

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TiO₂ KATKILI ZnO İNCE FİLMLER

PERİHAN CANSU ŞAHİN

HAZİRAN 2013

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TiO₂ KATKILI ZnO İNCE FİLMLER

PERİHAN CANSU ŞAHİN

HAZİRAN 2013

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

Doç. Dr. Kültiğın ÇAVUŞOĞLU

...../...../.....

.....

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Fizik Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Birol ERTUĞRAL

.....

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

Doç. Dr. Birol ERTUĞRAL

.....

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Birol ERTUĞRAL

.....

Doç. Dr. Serkan SOYLU

.....

Yrd. Doç. Dr. Hakan BEKTAŞ

.....

ÖZET

ZnO ya TiO₂ KATKISININ ELEKTRİK VE OPTİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ

ŞAHİN, Perihan Cansu

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Birol ERTUĞRAL

HAZİRAN 2013, 51 sayfa

Bu çalışmada, ince film elde etme tekniklerinden “Sputturing (Dönel Kaplama) Yöntemi” kullanılarak, cam tabanlar üzerine uygun sıcaklık ve basınç altında çinko asetat çözeltisinin eklenmesiyle ZnO yarıiletken ince filmler elde edilecektir. Ayrıca hazırlanan çözeltiliye uygun miktarda TiO₂ katkısı yapılarak elde edilecek olan TiO₂ katkılı ZnO yarıiletken ince filmlerinin elektriksel ve optik özellikleri incelenecektir.

Elde edilen filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi bu filmlerin fiziksel özelliklerinin de belirlenmesinde oldukça faydalı olacaktır. Katkısız ve TiO₂ katkılı ZnO ince filmlerinin X-ışını spektrumu ve SEM görüntüleri incelenerek sahip oldukları kristal ve amorf yapıları açıkça belirlenecektir.

Anahtar Kelimeler: Yarıiletkenler, TiO₂ katkılı ZnO, Optik özellikler, Yapısal Özellikler.

ABSTRACT

EFFECT OF TiO₂ ADDITION TO ZnO THIN FILMS ON THE ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES

ŞAHİN, Perihan Cansu

Giresun Universty

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL

JUNE 2013, 51 pages

In this thesis, zinc asetat doped ZnO thin films are produced by spin coater method on the microscope glass. Also, electrical and optical properties of TiO₂ doped ZnO semiconductor thin films are investigated.

Examination of structural features of the thin films will be useful for determining the physical properties of these films. After searching XRD and SEM spectra of undoped and TiO₂ doped ZnO thin films, we have briefly introduced the crystal and amorphous structures.

Key Words: Semiconductors, TiO₂ doped ZnO, Optical properties, Structural properties.

TEŞEKKÜR

Tez alıőmamın tım aőamalarında her tırlı bilimsel desteği sağlayan değerli hocam Doç. Dr. Birol ERTUğRAL'a, bilgi birikimleri ve değerli gırüşleriyle katkı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Mehmet ERTUğRAL'a, numune ölçümlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı Araő. Gör. Demet TATAR'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalıőmam sırasında maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen eőim Erdinç şAHİN'e ve aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
TABLolar DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. Yarı iletkenler.....	2
1.1.1. Saf yarı iletken maddeler.....	2
1.1.2. Katkılı yarı iletken maddeler.....	2
1.2. Yarı iletkenlerde bant yapısı.....	3
1.3. Amorf yapı.....	5
1.4. Kristal yapı.....	6
1.4.1. Kristal örgü.....	6
1.4.2. Miller indisleri.....	7
1.4.3. İki boyutlu örgü türleri.....	8
1.4.4. Üç boyutlu örgü türleri.....	9
2. İNCE FİLM KAPLAMA VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ.....	10
2.1. İnce film	10
2.2. İnce film kaplama teknikleri.....	10
2.2.1. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi.....	10
2.2.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi.....	11

2.2.3. Sol-jel yöntemi.....	11
2.3.Ölçüm teknikleri.....	12
2.3.1. Film kalınlığı.....	12
2.3.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	12
2.3.1.2. X-ışınları kırınımı (XRD).....	13
3. FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ.....	15
3.1. Film kaplanacak yüzeyin hazırlanması.....	15
3.1.1. Yüzey temizleme işlemi	15
3.2. Çözelti (solüsyon) hazırlama.....	16
3.3. Dönel kaplama yöntemi.....	18
3.4. Numunelerin tavlama.....	23
4. FARKLI MOLARİTELİ NUMUNELERİN OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	24
4.1. Giriş.....	24
4.2. XRD Sonuçları.....	25
4.3. SEM Sonuçları.....	31
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	35
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	38

