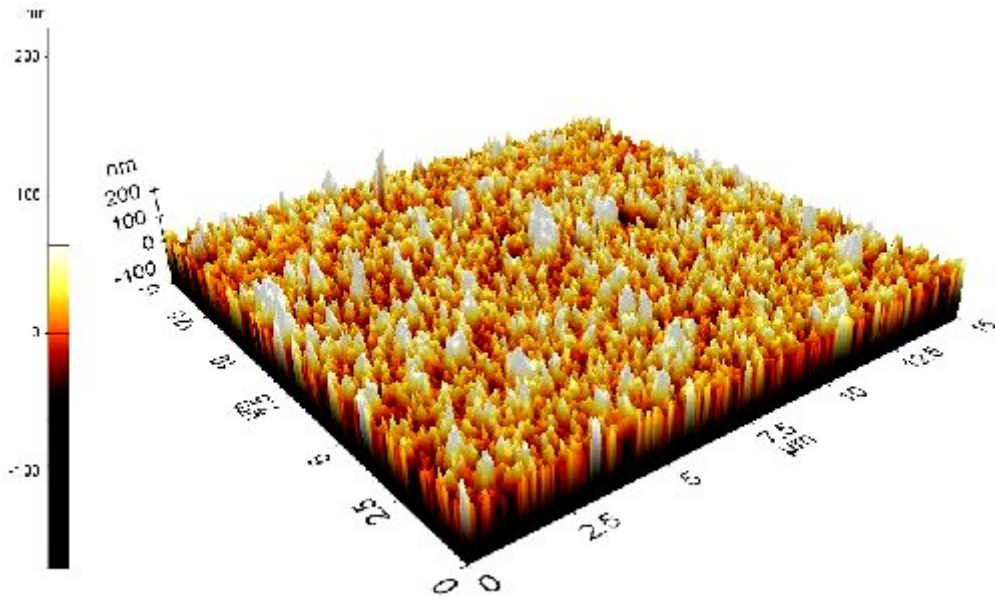
Farklı Co katkı oranlarında hazırlanan ZnO ince filmlerin mikro yapısını incelemek için filmlerin AFM ile yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Bunun için Park-System XE-70 Model AFM cihazı kullanılmıştır.

ZnO filmlerinin AFM ile alınan 3 boyutlu yüzey fotoğrafları Şekil 4.38’de verilmektedir. Şekil 4.38. incelendiğinde, ZnO filmlerinin büyük ölçüde homojen bir yüzeye sahip oldukları görülmektedir. Filmlerin yüzeyleri üzerinde farklı büyüklük değerlerinde gözlenen tepecikler bulunmaktadır. Bu tepeciklerin nedeni olarak püskürtme esnasında, iyi atomize olmamış parçacıkların filmlerin yüzeyleri üzerinde tortu şeklinde birikmesini gösterebiliriz.



Şekil 4.38. ZnO filmlerin AFM görüntüleri.

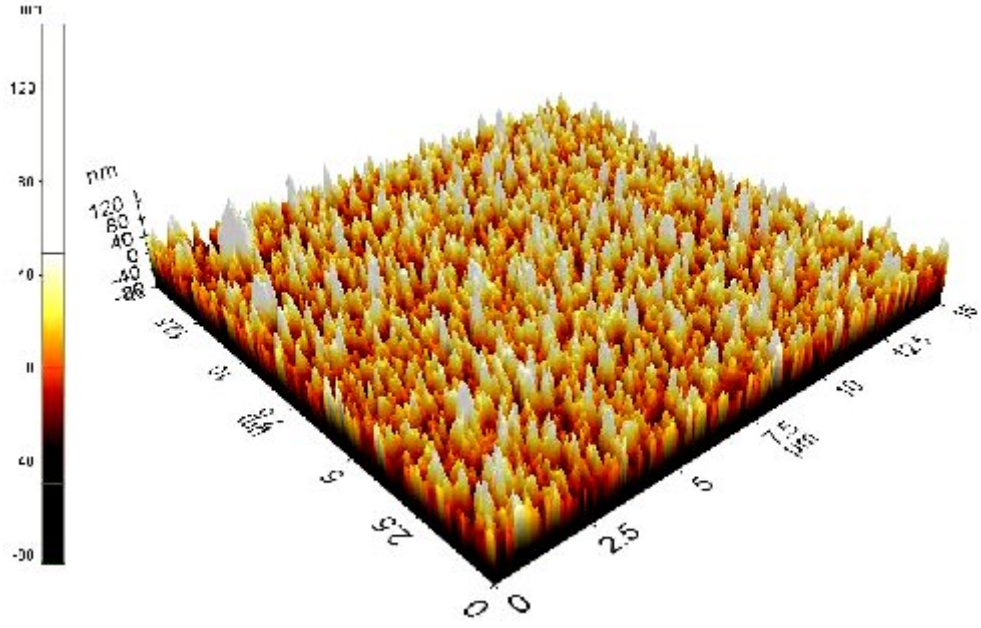
ZnO:Co (%2) filmlerinin AFM ile alınan 3 boyutlu yüzey fotoğrafları Şekil 4.39’da verilmektedir. Şekil 4.39 incelendiği zaman film yüzeyinin neredeyse homojen olduğu gözlenmektedir. ZnO ile karşılaştırıldığı zaman %2 Co katkılı filmlerin üzerinde bulunan beyaz noktaların sayısında bir artış gözlenmiştir. Ayrıca gözlenen tepeciklerin daha da belirginleştiğini söyleyebiliriz. Yapıdaki bu ufak değişikliklerinin sebebinin, yapıya giren Co elementinden kaynaklandığını ve Co atomlarının Zn ve O atomları arasına sıkışarak homojen yapının biraz bozulmasına sebep olduğunu söyleyebiliriz.



