



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

ZnO YARIİLETKEN YAPILARIN ÜRETİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

SÜLEYMAN KAHRAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY

OCAK-2010

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO YARIİLETKEN YAPILARIN ÜRETİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

SÜLEYMAN KAHRAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Prof. Dr. H. Salih GÜDER danışmanlığında hazırlanan bu tez 14.01.2010 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. H. Salih GÜDER	Doç. Dr. İ. Hakkı KARAHAN	Yrd. Doç. Dr. Yakup HAMEŞ
Başkan	Üye	Üye

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Bünyamin YILDIZ

Enstitü Müdürü V.

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiştir.

Proje No: 09M2003

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
SİMGELER VE KISATMALAR DİZİNİ.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	13
3.1. MATERYAL.....	13
3.1.1. Katılarda Bant Oluşumu.....	13
3.1.2. Elektriksel İletkenlik.....	18
3.1.3. Yarıiletkenler.....	21
3.1.3.1. Asal Yarıiletkenler.....	21
3.1.3.2. Katkılı Yarıiletkenler.....	22
3.1.4. ZnO Bileşiğinin Genel Özellikleri.....	24
3.1.4.1. Kristal Yapısı.....	24
3.1.4.2. Elektronik Bant Yapısı.....	26
3.1.5. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Bileşiğinin Genel Özellikleri.....	29
3.1.6. Kimyasal Banyo Depolama (CBD) Yöntemi.....	29
3.1.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	32
3.1.8. Kristalografik Yapı Analizi.....	33
3.1.9. Yarıiletkenlerde Özdirenç Ölçümü.....	35
3.2. YÖNTEM.....	39
3.2.1. Altlık Malzemelerin Temizlenmesi.....	39
3.2.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisinin Araştırılması.....	39
3.2.3. Molaritenin Etkisinin Araştırılması.....	40
3.2.4. Tavlamanın Etkisinin Araştırılması.....	40
3.2.5. Üretilen Filmlerin Morfolojik İncelemesi.....	40
3.2.6. Üretilen Filmlerin Yapısal İncelemesi.....	41
3.2.7. Üretilen Filmlerin Elektriksel İncelemesi.....	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	44
4.1. Üretilen Yapıların Morfolojik İncelemeleri.....	44
4.1.1. Reaksiyon Sıcaklığının Morfoloji Üzerine Etkisi.....	44
4.1.2. Molaritenin Etkisinin Araştırılması.....	49
4.1.3. Tavlamanın Morfoloji Üzerine Etkisi.....	54
4.2. Kristalografik Yapı İncelemesi.....	61
4.2.1. Reaksiyon Sıcaklığının Kristalografik Yapıya Etkisi.....	61
4.2.2. Molaritenin Kristalografik Yapıya Etkisi.....	64
4.2.3. Tavlamanın Kristalografik Yapıya Etkisi.....	67

4.3. Üretilen Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....	75
4.3.1. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	75
4.3.2. Tavlamanın Etkisi.....	77
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	82
KAYNAKLAR.....	85
TEŞEKKÜR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÖZET

ZnO YARIİLETKEN YAPILARIN ÜRETİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada kimyasal banyo depolama (CBD) metodu ile standart mikroskop lamaları üzerine ZnO nano yapılar elde edilmiş, film büyütme parametrelerinden molarite ve sıcaklık ile üretim sonrası tavlama işleminin üretilen filmlerin morfolojisi, kristalografik yapısı ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Reaksiyon sıcaklığının etkisinin araştırılması amacıyla, 0.1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiği içeren 3 ayrı çözeltiden sırasıyla 75, 85 ve 95 °C reaksiyon sıcaklıklarında 3 ayrı film üretilmiştir. Çözeltideki çinko iyon kaynağı molaritesinin film oluşumu ve yapısı üzerine etkisini incelemek amacıyla sırasıyla 0.025, 0.05 ve 0.1 M'lık üç ayrı $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisinden 3 ayrı film hazırlanmıştır. Molarite ve reaksiyon sıcaklığının etkisinin incelenmesi aşamalarında üretilen numunelerin morfolojik ve elektriksel özellikleri üzerine tavlamanın etkisini incelemek amacıyla numuneler 350 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuşlardır.

Elde edilen filmlerin çeşitli parametrelerin değişimine bağlı olarak morfolojik, kristalografik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM görüntüleri alınmış, XRD desenleri çıkarılmış ve sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümleri yapılmıştır.

SEM görüntülerinden, elde edilen filmlerin altlık üzerine hemen hemen dik, c eksen yönelimli nanoçubuklardan meydana geldiği ve tavlama sonrası boyutlarında küçülme meydana geldiği tespit edilmiştir.

X-ışını difraksiyon analizleri sonucunda elde edilen tüm filmlerin hegzagonal wurtzite yapıda ve (002) tercihli yönelime sahip olduğu görülmüştür.

Sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümlerinden üretilen yapıların özdirenç değerlerinin 10^2 - 10^3 Ω cm aralığında değiştiği ve sıcaklığın artmasıyla bu özdirenç değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

2010, 93 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kimyasal banyo depolama, ZnO, ince film, nanoçubuk

ABSTRACT**FABRICATION and CHARACTERIZATION of ZnO SEMICONDUCTOR STRUCTURES**

In this study, nanostructured ZnO thin films were obtained on standard microscope glass slides by the chemical bath deposition (CBD) method. The effects of molarity, reaction temperature and annealing process on morphology, crystallographic structure and electrical properties of obtained films were investigated.

To investigate the effects of reaction temperatures, three different films were obtained at 75, 85 and 95 °C reaction temperatures using 0.1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as metal ion source. To see how the molarity of metal ion source affects the film formation mechanism, three different films were also obtained by using 0.025, 0.05 and 0.1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solutions. To investigate the effects of annealing on morphology, crystallographic structure and electrical properties of obtained films, after deposition all films annealed at 623 K for 2 hours.

The changes in morphological, structural and electrical properties were studied by means of X-Ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses and temperature depended resistivity measurements.

Well-defined nanorods almost perpendicular to substrate surface, which were significantly compressed in size after an annealing process, have been detected through SEM micrographs.

From the X-ray measurement results, it can be seen that all obtained films exhibit good crystallinity with the hexagonal wurtzite crystalline structure and the preferential orientation along (002) plane.

From the temperature depended electrical resistivity measurements, all obtained films have semiconducting nature with room temperature resistivity on interval of 10^2 - $10^3 \Omega\text{cm}$.

2010, 93 pages

Key Words: Chemical bath deposition, ZnO, thin film, nanorod

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

CBD	Kimyasal banyo depolama
CVD	Kimyasal buhar depolama
DETA	Dietilen tetraamin
DMAB	Dimetilaminboran
hcp	Hegzagonal sıkıpaket yapı
HMTA	Hegzametilen tetraamin
ITO	İndiyum katkılı kalay oksit
JCPDS	Toz nunume difraksiyon standartları komitesi
K	Kelvin
LNS	Merdiven ağ yapı
LED	Işık yayan diyot
UV	Ultraviyole
M	Molarite
MBE	Moleküler ışın epitaksi
MO-CVD	Metal-organik kimyasal buhar depolama
nm	Nanometre
PEG	Polietilen glikol
PET	Polietilen tereftalat
PLD	Atmalı laser depolama
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
SAW	Yüzey akustik dalga aygıtı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını difraktometresi

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. ZnO bileşiğinin bazı özellikleri.....	28
Çizelge 3.2. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O bileşiğinin genel özellikleri.....	30
Çizelge 4.1. Elde edilen yapıların Sherrer formülü ile hesaplanan tane boyutu değerleri.....	61
Çizelge 4.2. ZnO bileşiğinin X-ışını kırınım deseninde piklere karşılık gelen açılar ve (hkl) düzlemleri.....	63
Çizelge 4.3. Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin hesaplanan örgü parametreleri ve atomik düzlemler arası uzaklıklarının standart değerlerle karşılaştırması.....	64
Çizelge 4.4. Z3, Z4 ve Z5 numunelerinin hesaplanan örgü parametreleri ve atomik düzlemler arası uzaklıklarının standart değerlerle karşılaştırması.....	66
Çizelge 4.5. Tüm numunelerin tavlama öncesi ve sonrası hesaplanan örgü parametreleri ve atomik düzlemler arası uzaklıklarının standart değerlerle karşılaştırması.....	74
Çizelge 4.6. Sırasıyla 75, 85 ve 95 °C reaksiyon sıcaklıklarında üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin 30-120 °C sıcaklık aralığında özdirenç değerleri.....	75
Çizelge 4.7. Sırasıyla 75, 85 ve 95 °C reaksiyon sıcaklıklarında üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin tavlama öncesi ve sonrası 30-120 °C sıcaklık aralığında özdirenç değerleri.....	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. İki sodyum atomunun etkileşmesi.....	13
Şekil 3.2. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu a) $T = 0$ K b) $T > 0$ K.....	14
Şekil 3.3. Altı atomdan oluşan bir katıda 2s düzeyindeki yarılmalarda.....	15
Şekil 3.4. Bir katıda elektronlar için izinli ve yasak enerji bölgeleri.....	16
Şekil 3.5. $T = 0$ K sıcaklıkta iletkenlik ile valans bantlarındaki elektron doluluk durumları ve bantların enerji eksenine göre konumları a) metal b) yarımetal c) yarıiletken d) yalıtkan.....	17
Şekil 3.6. Asal yarıiletkenin farklı sıcaklıklardaki iletim ve valans bandı a) $T = 0$ K b) $T > 0$ K	21
Şekil 3.7. Silisyum kristalinde elektron-hol oluşumu ve bunların bir elektrik alanında hareketlerini gösteren şematik çizim.....	22
Şekil 3.8. Silisyum kristaline Fosfor katkılanması durumunu gösteren şematik çizim.....	23
Şekil 3.9. Silisyum kristaline Boron katkılanması ve Borona bağlı boş durumun Si-Si bağından bir elektronla doldurulmasını gösteren şematik çizim.....	24
Şekil 3.10. ZnO bileşiğinin farklı kristallenme biçimleri a) hegzagonal sıkı paket yapı b) kübik çinko-blend yapı c) sodyum klorür yapı.....	25
Şekil 3.11. ZnO kristalinin ideal büyüme davranışı.....	25
Şekil 3.12. ZnO bileşiğinin tane boyutuna bağlı olarak yasak bant aralığı değişimi... ..	28
Şekil 3.13. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiğinin a) genel görünümü b) şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.14. Kimyasal banyo depolama düzeneği.....	31
Şekil 3.15. Numune yüzeyine gönderilen monokromatik X-ışınlarının atomik düzlemlerden yansması.....	34
Şekil 3.16. Dört nokta ölçüm metodunun şematik gösterimi.....	35
Şekil 3.17. Laboratuvarımızda bulunan numunelerin tavlama işlemlerinin yapıldığı tüp fırın.....	42
Şekil 3.18. Tez çalışmasında kullanılan taramalı elektron mikroskobu (Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi).....	43

Şekil 3.19. Üretilen filmlerin yapısal karakterizasyonunda kullanılan X-ışını difraktometresi (Philips X'pert Pro, Cu K α , $\lambda=1.540056 \text{ \AA}$).....	43
Şekil 4.1. 75 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z1 numunesine ait SEM görüntüleri a) 1000 b) 5000 c) 10000 büyütme.....	46
Şekil 4.2. 85 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z2 numunesine ait SEM görüntüleri a) 1000 b) 5000 c) 10000 büyütme.....	47
Şekil 4.3. 95 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z3 numunesine ait SEM görüntüleri a) 1000 b) 5000 c) 10000 büyütme.....	48
Şekil 4.4. 0.1 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O çözeltisi kullanılarak üretilen Z3 numunesine ait SEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.5. 0.05 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O çözeltisi kullanılarak üretilen Z4 numunesine ait SEM görüntüleri.....	51
Şekil 4.6. 0.025 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O çözeltisi kullanılarak üretilen Z5 numunesine ait SEM görüntüleri.....	52
Şekil 4.7. Molaritenin azalmasına bağlı olarak morfolojinin değişimi. a) Bu çalışmada elde edilen yapılar b) Çekirdeklenme sayısına bağlı olarak morfolojinin değişimi.....	53
Şekil 4.8. Z1 numunesine ait SEM görüntüleri a) ve c) tavlama öncesi b) ve d) tavlama sonrası.....	56
Şekil 4.9. Z2 numunesine ait SEM görüntüleri a) ve c) tavlama öncesi b) ve d) tavlama sonrası.....	57
Şekil 4.10. Z3 numunesine ait SEM görüntüleri a) ve c) tavlama öncesi b) ve d) tavlama sonrası.....	58
Şekil 4.11. Z4 numunesine ait SEM görüntüleri a) ve c) tavlama öncesi b) ve d) tavlama sonrası.....	59
Şekil 4.12. Z5 numunesine ait SEM görüntüleri a) ve c) tavlama öncesi b) ve d) tavlama sonrası.....	60
Şekil 4.13. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen numunelere ait XRD desenleri a) 75 °C (Z1), b) 85 °C (Z2), c) 95 °C (Z3).....	62
Şekil 4.14. Farklı molaritelerde üretilen numunelere ait XRD desenleri a) 0.1 M (Z3), b) 0.05 M (Z4), c) 0.025 M (Z5).....	65
Şekil 4.15. Z1 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri.....	69

Şekil 4.16. Z2 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri.....	70
Şekil 4.17. Z3 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri.....	71
Şekil 4.18. Z4 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri.....	72
Şekil 4.19. Z5 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri.....	73
Şekil 4.20. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen numunelerin sıcaklığa bağlı öz direnç grafikleri.....	76
Şekil 4.21. 75 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z1 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası sıcaklığa bağlı öz direnç grafiği.....	78
Şekil 4.22. 85 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z2 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası sıcaklığa bağlı öz direnç grafiği.....	79
Şekil 4.23. 95 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z3 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası sıcaklığa bağlı öz direnç grafiği.....	80

1. GİRİŞ

Çinko oksit kimyasal formülü ZnO olan, beyaz toz görünümlü, hemen hemen suda hiç çözünmeyen, doğada bol bulunan inorganik bir bileşiktir. Toz olarak plastik, seramik, cam, çimento, kauçuk, yağlayıcı, boya ve gıda endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Klingshirn, 2007). Malzeme biliminde şeffaf iletken oksitler sınıfında yer alan ZnO bileşiği, yüksek şeffaflığı, elektron mobilitesi ve saturasyon hızı, direk geçişli geniş bant aralığı, güçlü oda sıcaklığı lüminesans özelliklerinden dolayı,

- Gaz sensörleri (Olvera ve ark., 1997; Shinde ve ark. 2007)
- Biyosensörler
- Güneş pilleri (Lokhande ve ark. 2009; Lare ve ark. 2009; Ennaoui ve ark. 1998; Bhatt ve ark. 1997)
- Şeffaf ince film transistörler (Hoffman ve ark., 2003; Masuda ve ark., 2003; Nishii ve ark., 2005)
- Varistörler (Ezhilvalavan ve ark., 1997)
- Işık geçirgen elektronik paneller
- Yüzey akustik (SAW) aygıtlar (Lee ve ark., 2001)
- Spin fonksiyonel aygıtlar (polarize ışık yayıcılar, spin alan etkili transistörler, kuantum bazlı sayısal aygıtlar)
- UV ışık yayıcılar (Huang ve ark., 2001; Liu ve ark., 2004; Aoki ve ark., 2000)

gibi birçok popüler uygulama alanına sahiptir. Ucuz, toksik olmayan bir malzeme olmasının yanında, yüksek eksiton bağlanma enerjisi (~60 meV), yüksek iyoniklik, yüksek yasak bant aralığı gibi elektro-optik aygıtlar için istenen birçok özelliği birlikte bulundurmasıyla ZnO yarıiletken çalışmalarında hem bilimsel hem de teknolojik öneme sahiptir (Lee ve ark., 2003; Cao ve ark., 2005). ZnO ile ilgili ilk çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Örgü sabiti çalışmaları, 1935
- Ayrıntılı optik çalışmaları, 1954
- Kimyasal buhar taşıma yöntemi ile büyütülmesi, 1970
- Altın Schottky bariyer diyotları, 1965
- LED uygulamaları, 1967
- Cu₂O'in p-tipi malzeme olarak kullanıldığı MIS yapıların üretilmesi, 1974

- ZnO/ZnTe p-n eklemleri, 1975
- Al/Au omik kontaklar, 1978 (Morkoç ve Özgür, 2009).

Külçe ve epitaksiyel yapıda elektriksel özelliklerinin kontrol edilebilmesi, kısa dalga boylu ışık yayıcılar ve şeffaf elektronik alanında ZnO bileşiğine olan ilgiyi arttırmıştır. 3.4 eV direkt geçişli geniş bant aralığına sahip olan ZnO bileşiğinin popülaritesi, yüksek yoğunluklu veri depolama, katıhal aydınlatma, güvenli iletişim ve biyodedeksiyon araştırmalarına uygulanabilirliğinden dolayı gün geçtikçe artmaktadır (Hartnagel ve ark., 1995; Zu ve ark., 1997; Pearton ve ark., 2005'ten).

Yukarıda bahsedilen üstün özelliklerinden dolayı ZnO, üzerinde çok çalışılmış bir malzeme olmasına karşın, direncinin 10^{-3} ile 10^5 Ωcm aralığında değiştirilmesi, görünür bölgede şeffaf oluşu, zehirsiz ve doğada bol bulunması vb. özelliklerinden dolayı hala popülarliğini korumaktadır. Birçok araştırmacı, farklı uygulamalara yönelik olarak, farklı geometrilere ZnO partikül ve filmler elde etmişlerdir (Wang ve ark., 2009; Yang ve ark., 2008; Yi ve ark., 2007; Shinde ve ark., 2005; Gao ve ark., 2004; Lopez ve ark., 2003; Herrero ve ark., 2000).

Anizotropik II-VI bileşik yarıiletken nanokristal ve nanoparçacıklar kuantum bilgisayarlar, LED'ler, güneş pilleri ve lazerler gibi nanoteknolojik uygulamalar için önemli yapıtaşları haline gelmişlerdir. Bu aygıtlarda daha üstün özelliklerinden dolayı sıklıkla küresel olmayan morfolojiler tercih edilmektedir. Örneğin hacimsel heteroeklem güneş pillerine oranla nanotellerden meydana gelen güneş pilleri daha gelişmiş performans sergilerler. Bu sebepten dolayı nanoçubuk nanotel vb. ince uzun yapılara olan ilgi her geçen gün artmaktadır (Kumar ve Nann, 2006).

ZnO filmlerin elde edilmesi için bugüne kadar kimyasal banyo depolama (CBD), radyo frekans magnetron saçtırma, ısısal buharlaştırma, elektrokimyasal depolama (ECD), ultrasonik püskürtme (SP), aşamalı iyonik tabaka adsorpsiyon-reaksiyon (SILAR) gibi birçok yöntem kullanılmıştır. Bu çalışmada, ucuz, kolay uygulanabilir bir yöntem olan Kimyasal Banyo Depolama (CBD) yöntemiyle nanoçubuk yapılı ZnO ince filmler üretilmiş, film büyütme parametrelerinden molarite ve sıcaklık ile depolama sonrası tavlama işleminin üretilen filmlerin morfolojisi, kristal yapısı ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Lim ve ark. (1999), radyo frekans saçtırma yöntemi ile oksijen akışı altında rubidyum/silikon ve rubidyum/alüminyum altlıklar üzerine aynı şartlar altında ZnO ince filmler üretmiş, rubidyum/silikon üzerine büyütülmüş filmlerin daha yoğun yapıya sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Mamedov ve ark. (1999), kimyasal buhar depolama yöntemi ile safir altlıklar üzerine epitaksiyel ZnO filmler büyütmüş, elde edilen filmlerin, ısıl karalılığa ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Paraguay ve ark. (1999), ultrasonik püskürtme yöntemi ile cam altlıklar üzerine ZnO filmler üreterek altlık sıcaklığının tane boyutu üzerine etkisini incelemişlerdir. Üretilen filmlerin hegzagonal wurtzite yapılı, en az 20-33 nm tane boyutuna sahip olduğunu ve altaş sıcaklığının artması ile tane boyutunun ihmal edilebilir derecede azaldığını rapor etmişlerdir.

Smith ve ark. (1999), kimyasal buhar depolama yöntemi ile ZnO ince filmler üretmiş, başlangıç çözeltisindeki klor miktarına bağlı olarak film yapısının piramit veya prizma şeklinde oluştuğunu rapor etmişlerdir.

Schuler ve ark. (1999), sol-gel yöntemi ile AF45 cam altlıklar üzerine Al katkılı yüksek optik geçirgenliğe sahip ZnO ince filmler üretmiş, üretilen filmlerin en az $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ elektriksel dirence sahip olduklarını rapor etmişlerdir.

Lee ve ark. (2000), radyo frekans saçtırma yöntemi ile has (intrinsic) ve n tipi iletkenliğe sahip ZnO filmler üretmiş, farklı saçtırma koşullarının filmin optik ve elektriksel özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. n tipi iletkenliğe sahip ZnO filmlerin elektriksel dirençlerinin argon basıncına ve altlık sıcaklığına büyük oranda bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

Chen ve ark. (2001), radyo frekans saçtırma yöntemi ile quartz altlıklar üzerine Al katkılı ZnO filmler üretmiş, filmlerin yüksek tercihli (002) yönelime sahip, şeffaf ve $4.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ elektriksel dirence sahip olduklarını rapor etmişlerdir. Al ile zenginleştirmenin oksijen boşluk kusurunu tolere ettiğini ve filmin elektriksel özelliklerinin gelişmesinde önemli rol oynadığını bildirmişlerdir.

Kim ve ark. (2001), radyo frekans saçtırma yöntemi ile p-InSb (111) altlıklar üzerine (0001) tercihli yönelime sahip, yüksek kalitede ZnO film ve ZnO/InSb hetero

yapılar elde etmişlerdir. Bu yapıların InSb tabanlı yüksek hızlı optoelektronik aygıt uygulamaları için potansiyele sahip olduklarını bildirmişlerdir.

Muthukumar ve ark. (2001), metal-organik kimyasal buhar biriktirme yöntemi (MO-CVD) ile SiO₂/Si altlıklar üzerine yüksek yönelimli ZnO filmler üretmişlerdir. Üretilen filmlerin düşük kayıplı yüzey akustik aygıt (SAW) üretiminde kritik önemi olan pürüzsüz yüzey morfolojisine sahip olduklarını rapor etmişlerdir.

Ramamorthy ve ark. (2001), lazer moleküler ışın epitaksi (MBE) yöntemi ile SI-InP altlık üzerine güneş pili uygulamalarına yönelik yüksek c ekseni yönelimli ZnO filmler üretmişlerdir. 30-300 °C aralığında farklı altlık sıcaklıklarının film karakteristiği üzerine etkisini araştırmış, sıcaklığın artmasıyla polikristal yapıdan tek kristal yapıya geçiş olduğunu tespit etmişlerdir.

Saeki ve ark. (2001), atmalı lazer aşındırma yöntemi ile safir üzerine vanadyum katkılı ZnO filmler üretmiş, üretilen bazı filmlerin oda sıcaklığında şeffaf ferromagnet özelliği gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Gupta ve ark. (2002), fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile cam altlıklar üzerine Zn filmler elde edip, oksijen ve azot olmak üzere farklı iki ortam ve sıcaklıklarda filmleri ısısal işleme tabi tutmuşlardır. Bunun sonucunda azot ortamında tavlanan filmlerin hegzagonal pulsü yapıda iken oksijen ortamında tavlanan filmlerin wurtzite yapılı olduklarını bildirmişlerdir.

Water ve ark. (2002), radyo frekans saçtırma yöntemi ile Si altlık üzerine lityum karbonat (Li₂CO₃) katkılı ZnO filmler elde etmişlerdir. Üretilen filmlerin (002) yönelimli ve yüksek elektriksel dirençli ($\sim 10^8 \Omega\text{cm}$) olduklarını, vakum ortamında tavlamanın elektriksel dienci arttırarak filmlerin akustik ve piezoelektrik aygıt uygulamaları için uygun olduğunu rapor etmişlerdir.

Bian ve ark. (2004), ultrasonik püskürtme yöntemi ile (100) Si altlıklar üzerine n-ZnO ve N-In katkılı p-ZnO filmler elde etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda n-ZnO filmlerin elektriksel dirençlerini $2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, p-ZnO filmlerin dirençlerini ise $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ bulmuşlardır.

Chu ve ark. (2003), radyo frekans saçtırma yöntemi ile seramik altlıklar üzerine c ekseni (002) yönelimli polikristal ZnO filmler elde etmiş, bu filmlerin büyüme süresi, Ar/O₂ oranı ve radyo frekans gücüne bağlı olarak yapısal özelliklerindeki değişimi araştırmışlardır. Bunun sonucunda yüzey akustik aygıt (SAW)

uygulamalarında kullanılabilir yüksek yönelime sahip filmlerin, 70 Watt güç ve 3 saat süreli 1:1 Ar:O₂ oranı ile elde edildiğini rapor etmişlerdir.

Lu ve ark. (2003), radyo frekans saçırma yöntemi ile (0001) yönelimli alümina altlıklar üzerine O₂-NH₃ atmosferinde p-ZnO filmler elde etmişlerdir. Bunun sonucunda üretilen filmlerin dirençlerini 30 Ωcm bulmuş, NH₃ konsantrasyonu arttıkça ZnO filmlerin polikristal yapıya dönüştüğünü bildirmişlerdir.

Min ve ark. (2003), radyo frekans saçırma yöntemi ile Si altlıklar üzerine ZnO ince filmler elde etmiş, bu yapıların CO, H₂ ve NO₂ dedeksiyon özelliklerini incelemişlerdir. Bunun sonucunda yüksek O₂/Ar oranıyla büyütülen filmlerin gaz algılama özelliklerinin (özellikle NO₂) daha iyi olduğunu, H₂ gibi indirgeyici gazların film direncini küçülttüğünü ve NO₂ gibi yükseltgen gazların film direncini arttırdığını göstermişlerdir.

Chaabouni ve ark. (2004), radyo frekans saçırma yöntemi ile ürettikleri ZnO ince filmlerin altlık sıcaklığına bağlı olarak yapısal ve elektriksel karakteristiklerindeki değişimi araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, altlık sıcaklığı arttıkça kristalite ve tane boyutunun arttığını, bununla birlikte elektriksel direncin düştüğünü rapor etmişlerdir.

Shaogiang ve ark. (2005), çinko asetat başlangıç malzemesi kullanarak silikon/pürüzlü silikon altlık üzerine sol-gel yöntemi ile yüksek yönelimli ZnO filmler elde etmiş, farklı altlık ve tavlama sıcaklıklarının film morfolojisi üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda tavlama işleminin film yönelimine etkisinin altlık tipinden çok daha etkili olduğunu ve mekanik parlatma testleri ışığında tavlama işlemine maruz bırakılan filmlerin pürüzlü altlık malzemeye çok iyi tutunduğunu tespit etmişlerdir.

Park ve ark. (2006), atmalı lazer aşındırma yöntemi ile quartz altlıklar üzerine Al ve Ga katkılı n-tipi iletkenliğe sahip yüksek şeffaflıkta ZnO filmler elde etmişlerdir. Altlık sıcaklığı ve büyütme ortamındaki oksijen basıncına bağlı olarak filmlerin elektriksel karakteristiğindeki değişimi incelemişlerdir. Çalışma sonunda oksijen basıncının artmasıyla rezistivitenin ve taşıyıcı konsantrasyonunun düştüğü, altlık sıcaklığının artmasıyla da rezistivitenin düştüğünü rapor etmişlerdir.

Umar ve ark. (2006), fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile (100) Si altlıklar üzerine 60-100 nm çapında 5-15 µm uzunluklu ZnO nano teller elde etmişlerdir.

Yapısal ve optik analizler sonucunda, üretilen filmlerin tek kristal, kusursuz hegzagonal yapılı ve oda sıcaklığında yüksek UV emisyonuna sahip olduklarını rapor etmişlerdir.

Shinde ve ark. (2007), aşamalı iyonik tabaka adsorpsiyon-reaksiyon yöntemi ile cam altlıklar üzerine katkısız/paladyum katkılı ZnO filmler elde etmiş, farklı daldırma sürelerinin film morfolojileri üzerine etkisini ve likit petrol gazı (LPG) algılama hassasiyetlerini araştırmışlardır. Katkısız ZnO filmlerin 673 °K'de %28 cevaplama şiddetiyle hacimce %0.4 LPG'yi algıladığını, aynı şartlarda üretilmiş paladyum katkılı filmlerin ise aynı orandaki LPG'yi %57 cevaplama şiddetiyle algıladığını rapor etmişlerdir.

Tang ve ark. (2007), elektrokimyasal depolama yöntemi ile flor katkılı kalay oksit atlıklar üzerine ilk kez ZnO nanotüp dizileri elde etmişlerdir. Depolama öncesi herhangi bir çekirdek katman olmadan büyütülen yapıların ilk aşamada oluşan nano tellerin büyüme yönünde epitaksiyel olarak depolandığını tespit etmişlerdir.

Kumar ve ark. (2008), aşamalı iyonik tabaka adsorpsiyon-reaksiyon yöntemi ile cam altlıklar üzerine 15-20-25 döngü ile nano yapılı ZnO çekirdek katman elde etmişler, bunun üzerine de kimyasal banyo depolama yöntemi ile hegzagonal geometriye sahip nanoçubuklar elde etmişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak çinko nitrat ve HMTA kullanılan CBD aşamasında solüsyon pH değeri 6'ya ve sıcaklık değeri 80 °C'ye sabitlenmiştir. Çalışma sonucunda 70-150 nm çaplı nanoçubuklar elde edilmiş, 25 döngü ile üretilmiş çekirdek katman üzerine büyütülen numunelerde nanoçubukların daha düzenli dizilmiş olduğunu rapor etmişlerdir.

Li ve ark. (2009), atmalı elektro depolama yardımcı kimyasal banyo depolama yöntemi ile Mn ve Ni katkılı nano yapraklar üretmiş, ayrıntılı X-ışını foto elektron spektroskopisi analizleri sonucu, üretilen filmlerin sıcaklığında ferromagnetik özelliğe sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Wu ve ark. (2009), radyo frekans saçırma yöntemiyle bakır kaplı silikon altlıklar üzerine ZnO nanoçubuk/film yapılar elde etmiş, silisyum üzerine kaplanan bakır katmanın nanoçubukların büyümesinde kritik öneme sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Wu ve ark. (2010), yüksek sıcaklık kimyasal buhar depolama yöntemi ile N ve In katkılı ZnO nano şeritler elde etmiş, sıcaklığa bağlı fotoluminesans ölçümlerinden In

katkı atomlarının nano şeritlere girdiğini, bunun yanında N atomlarının bu şeritlere dahil olmadığını tespit etmişlerdir.

Yun ve ark. (2010), düşük sıcaklık hidrotermal yöntem ile silikon altlıklar üzerine yüksek yoğunluklu, tek kristal, Al katkılı ZnO nanoçubuklar elde etmiş, Al katkı oranının nanoçubukların yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Al katkı oranının artmasıyla UV emisyon pik değerinin görünür bölge değerine oranının da arttığını bildirmişlerdir. Al katkılı ZnO nanoçubukların optik özelliklerinin artmasının Al katkılardan sonra örgüdeki O boşluklarının azalmasına bağlı olduğunu söylemişlerdir.

Lopez ve ark. (2003), kimyasal banyo depolama yöntemi ile quartz ve cam altlıklar üzerine iki farklı solüsyon kullanarak ZnO filmler elde etmiş, solüsyon içerisindeki istenmeyen homojen çekirdeklenme reaksiyonlarının ve kullanılan kabın duvarlarına gereksiz malzeme kaplanmasının önüne geçmek için çalışma yapmışlardır. 30 °C sıcaklıktaki birinci solüsyon kullanılarak 30 dakika süreli yapılan büyütme işleminde, büyümenin yalnızca altlık üzerinde gerçekleştiğini ve solüsyon içerisinde homojen çekirdeklenme meydana gelmediği için başka bir büyütme işlemi için tekrar kullanılabilirliğini bildirmişlerdir.