TABLÖLAR DİZİNİ

TABLO

1.1. Bazı üç boyutlu örgü türleri.....	9
3.1. İnce film oluşturmada kullanılacak olan $ZnCl_2$ çözeltisi.....	17
3.2.İnce film oluşturmada kullanılacak olan $ZnCH_3COO$ çözeltisi.....	17
3.3.İnce film oluşturmada kullanılacak olan TiO_2 katkılı $ZnCH_3COO$ çözeltisi.....	17
4.1. $ZnCl_2$ katkılı ZnO ince filminin XRD pik verileri.....	29
4.2. $ZnCH_3COO$ katkılı ZnO ince filminin XRD pik verileri.....	30
4.3. TiO_2 katkılı ZnO ince filminin XRD pik verileri.....	30

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1. Bir yarı iletkenin 0 K'de bant yapısı.....	3
1.2. Isıl yol ile uyarılmış bir yarı iletkenin bant yapısı.....	4
1.3. Doğada yer alan katı cisim yapıları.....	5
1.4. Üç boyutlu kristal örgü gösterimi.....	7
1.5. Kübik bir kristale ait bazı düzlemler.....	8
1.6. Hekzagonal birim hücre yapısı.....	8
1.7. a.Eğik örgü, b. Kare örgü, c. Diktörge Örgü, d. Merkezli dikdörtgen örgü, e. Hekzagonal örgü.....	9
2.1. SEM cihazı ve şematik gösterimi.....	13
2.2. XRD cihazının görünümü.....	14
3.1. Dijital ultrasonik temizleyici.....	15
3.2. Dönel kaplama yöntemi işlem basamakları.....	19
3.3. Çalışmada kullanılan dönel kaplama cihazı.....	20
3.4. Dönel kaplama metodunun kontrol arayüzü.....	20
3.5. Döndürme hızının ve süresinin film kalınlığı üzerindeki etkisi.....	21
3.6. Çalışmada kullanılan mikrodalga fırın.....	22
3.7. Çalışmada kullanılan etüv fırın.....	23
4.1. İnce film üretim sürecini anlatan akış diyagramı.....	24
4.2. 0.5 molar ZnCl ₂ ile oluşturulan ZnO ince filminin XRD spektrumu.....	25
4.3. 1 molar ZnCl ₂ ile oluşturulan ZnO ince filminin XRD spektrumu.....	26
4.4. 0.1 molar ZnCH ₃ COO kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin XRD spektrumu.....	26

4.5. 0.5 molar ZnCH ₃ COO kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin XRD spektrumu.....	27
4.6. 1 molar ZnCH ₃ COO kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin XRD spektrumu.....	27
4.7. 0.1 molar TiO ₂ katkılı ZnO ince filminin XRD spektrumu.....	28
4.8. 0.5 molar TiO ₂ katkılı ZnO ince filminin XRD spektrumu.....	28
4.9. 0.5 molar ZnCl ₂ kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin SEM görüntüleri.....	31
4.10. 1 molar ZnCl ₂ kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin SEM görüntüleri.....	32
4.11. 0.5 molar TiO ₂ katkılı ZnO ince filminin SEM görüntüleri.....	32
4.12. 0.5 molar ZnCH ₃ COO kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin SEM görüntüleri.....	33

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a, b, c	Temel öteleme vektörleri
A°	10^{-10} metre
CVD	Kimyasal buhar biriktirme yöntemi
DEA	Diethanolamine
h	Filmin kalınlığı
n	Kırılma indisi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
PVD	Fiziksel Buhar biriktirme
α, β, γ	Üç boyutlu örgü vektörleri arasındaki açılar
λ	Dalga boyu
θ	Bragg yansıma açısı
XRD	X-ışını spektroskopisi

1. GİRİŞ

Çinko oksit, doğada mineral zinkit olarak bulunan, hekzagonal yapıda kristallenen bir bileşik olup, örgü sabitleri $a=3,24 \text{ \AA}$, $c=5,20 \text{ \AA}$ değerine sahiptir. Ayrıca ince filmlerde çinko oksidin bulk wurtzite yapısını koruduğu ve tanecik boyları $50-300 \text{ \AA}$ aralığında yer aldığı gözlemlenmiştir (1). Çinko oksit; organik ve inorganik asitlerle reaksiyona girebilen amfoterik bir bileşik olup, aynı zamanda hem alkaliler hem de amonyak çözeltisi içerisinde çözünerek çinko asetat oluşturabilen bir bileşiktir.