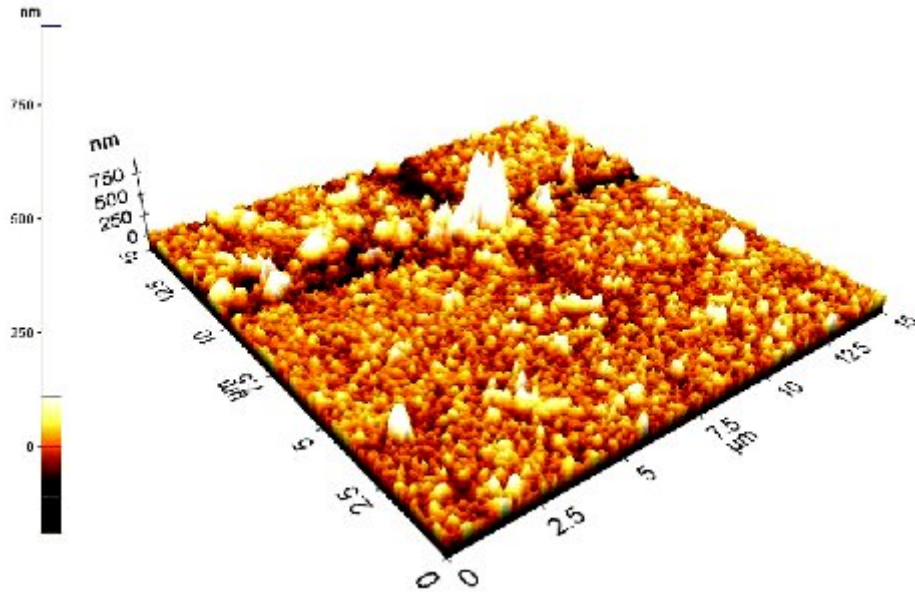
Şekil 4.39. ZnO:Co (%2) filmlerin AFM görüntüleri.

ZnO:Co (%4) filmlerinin AFM ile alınan 3 boyutlu yüzey fotoğrafları Şekil 4.40.'da verilmektedir. Şekil 4.40 incelendiği zaman filmlerin yüzeylerinde bulunan beyaz noktaların sayısının biraz arttığını söyleyebiliriz. Katkısız ve %2 Co katkılı ZnO filmleri ile karşılaştırıldığı zaman, her iki filme oranla %4 Co katkılı film için yüzeylerinde beyaz nokta ya da tepeliklerin sayısında bir artış saptanmıştır. Bunun sebebi olarak artan Co katkı miktarına bağlı olarak yapıda oluşan değişimi gösterebiliriz.

ZnO:Co (%6) filmlerinin AFM ile alınan 3 boyutlu yüzey fotoğrafları Şekil 4.41'de verilmektedir. Şekil 4.41 incelendiği zaman %6 oranında Co katkısının filmlerin yüzeyinin homojen yapısını tamamen bozduğu görülmektedir. Özellikle filmlerin yüzeylerinde çok büyük hacimli beyaz nokta ve tepelikler göze çarpmaktadır. Ayrıca filmlerin üst yüzeylerinde paralel olarak dizilmiş çizgisel yarıklar bulunmaktadır. Diğer filmlerle karşılaştırıldığında ZnO:Co (%6) filmlerinin yüzeylerinin bu denli farklılaşmasının sebebi olarak, yapıya giren Co elementini gösterebiliriz.



Şekil 4.40. ZnO:Co (%4) filmlerin AFM görüntüleri.



Şekil 4.41. ZnO:Co (%6) filmlerinin AFM görüntüleri.

Çizelge 4.15.'de ZnO:Co filmlerinin AFM cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülük değerleri verilmektedir. Bu çizelge incelendiğinde Co katkı miktarının artmasına bağlı olarak ZnO filmlerinin pürüzlülük değerlerinin %2 Co katkılı filmler için azaldığı, %4 Co katkılı filmler için değişmediği ve %6 Co katkılı filmler için ise arttığı görülmektedir. %6 Co katkılı ZnO filmleri için pürüzlülük değerlerindeki bu artışın, Co katkısı ile ZnO filmlerin yapısındaki kusur yoğunluğunun artmasından, dolayısı ile kristal yapının ve yüzey dağılımının kötüleştiğinden kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.15. ZnO:Co filmlerinin pürüzlülük değerleri.

Malzeme	Pürüzlülük (Ra) (nm)
ZnO	20,351
ZnO:Co (%2)	15,452
ZnO:Co (%4)	20,004
ZnO:Co (%6)	28,959

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Tartışma

Bu çalışmada, son yıllarda özellikle opto-elektronik ve fotovoltaik güneş pilleri alanlarında önemi giderek artan SiO malzemelerden olan ZnO filmleri üretilmiştir. Bu filmlerin fiziksel, yapısal ve yüzeysel özellikleri, içerisine Co elementi katkılanarak iyileştirilmeye çalışılmıştır. ZnO filmlerinin üretimi için uygulaması kolay ve ekonomik olan, vakum gerektirmeyen, geniş yüzeylere film çöktürme imkânı olan UKP tekniği kullanılmıştır. Filmlerin katkılanması için başlangıç püskürtme çözeltisi içerisine %2, %4 ve %6 oranlarında $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen tüm filmlerin, elektrik, optik, manyetik, yapısal ve yüzeysel özellikleri incelenmiş, elemental analizleri yapılmıştır.