Hung ve ark. (2004), kimyasal banyo depolama yöntemi ile Si altlıklar üzerine yüksek yönelimli ZnO nanoçubuklar elde ederek filmlerin oda sıcaklığı fotoluminesans ölçümlerinden nano ölçekli optoelektronik aygıt uygulamalarına uygunluğunu araştırmışlardır. Kaplama öncesinde, altlık üzerine radyo frekans saçırma yöntemi ile yaklaşık 200 nm kalınlıkta ZnO kapladıktan sonra, çinko nitrat ve metenamin'in sulu çözeltisi içerisinde, 95 °C sıcaklıkta 6 saat bekletmişlerdir. Çalışma sonucunda nano ölçekli optoelektronik aygıt uygulamalarında kullanılabilir, düzgün yapılı birbirinden bağımsız nanoçubuklar elde edilmiştir.

Ramamorthy ve ark. (2004), kimyasal banyo depolama yöntemi ile optik aygıt, UV lazer ve yeşil LED uygulamalarına yönelik, yüksek yoğunlukta ZnO filmler üretmişlerdir. Farklı molaritelerde sodyum zinkat (Na_2ZnO_2) kullanarak cam altlıklar üzerine büyütülen yüksek (101) yönelimli filmlerin tane boyutlarının, daldırma döngü sayısına bağlılığını araştırmışlardır.

Cao ve ark. (2005), kimyasal banyo depolama yöntemi ile 70 °C sıcaklıkta silikon altlıklar üzerine (0110) yönelimli ZnO nano yapraklar üretmişlerdir. Çinko

kaynağı olarak 0.1 M çinko nitrat kullanılan deneyde çözelti herhangi bir karıştırma işlemi olmadan 3 saat fırında bekletilmiştir. Raman saçılma spektrumu çalışmaları sonucunda, üretilen filmlerin yüksek kalitede kristal yapılı olduklarını tespit etmiş ve bunun sebebinin büyütme ortamındaki yeterli miktar oksijen olabileceğini belirtmişlerdir.

Lin ve ark. (2005), kimyasal banyo depolama yöntemi ile ZnO kaplı Si altlıklar üzerine ~70 nm çaplı ZnO nanoçubuklar elde etmişlerdir. Başlangıç çözeltisi için çinko nitrat ve HMTA kullanılmış, reaksiyon 75 °C sıcaklıkta 10 saat gerçekleşmiştir. Depolama sonrasında nanoçubuklar 30-900 s aralığında değişen sürelerde NH₃ plazmasına maruz bırakılarak azot iyonlarının nanoçubuk yapılarına girmesi sağlanmış ve bunun sonucunda p tipi iletkenlik elde edilmiştir. Ayrıca uzun süreli plazmaya maruz bırakılan numunelerde morfolojik ve optik bozulmalar meydana geldiğini tespit etmişlerdir.

Liu ve ark. (2005), kimyasal banyo depolama yöntemi ile cam, ITO, ZnO kaplı cam ve TiO₂ kaplı cam altlıklar üzerine ZnO filmler üretmişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak 0.1 M çinko nitrat ve 0.1 M HMTA kullanılarak 95 °C'de 4h karıştırmasız yapılan deney sonucunda elde edilen filmlerin c eksen yönünde (002) yönelimli olduğunu tespit etmişlerdir. Banyoda kullanılan beherin içerisine ~70° açı ile yerleştirilen altlık malzemelerin üst yüzünde kısmen düzensiz çiçeksi kümelenmeler meydana gelirken alt yüzünde daha düzenli ~50 nm çaplı kristal yapılar elde edildiğini rapor etmişlerdir.

Shinde ve ark. (2005), kimyasal banyo depolama yöntemi ile cam altlıklar üzerine ürettikleri ZnO ince filmleri 350 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ısısal işleme tabi tutmuşlardır. Tavlama öncesi ve sonrası morfolojik, yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Tavlama sonrasında yapılarda bir yönelim kaybı meydana geldiği tespit etmişlerdir. Yüzey morfolojileri incelendiğinde tavlama öncesinde yapılar altlık yüzeyine hemen hemen dik iken tavlama sonrasında bu oranda bir azalma olduğunu ve boyutlarında küçülmeler meydana geldiğini bildirmişlerdir. 300-500 K sıcaklık aralığında yaptıkları öz direnç ölçümlerinden tavlama öncesinde 10⁴ Ωcm değerinde olan öz direnç değerlerinin tavlama sonrasında 10³ Ωcm seviyelerine düştüğünü bildirmişler ve buna tavlama öncesinde yapıda bulunma ihtimali olan Zn(OH)₂

bileşiminin tavlamanın etkisiyle yapıdan uzaklaşması sebep olduğu yorumunu yapmışlardır.

Kenanakis ve ark. (2007), kimyasal banyo depolama yöntemi ile cam altlıklar üzerine çiçeksi nano yapılar elde etmişler, başlangıç malzemesi olarak çinko nitrat ve HMTA kullanmışlardır. 95 °C banyo sıcaklığında depolama süresi 1-20 saat arasında değiştirilmiştir. 5 saat süreyle banyoda bekletilen numunenin 1 ppm ozonu algılayabildiğini bildirmişlerdir. Ayrıca 1 saat bekletilen numunelerde yapıların süngersi görünüme sahip olduklarını süre arttıkça çiçeksi yapılara dönüştüğünü rapor etmişlerdir.

Minemoto ve ark. (2007), kimyasal banyo depolama yöntemi ile 80 °C sıcaklıkta, küresel Si güneş hücreleri üzerine anti reflektif ZnO filmler depo etmişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak çinko nitrat ve dimetilaminboran (DMAB) kullanılan çalışmada yaklaşık 100 nm ZnO ince film ile kaplanan güneş hücrelerinin ortalama çevrim verimliliklerinin %9.45'ten %11.8 düzeyine çıkarıldığını rapor etmişlerdir.

Vernardaou ve ark. (2007), baryum borosilikat cam üzerine 95 °C sıcaklıkta kimyasal banyo depolama yöntemi ile ZnO nano yapılar elde etmişler, başlangıç malzemesi olarak çinko nitrat ve HMTA kullanmışlardır. Solüsyonun pH değerinin film morfolojisi üzerine etkisi araştırmışlar, pH değerinin artmasıyla nano yapıların çubuksu yapıdan prizmatik ve çiçeksi yapılara dönüşebildiğini tespit etmişlerdir.

Yi ve ark. (2007), kimyasal banyo depolama yöntemi ile polietilen tereftalat (PET) altlık üzerine tek kristal wurtzite yapı ZnO nanoçubuklar elde etmişlerdir. Depolama öncesinde altlık üzerinde sol-gel yöntemi ile üretilmiş ZnO çözeltisi spin kaplama yöntemi ile çekirdek katman oluşturulmuş, ardından altlıklar 0.025 M çinko nitrat çözeltisinde 90 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile bekletilmiştir. Çalışma sonucunda 25~50 nm çapında 400~500 nm uzunluğunda nanoçubuklar elde edilmiş, çekirdek tabaka olmadan üretilen filmlerin çok daha az yoğunlukta olduğu dolayısıyla çekirdek tabakanın nano yoğun film elde etmede vazgeçilmez olduğunu bildirmişlerdir.

Zhang ve ark. (2007), kimyasal banyo depolama yöntemi ile farklı morfolojilerde nanoçubuklar elde etmişler, sıcaklık, pH ve polietilen glikol (PEG) katkısının yapıların morfolojik ve optik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. Kaynak malzemesi olarak çinko nitrat kullanılan çalışmada, çiçeksi nanoçubuk kümeleri ve tek nanoçubuklar elde etmişler, pH değerinin artmasıyla küme büyüklüklerinin arttığını tespit etmişlerdir.

Zhang ve ark. (2007), kimyasal banyo depolama yöntemi ile kadmiyum katkı ZnO nano yapılar elde etmişler, çözeltideki kadmiyum asetat dihidrat oranının yapıların geometrileri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Kadmiyum katkı oranının artmasıyla ZnO kristallerinin uzun ince formdan kısa şişman hegzagonal piramit formuna ve oran arttırıldıkça ikiz hegzagonal noktalar haline dönüştüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca enerji ayrımlı spektroskopi analizlerinden kadmiyumun tamamen çözelti içerisinde kaldığı ZnO örgü içerisine girmediği anlaşılmıştır.

Hari ve ark. (2008), ITO kaplı cam altlıklar üzerine kimyasal banyo depolama yöntemi ile 95 °C sıcaklıkta ZnO nano yapılar elde etmiş, altlık malzemeleri çinko nitrat ve HMTA çözeltisinde 4 – 26 saat bekleterek tane boyutu ~200 nm olan nano tüpler/çubuklar üretmişlerdir. Çalışma sonucunda depolama süresi arttıkça hegzagonal nano tüplerin nanoçubuklara dönüştüğünü, yüzey pürüzlülüğünün azaldığını tespit etmişlerdir.

Su-feng ve ark. (2008), kimyasal banyo depolama yöntemi ile cam altlık üzerine ZnO nanoçubuklar üretmiş, molarite ve reaksiyon süresinin film morfolojisi üzerine etkisini araştırmışlardır. Başlangıç malzemesi olarak çinko nitrat ve HMTA kullanarak 95°C sıcaklıkta 0.001 M – 0.1 M arasında değişen molaritelerde ve 0.5 – 4 saat arası değişen sürelerde deney tekrarlanmıştır. Çalışma sonucunda çinko nitrat molaritesi arttıkça çubuk çaplarının ve yönelimlerinin arttığını tespit etmişlerdir.

Wang ve ark. (2008), kimyasal banyo depolama yöntemi ile 90 °C sıcaklıkta ZnO nanoçubuklar elde etmiş, çözeltideki etanol oranının film morfolojisi üzerine etkisini araştırmışlardır. Etanol oranı attıkça film büyüme hızının arttığı, sulu çözeltide üretilen filmler yüksek yönelimli nanoçubuk dizilerinden meydana gelirken tamamen etanol kullanılarak elde edilen çinko çözeltisinde üretilen filmlerin rastgele yönelimli olduğunu tespit etmişlerdir.

Wu ve ark. (2008), kimyasal banyo depolama yöntemi ile cam altlıklar üzerine ~50 nm parçacık boyutlu ZnO filmler elde etmişlerdir. 0.5 M çinko nitrat, 0.5 M amonyum sitrat tribazik ve 0.5 M NaOH kullanılarak hazırlanan çözeltiliye daldırılan altlık 50 °C sıcaklıkta 20 dakika bekletilmiş, depolama ortamındaki NaOH molaritesinin artmasıyla film kalınlığının arttığı tespit edilmiştir.

Yang ve ark. (2008), kimyasal banyo depolama yöntemi ile ITO altlıklar üzerine çinko nitrat ve HMTA başlangıç malzemesi kullanarak ZnO nanoçubuklar elde

etmişlerdir. Reaksiyon süresi ve molaritenin değişimine bağlı olarak nanoçubukların geometrilerindeki değişimin incelendiği çalışmada molarite ve reaksiyon süresinin artmasıyla birlikte nanoçubukların boylarındaki artışın çaplarındaki artışa göre daha fazla olduğunu rapor etmişlerdir.

Yang ve ark. (2008), kimyasal banyo depolama yöntemi ile Si, cam ve ITO altlıklar üzerine çinko nitrat ve HMTA kullanarak ZnO nanoçubuklar elde etmiş, farklı altlık türlerinin film morfolojisi üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda tüm yapıların (002) yönelimli olduğunu fakat cam ve ITO üzerine büyütülen filmlerin (002) piklerinin daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca cam üzerine büyütülen filmlerin en yüksek yoğunlukta ve nanoçubukların özdeş boyutlarda olduğunu rapor etmişlerdir.

Bian ve ark. (2009), kimyasal banyo depolama yöntemi ile silikon altlıklar üzerine hegzagonal wurtzite yapıya sahip, altlık üzerine düzgün sıralanmış ZnO nanoçubuklar üretmiş, molarite, sıcaklık ve reaksiyon süresinin nanoçubukların morfolojisi üzerine etkisini araştırmışlardır. Düşük sıcaklık ve düşük molaritenin nanoçubukların boy ve çaplarını azalttığını bildirmişlerdir.

Cao ve ark. (2009), iki aşamalı kimyasal banyo depolama yöntemi ile silikon altlıklar üzerine c eksenli yönelimli ZnO nanoçubuklar üretmişlerdir. Üretilen bu yapıları 700-850 °C sıcaklık aralığında tavlama işlemine tabi tutup X-ışını kırınım desenlerini incelemişler, 750 °C'de tavlanan numunelerin en iyi yönelimli kristal karaktere sahip olduklarını bulmuşlardır.

Hamada ve ark. (2009), kimyasal banyo depolama yöntemi ile alümina altlıklar üzerine 60 °C sıcaklıkta sürekli ve yüksek yoğunluklu tek kristal ZnO filmler üretmiş, örgü parametrelerinin wurtzite ZnO yapısına ait değerlere çok yakın olduğunu rapor etmişlerdir.

Klaus ve ark. (2009), kimyasal banyo depolama yöntemi ve standart hidrotermal metot ile ZnO ve skandiyum magnezyum alüminat (ScAlMgO_4) altlıklar üzerine ZnO ince filmler üretmiş, kimyasal banyo depolama yönteminin büyütme parametrelerinin hassas bir şekilde kontrol edilebildiğini, çok farklı altlıklar üzerine zengin morfolojik çeşitliliğe sahip yapıların üretilbildiğini vurgulamışlardır.

Lokhande ve ark. (2009), cam/ITO kaplı cam altlıklar üzerine kimyasal banyo depolama yöntemi ile 0.74, 0.98, 1.23 μm kalınlıklarda ZnO filmler elde etmişler, film

kalınlığı, LPG konsantrasyonu ve paladyum katkısının filmlerin gaz algılama özelliklerine etkisini araştırmışlardır. 0.1 M çinko nitrat ve sulu amonyak kullanılarak hazırlanan çözeltinin içerisine NaOH eklenerek çözeltinin pH değeri 11'e çıkarılmış, böylece altlık malzemeye daha iyi tutunan yoğun filmler elde etmişlerdir. Çalışma sonucunda 0.98 μm kalınlıkta olan filmin hacimce %0.2 LPG'ye 673 K sıcaklıkta en yüksek hassasiyeti gösterdiğini, filmlere paladyum katkılayarak cevaplama şiddetlerinin arttığını rapor etmişlerdir.

Sathyamoorthy ve ark. (2009), kimyasal banyo depolama yöntemi ile cam altlıklar üzerine nano ölçekli çiçeksi yapılar elde etmişler, molaritenin yapıların morfolojisi üzerine etkisini araştırmışlardır. Bunun sonucunda artan molarite ile iğsi yapıların çiçeksi yapılara dönüşebildiğini göstermişlerdir.

Huang ve ark. (2010), FITO ve florin katkılı cam altlıklar üzerine kimyasal banyo depolama yöntemi ile hegzagonal wurtzite yapıya sahip (001) yönelimli, ZnO nanoçubuklar üretmiş, çözelti molaritesinin ZnO nanoçubukların boyutları üzerine etkisini araştırmışlardır. Bunun sonucunda, düşük molaritenin nanoçubukların daha ince olmasını sağladığını ve elektriksel ölçümler sonucunda da bu yapıların güneş pili çalışmalarında uygulanabilirliğe sahip olduklarını bildirmişlerdir.

Li ve ark. (2010), (100) Si üzerine yüksek (002) yönelimli ZnO nanoçubuklar elde etmiş, molarite, sıcaklık ve reaksiyon sürelerinin morfoloji üzerine etkisini araştırmışlardır. Depolama öncesi radyo frekans depolama yöntemi ile ~30 nm kalınlıkta ZnO kaplanan altlık malzemeler, farklı molaritelerde çinko asetat ve HMTA içeren çözeltilere daldırılmıştır. Çalışma sonucunda süre, sıcaklık ve molaritenin artmasıyla, çubuk çaplarının arttığı, buna karşın, çubuk uzunluklarının azaldığını tespit etmişlerdir.

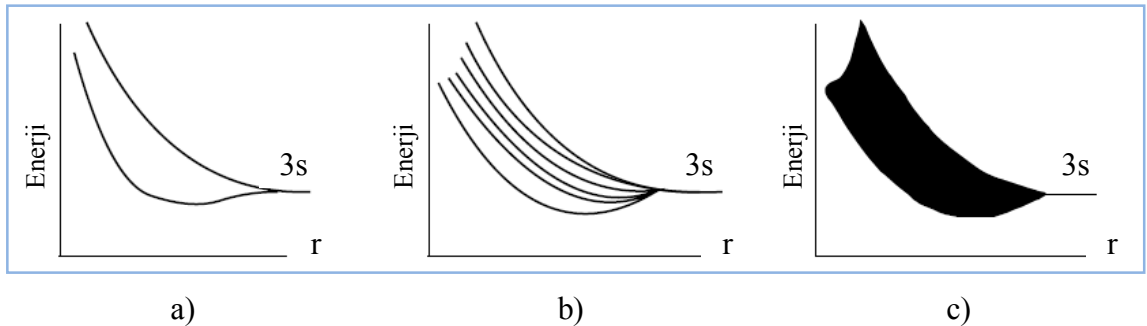
Yuan ve ark. (2010), ZnO çekirdek tabaka kaplanmış cam altlıklar üzerine kimyasal banyo depolama yöntemi ile c eksenli yönelimli, hegzagonal wurtzite yapı ZnO nanoçubuk dizileri elde etmişlerdir. Sol-gel yöntemi ile hazırlanmış ZnO çözeltisi kullanılarak spin kaplama yöntemi ile altlık malzeme üzerinde çekirdek tabaka oluşturulmuş, ardından farklı molaritelerde çinko nitrat ve HMTA içeren çözeltilerle ZnO nanoçubuklar elde etmişlerdir. Çalışma sonucunda molaritenin artmasıyla nanoçubukların çaplarının 119 nm'den 214 nm'ye çıktığı, ayrıca manyetik karıştırma süresinin artmasıyla film yoğunluğu ve nanoçubuk çaplarının da arttığı rapor edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Katılarda Bant Oluşumu

İki özdeş atom çok büyük uzaklıkta iseler etkileşmezler ve elektronik enerji seviyeleri yalıtılmış atomlarınkı gibi düşünülebilir. Örneğin iki sodyum atomu birbiri yakınına getirildiğinde, dalga fonksiyonları üst üste gelmeye başlar. İki atom arasındaki etkileşme yeterince kuvvetli olduğunda iki farklı 3s seviyesi meydana gelir (Şekil 3.1.a). Katıyı oluşturmak üzere çok sayıda atom bir araya geldiğinde benzer durum ortaya çıkar. Atomlar birbiri yakınına geldikçe atomik enerji seviyeleri yarılmaya başlar (Şekil 3.1.b). Bu durumda 13st üste örtüşen dalga fonksiyonu oluşur. Bu enerji bandının genişliği katıdaki atomların sayısından bağımsız olduğundan, altı atomlu durumda enerji seviyeleri, iki atomlu durumdakinden daha yakın aralıklarla yerleşirler. Çok sayıdaki atomlar için genişletilirse Şekil 3.1.c'deki gibi enerji seviyelerinin sürekli bandı kabul edilen çok sayıda seviye oldukça yakın aralıklı olur. Genel olarak, bir kristal katı, farklı atomik enerji seviyelerinden ileri gelen çok sayıda izinli enerji bantlarına sahiptir. Bu teoride, metaldeki valans elektronlarının, her atoma sıkı bir şekilde bağlandığı, tersine metalin içinde serbestçe hareket ettikleri düşünülür. Elektronlar için sistemin her bir durumunun yalnızca bir elektron tarafından doldurulma şartı vardır. Her seviye kuantum sayılarının bir takımı ile belirlenir. Fermiyon olarak adlandırılan, spinli bütün parçacıklar, Pauli dışarlama ilkesine uymak zorundadır.



Şekil 3.1. İki sodyum atomunun etkileşmesi (Zor, 1998)

Elektronun belirli bir E enerjili durumda bulunma olasılığı, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

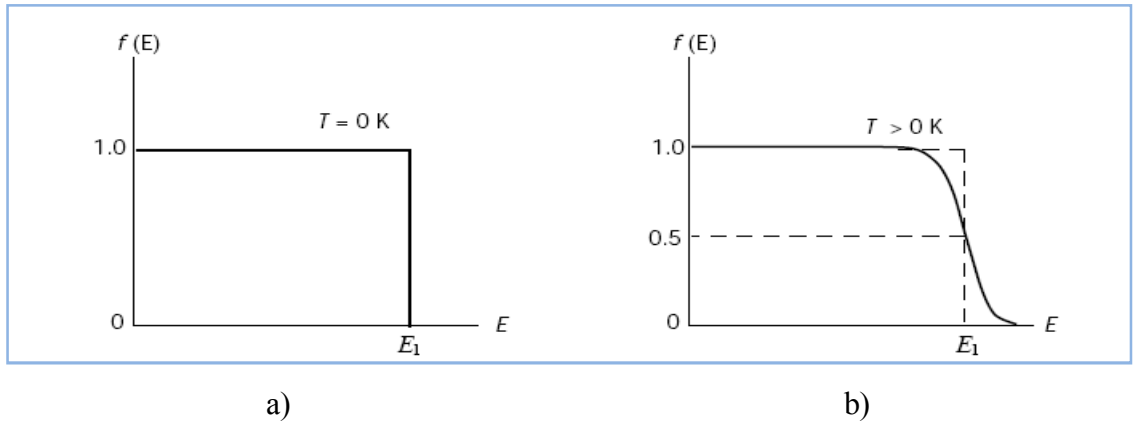
$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{RT}} + 1} \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada E_F Fermi enerjisidir. $f(E)$ 'nin E 'ye göre $T = 0 K$ 'deki grafiği Şekil 3.2'deki gibidir.

Bu durumda $T = 0 K$ 'de enerjisi Fermi enerjisinin altında bulunan bütün durumlar dolu iken, Fermi enerjisinden daha büyük enerjili bütün durumlar boştur (Şekil 3.2.a). $T > 0 K$ iken $f(E)$ 'nin E 'ye karşı çizimi Şekil 3.2.b'de gösterilmiştir. $E = E_F$ 'de Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu $1/2$ değerine sahiptir. Fermi enerjisi;

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (3.2)$$

ile verilir. Bu sonuçtan, elektron konsantrasyonunun artmasıyla E_F 'nin de arttığı görülür. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü elektronlar mevcut olan enerji seviyelerini, Pauli dışarlama ilkesine uyararak, Fermi enerji seviyesine kadar doldururlar. Metallerin Fermi enerjisinin büyüklük mertebesi $5 eV$ 'dur. Fermi seviyesindeki elektron hızı ve Fermi sıcaklığı sırasıyla,



Şekil 3.2. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu a) $T = 0 K$ b) $T > 0 K$

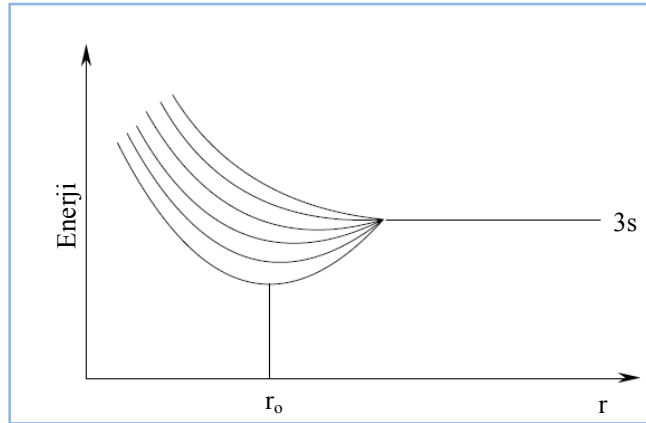
$$E_F = \frac{1}{2} m v_F^2 \quad (3.3)$$

$$T_F = \frac{E_F}{k} \quad (3.4)$$

eşitlikleri ile verilir. Sonuç olarak bir metal, valans elektronları çok büyük sayıda enerji seviyeleri olan bir sistem olarak düşünülebilir. Bu seviyeler $E = 0$ 'dan E_F 'de son bulacak şekilde Pauli dışarlama ilkesine uyarak doldurulur. $T = 0 K$ 'de Fermi enerjisinin altındaki bütün seviyeler dolu, Fermi seviyesinin üstündeki bütün seviyeler boştur. Seviyeler kesikli olmalarına rağmen, yakınlıklarından dolayı, elektronlar hemen hemen sürekli enerji dağılımına sahip olurlar.

Atomlar birbirlerine yeteri kadar yaklaştıklarında anılan ilkeye göre atomik enerji düzeylerinde farklılıklar yani yarılmalar meydana gelecektir. Bu durum 2s seviyesi için Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

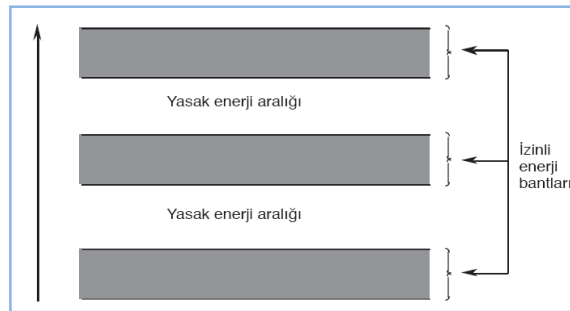
2s seviyesi için atomik enerji düzeylerindeki yarılmalar incelenecek olursa, atomlar arası mesafenin $r = r_0$ olduğu değerinde, örneğin Şekil 3.3'te, 2s enerji düzeylerinin alt ve üst sınırları sabitmiş gibi kabul edildiğinde, bu sınırlar arasına katıya ilave edilecek her bir atom için bir enerji çizgisi çizmek gerekir. Eşit aralıklı olarak çizilen bu çizgiler birbirlerine o kadar yaklaşır ki; artık çizgiler ayırt edilemez hale gelir. Bir çay kaşığında kaç tane atom olduğunu düşünüp, bu sayı kadar enerji düzeyini belirlediğimizde (örneğin s seviyesi için), alt alta iki enerji düzeyi arasındaki farkın $10^{-19} eV$ olduğunu görürüz. Birbirlerine bu kadar yakın enerji düzeylerinin bir aradaki haline enerji bandı denir.



Şekil 3.3. Altı atomdan oluşan bir katıda 2s düzeyindeki yarılmalar

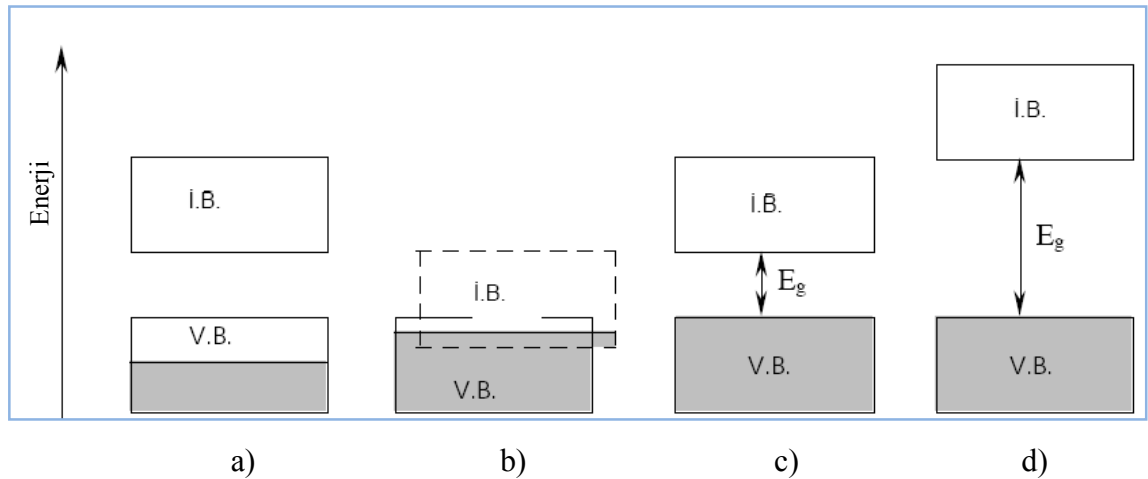
Atomlardaki enerji düzeylerine karşılık katılarda da enerji bantları vardır. Nasıl ki, atomlarda enerji düzeyleri arasında elektron bulunamaz ise, katılarda da elektronların buldukları bantların arasındaki enerji değerlerinde elektronlar bulunamaz. Buna göre, bir enerji ekseninde hem elektronların bulunabileceği enerji bölgeleri ve hem de elektronların bulunamayacağı enerji bölgeleri vardır. Yani iki farklı karakterde bant vardır. Bir tanesi elektronların bulunabileceği izinli enerji bantları, diğeri bunlar arasında kalan, elektronların bulunamayacağı izinsiz veya yasak enerji bantlarıdır. Bu durumlar Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

Bantlar elektronlarla doldurulurken, elektronlar, her bir enerji düzeyinde iki elektron bulunacak şekilde, bandın en altından itibaren yerleşmeye başlar. Valans bandı, atomlardaki dış kabuk elektronlarının bulunduğu banttır. Atomların valans elektronları kimyasal olaylarda nasıl önemli rol oynuyorsa, katıların valans bandı da fiziksel olaylarda önemli rol oynar. Bu bant katıya bağlı olarak kısmen dolu veya tamamen dolu olarak karşımıza çıkmaktadır. Örneğin, son yörüngesinde 1 tane s elektronu olan sodyum atomu (sodyumun elektron yerleşimi: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) ele alınırsa, sodyum atomlarından meydana gelen katı ortamda 3s bandı, 3s elektronları tarafından tamamen doldurulmayacaktır. Çünkü her enerji düzeyinde iki elektron bulunacağından, valans bandı ancak yarıya kadar dolacaktır. Demek oluyor ki, bu katıda valans bandı alttan itibaren yarısına kadar dolu, üst yarısı ise boştur. Silisyum (Si) atomlarından meydana gelmiş katıda ise, valans bandının tamamen dolu olduğunu görürüz. Katılarda valans bandın yukarısında ve bazen de valans bantla kısmen örtüşen boş bir bant daha vardır. Elektronlar geldiklerinde yerleşebilecekleri enerji düzeyleri olan bu boş banda iletim bandı denir. Bu bant, adı üzerinde, elektriksel iletimde çok önemli rol oynamaktadır. Valans bandı ve iletim bandının değişik konumları Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Bir katıda elektronlar için izinli ve yasak enerji bölgeleri (Zor, 1998)

Katılarda yüklü taşıyıcıların hareket edebilmeleri için onların gidebilecekleri bir enerji düzeyinin boş olması gerekir, bir başka deyişle; elektronlar boş bir enerji düzeyi varsa hareket edebilirler, aksi halde hareket edemezler. Buna göre, eğer bir bant dolu ise voltaj uygulansa bile yük taşıyıcılar hareket edemeyecek ve akıma katkıda bulunamayacaklardır. Şekil 3.5.a incelenecek olursa bant dolu değildir ve elektronun gidebileceği bir enerji düzeyi bantta mevcuttur. Bu durumda elektronun hareket etmesine bir engel yoktur ve en küçük potansiyel farklarında bile, sıcaklık ne olursa olsun elektrik akımı ölçülebilir. Bu tür banda sahip olan katılar metallerdir ve elektriği çok iyi iletirler. Elektronlar kendilerine ayrılan enerji düzeyinden daha aşağıda boş enerji düzeyleri varsa kural olarak oraya giderler. Şekil 3.5.b'deki gibi bir yapıda iletim bandının alt kısmı ile valans bandının üst kısmı örtüştüğünden, dolu olmasını beklediğimiz valans bandın üst kısmındaki elektronlar, boş olan iletim bandının alt kısımlarına geçerler. Bu durumda da elektronların hareket edebilmeleri mümkün olur. Bunlar da elektriği iletirler ancak geçiş yapan elektron miktarının az olması sonucu, metaller kadar iyi iletmezler. Bunlar yarı metal olarak adlandırılırlar. Şekil 3.5.c ve d'deki iki şekil arasındaki tek fark, iletim bandı ile valans bandı arasındaki E_g ile gösterilen yasak enerji aralığının birinde küçük, diğerinde büyük olmasıdır. E_g için kesin bir sınır olmamasına rağmen, E_g 'nin $3 eV$ 'tan küçük değerlerine sahip katılara yarıiletken, bu değerden büyüklerine sahip olan katılara da yalıtkan adı verilmektedir.