ZnO:Co filmlerinin XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda, filmlerin polikristal yapıda oldukları belirlenmiş ve filmlerin kristalleşmesinin iyi olduğu görülmüştür. ZnO filmlerinin tercihli yönelimi hegzagonal sistemde (002) doğrultusunda iken, %6 oranında Co'nun katkılanması ile filmlerin tercihli yöneliminin (101) doğrultusunda değiştiği belirlenmiştir. %2 ve %4 Co katkılı filmlerin yarı pik genişlikleri ve pik şiddetleri incelendiğinde katkısız filmlere göre kristalleşmesinin biraz bozulduğu, %6 Co katkılı filmlerde ise bu bozulmanın daha da arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen tüm filmlerin tercihli yönelimleri için radyan olarak yarı pik genişlikleri, yapılanma katsayıları ve Scherrer bağıntısı kullanılarak yaklaşık tane büyüklükleri hesaplanmıştır. ZnO:Co filmlerinin tane büyüklüklerinde, yarı pik genişliklerinde ve yapılanma katsayılarında, artan Co konsantrasyonuna bağlı olarak düzgün bir artışın veya azalışın olmadığı görülmüştür.

ZnO:Co filmlerinin geçirgenlik ve soğurma spektrumlarından faydalanılarak; yansıma değerleri, kırılma indisleri, sönüm katsayıları hesaplanmış ve bu parametrelerin dalgaboyuna göre değişimleri incelenmiştir. Elde edilen ZnO filmlerinin görünür bölgede yaklaşık olarak %80 civarında geçirgenliğe sahip oldukları, yapıdaki Co miktarı arttıkça filmlerin geçirgenliklerinde önemli bir değişim olmadığı (%4 Co katkılı filmler hariç) ve filmlerin geçirgenliklerinin daha kısa dalgaboylarına doğru gidildikçe azaldığı tespit edilmiştir. ZnO filmlerinin görünür bölgede yaklaşık olarak %7 civarında düşük yansımaya sahip oldukları, en yüksek yansıtıcılığa %4 Co katkılı ZnO filmlerinin sahip olduğu ve

daha kısa dalgalılarına doğru gidildikçe tüm filmlerin yansıma katsayılarının arttığı gözlenmiştir. ZnO:Co filmlerinin 450-1100 nm dalgalı aralığında düşük soğurmaya sahip oldukları ve bütün filmler için soğurma değerlerindeki keskin artışın yaklaşık olarak 400 nm'den daha kısa dalgalılarında gerçekleştiği görülmüştür. ZnO filmlerinin temel soğurma kenarının yaklaşık 370-385 nm arasında olduğu ve yapıya giren Co miktarı artarken filmlerin temel soğurma kenarının daha kısa dalgalılarına doğru kaydığı belirlenmiştir. ZnO filmlerinin kırılma indisi değerinin görünür bölgede ortalama 1,8 civarında olduğu ve en yüksek kırılma indisi değerine %4 Co katkılı ZnO filmlerin sahip oldukları tespit edilmiştir. ZnO filmlerinin sönüm katsayısı değerlerinin yaklaşık olarak 3×10^{-2} mertebesinde olduğu ve Co miktarı arttıkça filmlerin sönüm katsayılarında (özellikle %2 Co katkılı) bir düşüş olduğu gözlenmektedir.

ZnO:Co filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri çizilmiş ve bu grafiklerden filmlerin direkt bant aralığına sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıkları (E_g) optik metot ile Urbach parametreleri (E_0) ise $\ln \alpha \sim h\nu$ değişim grafiğinin lineer kısmının eğiminden hesaplanmıştır. ZnO:Co filmlerinin yasak enerji aralıklarının 3,25-3,30 eV ve Urbach parametrelerinin ise 89-230 meV arasında değiştiği belirlenmiştir. Co konsantrasyonu artarken ZnO filmlerinin hem yasak enerji aralıklarının hem de Urbach parametrelerinin arttığı görülmüştür.

ZnO:Co filmlerinin sıcaklığa bağlı iletkenlik değerleri incelenmiş ve her bir film için ayrı ayrı $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafikleri çizilmiştir. Bu değişim grafikleri, düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri olmak üzere iki bölgede incelenmiştir. Düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinin eğimlerinden, sırasıyla filmlerin aktivasyon enerjilerinin 1,89-28,15 meV ve donör gibi davranan tuzakların enerjilerinin ise 178-864 meV arasında değiştikleri belirlenmiştir. %4 ve %6 Co katkılı ZnO filmlerinde düşük ve yüksek sıcaklık bölgesinin yanı sıra tükenme bölgesinin de olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda gözlenen bu tükenme bölgesinin, donör gibi davranan tuzakların hemen hemen tükenmesinden kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz.

ZnO:Co filmlerinin VSM cihazı ile alınan mıknatıslanma ölçümleri sonucunda bütün filmlerin ferromanyetik özellik gösterdiği saptanmıştır. Özellikle sadece manyetik element atomları ile katkılı olduğunda ferromanyetik özellik gösterdiği bilinen katkısız ZnO için elde edilen histerisiz eğrisi malzemenin açık bir şekilde ferromanyetik özellik gösterdiğini ortaya koymuş ve bu durumun yapıdaki Oksijen boşluklarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Katkısız ZnO filmlerinin mıknatıslanma değerleri Co katkısına göre

incelendiğinde ise, en büyük miktatsızlanma değeri %4 Co katkı ZnO filmleri için elde edilmiştir. Buradan, %4 Co katkısının ZnO filmlerinin manyetik özelliklerini artırması açısından optimum katkı olduğu belirlenmiştir.

ZnO:Co filmlerinin SEM ve AFM ile incelenen yüzey fotoğraflarından; ZnO filmlerinin hemen hemen homojen bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. ZnO filmlerinin artan Co katkı oranına bağlı olarak yüzey homojenliğinin ZnO filmlerine göre biraz bozulduğu ve filmlerin yüzeyleri üzerinde gelişigüzel dağılım gösteren yuvarlak beyaz bölgelerin sayısında artış olduğu belirlenmiştir. Co²⁺ iyonlarının Zn²⁺ iyon sitelerini işgal etmesi sonucunda ZnO filmlerinin hem yüzey homojenliğinin hem de kristalleşme düzeylerinin kötüleştiğini söyleyebiliriz. Oluşan yüzey kusurlarının bir diğer sebebi olarak, üretim esnasında püskürtme hızı ve taban sıcaklığı gibi bazı parametrelerin kontrolünün güç olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

ZnO:Co filmlerinin EDS mikroanalizlerinden; tüm katı filmlerin içerisinde Zn ve O elementlerinin var olduğu, Co'a ait pikin ise sadece %6 Co katkı ZnO filmleri için gözlemlendiğini söylemek mümkündür. Bu elementlerin yanı sıra Na, Ca, Si ve Au gibi elementlerde filmlerin EDS spektrumlarında açıkça görülmektedir. Burada; Na, Ca ve Si gibi elementler taban olarak kullanılan mikroskop camından ve Au elementi ise, analiz öncesi film yüzeylerine çok ince kalınlıkta yapılan Au kaplamadan kaynaklanmaktadır.

5.2. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, başlangıç püskürtme çözeltisi içerisindeki Co katkı miktarının artırılmasına bağlı olarak, elde edilen katkısız ZnO filmlerinin incelenen bazı fiziksel özelliklerinde önemli değişiklikler olduğu görülmüştür.

Elde edilen ZnO filmleri yüksek geçirgenliğe sahip olmalarına rağmen %4 Co katkı filmlerin geçirgenliklerinde bir azalma göze çarpmaktadır. Optik geçirgenlik malzemenin kristal yapısı ile yakından ilişkili olup, tüm filmlerin optik geçirgenliklerinin daha yüksek düzeylere artırılması için filmlerin sıcaklıkta tavlama işlemlerine maruz bırakılabileceğini ve bunun da film geçirgenliklerini biraz daha artırılabilirliğini düşünmekteyiz.

Özellikle Co katkı ZnO filmlerinin yüksek elektriksel özdirençle sahip olduklarını ve bazı tavlama (ısıtıl, vakum, hidrojen) işlemleri ile özdirençlerinin daha da düşürülebileceğini söyleyebiliriz. Aynı zamanda, ZnO filmlerinin manyetik özelliklerinin %10-15 oranında Co katkılanması sonucunda daha iyileştirilebileceğini ve bu konuda ileriye dönük çalışmaların yapılabileceğini düşünmekteyiz.

UKP tekniğinde; sabit taban yerine döner taban kullanılması veya püskürtme başlığının tek boyutta ileri-geri hareket ettirilmesi ile, daha düzgün kalınlığa ve homojen dağılımlı yüzeylere sahip filmlerin elde edilebileceğini düşünmekteyiz. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinde belirtilen parametrelerin bilgisayar kontrollü yapılması ve bir atomizer yerine birden fazla atomizerin kullanılması ile daha kaliteli filmlerin elde edilebileceğine inanıyoruz. Çünkü bu teknikte her parametre, filmlerin fiziksel ve yapısal özellikleri üzerinde önemli ölçüde etkilidir. Bu gelişmeler planlanırken tekniğin basit ve ekonomik olma özelliklerinin korunması da önemlidir.

Sonuç olarak; elde edilen bütün filmlerin, yüksek elektriksel iletkenliğe (Co katkılı ZnO filmleri hariç), yüksek optik geçirgenliğe ve geniş yasak enerji aralığına sahip olmalarından dolayı fotovoltaik güneş pillerinde SİO olarak kullanılabilirliğini söyleyebiliriz. Elde edilen bütün filmler; geniş yasak enerji aralıkları sebebiyle, infrared bölgesinde çalışabilecek çeşitli elektronik cihazların yapımında da kullanılabilirler. Bunların yanında filmlerin göstermiş oldukları manyetik özellikler sebebiyle, özellikle de %4 Co katkılı ZnO filmlerinin, geleceğin teknolojisi olarak adlandırılan spintronik devreler için oldukça ideal olduğunu düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

- Aduroğija F.O., Izumi H., Ishihara T., Yoshioka H., Yamada K., Matsui H. and Motoyama M., 1999. Highly conducting indium tin oxide (ITO) thin films deposited by pulsed laser ablation, *Thin Solid Films*. 350: 79-84.
- Afify H.H., Momtaz R.S., Badawy W.A. and Nasser S.A., 1991 (a). Some physical properties of fluorine-doped SnO₂ films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Materials in Electronics*. 2: 40-45.
- Afify H.H., Nasser S.A. and Demian S.E., 1991 (b). Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2: 152-156.
- Akyüz İ., 2005. CdO filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Ammar A.H., 2002. Studies on some structural and optical properties of Zn_xCd_{1-x}Te thin films, *Applied Surface Science*. 201: 9-19.
- Askeland D.R., 1998. Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri, Cilt 2, *Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti*. Ankara. 572-575.
- Atay F., 2002. Cd_{1-x}Ni_xS filmlerinin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Bacaksız E., Aksu S., Basol B.M., Altunbaş M., Parlak M., Yanmaz E., 2008. Structural, optical and magnetic properties of Zn_{1-x}Co_xO thin films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*. 516: 7899–7902.
- Baik D.G. and Cho S.M., 1999. Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells, *Thin Solid Films*. 354: 227-231.
- Balkenende A.R., Bogaerts A.A.M.B., Scholtz J.J., Tijburg R.R.M., Willems H.X., 1996, Thin MgO Layers Transport of Electrons *Philips Journal Research* 50: 365-373
- Belghazi Y., Schmerber G., Colis S., Rehspringer J.L., Berrada A., Dinia A., 2007. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 310: 2092–2094
- Benramdane N., Murad W.A., Misho R.H., Ziane M. and Kebbab Z., 1997. A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO, *Materials Chemistry and Physics*. 48: 119-123.
- Bilgin V., (2003). ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.