Şekil 3.5. $T = 0$ K sıcaklıkta iletkenlik ile valans bantlarındaki elektron doluluk durumları ve bantların enerji eksenine göre konumları a) metal b) yarımetal c) yarıiletken d) yalıtkan

Her iki katı için de, valans bantlarının tamamen dolu ve iletim bantlarının da tamamen boş olması sonucu elektriği iletmeyecekleri söylenebilir. Bu ifade yarıiletkenlerin mutlak sıfır sıcaklıktaki durumları için kullanılabilir. Oda sıcaklığında (300 K) durum biraz farklıdır. Ortamdan, E_g kadar enerjiyi temin eden valans bandındaki bir kısım taşıyıcılar iletim bandına geçebilirler. Bu durumda hem iletim bandında ve hem de valans bandında taşıyıcı hareketi gözlenir (Zor, 1998).

3.1.2. Elektriksel İletkenlik

R dirençli bir malzemenin uçları arasına V gerilimi uygulanmış ise o dirençten geçen akım I olur. Bu kural Ohm yasası olarak adlandırılır.

$$V = IR \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte yer alan R maddenin bir özelliği olarak kullanılamaz. Çünkü R maddenin geometrisine de bağlıdır. Bu bakımdan elimizdeki bir maddenin geometrisine bağlı olmayan öz direnç ifadesi kullanılır. Direnç ile öz direnç arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3.6)$$

Burada ρ maddenin öz direnci birimi Ωm , l uzunluk birimi m , A ise malzemenin akıma dik yöndeki kesit alanı olup birimi m^2 'dir. Denklem (3.6), (3.5)'te yerine konulursa

$$\frac{V}{l} = \frac{I}{A} \rho \quad (3.7)$$

ifadesi elde edilir. Eşitliğin sol tarafı elektrik alan, sağ taraftaki kesirli terim ise akım yoğunluğunu tanımlar. Buna göre eşitlik yeniden yazıldığında

$$E = J\rho \quad (3.8)$$

Ohm yasasının diğerk bir formu elde edilir. ρ 'nun tersi iletkenliktir ve σ ile gösterilir. $\sigma = 1/\rho$ olduğundan Ohm yasası

$$J = \sigma E \quad (3.9)$$

olarak ifade edilebilir. Bir bantta hareket etme imkânına sahip yüklü parçacıklar (serbest elektronlar) katının sınırları içerisinde de hareket ederler. Bu hareketlerinde sahip oldukları hız (ısııl hız) oldukça yüksektir ($10^6 m/s$). Ancak çeşitli çarpışmalarla karşı karşıya kalacakları için bu hızla çarpışmalar arası geçen süre kadar yol alırlar. Her çarpışma sonunda da hızlarının yönü değişmektedir. Bütün serbest elektronlar için bu durum değerlendirildiğinde elektronların hızlarının vektörel toplamının sıfır olduğu bulunur. Böyle bir katının uçları arasına voltaj uygulayacak olursak elektrik alandan dolayı serbest elektronlar elektrik alana zıt yönde bir hızda sürüklenmeye başlar. Bu sürüklenmeden dolayı elektronların sahip oldukları hıza sürüklenme hızı (v_s) denir. Sürüklenme hızı $\sim 10^{-4} m/s$ gibi oldukça düşük bir hızdır. Elektrik alandaki q yüklü ve m kütleli bir parçacığın hareketi incelenecek olursa, parçacık elektriksel kuvvetin etkisi altında hareket edeceğinden hareket denklemi

$$ma = qE \quad (3.10)$$

olacaktır. İfadedeki a ivmesi hızın zamana göre türevi olarak yazılırsa aşağıdaki gibi diferansiyel bir denklem elde edilir.

$$\frac{dv}{dt} = \frac{q}{m} E \quad (3.11)$$

Bu denklemin çözümünden

$$v = \frac{q}{m} Et + v_o \quad (3.12)$$

bulunur. Eşitlikteki v_o parçacığın ilk hızıdır. Bu hızı sıfır kabul edip $t = 2\tau$ süresi sonunda bir çarpışma yaptığı kabul edilirse eşitlik şu hali alır.

$$v = \frac{q}{m} 2\tau E \quad (3.13)$$

Bu parçacığın ortalama hızı da ilk hız ile son hızın toplamının yarısı olacağından

$$\bar{v} = \frac{q}{m} \tau E \quad (3.14)$$

şeklinde bulunur. Bu ortalama hız aynı zamanda sürüklenme hızıdır. Akım yoğunluğu için verilen $J = nqv_s$ ifadesinde v_s yerine yerine yazılırsa,

$$J = \frac{nq^2\tau}{m} E \quad (3.15)$$

elde edilir. Burada n katıdaki serbest taşıyıcı yoğunluğudur. Bu ifadeden iletkenliğin

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m} \quad (3.16)$$

olduğu sonucuna varılır. Formüle bakıldığında q^2 yükün karesi olduğundan iletkenlik yükün işaretine göre farklılık göstermez. τ çarpışmalar arasında geçen süredir. Çarpışmalar arasındaki süre ne kadar büyük olursa iletkenlik o kadar büyük olur. Yani, bir taşıyıcı bir çarpışma yapmadan ne kadar uzak mesafeye gidebilirse iletkenlik o ölçüde büyük olur. Katı ortamın yapısındaki yabancı atomların varlığı, atomların yerlerinden kopmuş olmaları, katıdaki bozukluklar ve kusurların bulunması τ 'yu küçülten etkenlerdir. Bunların dışında katıdaki atomlar birbirleriyle uyumlu bir titreşim yaparlar. Bu uyumlu titreşim, dalga karakterinin olması ve bir parçacık gibi de davranması sonucu, serbest parçacıklarla çarpışma yapar. Katılarda bu özellikteki uyumlu titreşimlere fonon denir. Fononların yoğunluğu sıcaklıkla artış gösterir. Fonon yoğunluğunun artmasıyla çarpışma sıklaşacağından, τ 'da önemli ölçüde küçülür. Her çeşit katı için bu etki geçerlidir. Elektronun kütlesi $m_o = 9.1 \times 10^{-31}$ kg'dır. Bir katı içerisindeki elektronun kütlesi bu değerden farklı olabilmektedir. Katıya bağlı olarak, bir elektronun m_o kütesinin birkaç katı olabileceği gibi, yüzde biri kadar da olabilmektedir. Hatta aynı katıda elektronun bir yöndeki hareketiyle sahip olduğu kütle,

farklı bir yöndeki hareketinden dolayı sahip olduğu kütleden farklı olabilmektedir. Bu bakımdan m kütlesi yerine etkin kütle (m^*) değeri kullanılır (Zor, 1998).

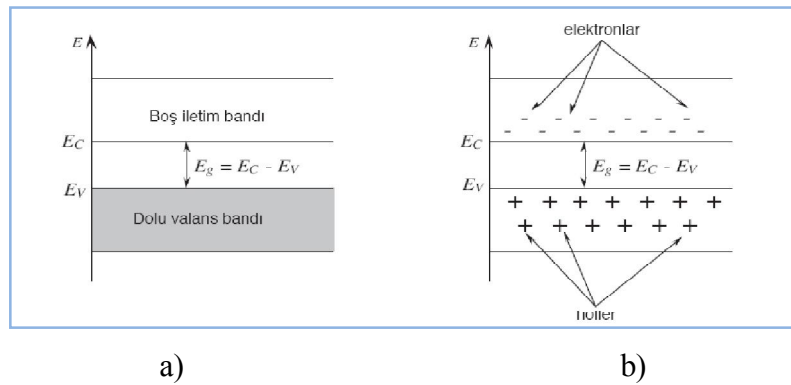
3.1.3. Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin en önemli özelliği, onların bir yasak enerji aralığına sahip olması ve içlerine katılan uygun atomlarla ve miktarlarla elektriksel iletkenliklerinin önemli ölçüde değiştirilebilmesidir.

3.1.3.1. Asal Yarıiletkenler

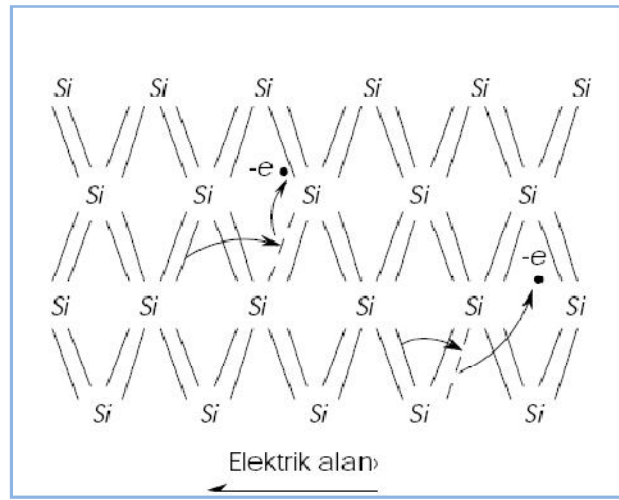
Mutlak sıcaklıkta ($T = 0 K$) yarıiletkende herhangi bir taşıyıcı hareketi gözlenmez. Ancak sıcaklık yükseltildiğinde, yasak enerji aralığı kadar bir enerjiyi ortamdan temin eden bir kısım elektronlar valans banttın iletim bandına geçer. Bu durumda iletim bandında ve valans bantta (boşaltılan enerji durumlarından dolayı) iletim gözlenmeye başlar. Doğal olarak iletme katkı, iletim bandındaki elektronlardan ve valans bandındaki boş durumlara geçen elektronlardan gelecektir. Valans bantta boş duruma geçen bir elektron, geldiği yerde bir boş durum bırakacaktır, tekrar bir başka boş duruma giderse bu kez en son olduğu yerde boş durum bırakmış olacaktır. Bu olay, elektronla boş durumun yer değiştirmesi gibi görülebilir (Şekil 3.6).

Bir başka deyişle, elektronu görmezden gelip boş durumun hareketi incelenebilir. Bu durumda elektron hareketine zıt yönde hareket eden ve kütlesi elektron kütlesi gibi olan bir parçacığın tanımlanması imkânı doğar.



Şekil 3.6. Asal yarıiletkenin iletim ve valans bandı a) $T = 0 K$ b) $T > 0 K$

Genel olarak, bu boş durumla ilgili kullanılan kelime, deşik, boşluk veya hol kelimeleridir. Yukarıdaki açıklamalardan anlaşılacağı gibi, valans bandındaki hol yoğunluğu ile iletim bandındaki elektron yoğunluğu birbirine eşit olmaktadır. Bu durumdaki yarıiletkenlere asal yarıiletken denir. Sıcaklığın artmasıyla taşıyıcı yoğunluklarındaki artış üstel olduğundan, yarıiletkenlerin iletkenliklerindeki artış da üstel olmaktadır. Bu bakımdan sıcaklık artmasıyla τ 'da görülen azalma iletkenliğin artmasına engel olamamaktadır (Zor, 1998).



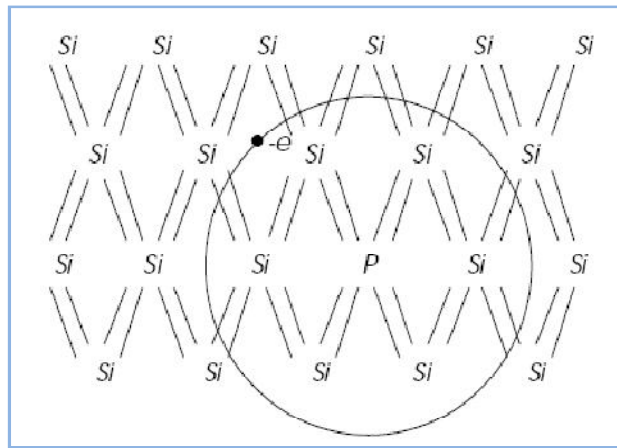
Şekil 3.7. Silisyum kristalinde elektron-hol oluşumu ve bunların bir elektrik alanda hareketlerini gösteren şematik çizim (Zor, 1998)

3.1.3.2. Katkılı Yarıiletkenler

Silisyum kristali, Si atomlarının birbiriyle kovalent bağ (elektronların ortaklaşa kullanılması ve her Si-Si bağında zıt spinli iki elektron olması) yaparak, her Si atomunun dört komşusu olacak şekilde oluşur. Silisyum kristalindeki bir Si atomunun yerine Periyodik Tablodaki V. Grup elementlerinden fosfor (P) atomu yerleştiğinde, fosforun, beş dış kabuk elektronundan dördü kovalent bağda kullanılırken beşinci elektron çok küçük bir enerjiyle (0.04 eV) fosfora bağlı kalır (Şekil 3.8). Bu elektron bu kadar enerjiyi ortamdan temin ettiğinde iletim bandına geçer. Bu enerji değeri silisyumun yasak enerji aralığı olan 1.1 eV'a kıyasla çok küçüktür. Fosforun bu şekilde beşinci elektronunu vermesi sonucu iletim bandında elektron artışı olurken, valans bantta ise hol artışı olmaz. Bu şekilde fosfor katkılama suretiyle yarıiletkendeki

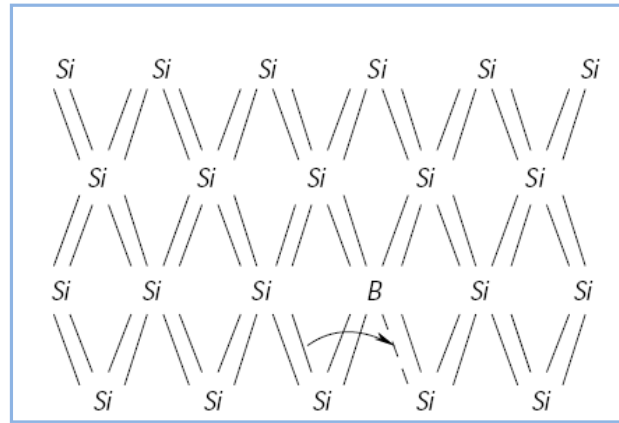
elektron yoğunluğu hol yoğunluğuna göre daha büyük olmaktadır. Bu tür yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken denir. Fosfor gibi ortama elektron veren atomlara da donör denir. n-tipi yarıiletkenlerde katkı yoğunluğuna bağlı olarak iletkenlik yükselmektedir. Yani, benzer iki yarıiletken için donör katkı yoğunluğu fazla olanın iletkenliği yüksek olur. Silisyum kristalindeki bir Si atomunun yerine, Periyodik Tablonun üçüncü grup elementlerinden Boron (B) yerleştiğinde, boronun üç dış elektronu olması sonucu, B-Si bağlarından birinde bir boş durum açığa kalır. Bu eksik elektron valans bandından yani Si-Si kovalent bağından bir elektron alınarak doldurulur ve bunun için gerekli enerji oldukça küçüktür (0.04 eV). Boron atomu bu durumda elektron kabul edici anlamında akseptör adını alır (Şekil 3.9). Valans bantta bu şekilde hol oluşması karşılığında iletim bandına elektron çıkmaz. Buna göre yarıiletkende bu tür katkı yoğunluğunu arttırmak suretiyle valans bantta da hol yoğunluğu artmış olur. Böyle yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken adı verilir. Burada da iletkenlik katkı miktarına bağlı olarak artış gösterir.

Yarıiletkenlerin iletkenliklerinin en düşük olduğu durum onların has özellik gösterdiklerinde görülür. N-tipi veya p-tipi bir yarıiletken has yarıiletkene dönüştürülebilir. Örneğin n-tipi bir yarıiletkene akseptörler katkılanarak yarıiletken has duruma, biraz daha katkılanarak ise p-tipine dönüştürülebilir, aynı yarıiletkene donör katkılanmaya devam edilirse tekrar has ve tekrar n-tipi yapılabilir. Yarıiletken teknolojisinde bu işlem çok önemlidir. Çünkü entegre devrelerde devre elemanlarının büyük ve önemli bir kısmı bu şekilde yapılmaktadır.



Şekil 3.8. Silisyum kristaline Fosfor katkılanması durumunu gösteren şematik çizim (Zor, 1998)

Yarıiletkenler için bir başka önemli nokta da, hangi tip özellik gösterirlerse gösterirler, verilen bir sıcaklıkta iletim bandındaki elektron yoğunluğu ile valans bandındaki hol yoğunluğunun çarpımı, o sıcaklık için n_i^2 'ye eşittir. Yaygın olarak kullanılan yarıiletkenler ve enerji aralıkları: Germanyum (0.7 eV), silisyum (1.1 eV), galyum arsenik (1.4 eV), kadmiyum sülfür (2.4 eV), çinko oksit (3.4 eV). Sonuç olarak yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlikleri koşullara ve amaçlara göre $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^4$ (Ωcm)⁻¹ aralığında bulunabilir (Zor, 1998).



Şekil 3.9. Silisyum kristaline Boron katkılanması ve Borona bağlı boş durumun Si-Si bağından bir elektronla doldurulmasını gösteren şematik çizim (Zor, 1998)

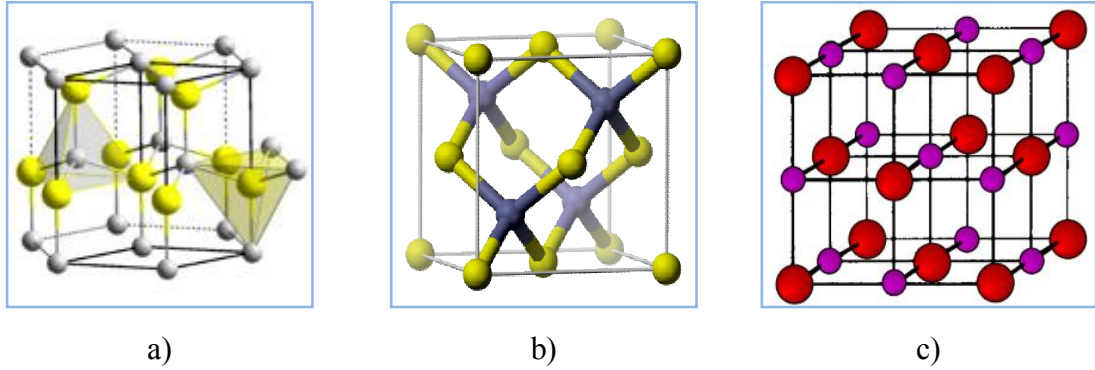
3.1.4. ZnO Bileşiğinin Genel Özellikleri

3.1.4.1. Kristal Yapısı

II-VI grubu ikili bileşik yarıiletkenlerin birçoğu ya kübik çinko-blend ya da hegzagonal wurtzite sıkı paket yapıda (hcp) kristalleşir (Cao ve ark., 2005). Hcp yapıda, her bir anyon bir dörtyüzlünün köşelerinde yer alan 4 katyonla çevrilidir. Bu tetrahedral koordinasyon, sp^3 kovalent bağlanmanın tipik bir özelliği olsa da, bu yapıların azımsanmayacak ölçüde iyonik karakterleri yasak bant aralığı değerlerinin, kovalent bağlanmadan beklenen değer üstüne çıkmasını sağlar (Morkoç ve Özgür, 2009).

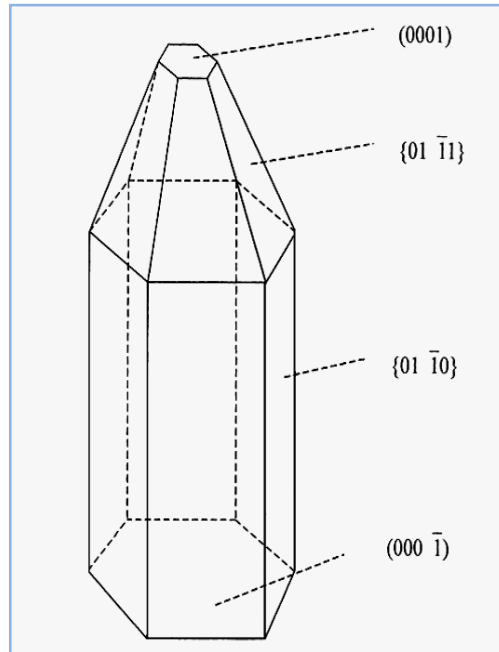
ZnO, iyoniklik bakımından kovalent ve iyonik yarıiletkenlerin arasında yer alır. Normal koşullarda kararlı fazı, wurtzite simetrisindedir (Şekil 3.10.a). Fakat, kübik

kristal yapıları altlıklar üzerine çinko-blend yapıda (Şekil 3.10.b) veya yüksek basınç altında sodyum klorür yapıda elde edilebilir (Şekil 3.10.c).



Şekil 3.10. ZnO'nun farklı kristallenme biçimleri a) hegzagonal sıkı paket yapı b) kübik çinko-blend yapı ve c) sodyum klorür yapı (Anonim, 2009)

ZnO, genel olarak hegzagonal (wurtzite) sıkı paket yapıda olup, örgü sabitleri $a=3.25 \text{ \AA}$, $c=5.21 \text{ \AA}$ olarak tespit edilmiştir (Bunn, 1935; Rössler, 1969; Kisi ve Elcombe, 1989; Ambacher, 1998; Leszczynski, 1999). ZnO kristalinin ideal büyüme davranışını gösteren çizim Şekil 3.11'de verilmiştir. ZnO kristalinin çoğunlukla c eksen (002) yönelimli büyümesinin sebebi, hegzagonal çubuğun (0001) bazal düzleminin polar olmasıdır. Dolayısıyla diğer düzlemlere oranla yüksek yüzey enerjisine sahiptir.



Şekil 3.11. ZnO kristalinin ideal büyüme davranışı (Li ve ark. 1999)

Sonuç olarak, ZnO kristal düzlemlerinin büyüme oranları arasında R(0001)>R(1010)>R(1000) ilişkisi mevcuttur (Wang ve ark. 2009). ZnO kristalinin ideal büyüme davranışı Şekil 3.11’de verilmiştir. Cam altlık üzerine ZnO kristali büyütülmek istendiğinde, cam altlıkların amorf yapıda olması, tane sınırlarının olmayışı ve atomlar arası mesafenin uzak olmamasından dolayı ZnO kristalleri kolay bir şekilde (002) düzlemi boyunca en düşük enerjiyle biriktirilebilir (Gao ve ark., 2005). Nitekim Gao ve ark. (2005), kimyasal banyo yöntemiyle mikroskop lamı ve Si (100) altlıklar üzerine ZnO ince filmler büyütmüş, cam üzerine büyütülen filmlerin daha yüksek (002) yönelime sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

3.1.4.2. Elektronik Bant Yapısı

Bir yarıiletkenin potansiyel özelliklerinin tespitinde, bant yapısının büyük önemi vardır. ZnO bileşiğinin her üç formunun bant yapısının hesaplanması için birkaç teori mevcuttur. ZnO oda sıcaklığında 3.4 eV yasak bant aralığına sahiptir. Bu özelliği ZnO bileşiğine, düşük elektronik gürültü, yüksek sıcaklık ve güç uygulamalarında kullanılabilirlik özelliği kazandırmaktadır. Bant aralığı, MgO veya CdO ile alaşımlar yapılarak 4 eV’a kadar çıkarılabilmektedir (Özgür ve ark., 2005). Herhangi bir katkılama olmadığı durumda bile ZnO, genelde n-tipi karaktere sahiptir. Bunun kaynağının non-stokiyometri olduğu düşünülse de bu konu halen tartışmalıdır (Look ve ark., 1999; Cao ve ark., 2005). Teorik hesaplamalarla ortaya atılan alternatif bir teoriye göre de n tipi karakterden istenmeyen hidrojen safsızlıkları sorumludur. 10^{-3} ile 10^5 Ωcm aralığında elektriksel dirence sahip, kontrol edilebilir n-tipi karakter ise Zn’nin yerine 3A grubu elementlerinden Al, Ga, In ya da oksijenin yerine 7A grubu elementlerinden Cl veya I katkılanarak elde edilir (Jayakrishnan, 2003; Kato ve ark., 2002; İsmail ve ark., 2001; Aoki ve ark., 2000). Tatmin edici p-tipi karakterde ZnO elde etmek hala zordur. Bu zorluk, p-tipi katkıların örgüye katılma oranlarının düşük olmasından ve bunların çok sayıdaki n-tipi safsızlıklar tarafından telafi edilmesinden kaynaklanmaktadır (Ohgaki ve ark., 2008). Bilinen p-tipi katkı elementleri, 1A grubundan Li, Na, K ve 5A grubundan N, P, As, Cu ve Ag elementleridir. Bununla birlikte bu katkılamalar derin akseptör seviyeleri meydana getirdiği için oda sıcaklığında kayda değer bir p-tipi iletim elde edilememektedir (Özgür ve ark., 2005).

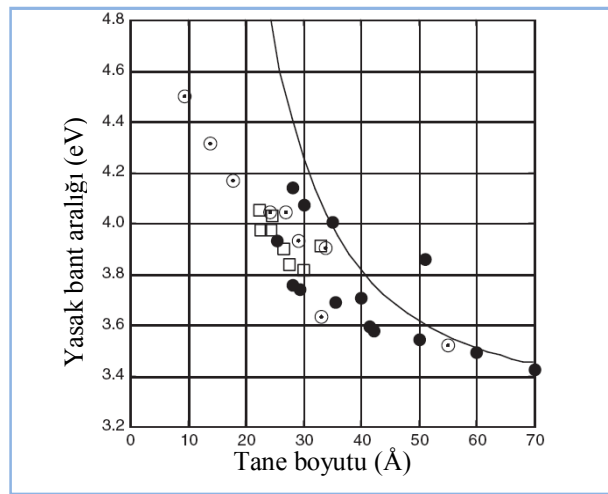
ZnO bileşiminin elektron mobilitesi sıcaklığa sıkıca bağlı olup, 80 K'de $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ maksimum değere sahiptir. Hole mobilite değeri ise $5\text{-}30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aralığı ile sınırlıdır (Wagner, 1974).

ZnO bileşiminin diğer geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlere göre sahip olduğu avantajlardan biri de 60 meV eksiton bağlanma enerjisine sahip olmasıdır (Look ve ark. 1998). Bu da oda sıcaklığındaki termal enerjinin 25 meV olduğu düşünüldüğünde oda sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklıklarda eksitona dayalı verimli ışımada elde edilmesi anlamına gelmektedir. Ayrıca yüksek kalitede külçe ZnO elde edilebilmesi (Cho ve ark. 2005) ve örgü parametreleri açısından GaN ile uyulması (Look 2001), GaN tabanlı aygıt uygulamalarında taban malzeme olarak kullanılmasını sağlar. Yüksek enerjili radyasyona dayanıklı bir yarıiletken olması da ZnO bileşiminin uzay uygulamalarında tercih edilebilecek bir yarıiletken olmasında önemli rol oynar (Look ve ark. 1999).

ZnO bileşiminin doğrusal olmayan akım-voltaj özelliği ilk kez Matsuoka tarafından 1968 yılında keşfedilmiştir. Bu özellik değişen voltaj değerlerine karşılık akım değerinin yani malzemenin direncinin değişmesi anlamına gelir. Varistör etkisi olarak adlandırılan bu özelliğinin keşfi ile günümüzde elektronik devrelerde voltaj değişimlerine karşı ZnO varistörler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Steele, 1991). ZnO bileşiminin bazı özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Hacimsel ZnO için geçerli olan bu özellikler, partikül boyut ve şekillerindeki değişime bağlı olarak farklılıklar gösterir. Bu özellik "kuantum boyut etkisi" olarak bilinir. Örnek olarak hacimsel ZnO için yasak bant aralığı değeri 3.4 eV iken tek boyutlu taneler için boyuta bağlı olarak Şekil 3.12'deki gibi değişmektedir.

Çizelge 3.1. ZnO bileşiğinin bazı özellikleri (Morkoç ve Özgür, 2009).

Özellik	Değer
Örgü parametreleri	
a	0.32495 nm
c	0.52069 nm
u (c/a)	1.602 (ideal hcp yapıda 1.633)
Yoğunluk	5.606 g/cm ³
Kararlı kristal yapı	Wurtzite
Erime noktası	1975 °C
Statik dielektrik sabiti	8.656
Refraktif indeks	2.008, 2.029
Yasak enerji bant aralığı	3.4 eV, direkt
Taşıyıcı konsantrasyonu	
katkısız	<10 ⁶ cm ⁻³
n-tipi katkılanmış	max. >10 ²⁰ cm ⁻³ elektron
p-tipi katkılanmış	max. <10 ²⁰ cm ⁻³ boşluk
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Elektron Hall mobilitesi	
n-tipi iletkenlikte	200 cm ² /Vs
p-tipi iletkenlikte	5-50 cm ² /Vs



Şekil 3.12. ZnO bileşiğinin tane boyutuna bağlı olarak yasak bant aralığı değişimi. ⊙: XRD sonuçları; □: ultra santrifüj sonuçları; ●: literatür (Wood ve ark., 2003).

3.1.5. Zn(NO₃)₂.6H₂O Bileşiğinin Genel Özellikleri

Bu çalışmada kimyasal banyo depolama (CBD) yöntemi ile standart mikroskop lamaları üzerine ZnO nano yapılar elde edilmiş, çinko iyon kaynağı olarak %99.9 saflıkta çinko nitrat hegzahidrat (Zn(NO₃)₂.6H₂O) bileşiği, banyo çözeltisini alkaline yapmak için ise %28'lik sulu amonyak (NH₃) kullanılmıştır. Kullanılan her iki kimyasal da Merck Chemical firmasından temin edilmiştir.

Zn(NO₃)₂.6H₂O, beyaz renkli, kokusuz, tetragonal kristal yapılı kimyasal bir bileşiktir. Kimyada çinko iyon kaynağı olarak kullanılmasının yanı sıra boya endüstrisi, tarım, lastik sanayi, su arıtma ve patlayıcı yapımında da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Zn(NO₃)₂.6H₂O bileşiğinin genel görünümü, şematik gösterimi ve özellikleri Şekil 3.13 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

3.1.6. Kimyasal Banyo Depolama (CBD) Yöntemi

Çözeltiden büyütme yöntemlerinden biri olan CBD yöntemi, temel olarak kaplanmak istenen oksitli metalin tuzunu ve ortamı alkaline yapan bir ligant içeren çözeltinin belirli bir sıcaklığa ısıtılması esasına dayanır. Bu yolla ısı etkisiyle ardışık reaksiyonlar sonucu son ürün olarak çıkan ilgili metal oksit, altlık malzeme üzerine kontrollü olarak çökertilmesi sağlanır (Bayansal, 2009). CBD yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanabilir
- Pahalı deney ekipmanları gerektirmez
- Ucuz, hızlı, tehlikesiz ve basit bir uygulamadır
- Geniş yüzeylere yarıiletken film kaplamak için uygundur

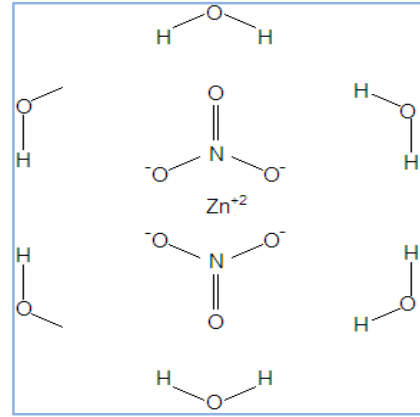
Bu yöntemle nano yapılı metal oksit filmler kolaylıkla elde edilebilmektedir. Ayrıca CBD gibi çözeltiden büyütme yöntemlerinde büyütme ortamının oksijen zenginliğinden dolayı stokiometrik ZnO filmler elde etmek mümkündür (Gao ve ark. 2005). Elde edilen nano yapıların morfolojileri büyütme parametrelerinin değişimine sıkıca bağlıdır.

CBD yönteminin parametreleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Çözeltinin pH değeri
- Metal iyon kaynağının molaritesi
- Reaksiyon sıcaklığı
- Reaksiyon süresi
- Çözeltinin karıştırılma hızı



a)



b)

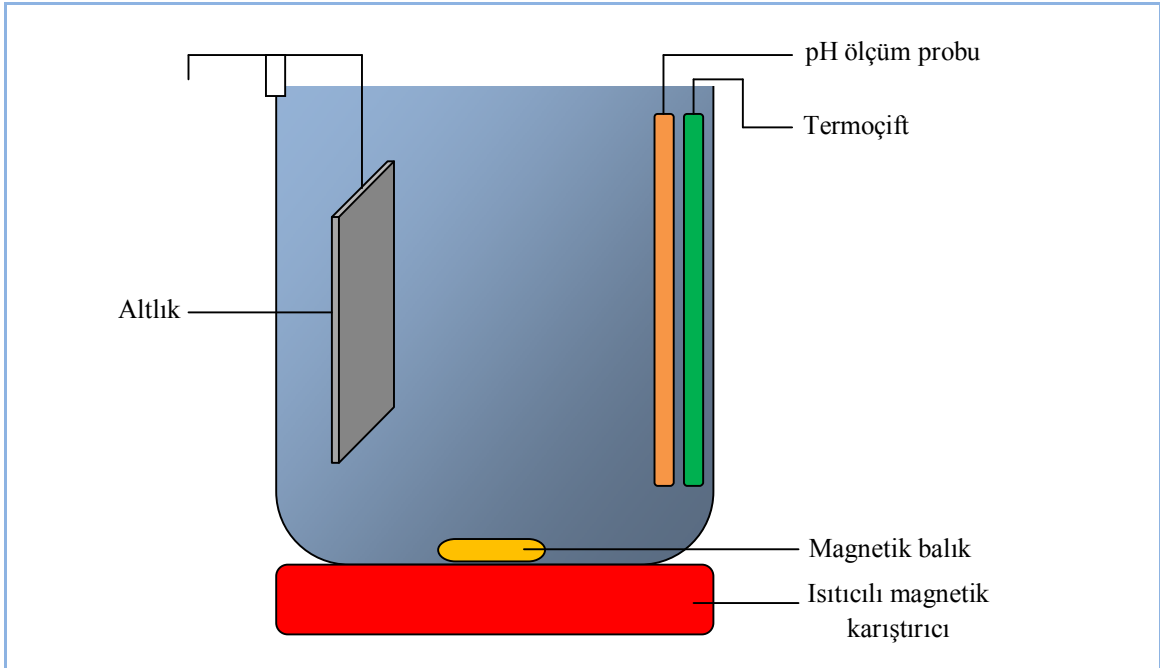
Şekil 3.13. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiğinin a) genel görünümü b) şematik gösterimi

Çizelge 3.2. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiğinin genel özellikleri

Özellik	Değer
Molar kütle	
anhidrit	189.36 g/mol
hegzahidrat	297.49 g/mol
Yoğunluğu	2.065 g/cm ³
Erime noktası	1975 °C
anhidrit	110 °C
hegzahidrat	36.4 °C
Suda çözünürlüğü (20 °C)	184.3 g/mol
pH değeri (%5 sulu çözeltide)	5.1

CBD metodu ile film büyütme yapabilmek için Şekil 3.14'teki gibi basit bir düzenek kurmak yeterlidir. Zn^{+2} içeren sulu çözeltide çökeltme oluşumu için gerekli koşul, iyonik çarpımın $Zn(OH)_2$ bileşiğinin çözünürlük çarpımından büyük olmasıdır. Doygunluk derecesi veya iyonik çarpımın çözünürlük çarpımına oranı olarak tanımlanan (S), sulu çözeltide kontrollü bir çökeltme sağlamada önemli faktördür. $S < 1$ iken çözelti içerisinde herhangi bir çökeltme meydana gelmez. S değeri, 1'den büyük fakat kritik S_c değerinden küçükse altlık üzerinde ve banyo kabının iç yüzeyinde heterojen çökelmeler meydana gelir. Çünkü S değeri, hacimsel çözeltide çekirdeklenmeyi tetikleyecek değerden küçüktür. S değeri kritik S_c değerinden büyük olduğunda çözelti içerisinde büyük miktarda homojen çekirdeklenme meydana gelir ki bu ince film elde ederken istenmeyen bir durumdur. Sulu bir çözeltiden yüksek kalitede film elde etmek için S değerinin kontrol edilmesi gereklidir. Eğer S değeri $[1, S_c]$ aralığında tutulursa altlık üzerinde heterojen reaksiyonlar meydana gelirken istenmeyen homojen çekirdeklenmeler en aza indirilmiş olur (Gao ve ark., 2005).

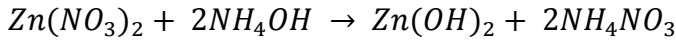
CBD yöntemi ile film büyütme esnasında banyo ortamında heterojen ve homojen çekirdeklenme/büyüme arasında bir rekabet söz konusudur. Homojen büyüme mekanizması, çözelti içerisinde yığınlar meydana gelmesine, pürüzlü ve altlık yüzeyine iyi tutunmamış film oluşmasına neden olur.



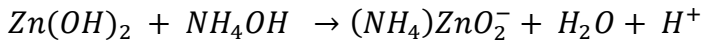
Şekil 3.14. Kimyasal banyo depolama düzeneği

Heterojen büyüme mekanizması ise Zn-O(OH) kompleksinin adsorpsiyonu ile oluşur. Bu işlem katı-çözelti arayüzeyinde iyi tutunmuş, homojen bir birikme olmasını doğurur. CBD ile elde edilen ZnO filmlerde Zn(OH)₂ ve ZnO beraber bulunabilir. Hava ortamında 200 °C nin üzerinde bir ısıl işlemin ardından Zn(OH)₂ bileşiği ZnO bileşiğine dönüşür (Drici ve ark., 2004).

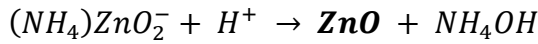
Bu tez çalışmasında ZnO nano yapılar elde etmek üzere hazırlanan çözeltide, çinko iyon kaynağı olarak Zn(NO₃)₂.6H₂O bileşiğinin sulu çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltiye NH₃ eklendiği zaman aşağıda verilen reaksiyon sonucu beyaz renkli çinko hidroksit (Zn(OH)₂) bileşiği oluşarak çözeltinin bulanıklaşmasına neden olur.



Yukarıda verilen reaksiyonla ortaya çıkan ürün Zn(OH)₂, ortamda fazladan bulunan amonyanın etkisiyle aşağıdaki reaksiyon sonucunda çözünür.



Çözelti ısıtılmaya başlandığında ise aşağıdaki reaksiyonla çözelti içerisinde ZnO kristalleri oluşmaya başlar:



3.1.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobu genel olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi üzerine kuruludur. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, düşük enerjili elektron mikroskobu gibi farklı sınıflara ayrılır. Numune üzerine gönderilen yüksek enerjili elektron demetinin numune 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 altında 10 nm veya daha düşük derinliklerden geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasındaki elastik girişimler sonucunda numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelir. 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 saçılır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak adlandırılır. Objektif merceğin altında yer alan üç adet silikon dedektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Geri saçılmış elektronlar ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü daha düşük olmakta, en fazla 2000 büyütmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında üretilen ZnO ince film yapıları Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma Uygulama Merkezi'nde bulunan Jeol marka JSM-5500LV taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

3.1.8. Kristalografik Yapı Analizi

X-ışını kullanılarak kristal düzlemlerinin tayini ve örgü sabitlerinin bulunması, atomik düzlemlerden yansıyan X-ışını dalgalarının girişim yapması ve bunların algılanarak anlamlandırılması esasına dayanır. Bu yöntemde numune yüzeyine herhangi bir θ açısı ile gönderilen X-ışını demeti atomik örgü içine girer (Şekil 3.15).

Gönderilen ışıklardan birinin üst atomik tabakadan, diğerinin alt atomik tabakadan yansıdığını düşünelim. Bu durumda ikinci ışın $2a$ mesafesi kadar fazladan yol alacaktır. Eğer $2a$ mesafesi gelen X-ışınının dalga boyunun tam katlarına denk gelirse iki ışın da aynı fazda olur.

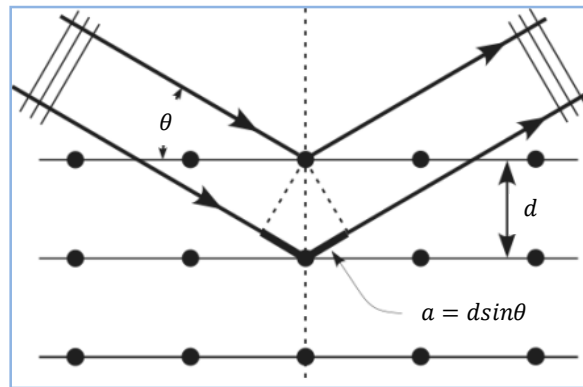
$$2a = n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.17)$$

Denklem (3.17)'deki ifadeye Bragg eşitliği denir. Bu eşitlikten yola çıkılarak numune yüzeyi belirli bir açı aralığında tarandığı zaman, $2a$ mesafesinin dalga boyunun tam katlarına eşit olduğu durumlara ait açılar, numuneyi meydana getiren atomik düzlemler hakkında bize bir bilgi verir.

Bir X-ışını difraktometresi temel olarak; monokromatik X-ışını üretebilen bir kaynak, gonyometre ve dedektörden meydana gelmektedir. Gonyometre yardımıyla istenen değer aralığında numune yüzeyine gönderilen ışınlar yansıdıktan sonra dedektör tarafından sayılarak bilgisayara gönderilir. Sayım miktarına karşılık 2θ grafiği çizildiğinde belirli açılara karşılık pikler elde edilir. Herbir pik açısından Bragg eşitliği kullanılarak atomik düzlemler arası d mesafesi ve örgü sabitleri bulunabilir. Bu yöntemle binlerce kristalin malzemenin kırınım desenleri farklı zamanlarda farklı çalışma grupları tarafından elde edilmiş ve merkezi Amerika'da bulunan Uluslararası Difraksiyon Data Merkezi (ICDD) tarafından toplanıp düzenlenmiştir.

ZnO, genel olarak hegzagonal (wurtzite) sıkı paket yapıda olup, örgü sabitleri $a=3.25 \text{ \AA}$, $c=3.12 \text{ \AA}$ olarak tespit edilmiştir (Bunn, 1935; Rössler, 1969; Kisi ve Elcombe, 1989; Ambacher, 1998; Leszczynski, 1999). Düzlemler arası uzaklık (d) ile örgü sabitleri a ve c arasında Denklem (3.18)'teki gibi bir bağıntı vardır. Kristalografide mikron altı parçacık veya kristalitlerin boyutlarının hesabında Denklem (3.19)'da verilen Scherrer formülünden yararlanır.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.18)$$



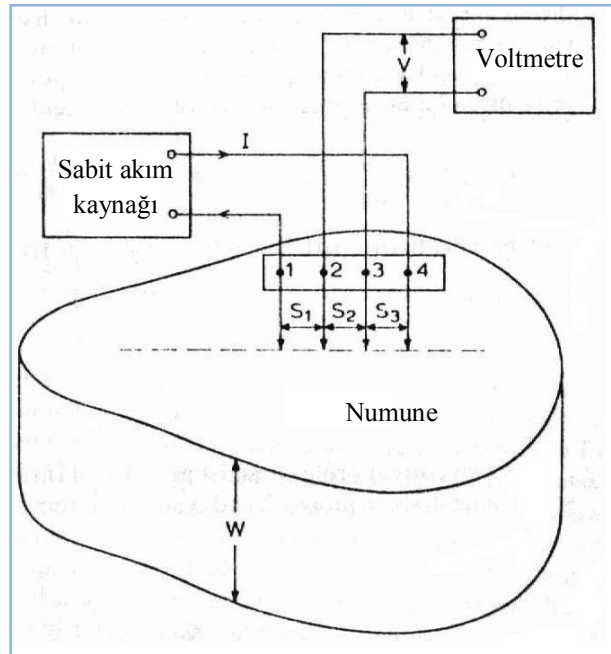
Şekil 3.15. Numune yüzeyine gönderilen monokromatik X-ışınlarının atomik düzlemlerden yansımaları

$$D = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \quad (3.19)$$

Denklem (3.19)'da; D tane boyutu, K Scherrer sabiti (0.89), λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, b pikin yarı maksimumdaki genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden değeri ve θ ise değerlendirilen pikin Bragg yansıma açısıdır. Scherrer formülü sadece nano boyutlu parçacıkların boyutlarının tespiti için uygun olup, $0.1 \mu\text{m}$ 'den daha büyük boyutlu parçacıklar için kullanılamaz (Cullitty ve Stock, 2001; Glatter ve Klatky, 1982).

3.1.9. Yarıiletkenlerde Özdirenc Ölçümü

Direnc ölçümü için dört nokta ölçüm tekniği diğer bir ölçüm metodu olan bar geometri tekniğinin gelişmiş bir şeklidir. Bu yöntem ilk kez 1954 yılında Valdes tarafından önerilmiştir. Bu yöntemde aynı sıraya dizilmiş dört özdeş ölçüm ucu W kalınlıklı numune yüzeyine eşit basınçla dokundurulur. Dıştaki uçlardan sabit I akımı akarken içteki uçlar üzerinden açık devre gerilimi V ölçülür (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Dört nokta ölçüm metodunun şematik gösterimi (Blood ve Orton, 1992).

Gerilimin akıma oranından direnç tespit edilebilir. Fakat akımın bar numunelerdeki gibi düzgün yoğunluklu bir alandan geçme zorunluluğu olmadığından burada farklı bir orantı sabiti tespit etmek gereklidir. Eğer ölçüm, homojen kalınlıklı bir numunenin kenarından uzak bir yüzeyinde gerçekleştiriliyorsa uygun bir bağıntı çıkarmak kolaylaşır. Burada ölçüm öncesinde aşağıdaki önkabulleri yapmak gerekir.

- Yarıiletkenin direnci yapının her yerinde eşittir.
- Yüzel düzlemseldir.
- Yüzey yüksek rekombinasyon oranına sahiptir. Yani ölçüm uçlarından enjekte olan azınlık taşıyıcıları uçlara çok yakın noktalarda yeniden birleşmektedirler.
- Dört ölçüm ucu da düz bir çizgi üzerinde ve kontak çapları uçlar arası mesafelere göre çok küçüktür.

Genel olarak uç çapları 50 μm iken uçlar arası uzaklık 1 mm seçilebilir. Burada ilk adım I akımının enjekte edildiği ucun yakınlarındaki $V(r)$ potansiyelini hesaplamaktır. Eğer sonsuz bir ortama $2I$ şiddetinde noktasal bir akım kaynağının gömüldüğünü düşünürsek akımın bütün yönlerde küresel olarak yayılacağı açıktır. Bu ortam bir düzlemlerle bölünürse ki burada düzlem numunenin yüzeyidir, akım dağılımı bozulmadan yarımküre üzerinden gerçekleşir. Akım düzgün bir dağılım gösterdiği için gerilim yalnızca yarımkürenin yarıçapı r 'ye bağlı olur. dr gibi çok küçük bir kalınlık için,

$$dR = \frac{\rho dr}{2\pi r^2} \quad (3.20)$$

yazılabilir. Potansiyel düşmesi $dV = -IdR$ yerine yazılırsa

$$V(r) = -\frac{I\rho}{2\pi} \int_R^r \frac{dr}{r^2} \quad (3.21)$$

Çözüm yapılırsa,

$$V(r) = \frac{I\rho}{2\pi r} \quad (3.22)$$

elde edilir. Bu durumda V_{23} potansiyel farkı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$V_{23} = \frac{I\rho}{2\pi} \left\{ \frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2+s_3} - \frac{1}{s_1+s_2} \right\} \quad (3.23)$$

Eğer ölçüm uçları arasındaki mesafeler numunenin kalınlığı yanında çok küçükse

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} (W \gg s) \quad (3.24)$$

formülü elde edilir. Diğer bir durum numune kalınlığının uç mesafelerinden çok küçük olduğu durumlardır ki; ince filmler için geçerlidir. Bir ölçüm ucunun merkezinden r kadar uzaktaki potansiyel değişimi aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$V(r) = V_o - \frac{I\rho}{2\pi W} \ln \frac{r}{a} \quad (3.25)$$

Burada V_o ölçüm ucu potansiyeli, a kontak çapıdır. Yukarıdaki eşitlik 2 ve 3 nolu ölçüm uçları için kullanılırsa,

$$V_2 - V_3 = \frac{I\rho}{2\pi W} \ln \left\{ \frac{(s_1 + s_2)(s_2 + s_3)}{s_1 s_3} \right\} \quad (3.26)$$

eşitliği elde edilir. Ölçüm uçları arasındaki mesafeler eşitse

$$\rho = \frac{\pi W V}{\ln 2 I} (W \ll s) \quad (3.27)$$

ince filmler için öz direnç formülü elde edilir. Deneysel olarak ince filmler üzerindeki dört nokta direnç ölçümleri hacimsel kristallerinkinden farklı değildir. Ancak bazı durumlarda film kalınlığı ölçüm uçları arasındaki mesafeye yakın olabilir veya film bir altlık üzerine büyütülmüş ise altlık malzemenin türüne bağlı olarak ölçüme etkisi göz önünde bulundurulmalıdır. Genel olarak altlık malzemenin iletken ya da yalıtkan olma

durumuna bakılır. Bu durumda hesaplamalara bir doğrulama faktörü dahil edilerek Denklem (3.27) aşağıdaki gibi yazılır.

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{l} F\left(\frac{W}{s}, \rho_s\right) \quad (3.28)$$

Burada F doğrulama faktörü W/s ve altlık malzemenin öz direnç değeri ρ_s 'ye bağlıdır.

3.2. YÖNTEM

Bu çalışmada kimyasal banyo depolama (CBD) yöntemi ile standart mikroskop lamaları üzerine ZnO nano yapılar elde edilmiş, çinko iyon kaynağı olarak %99.9 saflıkta çinko nitrat hegzahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) bileşiği, banyo çözeltisini alkaline yapmak için ise %28'lik sulu amonyak (NH_3) kullanılmıştır. Kullanılan her iki kimyasal da Merck Chemical firmasından temin edilmiştir. Deneylerin her aşamasında 18 M Ω cm öz dirençli çift distile su kullanılmıştır.

3.2.1. Altlık Malzemelerin Temizlenmesi

Bu çalışmada altlık malzeme olarak İstanbul Teknik Kimya A.Ş.'den temin edilen Lamtek marka 26x76 mm boyutlarında standart mikroskop lamaları kullanıldı. Film depolama öncesi lamaların organik kirlere ve oksit tabakasından arındırılması, aynı zamanda çekirdeklenme aşamasında hayati önemi olan hidrofilik özellik kazanması amacıyla aşağıdaki temizlik prosedürü takip edildi:

- 10 dak. (10:1) H_2SO_4 çözeltisinde ultrasonik banyo
- Çift distile su ile durulama, çalkalama
- 3 dak. Ultrasonik aseton banyosu
- 3 dak. Ultrasonik metanol banyosu
- Çift distile su ile durulama, çalkalama
- Kurutma.

3.2.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisinin Araştırılması

Kimyasal banyo depolama yönteminde reaksiyon sıcaklığının etkisinin araştırılması amacıyla $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiği molaritesi 0.1 olan üç farklı çözelti halinde hazırlandı. Tam ve hızlı bir çözünme sağlanabilmesi için çözeltiler magnetik karıştırıcı ile 800 devir/dakika hızda 15 dak. boyunca karıştırıldı. Çözeltilere %28'lik sulu amonyak eklenerek, çözelti pH değerleri ~10 yapıldı. Ön temizliği yapılmış birer

adet mikroskop camı çözelti içerisine daldırıldıktan sonra ısıtıcılı magnetik karıştırıcı yardımı ile çözeltiler bir yandan karıştırılırken diğer yandan da ısıtmaya başlandı. Çözeltilerin sıcaklıkları sırasıyla 75, 85 ve 95 °C'ye sabitlendikten 20 dak. Sonra yüzeyleri yoğun ve sürekli bir şekilde filmle kaplanmış olan lamalar banyodan çıkarıldı. Daha sonra saf su ile yıkayıp 1 saat açık havada kurutuldu. Bu aşamada üretilen numuneler sırasıyla Z1, Z2 ve Z3 olarak adlandırıldı.

3.2.3. Molaritenin Etkisinin Araştırılması

Çözeltideki çinko iyon kaynağı molaritesinin film oluşumu ve yapısı üzerine etkisini incelemek amacıyla bir önceki adımda üretilen Z3 numunesine ek olarak sırasıyla 0.05 ve 0.025 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ içeren sulu çözeltilerden 95 °C reaksiyon sıcaklığında iki numune daha üretildi. Bu aşamada üretilen numuneler sırasıyla Z4 ve Z5 olarak adlandırıldı.

Üretilen tüm numuneler tavlama etkisinin incelenmesinde, SEM ve XRD analizlerinde kullanılmak üzere elmas keski ile 5x5 mm boyutlarında parçalara ayrıldı.

3.2.4. Tavlamanın Etkisinin Araştırılması

Reaksiyon sıcaklığı ve molaritenin etkisinin incelenmesi aşamalarında üretilen Z1, Z2, Z3, Z4 ve Z5 numunelerinin morfolojik, yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine tavlamanın etkisini incelemek amacıyla, tüm numuneler laboratuvarımızda bulunan Protherm marka kuartz tüp fırında (Şekil 3.17) 350 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ısıtılma tabii tutuldular.

3.2.5. Üretilen Filmlerin Morfolojik İncelemesi

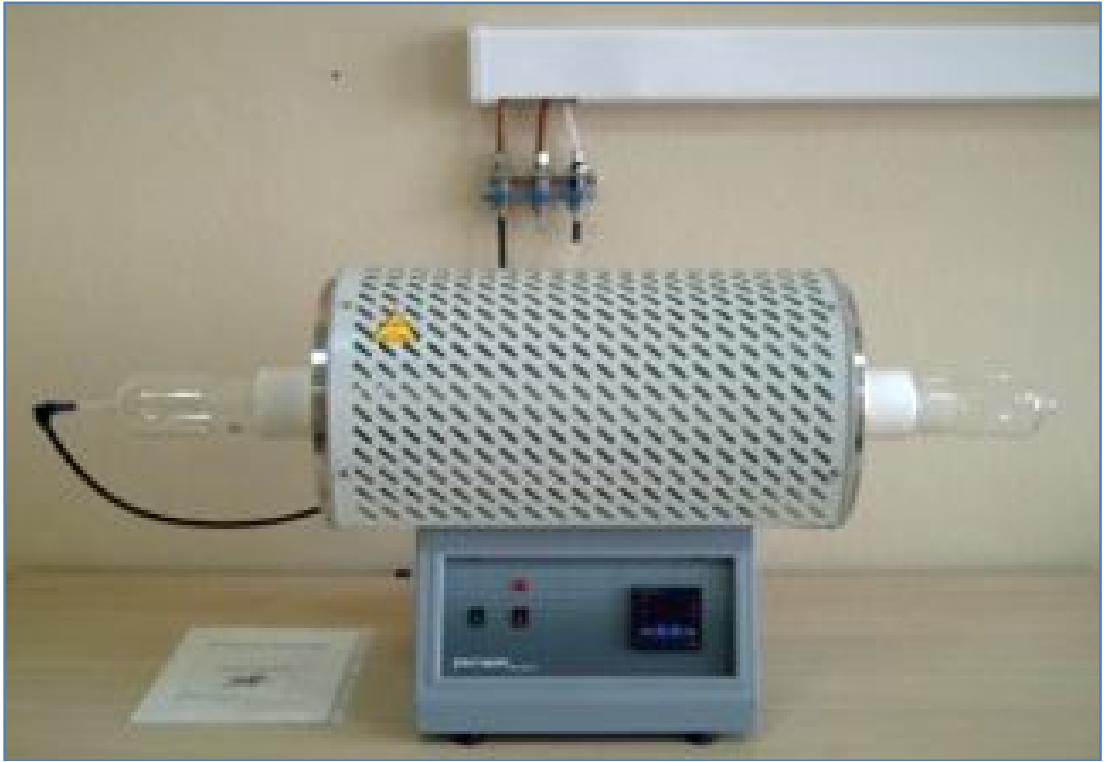
Bu tez çalışmasında üretilen ZnO ince film yapıların morfolojik incelemeleri için yüzey görüntüleri Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Jeol marka JSM-5500LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 1000, 5000 ve 10000 büyütme oranlarıyla alındı (Şekil 3.18).

3.2.6. Üretilen Filmlerin Yapısal İncelemesi

Üretilen filmlerin yapısal karakterizasyonu Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi bünyesinde bulunan Cu K α kaynağı ile $\lambda=1.540056$ Å dalga boyunda X-ışını üretebilen Philips X'pert Pro X-ışını difraktometresi (Şekil 3.19) kullanılarak incelendi. Ölçümler 30 kV potansiyelde ve 30 mA akım şiddeti ile $2\theta=20^\circ-60^\circ$ aralığında 0.05° adımlarla gerçekleştirildi.

3.2.7. Üretilen Filmlerin Elektriksel İncelemesi

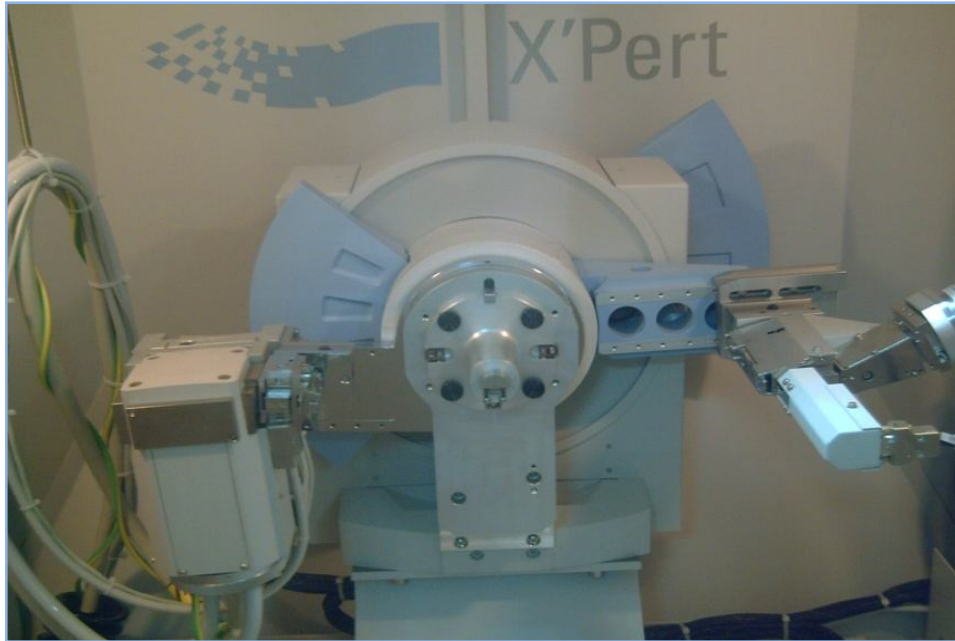
Üretilen filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla sırasıyla 75, 85 ve 95 °C sıcaklıklarda üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin karanlıkta 30 – 120 °C sıcaklık aralığında özdirenç ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerde tasarımı ve üretimi laboratuvarımızda yapılan sıcaklık kontrollü dört nokta ölçüm istasyonu kullanılmıştır. İstasyonda ölçüm uçları arasındaki mesafe 1.2 mm ve kontak alanları yaklaşık 100 μm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.17. Numunelerin tavlama işlemlerinin yapıldığı tüp fırın



Şekil 3.18. Tez çalışmasında kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM)(Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi)



Şekil 3.19. Üretilen filmlerin yapısal karakterizasyonunda kullanılan X-ışını difrakto-
metresi (Philips X'pert Pro, Cu $K\alpha$, $\lambda=1.540056 \text{ \AA}$)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Üretilen Yapıların Morfolojik İncelemeleri

4.1.1. Reaksiyon Sıcaklığının Morfoloji Üzerine Etkisi

Kimyasal banyo depolama yönteminde elde edilen nano yapıların morfolojisi üzerine banyo sıcaklığının etkisinin araştırılması amacıyla sırasıyla 75, 85 ve 95 °C reaksiyon sıcaklıklarında üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerine ait 1000, 5000 ve 10000 büyütme taramalı elektron mikroskobu görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1-3'te verilmiştir.

Şekil 4.1.a'da 75 °C'de üretilen Z1 numunesine ait 1000 büyütme SEM görüntüsü incelendiğinde filmin sürekli, altlık malzemenin tüm yüzeyine hemen hemen homojen dağılmış ve yer yer küçük yığınlardan meydana geldiği görülmektedir. Aynı numunenin Şekil 4.1.b'de verilen 5000 büyütme SEM görüntüsü incelendiğinde filmin birbirinden keskin sınırlarla ayrılmış, bağımsız nanoboyutta taneciklerden meydana geldiği görülmektedir. Şekil 4.1.c'de verilen 10000 büyütme SEM görüntüsü incelendiğinde ise filmin, çapları 100 ile 500 nm arasında değişen büyük oranda çubuk ve az miktarda pirinç benzeri yapılardan meydana geldiği görülmektedir.

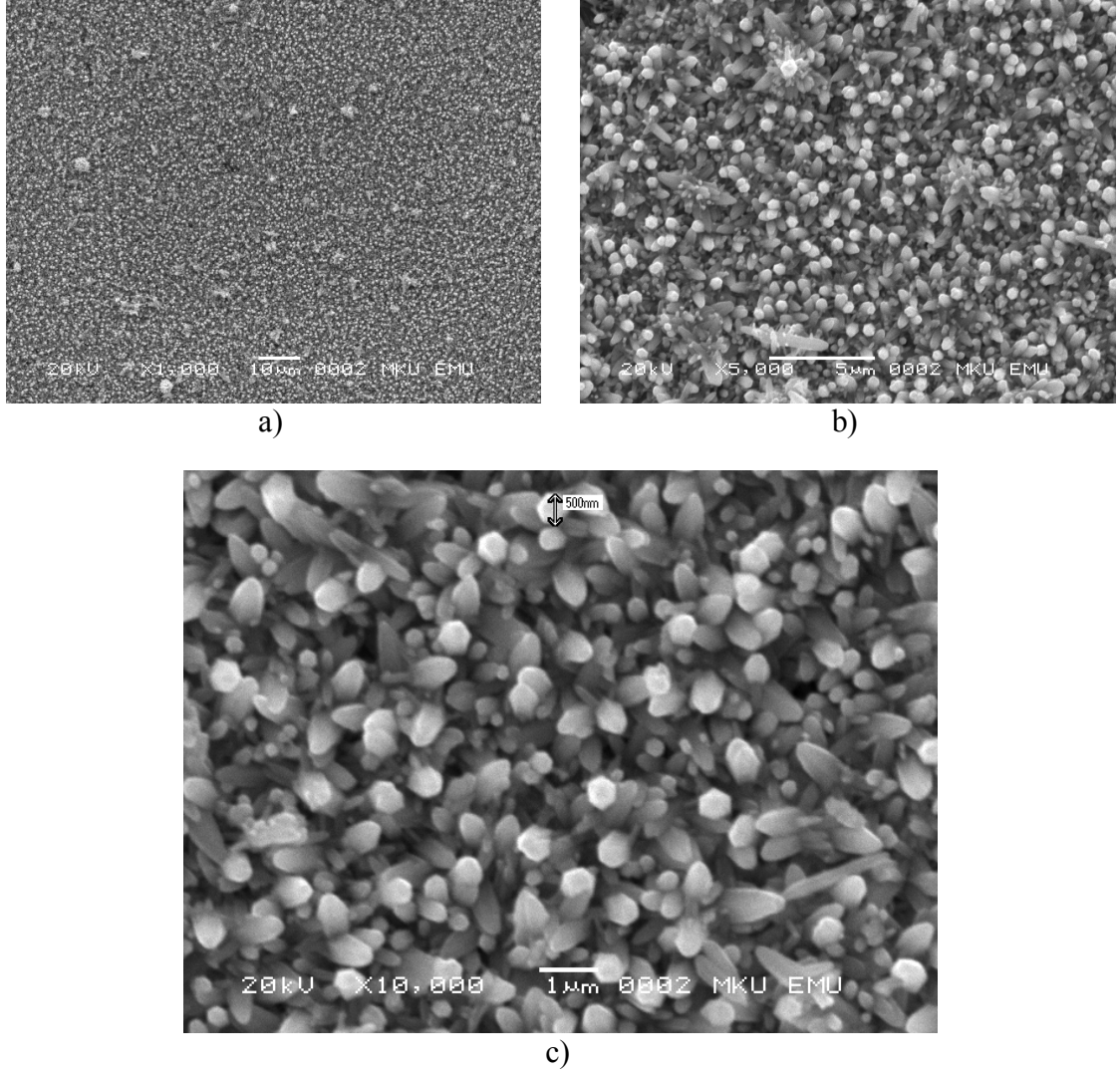
Lokhande ve ark. (2009); Wang ve ark. (2009); Yang ve ark. (2008); Wu ve ark. (2006); Yi ve ark. (2005); Li ve ark. (2001), aynı yöntemle elde ettikleri ZnO filmlerin nano boyutlu çubuklardan meydana geldiğini tespit etmişlerdir.