- Birlikseven C., (2000). Çok Katlı Metalik İnce Filmlerin Magnetik Özelliklerinin Belirlenmesi, (Doktora Tezi). Ankara.
- Brihi N., Takkouk Z., Bouaine A., 2007. *Materials Science and Engineering*. 145: 6–10
- Blakemore J.S., 1969. Solid state physics, *W.B. Saunders Company*. USA. 305p.
- Bouloudenine M., Viart N., Colis S., Dinia A., 2006 ZnO:Co Diluted Magnetic Semiconductors Synthesized Under Hydrothermal Conditions, *Catalysis Today* 113: 240-244.
- Brandon Keim., Piezoelectric Nanowires Turn Fabric Into Power Source 2008. *Wired News*.
- Brewer S.H. and Franzen S., 2002. Optical properties of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide surfaces: correlation of reflectivity, skin depth, and plasmon frequency with conductivity, *Journal of Alloys Compounds*. 338: 73-79.
- Brihi N., Takkouk Z., Bouaine A., 2007. Laser Annealing Effects on The Structural, Optical and Magnetic Properties of Sputtered ZnO:CoO Thin Film, *Materials Science&Engineering* 145: 6-10.
- Callister W.D., 2004. Fundamentals of Materials Science & Engineering, *John Wiley & Sons, USA*. 752p.
- Cao P., Zhao D., Zhang J.Y., Shen D.Z., Lu Y.M., Fan X.W., Wang X.H., 2006. N-doping Related Room Temperature Ferromagnetism of Electrodeposited ZnCoO Films *Physica B* 392: 255-258.
- Chaudhary S., Kanwal P.B., Pandya D.K., Kashyap S.C., Nigam A.K., 2009. Effect of indium incorporation in $Zn_{1-x}Co_xO$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.321: 966-970
- Choi C.H., Kim S.H., 2007. Characterizations of Ferromagnetic $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films grown on Al_2O_3 (0001) by reactive radio-frequency magnetron sputtering coupled with post-growth annealing, *Thin Solid Films*. 515: 2864–2871.
- Ciurena P. and Middlehoek S., 1992. Thin Film Resistive Sensors, *IOP Publishing Ltd*. 216-232p.
- Cullity B.D., 1966. X-ışınlarının difraksiyonu, *İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları*. İstanbul, 546p.
- Çelik Y., 2005. Kimyasal yöntemle büyütülen çinko oksit ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Ankara.

- Çöktüren E., 2008. Ferromanyetik Filmlerde Oluşan Yüzey Manyetik Anizotropisinin Nümerik Çözümlemesi, (Yüksek Lisans Tezi). Edirne.
- Derraz H.T., Benramdane N., Nacer D., Bouzidi A. and Medles, M., 2002. Investigations on $Zn_xCd_{1-x}O$ thin films obtained by spray pyrolysis, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 73: 249-259.
- Dinia A., Ayoub J.P., Schmerber G., Beaurepaire E., Muller D., Grob J.J. 2004. Effect of Irradiation on The Structural and the Magnetic Properties of $ZnO_{0,75}Co_{0,25}O$ *Physics Letters A*. 333: 152-156
- Dogan M. 2004. 21. Yüzyılın Teknolojisi Nanoteknoloji, *Popüler Bilim Dergisi*. 128: 32-36
- Durlu T.N., 1992. Katihal fiziğine giriş, Ankara Üniversitesi, *Set Ofset Ltd*. Ankara, 313s.
- Garcia M.A., Merino J.M., Pinel F.E., Quesada A., de la Venta J., Gonzales R.L.M., Castro R.G., Crespo P., Llopis J., Gonzales-Calbet M.J. and Hernando A., 2007 *Nano letters*. 7:1489-1494
- Goca N., 1993. Optik, *Kültür Eğitim Vakfı Yayınları*. Erzurum, 468s.
- Hammond C., 1997. The basics of crystallography and diffraction, *School of Materials*. University of Leeds, England 249p.
- Hong N.H., Sakai J., Poirot N., Brize V., 2006. *Physical review*. B 73: 132404
- Hook J.R. and Hall H.E., 1999. *Katihal Fiziği Literatür Yayıncılık*.
- Huang H.H. and Hon M.H., 2001. Effect of H_2 addition on characteristics of TiN films deposited by APCVD, *Journal of Crystal Growth*. 225: 540-543.
- Ivanov-Schitz A.K., Nistuk A.V. and Chaban N.G., 2001. $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ solid electrolyte prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Solid State Ionics*. 139: 153-157.
- Jiles D., 1991. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, *Chapman and Hall*, London. 440p.
- Jiles D., 1996. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, *Chapman&Hall*, London. 440p.
- Kim H., Kim H., Kim D., Ihm Y., Choo W., 2003. The Origin of Room Temperature Ferromagnetism in cobalt-doped Zinc Oxide Thin Films Fabricated by PLD, *Journal of the Europe Ceramic Society*. 24:1847-1851
- Kim H., Pique A., Horwitz J.S., Murata H., Kafafi Z.H., Gilmore C.M. and Chrisey D.B., 2000. Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices, *Thin Solid Films*. 377-378, 798-802.