Bölüm 3'de Şekil 3.11'de gösterildiği gibi ZnO kristalinin ideal büyüme davranışı çoğu zaman altıgen çubuk şeklinde olurken, bazen de uç kısma doğru sivrilmiş altıgen çubuklar olarak karşımıza çıkmaktadır. Ennaoui ve ark. (1998); Wang ve ark. (2006), aynı yöntemle elde ettikleri ZnO ince filmlerin uç kısma doğru sivrilmiş altıgen çubuklardan meydana geldiğini bildirmişler ve bu yapıları pirinç benzeri (rice-like) yapılar olarak adlandırmışlardır. Bu bölümde üretilen ZnO filmlerdeki nano yapılar yukarıda verilen referans çalışmalar ışığında nanoçubuk olarak adlandırılabilir.

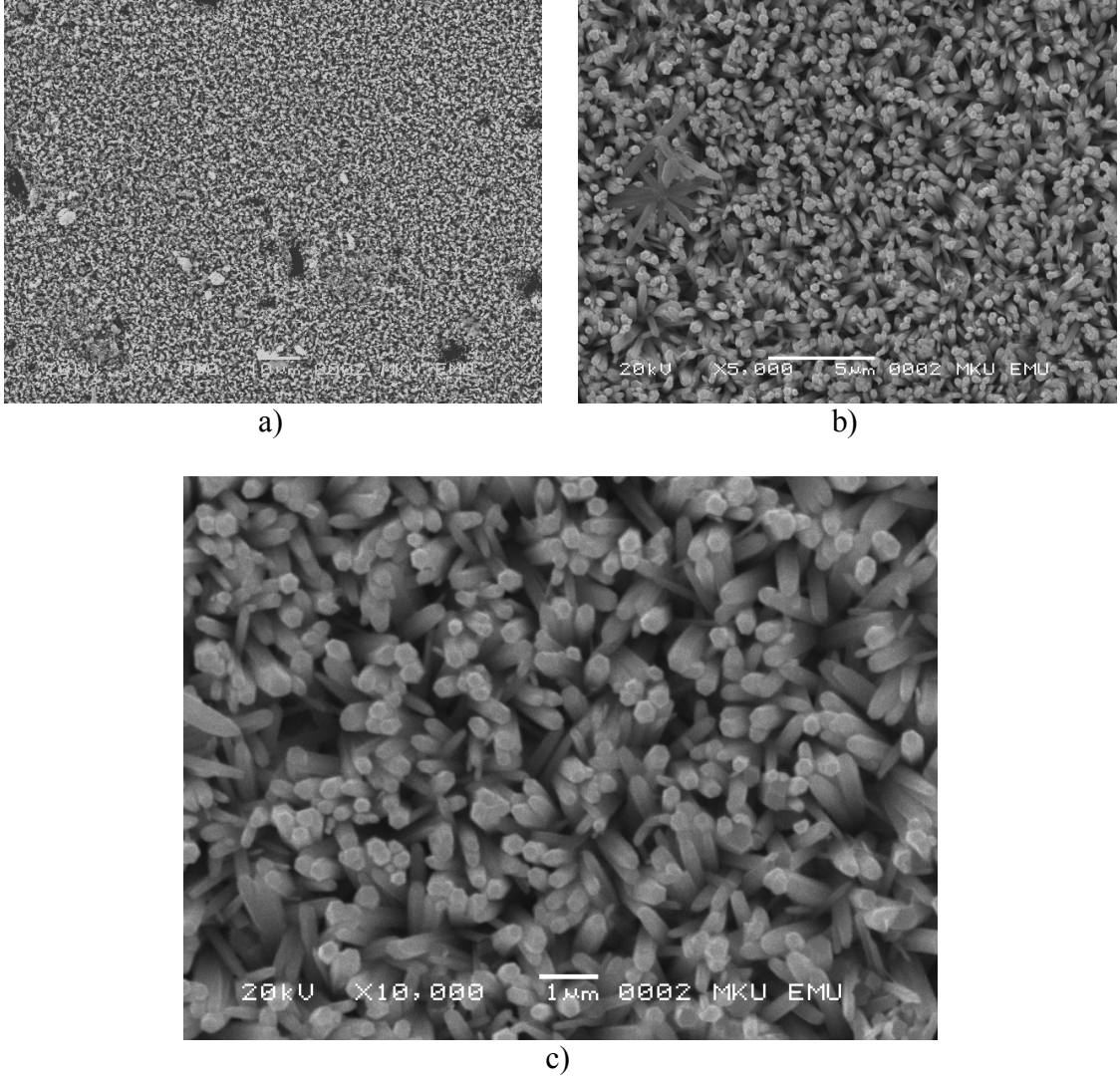
Şekil 4.2.a'da 85 °C'de üretilen Z2 numunesine ait 1000 büyütme SEM görüntüsü incelendiğinde, filmin sürekli ve altlık malzemenin tüm yüzeyine hemen hemen homojen dağılmış olduğu fakat bazı noktalarda küçük boşluklar olduğu görülmektedir. Aynı numunenin Şekil 4.2.b'de verilen 5000 büyütme SEM görüntüsü

incelendiğinde, filmin birbirinden keskin sınırlarla ayrılmış, bağımsız ve altlık yüzeyine dik büyümüş nanoboyutlu çubuklardan meydana geldiği görülmektedir. Nanoçubukların büyük oranda altlık malzeme üzerine dik c-ekseni (002) doğrultusunda yöneldiği Şekil 4.13'te verilen bu filme ait XRD deseniyle de desteklenmektedir. Aynı filme ait Şekil 4.2.c'de verilen 10000 büyütme SEM görüntüsü incelendiğinde ise, filmin çapları 100~300 nm arasında değişen hegzagonal nanoçubuk yapılardan meydana geldiği görülmektedir.

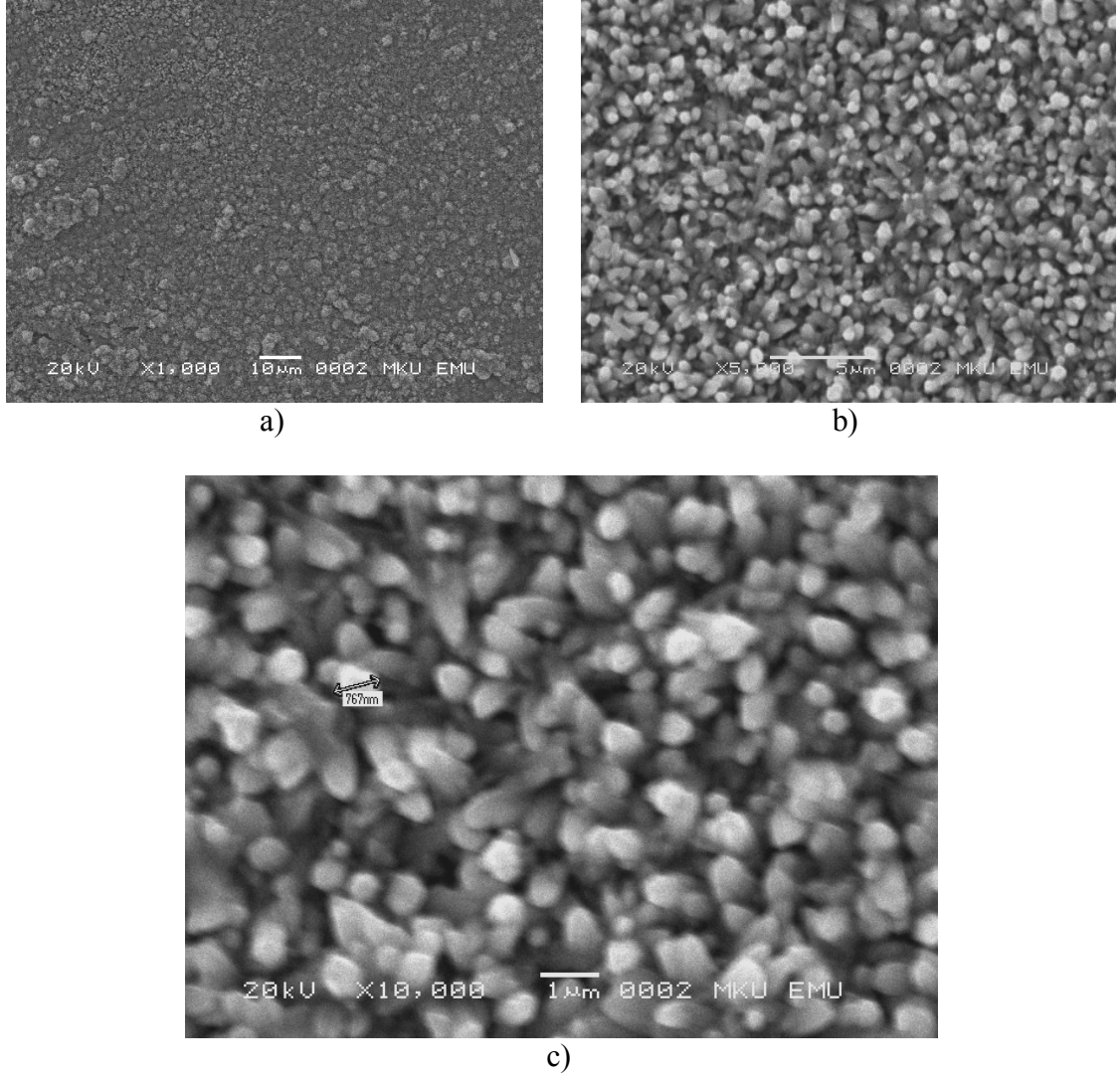
95 °C'de üretilen Z3 numunesine ait 1000 büyütme SEM görüntüsünün verildiği Şekil 4.3.a incelendiğinde, filmin sürekli ve altlık malzemenin tüm yüzeyine hemen hemen homojen dağılmış olduğu görülmektedir. Aynı numunenin Şekil 4.3.b'de verilen 5000 büyütme SEM görüntüsü incelendiğinde, filmin birbirinden keskin sınırlarla ayrılmış, bağımsız nano boyutlu taneciklerden meydana geldiği görülmektedir. Şekil 4.3.c'de verilen 10000 büyütme SEM görüntüsü incelendiğinde ise, filmin çapları 200~500 nm arasında değişen çubuk ve pirinç benzeri nano yapılardan meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.1. 75 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z1 numunesine ait SEM görüntüleri
a) 1000 b) 5000 c) 10000 büyütme



Şekil 4.2. 85 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z2 numunesine ait SEM görüntüleri
a) 1000 b) 5000 c) 10000 büyütme



Şekil 4.3. 95 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z3 numunesine ait SEM görüntüleri
a) 1000 b) 5000 c) 10000 büyütme

4.1.2. Molaritenin Morfoloji Üzerine Etkisi

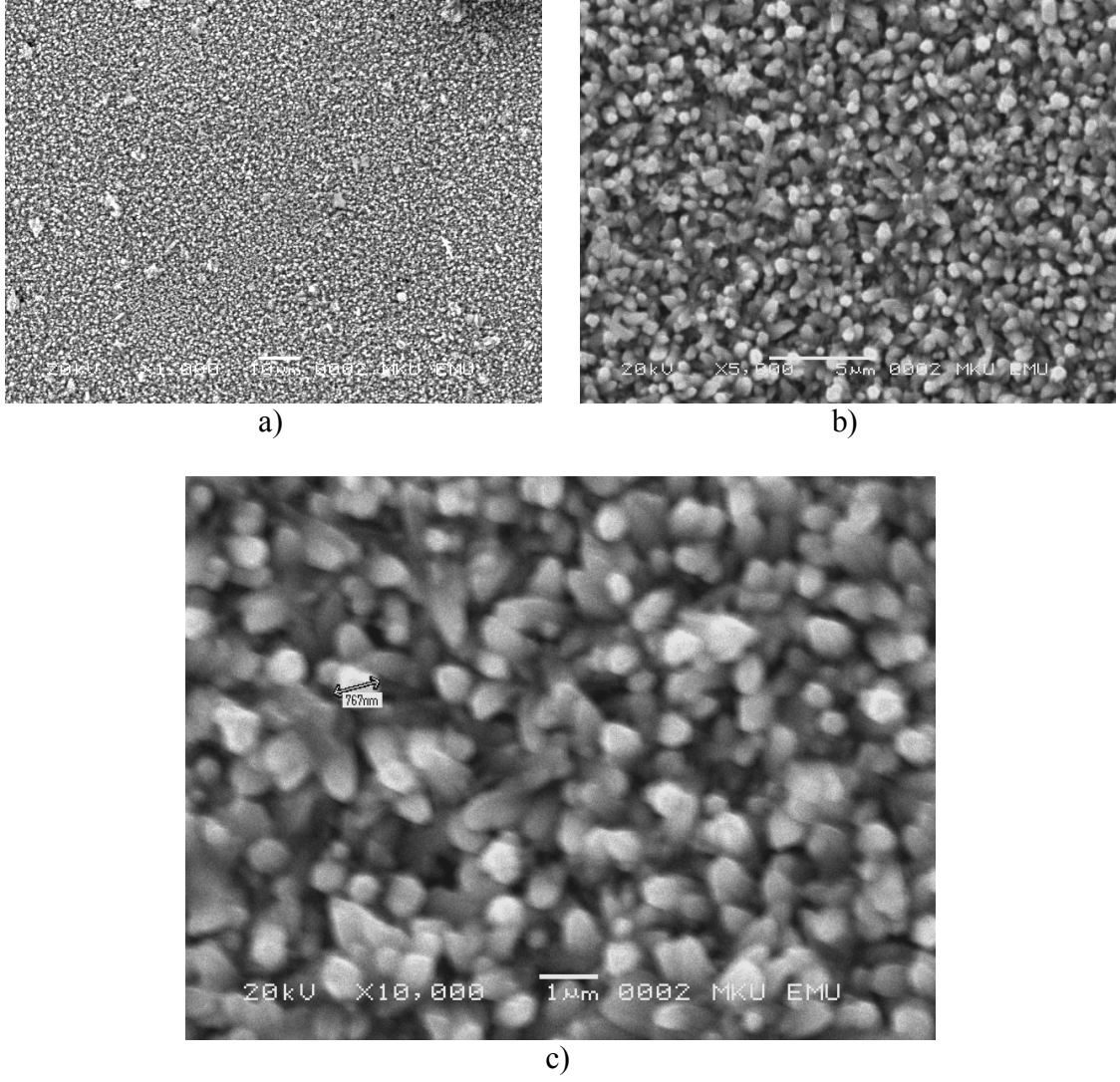
Metal iyon kaynağı molaritesinin elde edilen nano yapıların yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine etkisinin araştırılması amacıyla $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiğinden sırasıyla 0.1, 0.05 ve 0.025 M olarak hazırlanan üç ayrı çözelti kullanılarak, 95 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z3, Z4 ve Z5 numunelerine ait 1000, 5000 ve 10000 büyütme SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.4-6'da verilmiştir.

0.1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiği kullanılarak üretilen Z3 numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.4), filmin sürekli ve birbirinden bağımsız nanoçubuklardan meydana geldiği görülmektedir.

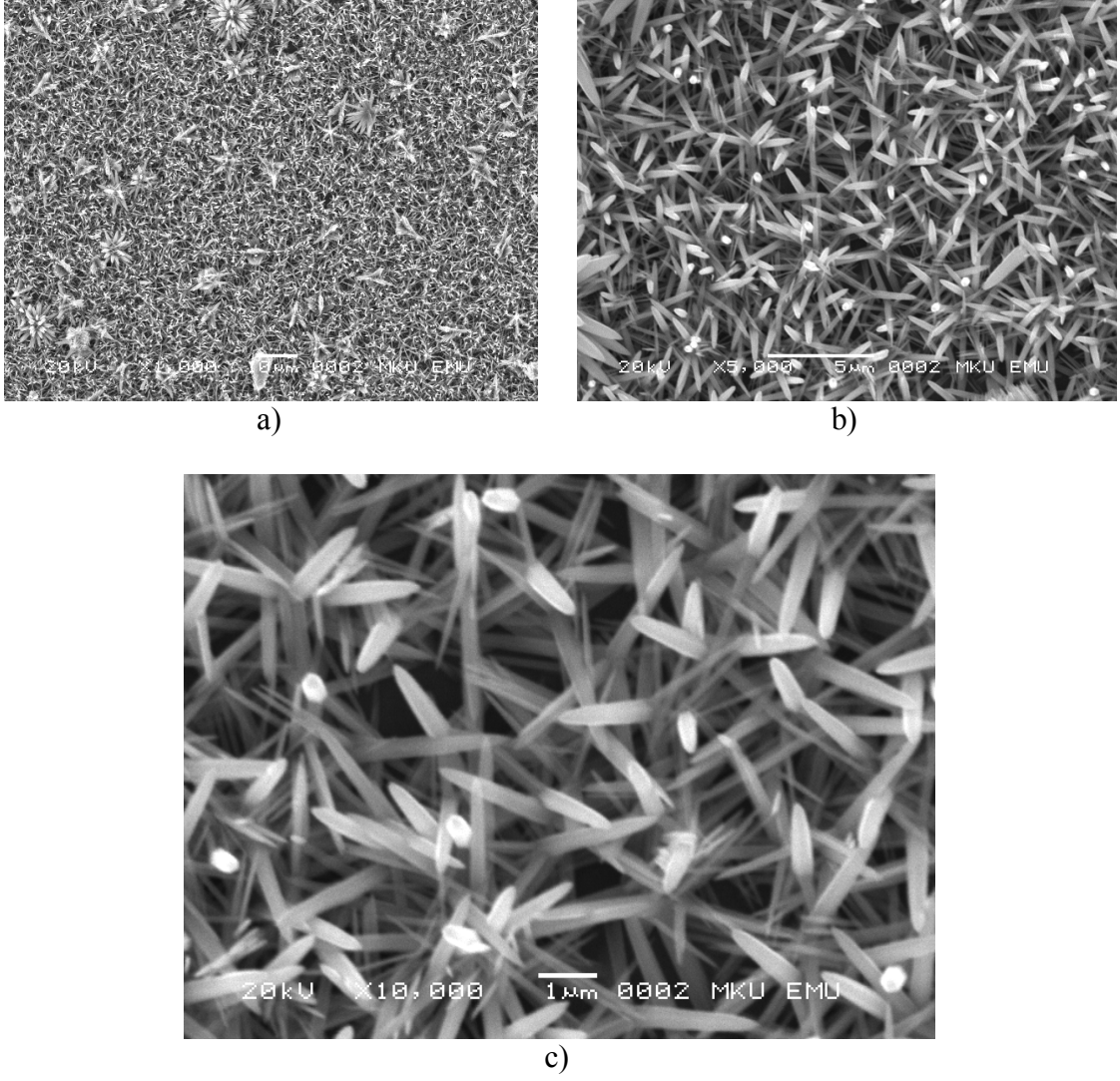
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiğinin molaritesi 0.05 değerinde iken üretilen Z4 numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.5), nanoçubukların morfolojilerinde önemli bir değişim meydana geldiği, filmin yarı sürekli hale gelerek nanoçubukların uç kısımlara doğru incelendiği, ince uzun bir yapıya dönüştüğü ve yönelimlerinin birbirinden farklılaştığı görülmektedir. Şekil 4.14'te verilen bu filme ait X-ışını difraksiyonu (XRD) deseninden de desteklendiği gibi (002) yönelimli hegzagonal yapının kısmen bozulduğu gözlemlenmiştir.

0.025 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiği kullanılarak üretilen Z5 numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.6), nano yapıların oldukça seyrekleşerek süresiz hale geldiği ve çubuk yapısından çiçek benzeri bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Vayssieres (2004), azalan metal iyon kaynağı molaritesinden dolayı altlık üzerinde oluşan ZnO çekirdeklerinin sayısal olarak azaldığını ve büyümenin bu çekirdekler üzerinden gerçekleştiğini bildirmiştir. Bu nedenle, gözlenen yapı azalan metal iyon kaynağı molaritesinden dolayı altlık malzeme üzerinde ZnO çekirdeklerinin daha az sayıda oluşması ve büyümenin bunlar üzerinden devam etmesi şeklinde yorumlanabilir.

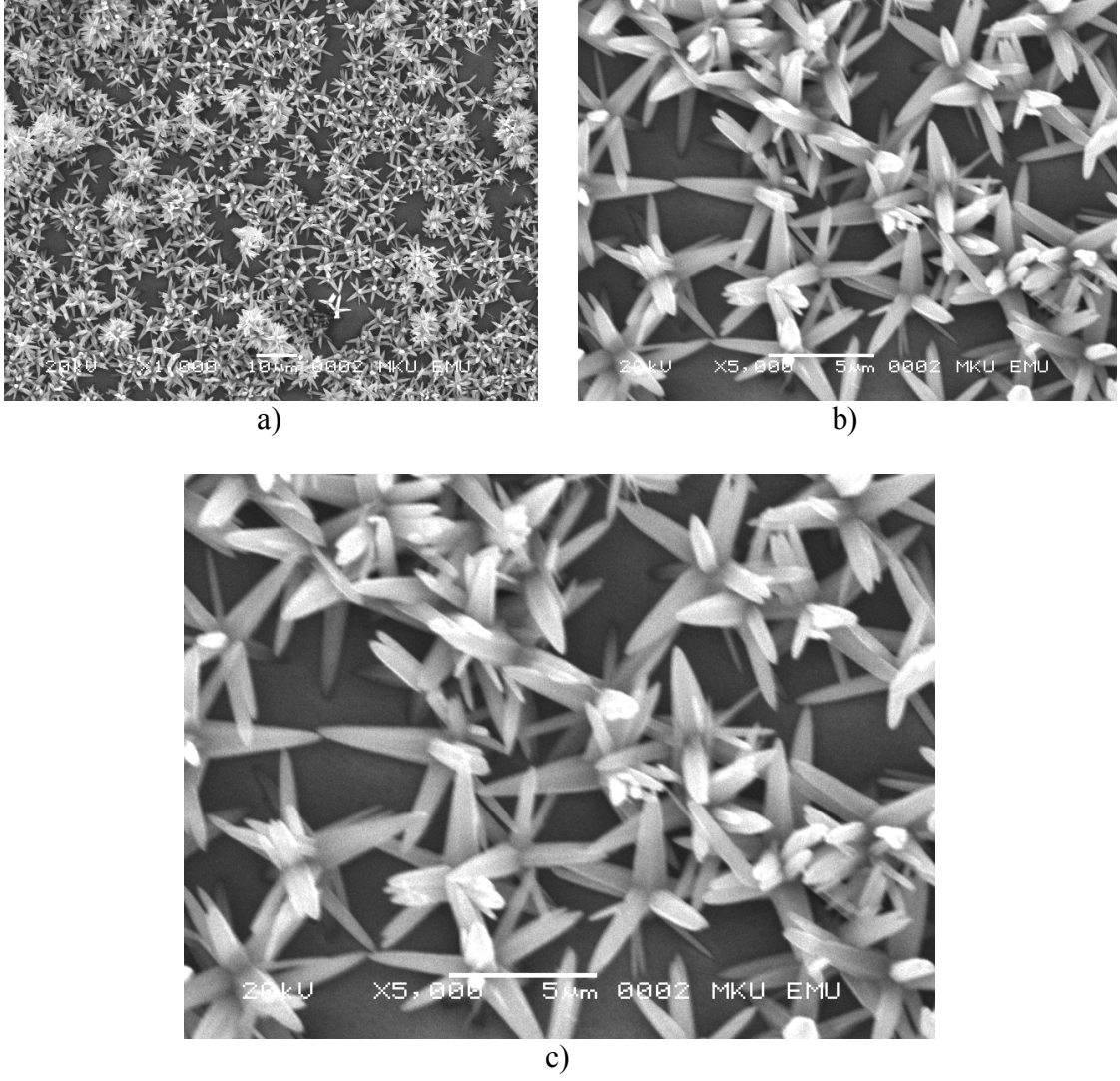
Vayssieres (2004)'ün molaritenin azalmasına bağlı olarak muhtemel morfoloji değişimi ile ilgili çizimleri ve bu çalışmada elde edilen görüntülerin karşılaştırması Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde, yukarıda varılan sonucun Vayssieres (2004)'ün sonuçları ile birebir uyum içinde olduğu görülebilir.



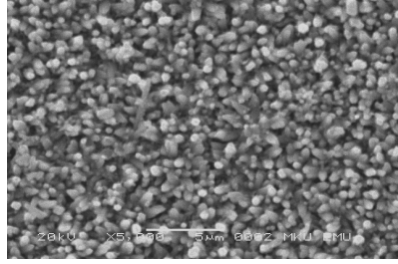
Şekil 4.4. 0.1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi kullanılarak üretilen Z3 numunesine ait SEM görüntüleri



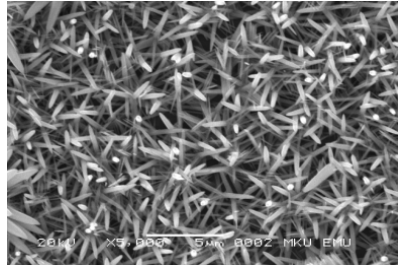
Şekil 4.5. 0.05 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi kullanılarak üretilen Z4 numunesine ait SEM görüntüleri



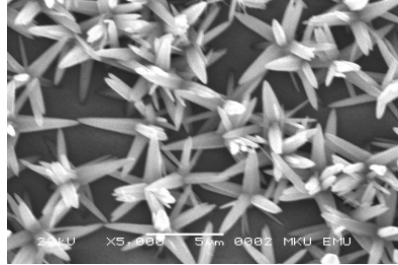
Şekil 4.6. 0.025 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi kullanılarak üretilen Z5 numunesine ait SEM görüntüleri



0.1 M (Z3)

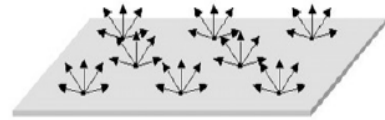
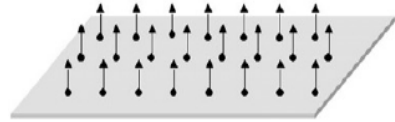
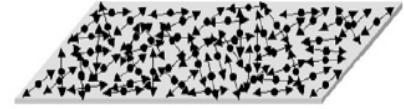


0.05 M (Z4)



0.025 M (Z5)

a)



b)

Şekil 4.7. Molaritenin azalmasına bağlı olarak morfolojinin değişimi. a) bu çalışmada elde edilen yapılar b) çekirdeklenme sayısına bağlı olarak morfolojinin değişimi (Vayssieres, 2004)

4.1.3. Tavlamanın Morfoloji Üzerine Etkisi

Üretilen filmlerdeki nano yapıların morfolojileri üzerine tavlamanın etkisinin araştırılması amacıyla farklı sıcaklık ve molaritelerde üretilen tüm numuneler 350 °C sıcaklıkta 2 saat süreli ısısal işleme tabi tutulmuştur. Bu numunelere ait tavlama öncesi ve sonrası 5000 ve 10000 büyütme SEM görüntüleri Şekil 4.8-12’de verilmiştir.

Şekil 4.8’de verilen Z1 numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, tavlama sonrasında nano yapıların keskin sınırlarının kaybolmaya başladığı, yapıların birleşerek daha büyük taneler/yığınlar meydana getirdiği görülmektedir.

Ortalama tane boyutunun tavlama ile birlikte artışının arakesit birleşmesi/kaynaşması ile ilgili olabileceği, arakesit reaksiyonlarının tane veya kristalit sınırlarındaki arayüzey kusurlarının varlığı ile açıklanabileceği, ZnO tane veya kristali sınırlarında çok sayıda çinko ve oksijen kusurlarının (dangling bonds) mevcut olduğu ve bu kusurların boyut artışına sebep olan birleşme/kaynaşma işleminden sorumlu tutulabileceği Çetinörgü ve ark. (2007) tarafından bildirilmiştir.

Cheng ve ark. (2009), CBD yöntemi ile ürettikleri ZnO yapıları sırasıyla 150, 250 ve 550 °C sıcaklıklarda tavlamaışlar, tane boyutlarının sıcaklıkla beraber arttığını tespit etmişlerdir.

Yine Wang ve ark. (2006), aynı yöntemle elde ettikleri ZnO nanoyapıları 250 ve 400 °C sıcaklıklarda tavlamaışlar, tavlama sıcaklığının artışı ile tanelerin büyüdüğünü gözlemişlerdir.

Shinde ve ark. (2005), aynı yöntemle elde ettikleri ZnO nanoyapılarda tavlama sonrasında (002) yönelimli çubuklarda azalma olduğunu tespit etmişler, bununla ilgili olarak, yapıda bulunan su moleküllerinin ısı etkisi ile buharlaşırken film yapısında bozulmalara yol açtığı yorumunu yapmışlardır.

Tavlama ile birlikte tane boyutundaki artışa ait literatürde verilen bu sonuçlar Çizelge 4.1’de verilen XRD pik genişliği analizleriyle de doğrulanmaktadır. Ayrıca, tavlama sonrasında (002) düzlemine ait pikin daralması da kristalit boyutlarının arttığını doğrulamaktadır.

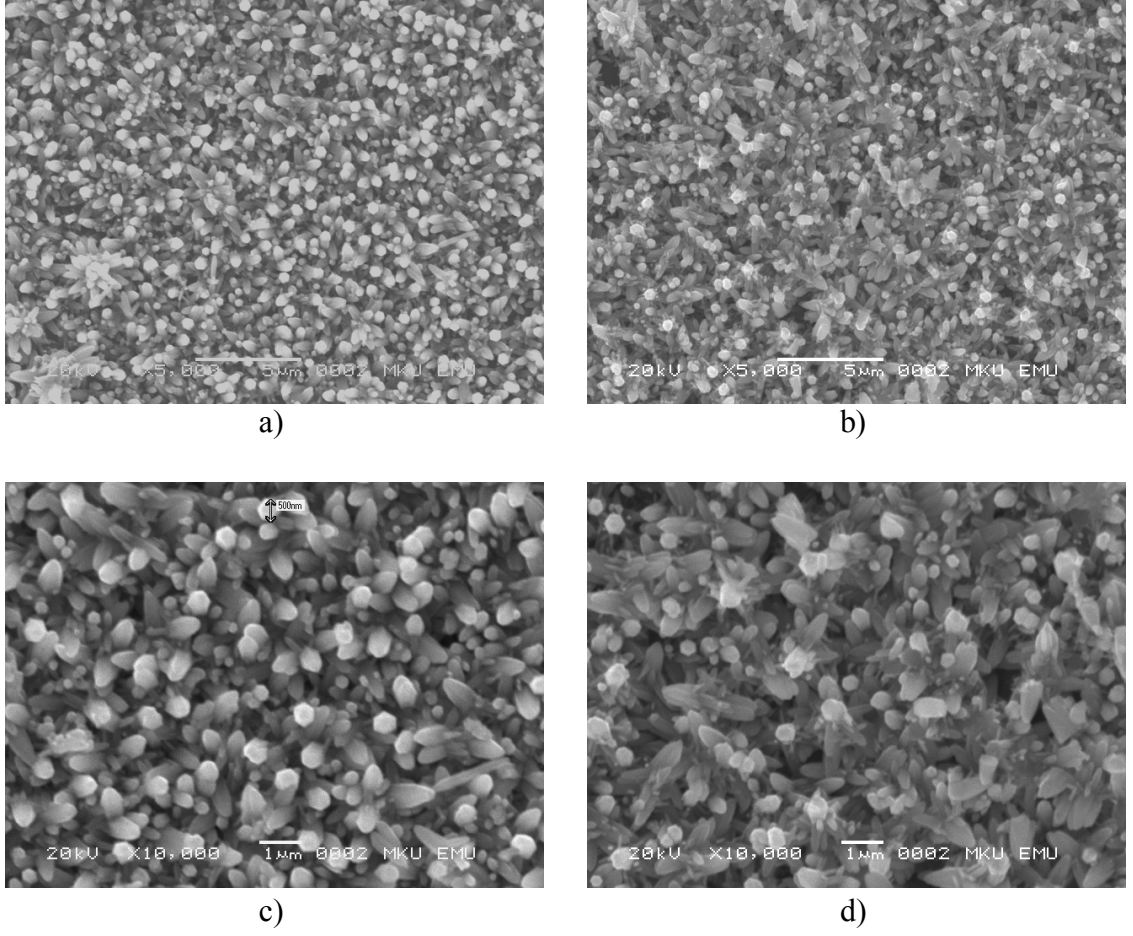
Şekil 4.9’da verilen Z2 numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, tavlama sonrasında filmi meydana getiren altlık yüzeyine dik olarak büyümüş nanoçubukların yönelimlerinin kısmen farklılaştığı görülmektedir. Bu etki daha önce

tartışıldığı gibi, yapıdaki su moleküllerinin buharlaşma esnasında nanoçubukların yönelim kaybına neden olması ile açıklanabilir. Şekil 4.16'da bu numunenin XRD deseni incelendiğinde tavlama sonrasında (100) ve (102) düzlemlerine ait pik şiddetlerindeki artma da bu etkiyi doğrulamaktadır.