- Kim J., Kim H., Kim D., Yoon S., Choo W., 2004. Optical and Magnetic Properties of Laser- Deposited Co-doped ZnO Thin Films, *Solid State Communications*. 131: 677-680
- Kim K., Kim E., Kim Y., 2007. Growth and Physical Properties of Sol-gel Derived Co Doped ZnO Thin Film, *Superlattice and Microstructure*. 42: 246-250
- Kittel C., 1996. Katılal fiziğine giriş, *Bilgi Tek Yayıncılık*. İstanbul, 434s.
- Klingshirn C., Hauschild R., Kalt H., 2007. Room Temperature Stimulated Emission of ZnO: Alternatives to Excitonic Lasing, *Physical Review B*. 75: 115203
- Köçkar H., 1998. Magnetic Material Production Using a Novel Rotating Cryostat and Structural Analysis, (Doktora Tezi). University of Wales Cardiff, Cardiff.
- Köse S., 1993. Spray-pyrolysis metodu ile elde edilen $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Krishnakumar R., Subramanian V., Ramprakash Y. and Lakshmanan A.S., 1987. Thin film preparation by spray pyrolysis for solar cells, *Material Chemistry and Physics*. 15: 385-395.
- Kucheyev S.O., Williams J.S., Jagadish C., Zou Ji., Evans C., Nelson A.J., Hamza A.V., 2003. Ion-beam- produced structural defects in ZnO, *Phys. Rev. B* 67: 094115
- Kumar R. and Khare N., 2007. Temperature Dependence of Conduction Mechanism of ZnO and Co-doped ZnO Thin Films, *The Solid Films*. 516: 1302-1307
- Liu C., Shi W., Chen Z., Zhang H., Song L., Wang H., Yao S., 2006. Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO Films, *Journal of Crystal Growth*. 296: 135-140
- Lokhande B.J. and Uplane M.D., 2000. Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films, *Applied Surface Science*. 167: 243-246.
- Majumder S., Paramanik D., Gupta A., 2009. *Applied Surface Science*. 435-437p.
- Maldonado A., Asomozo R., Ortega, J.C., Zironi, E.P., Hernandez R., Patino R. and Feria O.S., 1999. Effect of the pH on the physical properties of ZnO:In thin films deposited by spray pyrolysis, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 57: 331-344.
- Matare H.F., 1971. Defects electronics in semiconductors, *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, USA 639p.
- McKelvey J.P., 1966. Solid state and semiconductor physics, *Harper & Row Ltd*. London, England 512p.

- Minami T., Yamamoto T. and Miyata T., 2000. Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 366: 63-68.
- Murt E.M., and Guldner W.G., 1969. Physical measurement and analysis of thin films, *Plenum Press*. New York, USA, 194p.
- Nag B.R., 1980. Electron transport in compound semiconductors, *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg*, New York, USA 461p.
- 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.
- Neamen D., 2007. Yarıiletken Fiziğine Giriş, *Aktif Yayınevi*. 322s.
- Omar M.A., 1975. Elementary solid state physics: Principles and Applications, *Addison-Wesley Publishing Company*. USA, 669p.
- Oral M., 1979. Güneş Pilleri, *Ege Üniversitesi Yayınları*. 59s.
- Özgür U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho J.S., Morkoc H., 2005. *J Appl. Phys.* 98: 041301.
- Özkan Ş., 2007. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile elde edilen CdS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Pankove J.I., 1971. Optical process in semiconductors, *Solid State Physical Electronics Series*. Prentice-Hall, New Jersey, 422p.
- Paraguay D., Estrada F., Acosta W., Andrade D.R. and Yoshida M.M., 1999. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*. 350: 192-202.
- Park S.S. and Mackenzie J.D., 1995. Sol-gel-derived tin oxide thin films, *Thin Solid Films*. 258: 268-273.
- Perednis D. and Gauckler L.J., 2004. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis *Journal of Electroceramics*. 14: 103-111
- Polyakov A.M., 1985. Semiconductors made simple, *Mir Publishers*. Moscow, Russian, 240p.
- Prellier W., Fouchet A., Simon Ch., Mercey B., 2004. Ferrromagnetic Co-doped ZnO Thin Films Grown Using Pulsed Laser Deposition From Zn and Co Metallic Targets, *Materials Science and Engineering B*. 109: 192-195