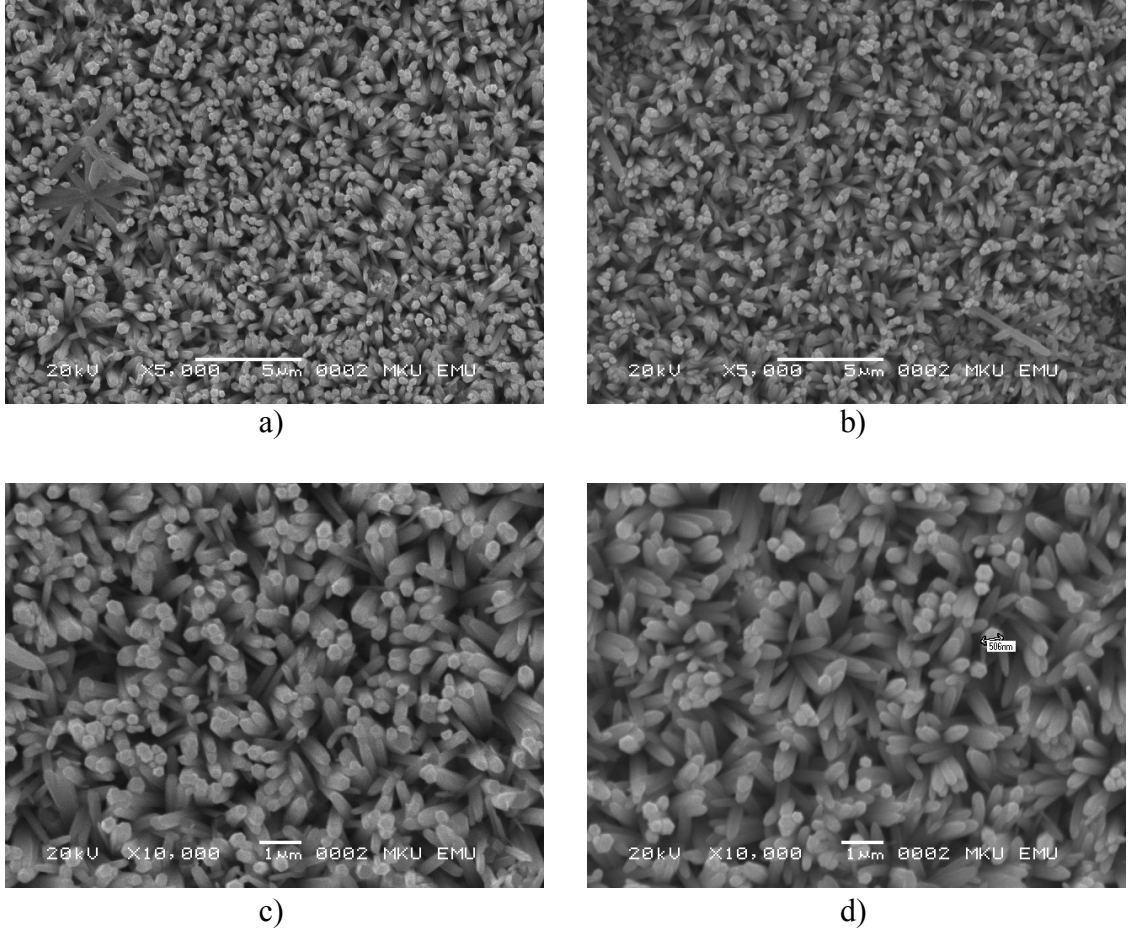
Şekil 4.10'da Z3 numunesine ait tavlama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. a ve c'de verilen resimler incelendiğinde, tavlama öncesinde birbirinden belirli sınırlarla ayrılmış ve bağımsız olan yapılar görülmektedir. Tavlama sonrasına ait b ve d resimleri incelendiğinde, kristalit köşelerinin kaybolarak granüler bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Shishiyanu ve ark. (2008), 400, 500 ve 650 °C sıcaklıklarda hızlı ısısal işleme tabi tuttıkları ZnO yapıların tavlama sonrasında tane boyutlarında bir artış olduğunu ve kristalit köşelerinin kaybolduğunu bildirmişlerdir.

Şekil 4.11'de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiğinin molaritesi 0.05 değerinde iken üretilen Z4 numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden, tavlama öncesinde ortalama çubuk çaplarının 200 nm olduğu ve tavlama sonrasında çubuk çaplarında ve film morfolojisinde kayda değer bir değişim meydana gelmediği görülmektedir.

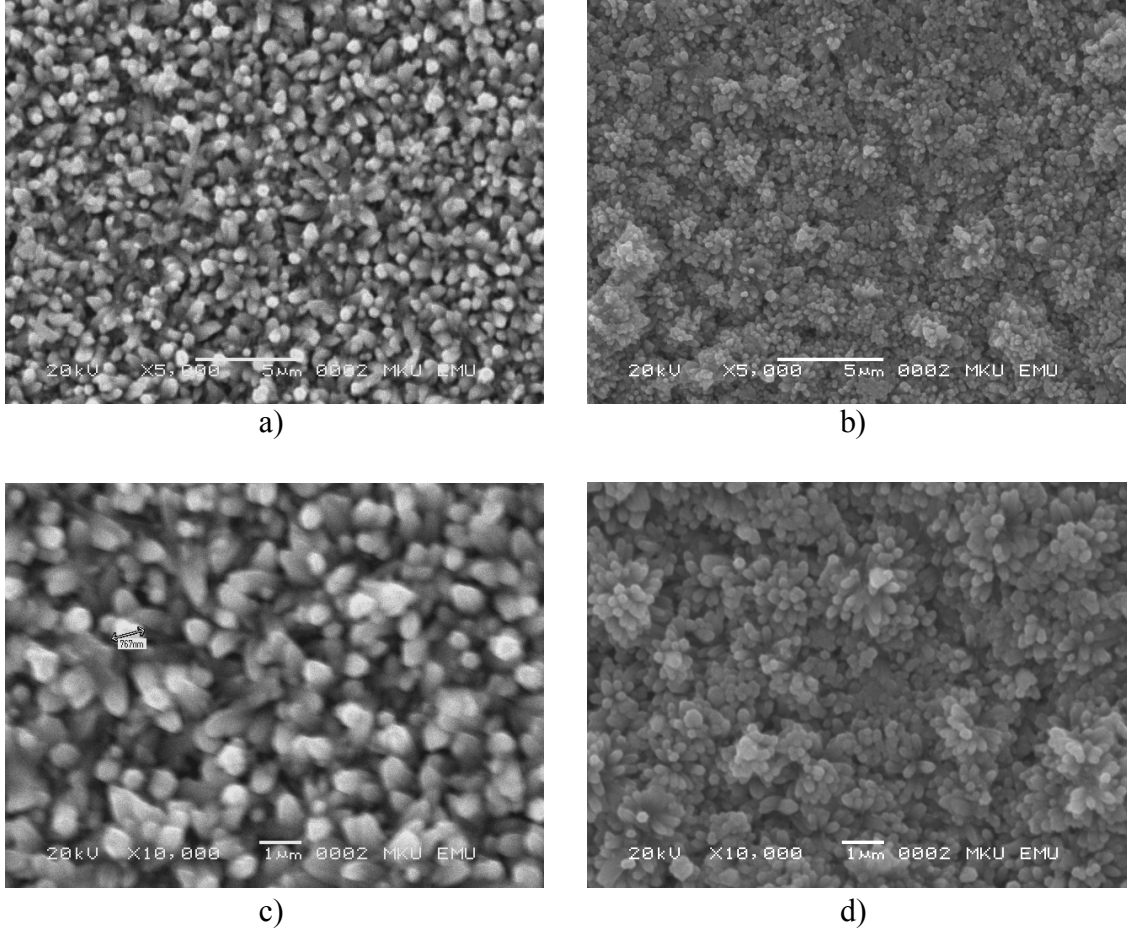
Şekil 4.12'de 0.025 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiği kullanılarak üretilen Z5 numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden, tavlama öncesinde ortalama çubuk çaplarının 700 nm olduğu ve tavlama sonrasında çubuk çaplarında ve film morfolojisinde yine kayda değer bir değişim meydana gelmediği görülmektedir.



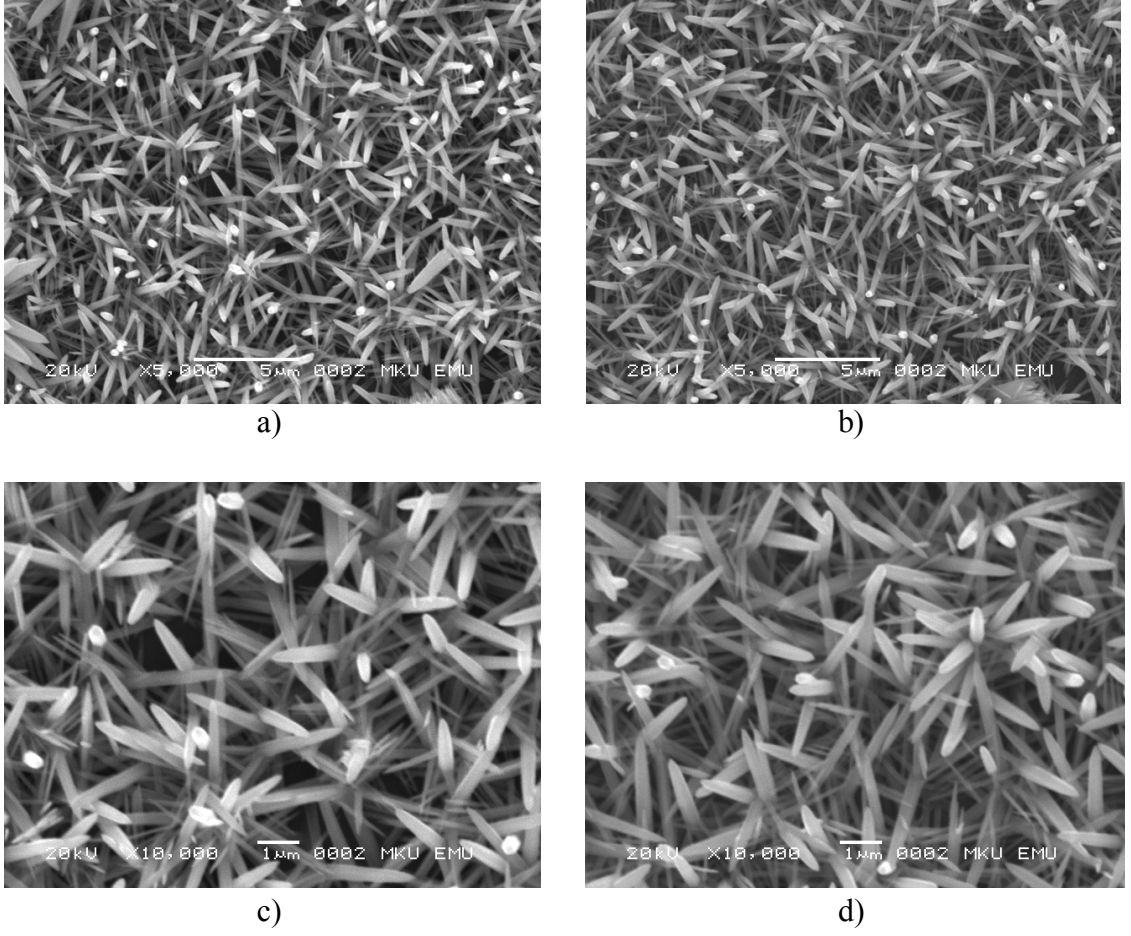
Şekil 4.8. Z1 numunesine ait SEM görüntüleri a) ve c) tavlama öncesi b) ve d) tavlama sonrası



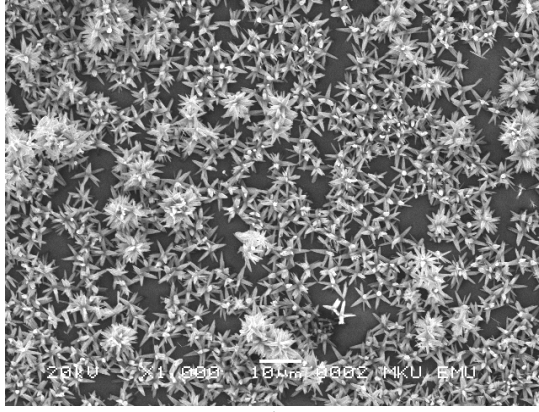
Şekil 4.9. Z2 numunesine ait SEM görüntüleri a) ve c) tavlama öncesi b) ve d) tavlama sonrası



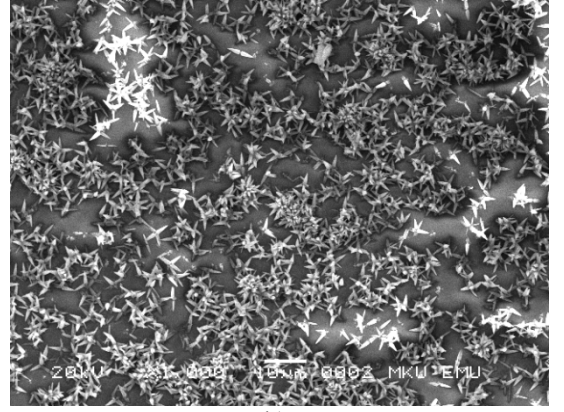
Şekil 4.10. Z3 numunesine ait SEM görüntüleri a) ve c) tavlama öncesi b) ve d) tavlama sonrası



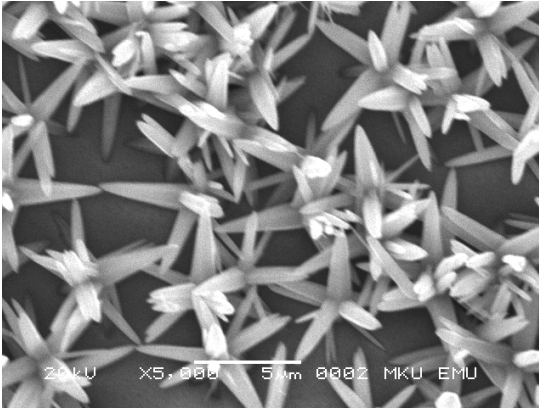
Şekil 4.11. Z4 numunesine ait SEM görüntüleri a) ve c) tavlama öncesi b) ve d) tavlama sonrası



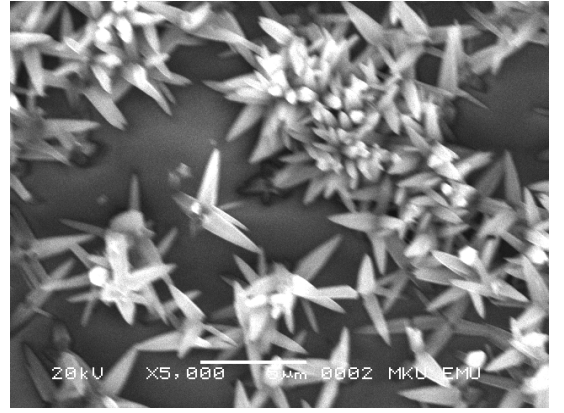
a)



b)



c)



d)

Şekil 4.12. Z5 numunesine ait SEM görüntüleri a) ve c) tavlama öncesi b) ve d) tavlama sonrası

4.2. Kristalografik Yapı İncelemesi

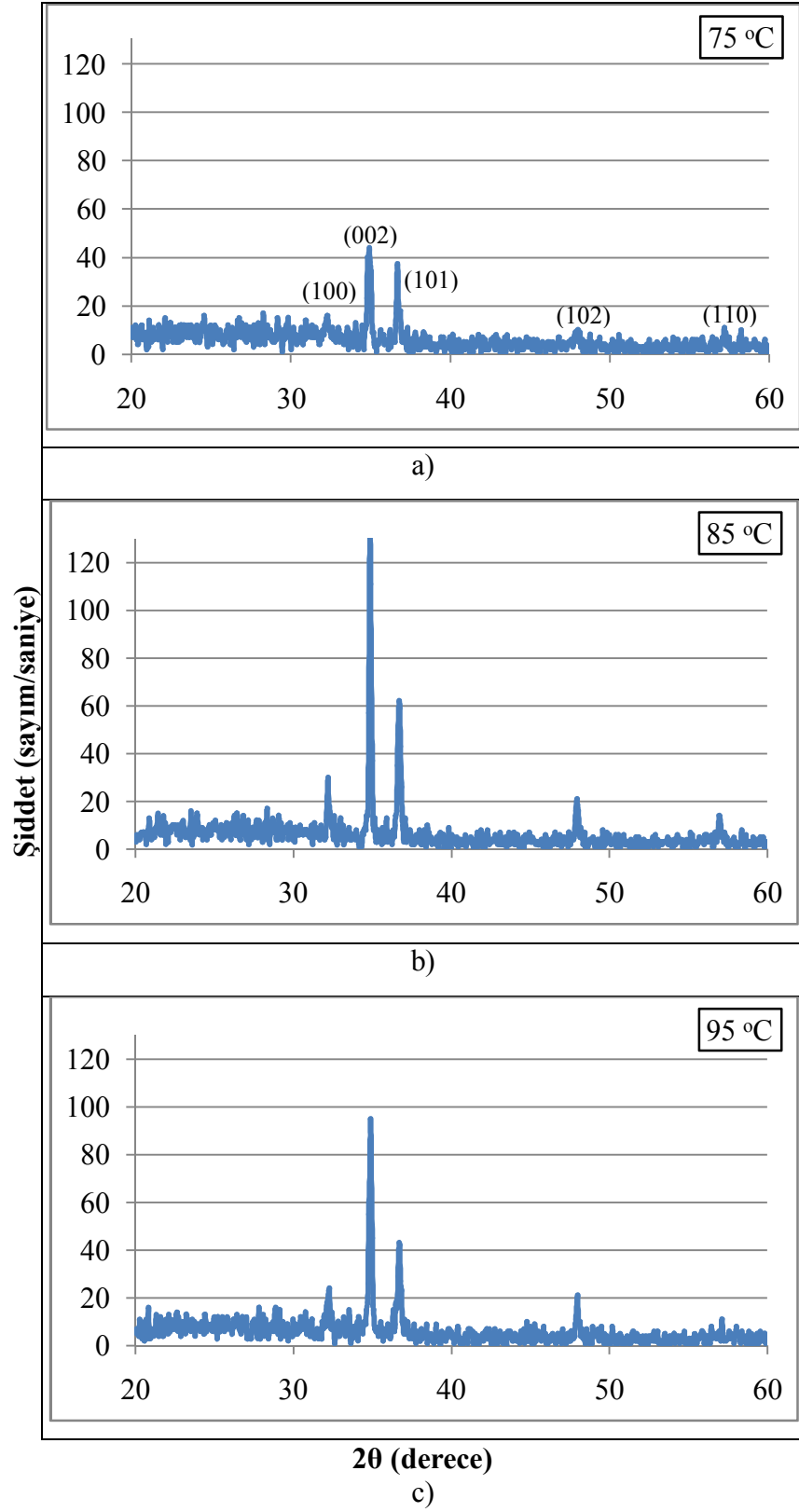
Elde edilen yapıların tane boyutları Denklem (3.19)'da verilen Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.1 bu hesaplamalarla ilgili değerleri vermektedir. Çizelgede verilen sonuçlardan, tavlama sonrasında filmlerde oluşan tane boyutlarının tüm numunelerde arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.1. Elde edilen yapıların Sherrer formülü ile hesaplanan tane boyutu değerleri

	Tane boyutu (nm)	
	Tavlama öncesi	Tavlama sonrası
Z1	284	316
Z2	524	556
Z3	386	398
Z4	385	534
Z5	415	627

4.2.1. Reaksiyon Sıcaklığının Kristalografik Yapıya Etkisi

Farklı sıcaklıklarda üretilen Z1, Z2 ve Z3 filmlerinin kristalografik yapı incelemeleri X-Işını difraktometre cihazı ile $2\theta=20^{\circ}$ - 60° aralığında alınmıştır. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerine ait XRD desenleri Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen numunelere ait XRD desenleri
a) 75 °C (Z1), b) 85 °C (Z2), c) 95 °C (Z3)

Sırasıyla 75, 85 ve 95 °C reaksiyon sıcaklıklarında üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin XRD desenleri incelendiğinde $2\theta=31.77^\circ$, 34.42° , 36.25° , 47.92° ve 57.97° değerlerinde pikler verdiği görülmüştür. Bu değerler Uluslararası Toz Numune Difraksiyon Komitesi (JCPDS)'nin 36-1451 kart numarası ile tanımlanan ZnO hegzagonal wurtzite yapı pikleriyle uyumluluk göstermektedir. Bu açı değerleri ve bunlara karşılık gelen (hkl) düzlemleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Şekil 4.13'te verilen XRD desenlerinin tamamı karşılaştırıldığında Z2 numunesinin en iyi kristal yapıya ve (002) yönelime sahip olduğu ve bunu sırasıyla Z3 ve Z1 numunelerinin takip ettiği görülmektedir. Z1, Z2 ve Z3 numunelerine ait Şekil 4.1-3'te verilen SEM görüntüleri ile de bu sonuç desteklenmektedir. Z2 numunesindeki nanoçubuklar daha düzenli bir yönelim sergilerken, diğer iki numunedeki nanoçubukların Z2'ye kıyasla kısmen daha düzensiz olduğu açıktır.

Çizelge 4.3'te Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin hesaplanan örgü parametreleri ve atomik düzlemler arası uzaklıklarının standart değerlerle karşılaştırması verilmiştir. Verilerden, çalışmada üretilen tüm filmler için hesaplanan örgü parametreleri (a,c) ile düzlemler arası mesafe (d) değerlerinin literatürde verilen standart değerler ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2. ZnO bileşiğinin X-ışını kırınım deseninde piklere karşılık gelen açı değerleri ve (hkl) düzlemleri

2θ (derece)	(hkl)
31.77	100
34.42	002
36.25	101
47.92	102
57.97	110

4.2.2. Molaritenin Kristalografik Yapıya Etkisi

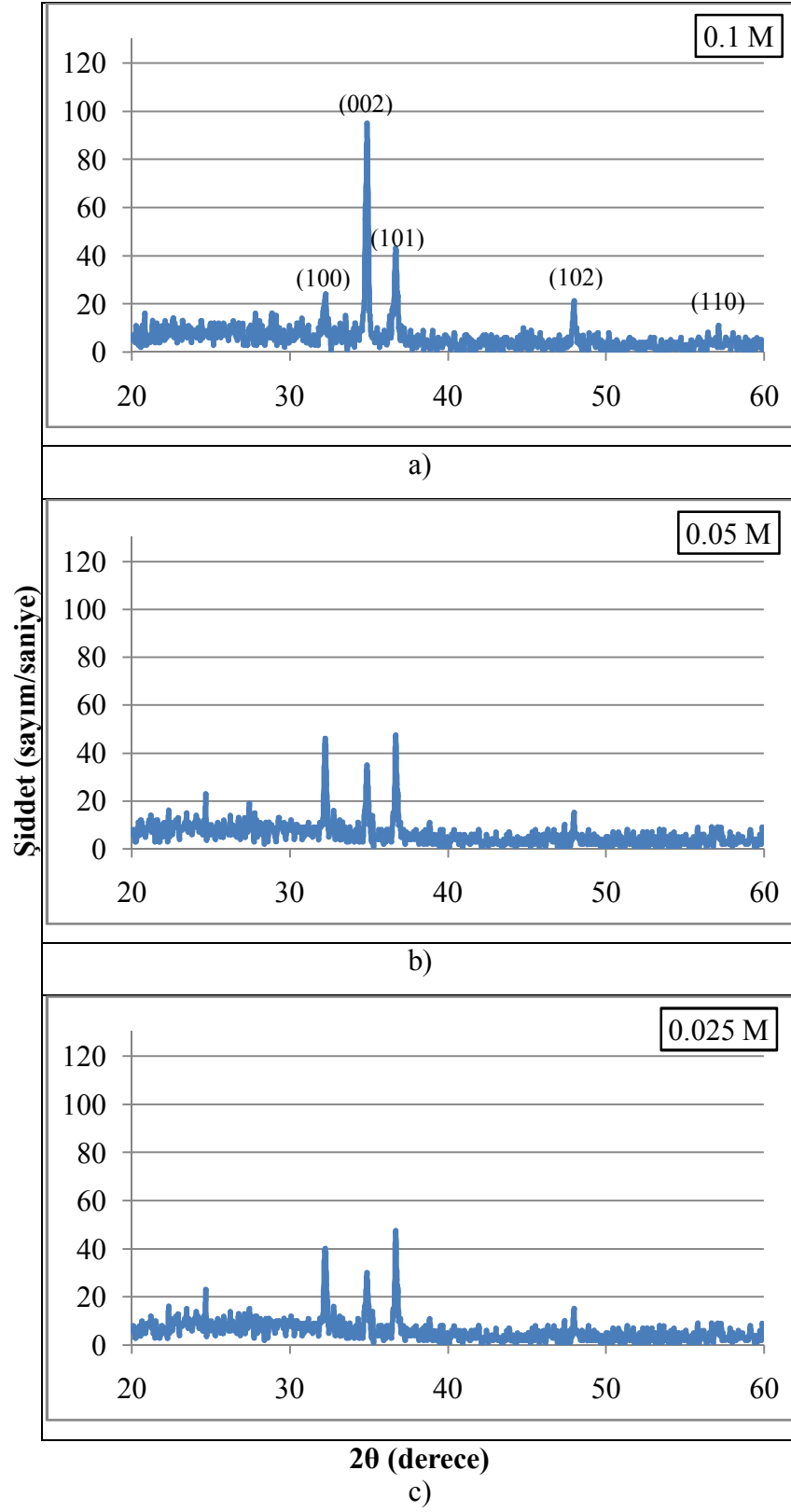
Metal iyon kaynağı molaritesinin elde edilen nano yapıların morfolojisi üzerine etkisinin araştırılması amacıyla $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiğinden molariteleri sırasıyla 0.1, 0.05 ve 0.025 olarak hazırlanan üç ayrı çözelti kullanılarak, 95 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z3, Z4 ve Z5 numunelerine ait XRD desenleri Şekil 4.14'te verilmiştir.

XRD desenlerine bakıldığında numunelerin tamamının standart ZnO pikleri verdiği açıkça görülmektedir (JCPDS No: 36-1451). Wang ve ark. (2009); Shinde ve ark. (2005); Gao ve ark. (2004), aynı yöntemle 0.1 M çinko iyon kaynağı kullanarak cam altlıklar üzerine büyüttükleri filmlerin en iyi yönelime, sürekliliğe ve homojenliğe sahip olduğunu bildirmişlerdir. ZnO nanoçubuklarını en iyi karakterize eden (002) düzlemine ait yansıma piki 0.1 M çözelti ile hazırlanan numunenin XRD deseninde açıkça görülmektedir.

Bu nedenle ZnO ince film yapıların karakterizasyonunda önemli bir parametre olarak kabul edilen (002) düzlemine ait pikin şiddetinden ve alanından hareketle bizim çalışmamızın sınırları içerisinde optimum çinko iyon kaynağı molarite değerinin 0.1 M olduğu söylenebilir. Z3, Z4 ve Z5 numunelerine ait Şekil 4.4-6'da verilen SEM görüntüleri de bu sonucu desteklemektedir.

Çizelge 4.3. Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin hesaplanan örgü parametreleri ve atomik düzlemler arası uzaklıklarının standart değerlerle karşılaştırması

		a (Å)	c (Å)	u (c/a)	100	d (hkl)	
						002	101
Referans		3.250	5.207	1.602	2.8145	2.6032	2.4759
değerler (Å)							
Hesaplanan	Z1	3.200	5.148	1.609	2.7714	2.5741	2.4484
	Z2	3.209	5.148	1.604	2.7798	2.5741	2.4484
	Z3	3.200	5.141	1.606	2.7714	2.5705	2.4484



Şekil 4.14. Farklı molaritelerde üretilen numunelere ait XRD desenleri a) 0.1 M (Z3), b) 0.05 M (Z4), c) 0.025 M (Z5)

Çizelge 4.4'te Z3, Z4 ve Z5 numunelerinin hesaplanan hesaplanan örgü parametreleri ve atomik düzlemler arası uzaklıklarının standart değerlerle karşılaştırması verilmiştir. Bu verilerden, çalışmamızda üretilen tüm filmler için hesaplanan örgü parametreleri (a,c) ile düzlemler arası mesafe (d) değerlerinin literatürde verilen standart değerler ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Z3, Z4 ve Z5 numunelerinin hesaplanan örgü parametreleri ve atomik düzlemler arası uzaklıklarının standart değerlerle karşılaştırması

		a (Å)	c (Å)	u (c/a)	d (hkl)		
					100	002	101
Referans							
değerler (Å)		3.250	5.207	1.602	2.8145	2.6032	2.4759
Hesaplanan	Z3	3.200	5.141	1.606	2.7714	2.5705	2.4484
değerler (Å)	Z4	3.205	5.141	1.604	2.7756	2.5705	2.4484
	Z5	3.195	5.142	1.609	2.7672	2.5634	2.4464

4.2.3. Tavlamanın Kristalografik Yapıya Etkisi

Bu bölümde, tavlamanın numunelerin kristalografik yapısı üzerine etkisinin araştırılması amacıyla Z1, Z2, Z3, Z4 ve Z5 numuneleri 350 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ısıtılma maruz bırakılmış, tüm numunelerin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.15-19'da verilmiştir.

Şekil 4.15'te verilen Z1 numunesine ait tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri incelendiğinde, (100) ve (110) piklerinde herhangi bir değişim meydana gelmediği, (002) ve (102) piklerinde artış olurken (101) pikinin şiddetinde de azalma olduğu görülmektedir. (110) pik şiddetinin sabit kalması dışında aynı etki Wang ve ark. (2006) tarafından da belirlenmiştir.

Şekil 4.16'da Z2 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri görülmektedir. Desenler incelendiğinde tavlama sonrasında (002) pik şiddetinde azalma olurken (100), (101) ve (102) pik şiddetlerinde artış meydana gelmiştir.

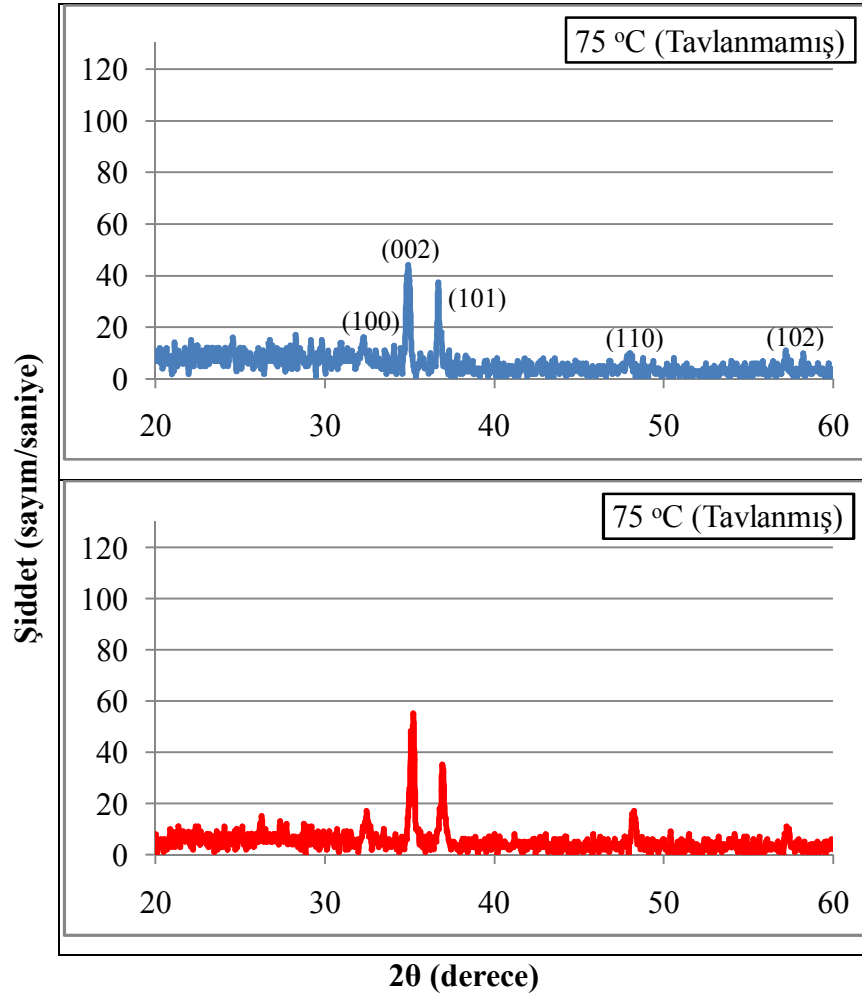
Shinde ve ark. (2005), Ortega-Lopez ve ark. (2003) ve Jimenez-Gonzalez ve ark. (1996), aynı yöntemle elde ettikleri ZnO nanoyapıları 350 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ısıtılma maruz tutmuşlar, tavlamanın ardından yapıların XRD pik şiddetlerinde bizim çalışmamızla benzer sonuçlar tespit etmişlerdir.

Şekil 4.17'de Z3 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri görülmektedir. Desenler incelendiğinde tavlama sonrasında (100), (002), (102) ve (110) piklerinde kayda değer bir değişim olmazken, (101) pikinde bir miktar azalma meydana gelmiştir.

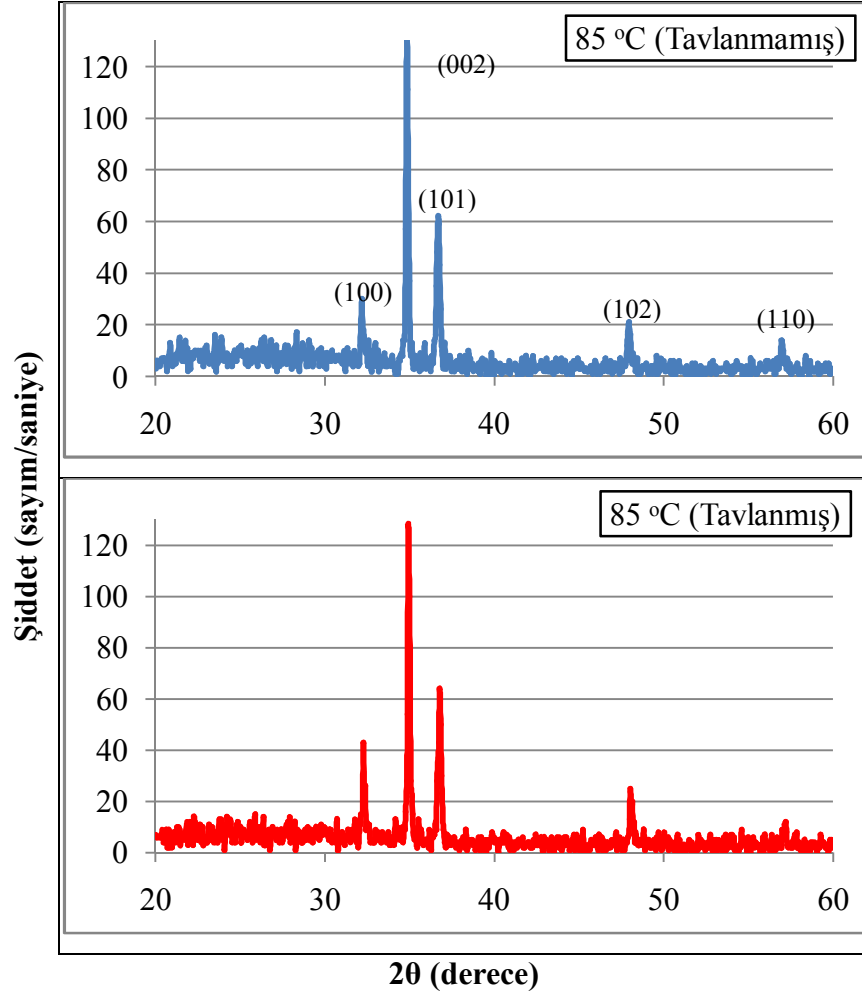
Şekil 4.18'de Z4 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri görülmektedir. Desenler incelendiğinde, (002) düzlemine ait pik şiddeti artarken (100), (101) ve (102) pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Z4 numunesinin tavlama öncesi XRD deseninde “*” ile işaretlenmiş olan yansıma pikleri Zn(OH)₂ bileşiğine aittir. Bölüm 3'te açıklandığı gibi kimyasal banyo depolama yöntemi ile elde edilen ZnO filmlerde Zn(OH)₂ ve ZnO beraber bulunabilir. Hava ortamında 200 °C nin üzerinde bir ısıtılma işlemi ardından Zn(OH)₂ bileşiği ZnO bileşiğine dönüşür (Drici ve ark., 2004). Tavlama sonrası XRD deseninde bu bileşiğe ait yansıma piklerinin gözlenmemesi tavlama sonrasında Zn(OH)₂ bileşiğinin ZnO bileşiğine dönüştüğünü bildiren Drici ve ark. (2004)'ün çalışmasını desteklemektedir.

Şekil 4.19’da Z5 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri görülmektedir. Desenler incelendiğinde (100) ve (110) pik şiddetlerinde herhangi bir değişim meydana gelmezken, (002) ve (102) pik şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. Bunun yanında (101) pik şiddetinde azalma olmuştur.

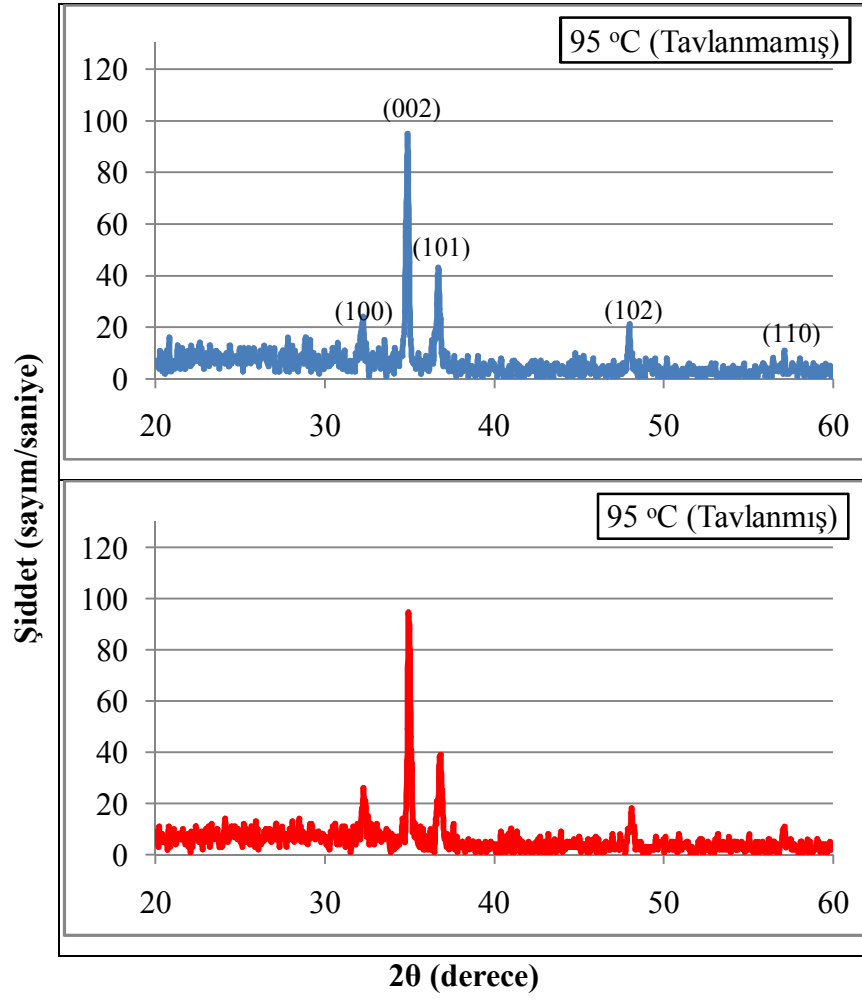
Wang ve ark. (2006), CBD yöntemi ile elde ettikleri ZnO nanoyapıları 250 ve 400 °C sıcaklıklarda tavlama, tavlama sonrası XRD desenlerinde benzer bir değişimin olduğunu tespit etmişlerdir. Z5 numunesinin tavlama öncesi XRD deseninde “*” ile işaretlenmiş olan yansıma piki Zn(OH)₂ bileşiğine aittir. Bölüm 3’te açıklandığı gibi CBD yöntemi ile elde edilen ZnO filmlerde Zn(OH)₂ ve ZnO beraber bulunabilir. Hava ortamında 200 °C nin üzerinde bir ısıl işlemin ardından Zn(OH)₂ bileşiği ZnO bileşiğine dönüşür (Drici ve ark., 2004). Tavlama sonrası XRD deseninde bu pike rastlanmaması bu yorumu doğrulamaktadır.



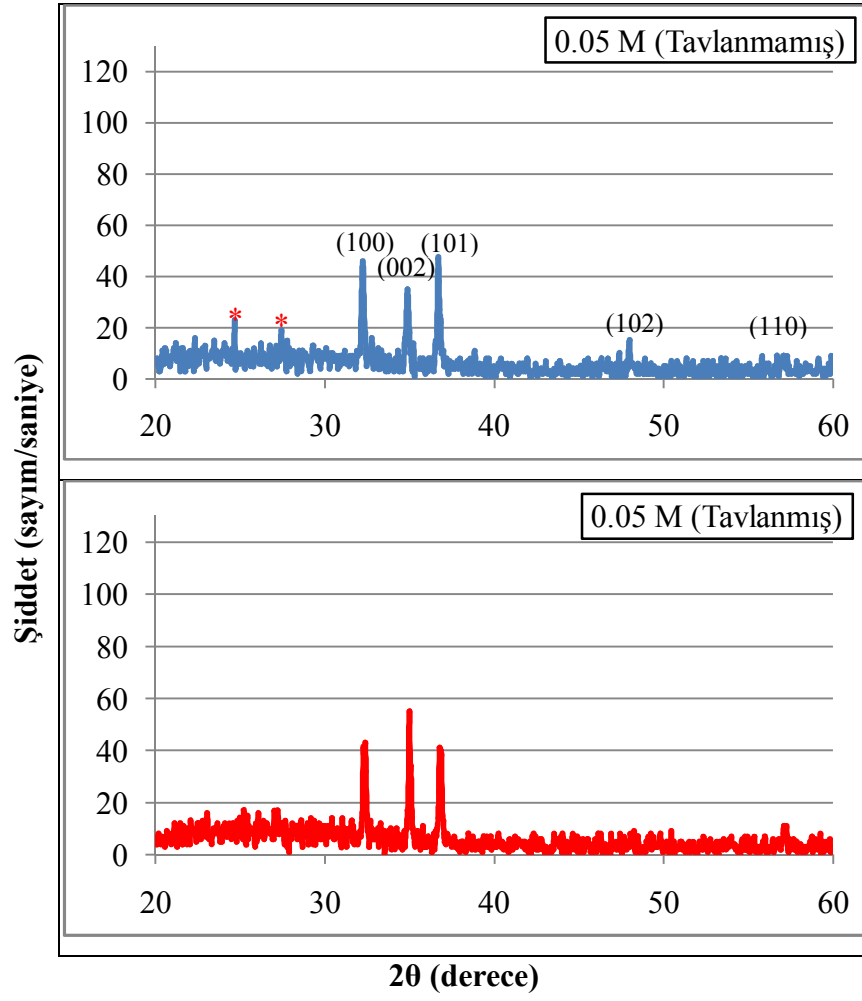
Şekil 4.15. Z1 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri



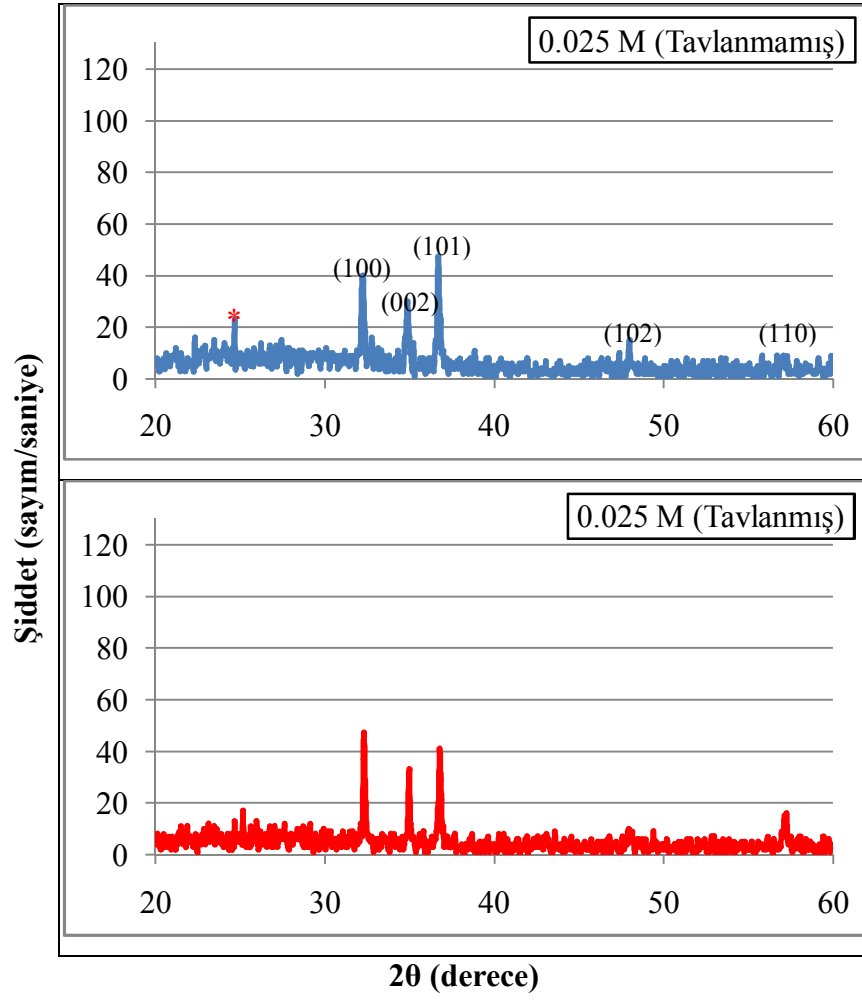
Şekil 4.16. Z2 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri



Şekil 4.17. Z3 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri



Şekil 4.18. Z4 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri



Şekil 4.19. Z5 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri

Çizelge 4.5'te tüm numunelerin tavlama öncesi ve sonrası hesaplanan örgü parametreleri ve atomik düzlemler arası uzaklıklarının standart değerlerle karşılaştırması verilmiştir. Bu verilerden, çalışmamızda üretilen tüm filmler için hesaplanan örgü parametreleri (a,c) ile düzlemler arası mesafe (d) değerlerinin literatürde verilen standart değerler ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5. Tüm numunelerin tavlama öncesi ve sonrası hesaplanan örgü parametreleri ve atomik düzlemler arası uzaklıklarının standart değerlerle karşılaştırması

		a (Å)	c (Å)	u (c/a)	d (hkl)		
					100	002	101
Referans değerler (Å)		3.250	5.207	1.602	2.8145	2.6032	2.4759
Z1	tavlammamış	3.200	5.148	1.609	2.7714	2.5741	2.4484
	tavlammış	3.181	5.113	1.607	2.7548	2.5563	2.4324
Z2	tavlammamış	3.209	5.148	1.604	2.7798	2.5741	2.4484
	tavlammış	3.200	5.134	1.604	2.7714	2.5670	2.4420
Hesaplanan değerler (Å)	Z3 tavlammamış	3.200	5.141	1.606	2.7714	2.5705	2.4484
	Z3 tavlammış	3.200	5.134	1.604	2.7714	2.5670	2.4388
Z4	tavlammamış	3.205	5.141	1.604	2.7756	2.5705	2.4484
	tavlammış	3.190	5.127	1.607	2.7631	2.5634	2.4420
Z5	tavlammamış	3.195	5.142	1.609	2.7672	2.5634	2.4464
	tavlammış	3.195	5.127	1.604	2.7672	2.5634	2.4420

4.3. Üretilen Filmlerin Elektriksel Özellikleri

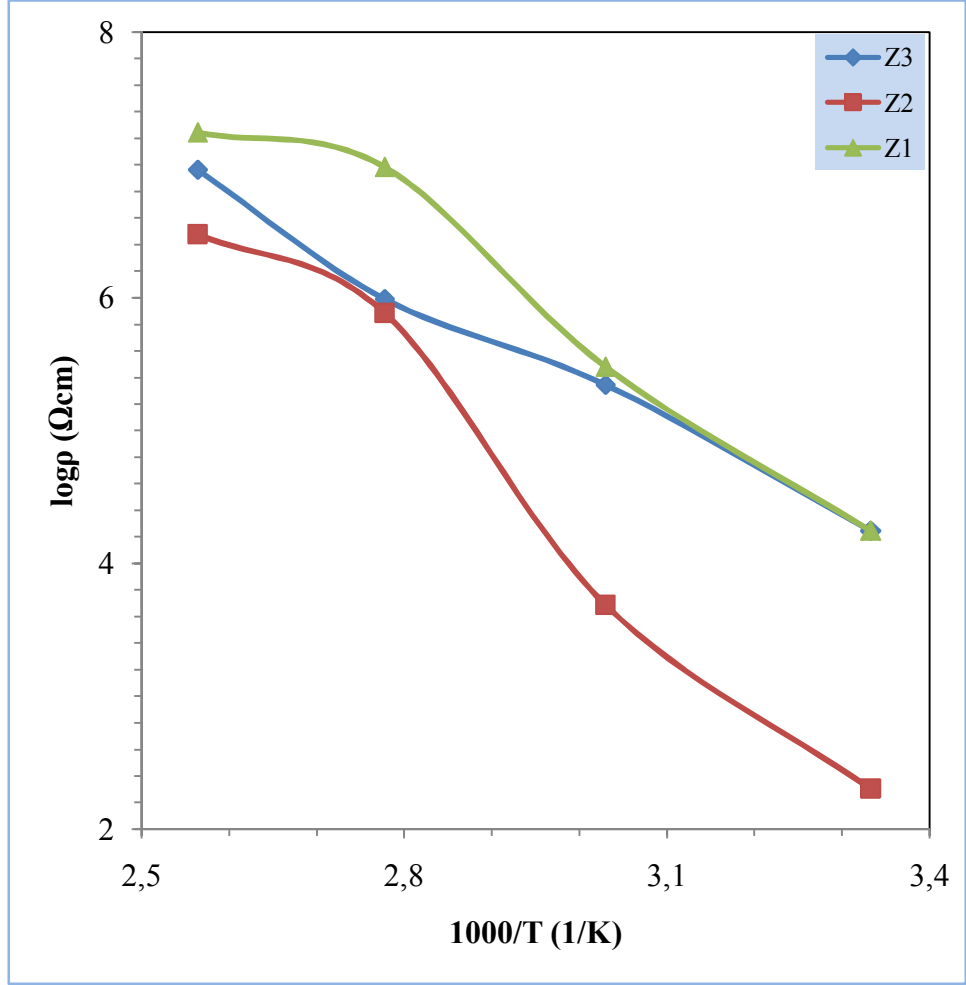
4.3.1. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Bu bölümde, filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla sırasıyla 75, 85 ve 95 °C sıcaklıklarda üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin karanlıkta ve 30-120 °C sıcaklık aralığında yapılan özdirenç ölçümleri incelenmiş ve karşılaştırmaları yapılmıştır. Şekil 4.20’de Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin elektriksel dirençlerinin ($\log\rho$) sıcaklığa ($1000/T$) bağlı grafikleri verilmiştir.

Çizelge 4.6’da sırasıyla 75, 85 ve 95 °C reaksiyon sıcaklıklarında üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerine ait 30-120 °C sıcaklık aralığında ölçülen özdirenç değerleri verilmiştir. Shinde ve ark. (2005), aynı yöntemle ürettikleri ZnO filmlerin özdirenç değerlerinin $10^2\sim 10^3$ Ωcm aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir. Çizelge 4.6’da verilen değerler dikkate alındığında, üretilen filmlerin özdirenç değerlerinin literatürle uyum içinde olduğu görülmektedir. Ayrıca ölçüm sıcaklığının artışı ile filmlerin özdirenç değerleri yarıiletken davranışına uygun olarak azalma göstermektedir.

Çizelge 4.6. Sırasıyla 75, 85 ve 95 °C reaksiyon sıcaklıklarında üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin 30-120 °C sıcaklık aralığında özdirenç değerleri

		Sıcaklık (°C)			
		30	60	90	120
ρ (Ωcm)	Z1	1.4×10^3	1.1×10^3	2.4×10^2	7.4×10^1
	Z2	6.5×10^2	3.6×10^2	4.2×10^1	1.1×10^1
	Z3	1.1×10^3	4.0×10^2	2.1×10^2	7.4×10^1



Şekil 4.20. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen numunelerin sıcaklığa bağlı öz direnç grafikleri

4.3.2. Tavlamanın Etkisi

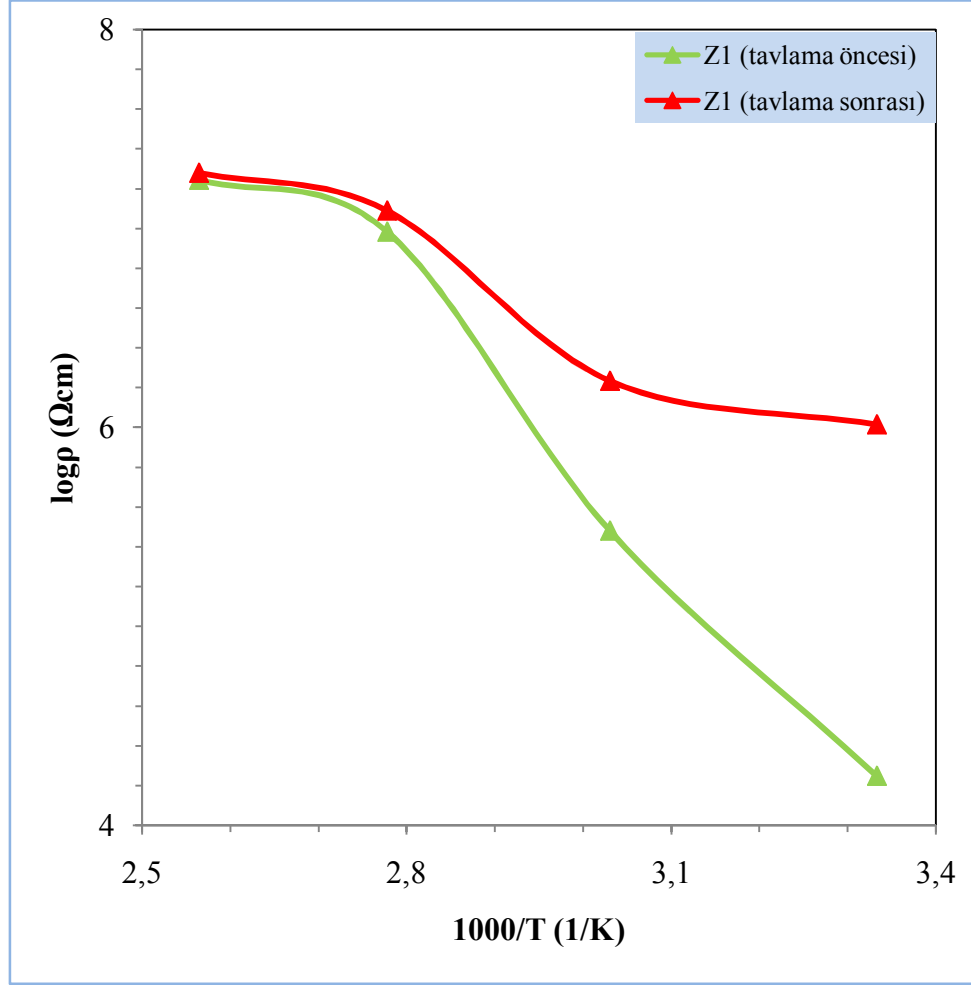
Bu bölümde, üretilen filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla sırasıyla 75, 85 ve 95°C sıcaklıklarda üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin tavlama öncesi ve sonrası karanlıkta 30 – 120 °C sıcaklık aralığında yapılan öz direnç ölçümleri incelenmiş ve karşılaştırmaları yapılmıştır. Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'te sırasıyla Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin elektriksel dirençlerinin ($\log\rho$) sıcaklığa ($1000/T$) bağlı grafikleri verilmiştir.

Çizelge 4.7'de sırasıyla 75, 85 ve 95 °C reaksiyon sıcaklıklarında üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerine ait tavlama öncesi ve sonrası 30-120 °C sıcaklık aralığında ölçülen öz direnç değerleri verilmiştir. Çizelge incelendiğinde numunelerin öz direnç değerlerinin tavlama sonrasında arttığı görülmektedir.

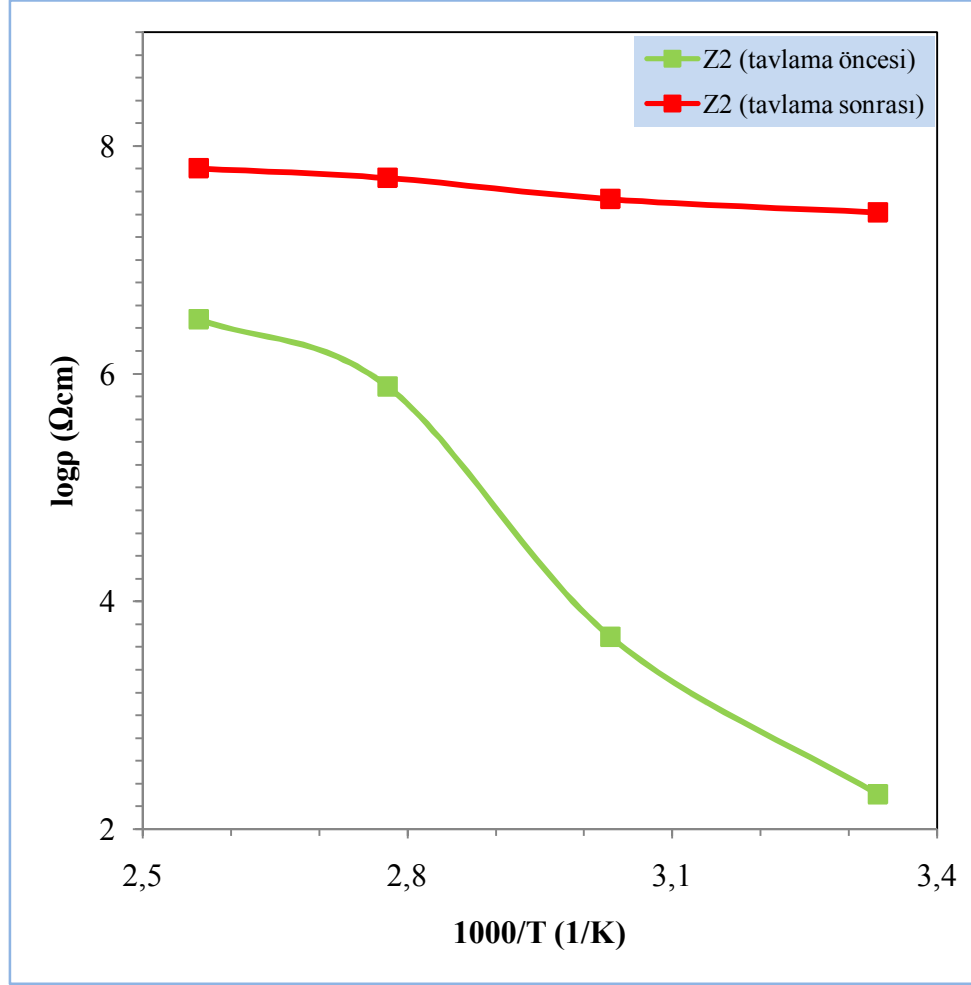
Drici ve ark. (2004), CBD yöntemi ile cam ve ITO kaplı cam altlıklar üzerine büyüttükleri ZnO ince filmlerin elektron mikroskobu analizlerini yapmışlar, tavlama öncesinde %35 ve %65 olan Zn:O oranının, tavlama sonrasında %52 ve %48 olarak değiştiğini tespit etmişlerdir. Bu değişimin hava ortamında gerçekleştirilen tavlama ile yapıdaki oksijen eksikliklerinin giderilmesinden kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Çetinörgü ve ark. (2007), katodik ark depolama yöntemiyle ürettikleri ZnO nano yapıları filmlerin öz direnç değerlerinin tavlama ile birlikte $10^{-2} \Omega\text{cm}$ 'den $10^4 \Omega\text{cm}$ 'ye arttığını tespit etmişlerdir. Bu artışın sebebinin tavlama sonrasında film yapısında stokiyometrinin sağlanması şeklinde açıklamışlardır.

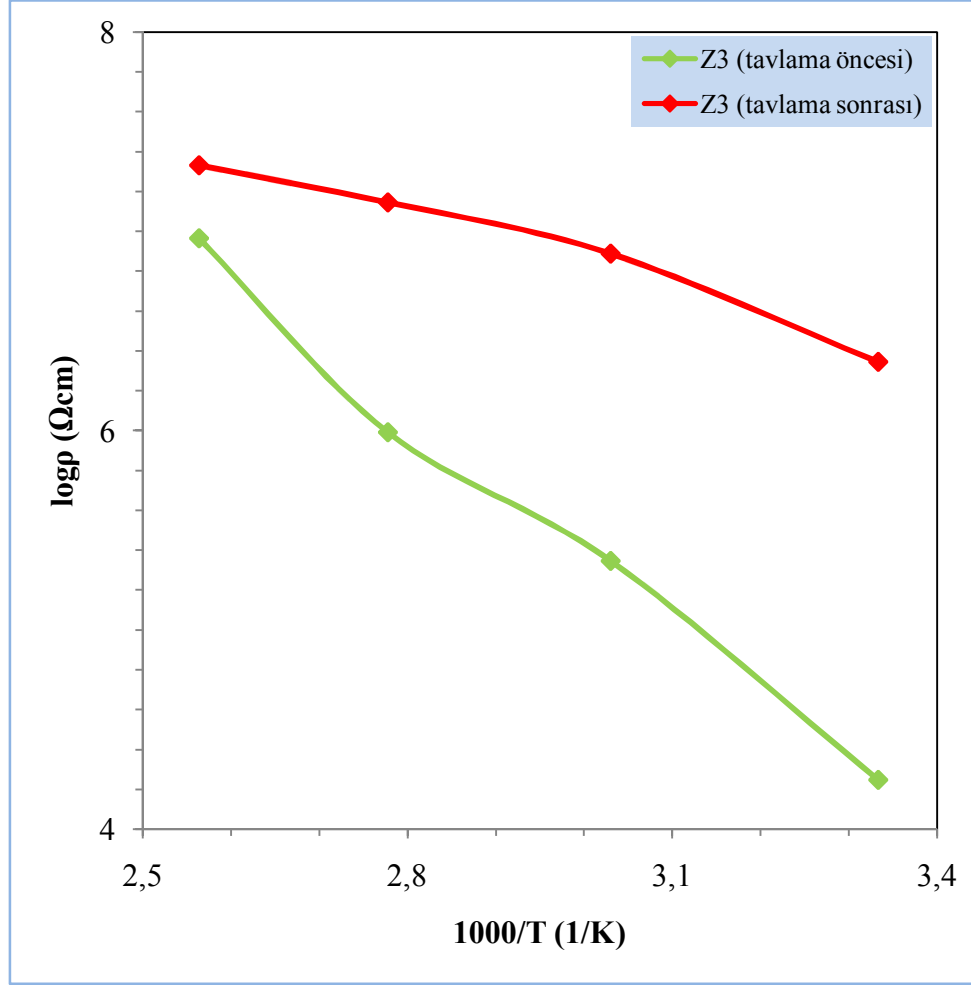
Böylece, bizim çalışmamızda elde edilen ZnO filmlerin tavlama sonrasında öz direnç değerlerinin artmasının altında yatan fiziksel sebep yapıdaki oksijen boşluklarının azalması olarak açıklanabilir.