- Purica M., Budianu E., Rusu E., Danila M. and Gavrilă R., 2002. Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD), *Thin Solid Films*. 403-404, 485-488.
- Qadri S.B., Kim H., Horwitz J.S. and Chrisey D.B., 2000. Transparent conducting films of ZnO-ZrO₂: Structure and properties, *Journal of Applied Physics*, 88: 6564-6566.
- Rudden M.N. and Wilson J., 1980. Elements of solid state physics, *John Wiley & Sons Ltd.* Great Britain, England 186p.
- Samanta K., Bhattacharya P., Duque J.G.S., Iwamoto W., Rettori C., Pagliuso P.G., Katiyar R.S., Seeger K., 1982. Semiconductor physics, *Springer-Verlag*. Berlin Heidelberg, New York, 462p.
- Serway R.A., 1996. Physics for Scientists & Engineers with Modern Physics (Third Edition), *Palme Yayıncılık*. İstanbul. 1097s.
- Shur M., 1996. Introduction to electronic devices, *John Wiley & Sons*. New York, 577p.
- Silva R.F. and Zaniquelli M.E.D., 1999. Aluminium doped zinc oxide films: formation process and optical properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 247: 248-253.
- Smith R.A., 1959. Semiconductors, *Cambridge University Press*. New York, 494p.
- Smith W.F., 1990. Principles of materials science and engineering, *McGraw-Hill, Inc.*, USA, 864p.
- Sunderesan A., Bhargavi R., Rangarajan N., Siddesh U. and Rao C.N.R. 2006. *Physical Review B*74: 161306
- Streetman B.G., 1980. Solid state electronic devices, (Second Edition), *Prentice-Hall, Inc.*, 07632, 461p.
- Sze S.M., 1981. Physics of semiconductor devices, *John Wiley & Sons, Inc.* USA, 868p.
- Şişman İ., 2006. CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi ile Karakterizasyonu (Doktora Tezi).
- Taniguchi I., Song D. and Wakihara, M., 2002. Electrochemical properties of LiM_{1/6}Mn_{11/6}O₄ (M= Mn, Co, Al and Ni) as cathode materials for Li-ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, *Journal of Power Sources*. 109: 333-339.
- Van L.H., Honga M.H., Ding J., 2008. *Journal of Alloys and Compounds*. 449: 207-209.
- Van Vlăck L.H., 1998. Malzeme bilimine giriş, *Birsen Yayınevi*, İstanbul, 272s.

- Vigil O., Vaillant L., Cruz F., Santana G., Acevedo A.M. and Puente G.C., 2000. Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films, *Thin Solid Films*. 361-362, 53-55.
- Wiberg E. and Holleman A.F. 2001. Inorganic Chemistry, *Academic Pr.* 1884p.
- Xue-Chao L., Er-Wei S., Zhi-Zhan C., Bo-Yuan C., Wei H., Li-Xin S., Ke-Jin Z., Ming-Qi C., Zhi X., Bo H., Shi-Qiang W., 2008. The local structure of Co-doped ZnO films studied by X-ray absorption spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds*. 463: 435–439.
- Zhang D.H., Yang T.L., Wang Q.P. and Zhang D.J., 2001. Electrical and optical properties of Al-doped transparent conducting ZnO films deposited on organic substrate by RF sputtering, *Materials Chemistry and Physics*. 68: 233-238.
- Zhu F., Zhang K., Guenther E. and Jin C.S., 2000. Optimized indium tin oxide contact for organic light emitting diode applications, *Thin Solid Films*. 363: 314-317.
- Zhou Z.B., Cui R.Q., Pang Q.J., Wang Y.D., Meng F.Y., Sun T.T., Ding Z.M. and Yu X.B., 2001. Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process, *Applied Surface Science*. 172: 245-245.
- Zor M., 1982. Spray-pyrolysis ile elde edilen AgInS_2 bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri, (Doçentlik Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Zou W.Q., Mo Z.R., Lu Z.L., Lu Z.H., Zhang F.M., Du Y.W., 2008. Magnetic and Optical Properties of ZnO:CoO Thin Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, *Physica B*. 403: 3686-3688
- Zukova A., Arunas T., Kazlauskienec V., Gun'ko Y.K., van Dijkena S., 2007. Structural and magnetic properties of Co-doped ZnO Films grown by pulse-injection MOCVD *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 316: 203-206
- Application of ZnO (n.d) November 8 2009, from www.naturalpigments.com
- SEM cihazı (b.t) Aralık 11 2009 <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem>.
- Application of ZnO (n.d) September 14 2009, from <http://cerfe.ucsd.edu>
- ZnO Chemistry (n.d) November 8 2009, from <http://www.mri.psu.edu>

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Cizelge No</u>	<u>Sayfa No</u>
3.1. ZnO:Co filmlerinin elde edilmesinde kullanılan deney şartları.....	18
4.1. ZnO filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen veriler.....	22
4.2. ZnO:Co (%2) filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen veriler.....	24
4.3. ZnO:Co (%4) filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen veriler.....	25
4.4. ZnO:Co (%6) filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen veriler.....	26
4.5. (002) ve (101) pikleri için $D-\beta$ değerleri.....	27
4.6. ZnO:Co filmlerin birim hücre hacimleri ve örgü sabitleri.....	29
4.7. ZnO:Co filmlerinin farklı dalgalıboyları için optik geçirgenlikleri ($T\%$)....	35
4.8. ZnO:Co filmlerinin farklı dalgalıboyları için optik soğurmaları (A).....	37
4.9. ZnO:Co filmlerinin farklı dalgalıboyları için optik yansımaları ($R\%$).....	38
4.10. ZnO:Co filmlerinin farklı dalgalıboyları için sönüm katsayıları (k).....	40
4.11. ZnO:Co filmlerinin farklı dalgalıboyları için kırılma indisleri (n).....	41
4.12. ZnO:Co filmleri için belirlenen E_g ve E_0 değerleri.....	45
4.13. ZnO:Co filmlerinin E_a ve E_t değerleri.....	55
4.14. ZnO:Co filmlerinin farklı sıcaklıklar için elektriksel iletkenlikleri (σ)...	56
4.15. ZnO:Co filmlerinin pürüzlülük değerleri.....	76