Şekil 4.21. 75 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z1 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası sıcaklığa bağlı karşılaştırılmalı öz direnç grafiği



Şekil 4.22. 85 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z2 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası sıcaklığa bağlı karşılaştırılmalı öz direnç grafiği



Şekil 4.23. 95 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen Z3 numunesinin tavlama öncesi ve sonrası sıcaklığa bağlı karşılaştırılmalı öz direnç grafiği

Çizelge 4.7. Sırasıyla 75, 85 ve 95 °C reaksiyon sıcaklıklarında üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin tavlama öncesi ve sonrası 30-120 °C sıcaklık aralığında öz direnç değerleri

		Sıcaklık (°C)				
		30	60	90	120	
ρ (Ωcm)	Z1	Tavlama öncesi	1.4×10^3	1.1×10^3	2.4×10^2	7.4×10^1
		Tavlama sonrası	1.4×10^3	1.2×10^3	5.1×10^2	4.1×10^2
	Z2	Tavlama öncesi	6.5×10^2	3.6×10^2	4.2×10^1	1.1×10^1
		Tavlama sonrası	2.4×10^3	2.2×10^3	1.9×10^3	1.7×10^3
	Z3	Tavlama öncesi	1.1×10^3	4.0×10^2	2.1×10^2	7.4×10^1
		Tavlama sonrası	1.5×10^3	1.3×10^3	9.8×10^2	5.7×10^2

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ucuz ve kolay uygulanabilir bir yöntem olan kimyasal banyo depolama (CBD) metodu ile standart mikroskop lamları üzerine ZnO nano yapılar elde edilmiş, film büyütme parametrelerinden molarite ve sıcaklık ile ısıl tavlama işleminin üretilen filmlerin morfolojisi, kristalografik yapısı ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Reaksiyon sıcaklığının etkisinin araştırılması amacıyla, 0.1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiği içeren 3 ayrı çözülden sırasıyla 75, 85 ve 95 °C reaksiyon sıcaklıklarında 3 ayrı film üretilmiştir.

Bu filmlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde; filmlerin sürekli, altlık malzemenin tüm yüzeyine hemen hemen homojen dağılmış, birbirinden keskin sınırlarla ayrılmış, bağımsız, çapları 100 ile 500 nm arasında değişen nanoçubuk/pirinç benzeri yapılardan meydana geldiği tespit edilmiştir.

Çözeltideki çinko iyon kaynağı molaritesinin film oluşumu ve yapısı üzerine etkisini incelemek amacıyla sırasıyla 0.025, 0.05 ve 0.1 M'lık üç ayrı $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisinden 3 ayrı film hazırlanmıştır.

Farklı molaritelerde çözelti kullanılarak hazırlanan numunelerin SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda, 0.1 M metal iyon kaynağı kullanılarak üretilen Z1 numunesinin; sürekli, birbirinden bağımsız nano yapılardan meydana geldiği, 0.05 M metal iyon kaynağı kullanılarak üretilen Z2 numunesinin yarı sürekli, uç kısımlara doğru incelen, ince uzun bir yapıya dönüştüğü, yönelimlerinin birbirinden farklılaştığı görülmüştür. 0.025 M metal iyon kaynağı kullanılarak üretilen Z5 numunesinin oldukça seyrekleşerek süresiz hale geldiği ve çubuklu yapıdan çiçek benzeri bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Gözlenen değişimin literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Üretilen filmlerdeki nano yapıların morfolojik, yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine tavlamanın etkisinin araştırılması amacıyla farklı sıcaklık ve molaritelerde üretilen tüm numuneler 350 °C sıcaklıkta 2 saat süreli ısıl işleme tabi tutulmuşlardır.

75 °C sıcaklıkta üretilen Z1 numunesine ait SEM görüntüleri incelenmiş tavlama sonrasında nano yapıların keskin sınırlarının kaybolmaya başladığı, yapıların birleşerek daha büyük taneler/yığınlar meydana geldiği görülmüştür. Bu etki XRD pik

genişliği analizleriyle de doğrulanmıştır. Ortalama tane boyutunun tavlama ile birlikte artışının arakesit birleşmesi/kaynaşması ile ilgili olduğu, bu arakesit reaksiyonlarının, tane veya kristalit sınırlarındaki arayüzey kusurlarının varlığı ile açıklanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda üretilen Z1, Z2 ve Z3 filmlerinin kristalografik yapı incelemeleri X-Işını difraktometre cihazı ile $2\theta=20^{\circ}$ - 60° aralığında alınmıştır. XRD desenleri incelendiğinde belirli aı değerlerinde pikler elde edilmiş, bu değerlerin Uluslararası Toz Numune Difraksiyon Komitesi (JCPDS)'nin 36-1451 kart numarası ile tanımlanan ZnO hegzagonal wurtzite yapı pikleriyle uyumluluk gösterdiği tespit edilmiştir. Numunelerin XRD desenlerinin tamamı karşılaştırıldığında Z2 numunesinin en iyi kristal yapıya ve (002) yönelime sahip olduğu ve bunu sırasıyla Z3 ve Z1 numunelerinin takip ettiği, Z1, Z2 ve Z3 numunelerine ait SEM görüntülerinin de bu sonucu desteklediği görölmüştür.

Numunelerin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri ayrıntılı olarak incelenmiş, tavlama ile meydana gelen yapısal ve morfolojik değişimlerin literatürle benzer özellikte olduğu belirlenmiştir. Z4 ve Z5 numunelerinin tavlama öncesi XRD desenlerinde $Zn(OH)_2$ bileşiğinin yansıma pikleri tespit edilmiş, fakat tavlama sonrası XRD desenlerinde literatürle uyumlu olarak bu piklere rastlanmamıştır.

Üretilen filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla sırasıyla 75, 85 ve 95 °C sıcaklıklarda üretilen Z1, Z2 ve Z3 numunelerinin tavlama öncesi ve sonrası, karanlıkta ve 30-120 °C sıcaklık aralığında özdirenç ölçümleri yapılmıştır. $10^2\sim 10^3$ Ω cm aralığında hesaplanan özdirenç değerlerinin literatürle uyumlu olduğu görölmüş, ölçüm sıcaklığının artışı ile filmlerin özdirenç değerlerinin yarıiletken davranışına uygun olarak azaldığı tespit edilmiştir.

Tavlama sonrasında numunelerin özdirenç değerlerinin arttığı görölmüş, bu artışın hava ortamında gerçekleştirilen tavlama ile yapıdaki oksijen eksikliklerinin giderilmesinden kaynaklandığı sonucu çıkarılmıştır.

Bu alışmada CBD yönteminin parametrelerinden reaksiyon sıcaklığı ve metal iyon kaynağı molaritesinin elde edilen filmin morfolojik, yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Bundan sonraki çalışmalarda, daha geniş bir sıcaklık ve molarite aralığında çalışılarak bu değişimlerin film yapısı üzerine etkisi araştırılabilir. Çözelti pH değeri,

reaksiyon süresi, farklı metal tuzları ve katkıların elde edilen filmin yapısı üzerine etkisi ayrıntılı olarak incelenebilir.

Küresel olmayan morfolojilerde (nanoçubuk, nanotel, nanotüp vb.) II-VI bileşik yarıiletken nanoyapılar nanoteknolojik uygulamalarda sıklıkla tercih edildiklerinden, düşük maliyetli, hızlı ve basit bir yöntem olan CBD yöntemi ile büyütülmüş ZnO nanoyapıların güneş pili, biyosensör ve gaz sensörü alanlarında kullanılması üzerine araştırma yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Ambacher, O., 1998. Growth and applications of group III-nitrides. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 31: 2653-2710.
- Anonim, 2009. <http://cnx.org/content/m16927/latest/>
- Aoki, T., Hatanaka, Y., Look, D.C., 2000. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping. **Applied Physics Letters**, 76: 3257-3261.
- Bayansal, F., 2009. **Katkılı-katkısız bakır oksit ince filmlerin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi**. Yüksek lisans tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Bhatt, R., Sankaranarayanan, H., Ferekides, C. S., Morel, D. H., 1997. Proceedings of the 26th PVSC, Anaheim, CA, 171: 383.
- Bian, J., Li, X., Chen, L., Yao, Q., 2004. Properties of undoped n-type ZnO film and N-In codoped p-type ZnO film deposited by ultrasonic spray pyrolysis. **Chemical Physics Letters**, 393; 256-259.
- Blood, P., Orton, J. W., 1992. **The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States**, Academic Press, 734 s., London.
- Brown, T. L., Lemay, E. H., Bursten, E. B., 1997. **Chemistry, The Central Science**, Prentice Hall, 991 s., New Jersey.
- Bunn, C. W., 1935. Lattice dimensions of zinc oxide. **Proceedings of the Physical Society** 47, 5: 835-842.
- Cao, B., Cai, W., Li, Y., Sun, F., Zhang, L., 2005. Ultraviolet-light-emitting ZnO nanosheets prepared by a chemical bath deposition method. **Nanotechnology**, 16; 1734-1738.
- Castillo, S. J., Sotelo-Lerma, M., Zingaro, R. A., Ramirez-bon, R., Espinoza, F. J., Guillemette, R., Dominguez, M. A., 2001. ZnO/CdS bilayers prepared by concurrent deposition from a chemical bath. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 62: 1069-1073.
- Chaabouni, F., Abaab, M., Rezig, B., 2004. Effects of substrate temperature on the properties of ZnO films grown by RF magnetron sputtering. **Materials Science and Engineering B**, 109; 236-240.
- Chaudhuri, T., Pathak, B., 2007. A non-vacuum method for synthesis of ZnO films by thermal oxidation of ZnS films in air. **Material Letters**, 61: 5243-5246.
- Cheng, H., Chen, C., Tsay, C., Leu, J., 2009. High oriented ZnO films by sol-gel and chemical bath deposition combination method. **Journal of Alloys and Compounds**, 475: L46-L49.
- Cho, M. W., Harada, C., Suzuki, H., Minegishi, T., Yao, T., Ko, H., Maeda, K., Nikura, I., 2005. Issues in ZnO homoepitaxy. **Superlattices and Microstructures**, 38: 349-363.
- Chu, S., Chen, T., Water, W., 2003. The investigation of preferred orientation growth of ZnO films on the PbTiO₃-based ceramics and its application for SAW devices. **Journal of Crystal Growth**, 257; 280-285.
- Cullity, B. D., Stock, S. R., **Elements of X-Ray Diffraction**, 3rd Ed., Prentice-Hall Inc., 514 s., 2001.
- Çetinörgü, E., Goldsmith, S., Boxman, R., L., 2007. The effect of annealing on filtered vacuum arc deposited ZnO thin films. **Surface and Coatings Technology**, 201: 7266-7272.

- Dandeneau, C., Jeon, Y., Shelton, C., Plant, T., Cann, D., Gibbons, B., 2009. Thin film chemical sensors based on p-CuO/n-ZnO heterocontacts. **Thin Solid films**, 517: 4448-4454.
- Destriau, G., 1947. The New Phenomenon of Electrophotoluminescence. **Philosophical Mag.**, 38: 700-739.
- Drici, A., Djeteli, G., Tchangbedji, G., Deroiche, H., Jondo, K., Napo, K., Bernede, J. C., Ouro-Djobo, S., Gbagba, M., 2004. Structured ZnO thin films grown by chemical bath deposition for photovoltaic applications. **Physica Status Solidi**, 201: 1528-1536.
- Ennaoui, A., Weber, M., Scher, R., Lewerentz, H. J., 1998. Chemical-bath ZnO buffer layer CuInS₂ thin-film solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 54: 277-286.
- Ezhilvalavan, S., Kutty, T.R.N., 1997. Effect of antimony oxide stoichiometry on the nonlinearity of zinc oxide varistor ceramics. **Material Chemistry and Physics**, 49: 258-269.
- Fan, Z. Ve Lu, J.G., 2005. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 5; 1561-1573.
- Gao, X. D., Li, X. M., Yu, W. D., 2004. Preparation, structure and ultraviolet photoluminescence of ZnO films by a novel chemical method, **Journal of Solid State chemistry**, 177: 3830-3834.
- Gao, X. D., Li, X. M., Yu, W. D., 2005. Rapid preparation, characterization and photoluminescence of ZnO films by a novel chemical method. **Materials Research Bulletin**, 40: 1104-1111.
- Glatter, O., Klatky, O., 1982. **Small Angle X-ray Scattering**, Academic Press, Inc., 515 s., London.
- Grundmann, M., 2006. **The Physics of Semiconductors**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 689 s., Leibzig.
- Gupta, R., Shridhar, N., Katiyar, M., 2002. Structure of ZnO films prepared by oxidation of metallic Zinc. Materials Science in **Semiconductor Processing**, 5: 11-15.
- Hamada, T., Ito, A, Fujii, e., Chu, D., Kato, K., Masuda, Y., 2009. Preparation of single crystalline ZnO films on ZnO-buffered a-plane sapphire by chemical bath deposition. **Journal of Crystal Growth**, 311; 3687-3691.
- Hari, P., Baumer, M., Tennyson, W. D., Bumm, L. A., 2008. ZnO nanorod growth by chemical bath method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 354: 2843-2848.
- Hartnagel, H. L., 1995. **Semiconducting transparent thin films**, Taylor & Francis, 358 s., Bristol.
- Heo, Y. W., Norton, D. P., 2004. ZnO nanowire growth and devices. **Material Science and Engineering**, 47: 1-47.
- Herrero, J., Gutierrez, M. T., Guillen, C., Dona, J. M., Martinez, M. A., Chaparro, A. M., Bayon, R., 2000. Photovoltaic windows by chemical bath deposition. **Thin Solid Films**, 361/362: 28-33.
- Hoffman, R. L., Norris, B. J., Wager, J. F., 2003. ZnO-based transparent thin-film transistors. **Applied Physics Letters**, 82/5: 733-735.
- Huang, M. H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., Yang, P., 2001. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. **Science**, 292: 1897-1899.

- Hung, C, Whang, W., 2004. Low temperature solution approach toward highly aligned ZnO nanotip arrays. **Journal of Crystal Growth**, 268; 242-248.
- International Centre for Diffraction Datas, 1986. **Joint Committee on Powder Diffraction Standards**, Swarthmore PA. Card no: 36-1451.
- İsmail, B., Abaab, M. A., Rezig, B., 2001. Structural and electrical properties of ZnO films prepared by screen printing technique. **Thin Solid Films**, 383: 92-94.
- Jacobs, K., Balitsky, D., Armand, P., Papet, P., 2009. Low-temperature chemical bath deposition of crystalline ZnO. **Solid State Sciences**, xxx: 1-6.
- Jayakrishnan, R., Hodes, G., 2003. Non-aqueous electrodeposition of ZnO and CdO films. **Thin Solid Films**, 440: 19-25.
- Jung, J., Park, N., Han, S., Han, G., Lee, T., Ryu, S., Chang, C., 2008. The growth of the flower-like ZnO structure using a continuous flow microreactor. **Current Applied Physics**, 8; 720-724.
- Kato, H., Sano, M., Miyamoto, K., Yao, T., 2002. Growth and characterization of Ga-doped ZnO layers on a-plane sapphire substrates grown by MBE. **Journal of Crystal Growth**, 237/239: 538-543.
- Kenanakis, G., Vernardou, D., Koudoumas, E., Kiriakidis, G., Katsarakis, N., 2007. Ozone sensing properties of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique. **Sensors and Actuators B**, 124: 187-191.
- Kisi, E., Elcombe, M. M., 1989. U parameters of the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. **Acta Crystallographica Section C**, 45: 1867-1870.
- Kittel, C., 1996. **Introduction to Solid State Physics**, John Wiley&Sons, 673 s., USA.
- Klingshirn, C., 2007. ZnO: Material, Physics and Applications. **ChemPhysChem**, 8(6): 782-803.
- Kumar, S., A., Chen, S., 2008. Nanostructured zinc oxide particles in chemically modified electrodes for biosensor applications. **Analytical Letters**, 41: 141-158.
- Kumar, S., Nann, T., 2006. Shape control of II-VI semiconductors nanomaterials. **Small**, 3: 316-329.
- Lare, Y., Godoy, A., Cattin, L., Jondo, K., Abachi, T., Diaz, F. R., Morsli, M., Napo, K., Valle, M. A., Bernede, J. C., 2009. ZnO thin films fabricated by chemical bath deposition, used as buffer layer in organic cells. **Applied Surface Science**, 255: 6615-6619.
- Lee, J. B., Lee, H. J., Seo, S. H., Park, J. S., 2001. Characterization of undoped and Cu doped ZnO films for surface acoustic wave applications. **Thin Solid Films**, 398/399: 641-646.
- Leszczynski, M., 1999. **Common crystal structure of the group III-nitrides**, The Institution of Electrical Engineers, 684 s., UK.
- Li, Q., Bian, J., Sun, J., Wang, J., Luoi Y., Sun, K., Yu, D., 2010. Controllable growth of well-aligned ZnO nanorod arrays by low-temperature wet chemical bath deposition method. **Applied Surface Science**, 256; 1698-1702.
- Lin, C., Chen, H., Chen, S., 2005. Synthesis and optoelectronic properties of arrayed p-type ZnO nanorods grown on ZnO film/Si wafer in aqueous solutions. **Chemical Physics Letters**, 404; 30-34.
- Liu, M., Kim, H. K., 2004. Ultraviolet detection with ultra-thin epitaxial ZnO films treated with oxygen plasma. **Applied Physics Letters**, 84: 173-177.

- Lokhande, C. D., Gondkar, P. M., Mane, R. S., Shinde, V. R., Han, S., 2009. CBD grown ZnO-based gas sensors and dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, 475: 304-311.
- Look, D. C., 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. **Material Science and Engineering**, B80: 383-387.
- Look, D. C., Hemsley, J. W., Szelove, J. R., 1999. Residual native shallow donor in ZnO. **Physical Review Letters**, 82: 2552-2555.
- Lopez, M., Garcia, A., Aguilera, M. L., Resendiz, V. M., 2003. Improved efficiency of the chemical bath deposition method during growth of ZnO thin films. **Materials Research Bulletin**, 38: 1241-1248.
- Lu, J., Zhang, Y., Ye, Z., Wang, L., Zhao, B., Huang, J., 2003. P-type ZnO films deposited by DC reactive magnetron sputtering at different ammonia concentrations. **Material Letters**, 57: 3311-3314.
- Lu, X., Zhang, H., Ni, Y., Zhang, Q., Chen, J., 2008. Porous nanosheet-based ZnO microspheres for the construction of direct electrochemical biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, 24: 93-98.
- Masuda, S., Kitamura, K., Okumura, Y., Miyatake, S., Tabata, H., Kawai, 2003. Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties. **Journal of Applied Physics**, 93/3: 1624.
- Min, Y., Tuller, H., Palzer, S., Wöllenstein, J., Böttner, H., 2003. Gas response of reactively sputtered ZnO films on Si-based micro-array. **Sensors and Actuators**, 93: 435-441.
- Minemoto, T., Mizuta, T., Takakura, H., Hamakawa, Y., 2007. Antireflective coating fabricated by chemical deposition of ZnO for spherical Si solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 91: 191-194.
- Mohamed, G., El-Moiz, A. B., Rashad, M., 2005. Li-doping effects on the electrical properties of ZnO films prepared by the chemical-bath deposition method. **Physica B**, 370: 158-167.
- Morkoç, H., Özgür, Ü., 2009. **Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology**, Wiley-VCH, 477 s., Weinheim.
- Nishii, J., Ohtomo, A., Ohtani, K., Ohno, H., Kawasaki, M., 2005. High-Mobility Field-Effect Transistors Based on Single-Crystalline ZnO Channels. **Japanese Journal of Applied Physics**, 44: L1193-L1195.
- Ohgaki, T., Ohashi, N., Sugimura, S., Ryoken, H., Sagakuchi, I., Adachi, Y., Haneda, H., 2008. Rapid communications: Positive Hall coefficients obtained from contact misplacement on evident n-type ZnO films and crystals. **Material Research Society**, 23: 2293-2295.
- Ohtomo, A., Kawasaki, M., Ve Sakurai, Y., 1998. Room temperature ultraviolet laser emission from ZnO nanocrystal thin films grown by laser MBE. **Materials Science and Engineering B**, 54: 24-28.
- Olvera, M. L., Asomoza, R., 1997. SnO₂ and SnO₂:Pt thin films used as gas sensors. **Sensor and Actuators**, 45: 49-53.
- Omar, M. A., 1993. **Elementary Solid State Physics: Principle and Applications**, Addison-Wesley Publishing, 668 s., USA.
- Osterwalder, U., Mongiat, S. Ve Herzog, B., "In VITRO and in VIVO assessment of UVA protection of sunscreens with traditional actives ZnO and avobenzone and new UV absorbers MBBT and BEMT", **Journal of the American Academy of Dermatology**, 50, 135, 2004.

- Özgür, Ü., Alivov, I., Liu, C., Teke, A., Rechchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, J., Morkoç, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices, **Journal of Applied Physics** **98**, 041301
- Paraguay, F., Estrada, W., Acosta, D., R., Andrade, E., Yoshida, M., 1999. Growth, structure and characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, 350: 192-202.
- Park, S., Ikegami, T., Ebihara, K., Shin, P., 2006. Structure and properties of transparent conductive doped ZnO films by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, 253: 1522-1527.
- Pearton, S. J., Norton, D. P., Ip, K., Heo, Y. W., Steiner, T., 2005. Recent progress in processing and properties of ZnO. **Progress in Material Science**, 50: 293-340.
- Ramamoorthy, K., Arivanandhan, K., Sankaranayanan, K., Sanjeeviraja, C., 2004. Highly textured ZnO thin films: a novel economical preparation and approachment for optical devices, UV lasers and green LEDs. **Materials Chemistry and Physics**, 85; 257-262.
- Rout, C., Raju, A. R., Govindaraj, A., Rao, C. N. R., 2006. Hydrogen sensors based on ZnO nanoparticles. **Solid State Communications**, 138: 136-138.
- Rössler, U., 1969. Energy bands of hexagonal II-VI Semiconductors. **Physical Review**, 184: 733-738.
- Saeki, H., Tabata, H., Kawai, T., 2001. Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films. **Solid State Communications**, 120: 439-443.
- Schuler, T., Aegerter, M., A., 1999. Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings. **Thin solid Films**, 351: 125-131.
- Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. Ve Nagatani, N., 1962. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. **Anal. Chem.**, 34; 1502-1506
- Shaoqiang, C., Jian, Z., Xiao, W., Laiqiang, L., Yanling, S., Quingsong, X., Chang, W., Jianzhong, Z., Ziqiang, Z., 2005. **Applied Surface Science**, 241:384-391.
- Shinde, V. R., Gujar, T. P., Lokhande, C. D., 2007. Studies on growth of ZnO thin films by a novel chemical method. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 91: 1055-1061.
- Shinde, V. R., Gujar, T. P., Lokhande, C. D., Mane, R. S., Han, S., 2007. Development of morphological dependent chemically deposited nanocrystalline ZnO films for liquefied petroleum gas (LPG) sensor. **Sensors and Actuators B**, 123: 882-887.
- Shinde, V. R., Lokhande, C. D., Mane, R. S., Han, S., 2005. Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect. **Applied Surface Science**, 245: 407-413.
- Shishiyanu, S. T., Lupan, O. I., Monaico, E. V., Ursaki, V. V., Shishiyanu, T. S., Tiginyanu, I. M., 2005. Photoluminescence of chemical bath deposited ZnO:Al films treated by rapid thermal annealing. **Thin Solid Films**, 488: 15-19.
- Smith, A., Clemente, R., 1999. Morphological differences in ZnO films deposited by the pyrosol technique: effect of HCl. **Thin Solid Films**, 345: 192-196.
- Steele, B.C.H., **Electronic Ceramics**, Elsevier Science Publishing Co., London, 1991.
- Steiner, T., **Nanostructures for Optoelectronic Applications**, Artech House Inc., London, 2004.
- Tang, Y., Luo, L., Chen, Z., Jiang, Y., Li, B., Jia, Z., Xu, L., 2007. Electrodeposition of ZnO nanotube arrays on TCO glass substrates. **Electrochemistry Communications**, 9: 289-292.

- Umar, A., Suh, E., Hahn, Y., 2006. Non-catalytic growth of high aspect-ratio ZnO nanowires by thermal evaporation. **Solid State Communications**, 139: 447-451.
- Vayssieres, L., 2004. On the design of advanced metal oxide nanomaterials. **Int. J. Nanotechnology**, 1; 1-41.
- Vernardaou, D., Kenanakis, G., Couris, S., Koudoumas, E., Kymakis, E., Katsarakis, N., 2007. pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth. **Thin Solid Films**, 515; 8764-8767.
- Wagner, C. Ve Schottky, W., 1930. Theorie der geordneten mischphasen. **Z. Physik. Chem.**, 11; 163-210.
- Wagner, P., Helbig, R., 1974. Halleffekt und anisotropie der beweglichkeit der elektronen in ZnO. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 35: 327-335.
- Wang, H., Xie, C., 2006. Controlled fabrication of nanostructured ZnO particles and porous thin films via a modified chemical bath deposition method. **Journal of Crystal Growth**, 291: 187-195.
- Wang, M., Hahn, S. H., Kim, J. S., Hong, S. H., Koo, K., Kim, E. J., 2008. Chemical bath deposition of textured ZnO thin films in aqueous/ethanolic solution. **Materials Letters**, 62: 4532-4534.
- Wang, Z., L., 2004. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 16: 829-858.
- Wang, Z., Wang, M., Lin, Z., Xue, Y., Huang, G., Yao, X., 2009. Growth and interconversion of ZnO nanostructure films on different substrates. **Applied Surface Science**, 255: 4705-4710.
- Water, W., Chu, S., Juang, Y., Wu, S., 2002. Li₂CO₃-doped ZnO films prepared by RF magnetron sputtering technique for acoustic device application. **Materials Letters**, 57: 998-1003.
- Wei, S., Jiang, Q., Lian, J., 2008. Synthesis and characteristics of large scale ZnO rods by wet chemical method. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 18; 1089-1093.
- Wood, A., Giersig, M. Ve Hilgendorff, M., 2003. Size Effects in ZnO: The Cluster to quantum dot transition. **Aust. J. Chem.**, 56, 1051-1057, 2003.
- Wu, L., Gao, Z., Zhang, E., Gao, H., Li, H., Zhang, X., 2010. Synthesis and optical properties of N-In codoped ZnO nanobelts. **Journal of Luminescence**, 130; 334-337.
- Wu, W., Chen, M., Ting, J., 2009. Growth and characterizations of ZnO nanorod/film structures on copper coated Si substrates. **Thin Solid Films**, 518; 1549-1552.
- Wu, Z. Y., Cai, J. H., Ni, G., 2008. ZnO films fabricated by chemical bath deposition from Zinc nitrate and ammonium citrate tribasic solution. **Thin Solid Films**, 516: 7318-7322.
- Yan, Z. J., Zeng, D. W., Xie, C. S., Wang, H., Song, W. L., 2009. Nanostructured ZnO network films deposited on Al₂O₃ substrates by chemical bath deposition. **Thin Solid films**, 517: 1541-1545.
- Yang, J., Lang, J., Li, C., Yang, L., Han, Q., Zhang, Y., Wang, D., Gao, M., Liu, X., 2008. Effects of substrate on morfologies and photoluminescence properties of ZnO nanorods. **Applied Surface Science**, 255: 2500-2503.
- Yang, J., Lang, J., Yang, L., Zhang, Y., Wang, D., Fan, H., Wang, Y., Gao, M., 2008. Low-temperature growth and optical properties of ZnO nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**, 450: 521-524.

- Yang, L. L., Zhao, Q. X., Willander, M., Yang, J. H., 2009. Effective way to control the size of well-aligned ZnO nanorod arrays with two-step chemical bath deposition. **Journal of Crystal Growth**, **311**: 1046-1050.
- Yi, S., Choi, S., Jang, J., Kim, J., Jung, W., 2007. Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, **313**: 705-710.
- Yoğurtçu, Y. K., 2005. **Katıların Fiziki**, Aktif Yayınevi, 436 s., Erzurum.
- Yun, K., Yin, X., Li, J., Wu, J., Wang, Y., Huang, F., 2010. Preparation and DSC application of the size-tuned ZnO nanorays. **Journal of Alloys and Compounds**, **489**: 694-699.
- Yun, S., Lee, J., Yang, J., Lim, S., 2010. Hydrothermal synthesis of Al-doped ZnO nanorod arrays on Si substrate. **Physica B**, **405**: 413-419.
- Zeng, Y., Zhang, L., Kang, M., Fan, H., Wang, R., He, Y., 2009. Enhanced toluene sensing characteristics of TiO₂-doped flowerlike ZnO nanostructures. **Sensors and Actuators B**, **140**: 73-78.
- Zhang, H., Feng, J., Wang, J., Zhang, M., 2007. Preparation of ZnO nanorods through wet chemical method. **Material Letters**, **61**: 5202-5205.
- Zhang, J., Sun, L., Yin, J., Su, H., Liao, C., Yan, C., 2002. Control of ZnO morphology via a simple solution route. **Chemistry of Materials**, **14**: 4172-4177.
- Zhang, R., Kerr, L., 2007. A simple method for systematically controlling ZnO crystal size and growth orientation. **Journal of Solid State Chemistry**, **180**: 988-994.
- Zhang, R., Pan, J., Briggs, P., Thrash, M., Kerr, L., 2008. Studies on the adsorption of RuN₃ dye on sheet-like nanostructured porous ZnO films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, **92**: 425-431.
- Zinc Oxide Rediscovered, The New Jersey Zinc Company, New York, NY, 1957.
- Zor, M., 1998. **Maddenin Elektriksel İletkenlik Özellikleri**. Anadolu Üniversitesi Yayınları, 1060, Eskişehir.
- Zu, P., Tang, Z. K., Wong G., Kawasaki M., Ohtomo A., Koinoma K., 1997. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. **Solid State Communications**, **103**: 459-463.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında büyük bir titizlik, sabır ve özveriyle desteklerini ve katkılarını esirgemeyen tez danışmanım sayın Prof.Dr. H. Salih GÜDER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen değerli hocalarım sayın Doç.Dr. İ. Hakkı KARAHAN ve Yrd.Doç.Dr. H. Ali ÇETİNKARA'ya, deneysel çalışmalarında hep yanımda olan, tezimin tashih ve düzenleme aşamalarında desteklerini gördüğüm Yrd.Doç.Dr. Faruk DEMİR, Yrd.Doç.Dr. H. Zehra AKBAŞ, Öğr.Gör. H. Mustafa ÇAKMAK ve Arş.Gör. Fatih BAYANSAL'a, XRD ölçümleri için yardım ve desteklerini gördüğüm sayın Doç.Dr. Ümit ALVER ve Arş.Gör. Barış AVAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca fedakârlık göstererek sabırla moral desteğini benden esirgemeyen sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Hatay'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi aynı ilde tamamladım. 1997-2001 yılları arasında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünde lisansımı tamamladım. Milli Eğitim Bakanlığına bağlı devlet okullarında 6 yıl öğretmenlik hizmetinde bulundum. 2008 yılından bu yana Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.