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
1.1. İletkenlik Derecelerine Göre Değişen Band Enerjileri Sıralandığında; a)Yalıtkan b)Yarıiletken c)Metal.....	2
1.2 ZnO İçin a)Kübik Kayatuzu b)Kübik Çinko Sülfid c)Hegzagonal Wurtzite Kristal Yapıları.....	4
3.1. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin şematik diyagramı.....	15
3.2. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin fotoğrafı.....	15
4.1. ZnO filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	22
4.2. ZnO:Co (%2) filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	23
4.3. ZnO:Co (%4) filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	25
4.4. ZnO:Co (%6) filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	26
4.5. (002) Piki İçin Co katkı miktarına bağlı olarak $D-\beta$ değişim grafiği.....	28
4.6. (101) Piki İçin Co katkı miktarına bağlı olarak $D-\beta$ değişim grafiği.....	28
4.7. ZnO:Co filmleri için her bir yönelime ait TC değerleri.....	29
4.8. ZnO:Co filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları.....	35
4.9. ZnO:Co filmlerinin optik soğurma spektrumları.....	36
4.10. ZnO:Co filmlerinin optik yansıma spektrumları.....	38
4.11. ZnO:Co filmlerinin sönüm katsayılarının dalgaboyuna göre değişimi.....	39
4.12. ZnO:Co filmlerinin kırılma indislerinin dalgaboyuna göre değişimi.....	41
4.13. ZnO filmleri için $(\alpha h \nu)^2 \sim h \nu$ değişim grafiği.....	42
4.14. ZnO:Co (%2) filmleri için $(\alpha h \nu)^2 \sim h \nu$ değişim grafiği.....	43
4.15. ZnO:Co (%4) filmleri için $(\alpha h \nu)^2 \sim h \nu$ değişim grafiği.....	44
4.16. ZnO:Co (%6) filmleri için $(\alpha h \nu)^2 \sim h \nu$ değişim grafiği.....	44
4.17. E_g ve E_0 değerlerinin Co katkısına bağlı olarak değişim grafiği.....	46
4.18. (a) Taşıyıcı konsantrasyonun ve (b) elektriksel iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişiminin şematik gösterimi.....	50

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
4.19. ZnO filmlerinin $\ln\sigma\sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	52
4.20. ZnO:Co (%2) filmlerinin $\ln\sigma\sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	52
4.21. ZnO:Co (%4) filmlerinin $\ln\sigma\sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	54
4.22. ZnO:Co (%6) filmlerinin $\ln\sigma\sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	54
4.23. ZnO:Co filmlerinin E_a ve E_t enerji değerlerinin Co katkısına bağlı değişimi.....	55
4.24. ZnO:Co filmlerinin σ değerlerinin Co katkısına bağlı değişimi.....	56
4.25. Histerisiz Eğrisi.....	58
4.26. ZnO filmleri için elde edilen histerisiz eğrisi.....	62
4.27. ZnO:Co (%2) filmleri için elde edilen histerisiz eğrisi.....	62
4.28. ZnO:Co (%4) filmleri için elde edilen histerisiz eğrisi.....	63
4.29. ZnO:Co (%6) filmleri için elde edilen histerisiz eğrisi.....	63
4.30. ZnO filmlerinin (a) 500 (b) 30000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.....	66
4.31. ZnO filmlerinin EDS spektrumu.....	67
4.32. ZnO:Co (%2) filmlerinin (a) 500 (b) 30000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.....	68
4.33. ZnO:Co (%2) filmlerinin EDS spektrumu.....	68
4.34. ZnO:Co (%4) filmlerinin (a) 500 (b) 30000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.....	69
4.35. ZnO:Co (%4) filmlerinin EDS spektrumu.....	70
4.36. ZnO:Co (%6) filmlerinin (a) 500 (b) 30000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları.....	71
4.37. ZnO:Co (%6) filmlerinin EDS spektrumu.....	71
4.38. ZnO filmlerinin AFM görüntüleri.....	73

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
4.39. ZnO:Co (%2) filmlerin AFM görüntüleri.....	74
4.40. ZnO:Co (%4) filmlerin AFM görüntüleri.....	75
4.41. ZnO:Co (%6) filmlerin AFM görüntüleri.....	75

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Barbaros DEMİRSELÇUK

Doğum Yeri : Üsküdar

Doğum Tarihi : 1983

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Bildiriler -Uluslararası –Ulusal

1. Demirselcuk, B., Bilgin, V., Kucuk, I., “Co Katkısının ZnO İnce Filmlerinin Manyetik ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Etkisi”, *Türk Fizik Derneği 26. Uluslararası Fizik Kongresi (TFD-26)*, 24-27 Eylül 2009, BODRUM.
2. Demirselcuk, B., Bilgin, V., Atay, F., Akyüz, I., Ketenci, E. ve Köse, S., “Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği Kullanılarak Ni Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu”, *Türk Fizik Derneği 26. Uluslararası Fizik Kongresi (TFD-26)*, 24-27 Eylül 2009, BODRUM.
3. Demirselçuk, B., Bilgin, V., Köse, S., Atay, F., Akyüz, İ. ve Ketenci, E., “ZnO:Ni İnce Filmleri: Elektrik ve Optik Özellikler”, *MYOMAT 2009: I. Ulusal Metal, Yarıiletken ve Oksit Materyallerin Üretiminde Kullanılan Sistemler ve Analiz Teknikleri Kongresi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 15-16 Haziran 2009.
4. Demirselçuk, B. ve Bilgin, V., “Co Katkılı ZnO Filmlerinin Optik ve Elektrik Özellikleri”, *MYOMAT 2009: I. Ulusal Metal, Yarıiletken ve Oksit Materyallerin Üretiminde Kullanılan Sistemler ve Analiz Teknikleri Kongresi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 15-16 Haziran 2009.
5. Demirselçuk, B. ve Bilgin, V., “ZnO:Co Filmleri: Yapısal ve Yüzeysel Özellikler”, *16. Yoğun Madde Fiziği (YMF16)-Ankara Toplantısı*, Gazi Üniversitesi, Ankara, 6 Kasım 2009.

İS DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : -

İLETİŞİM

E-posta Adresi : b.demirselcuk@hotmail.com