Çinko oksit (ZnO) görünür bölgede optik geçirgenliği yüksek geniş band aralıklı (3.3 eV) yarıiletken bir malzemedir (2). ZnO ince filmler gaz sensörleri, güneş pilleri, optoelektronik cihazlar, şeffaf iletkenler ve optik dalga kılavuzları gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır.

Elektriksel özellikleri açısından çinko oksit, II-VI grup n-tipi yarıiletken bileşiklerden biri olup, oda sıcaklığında yaklaşık 3,5 eV yasak enerji aralığına sahiptir. Çinko oksit yüksek elektriksel iletkenliğe, görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve $10^{-3}-10^{+2} \Omega\text{cm}$ değerleri arasında bir elektriksel dirence sahiptir.

Son yıllarda teknolojik ve bilimsel araştırmalardaki gelişmeler birçok alanda olduğu gibi ince film üretiminde de çeşitli değişimlere neden olmuştur. İnce filmler üzerinde yapılan araştırmalar 1950'li yıllardan günümüze kadar çeşitli yöntemler denenerek yapılmıştır. İnce film elde etmede kullanılan ilk teknik "elektroliz yöntemi" dir. Yarıiletken filmler elde edilmesinde kullanılan çeşitli yöntemler şunlardır: Kimyasal buharlaştırma yöntemi (chemical vapour deposition; CVD), püskürtme yöntemi (spray- pyrolysis), vakumlu buharlaştırma yöntemi (vacuum evaporation; VE) ve dönel kaplama yöntemi (sputtering; sıçratma). İnce filmler, kalınlıkları 100 \AA ile birkaç μm arasında değişen kaplamalar olup, atomların ya da moleküllerin kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmeleriyle hazırlanabilmektedir.

Bu çalışmamızda, ince film elde etme tekniklerinden Sputtering Yöntemi(sıçratma-atom sökme yöntemi) kullanılarak ZnO yarıiletken ince filmler

elde edilecektir. Elde edilen katkısız ve TiO₂ katkılı ZnO ince filmlerinin X-ışını spektrumu incelenmesi hedeflenilmektedir.

1.1. Yarıiletkenler

Genel olarak maddeler elektriksel iletkenliklerine göre sınıflandırılır. Elektriksel iletkenliğin, maddelerin öz direnç değerlerine göre değişimini gösteren denklemler aşağıda verilmektedir (3).

$$\text{Metal , } 10^{-6}\Omega.m \leq \rho \leq 10^{-4}\Omega.m \quad (1.1)$$

$$\text{Yarıiletken , } 10^{-6}\Omega.m \leq \rho \leq 10^{10}\Omega.m \quad (1.2)$$

$$\text{Yalıtkan , } \rho \leq 10^{10}\Omega.m \quad (1.3)$$

Yarıiletkenlerdeki elektriksel iletim, yarıiletkenin bulunduğu iletim bandındaki serbest elektronlar ve valans bandındaki holler tarafından gerçekleştirilir. Bant yapıları dolu veya boş iletkenlik bantlarından oluşur. Bu bant yapıları her ne kadar yalıtkan maddelerin bant yapılarına benzese de değerlik ve iletkenlik bandı arasında kalan yasak enerji aralığı yalıtkan maddelerde daha azdır.

Yarı iletken maddelerin ısı yoluyla iletkenliklerinin artması ve öz direncinin azaltılabilmesi nedenleri ile elektronik sanayisinde çokça tercih edilmektedir (4).

1.1.1. Saf yarıiletken maddeler

Aynı cins atomdan veya molekülden meydana gelene yarıiletkenlere saf yarıiletken denir. Bu cins yarıiletkenlerde iletim bandında bulunan her elektrona karşılık valans bandında bir boşluk meydana gelmektedir. Boşluk sayısı her zaman iletim bandında yer alan elektron sayısına eşit olmalıdır.

1.1.2. Katkılı yarıiletken maddeler

Maddelerin elektriksel iletimi boşluklar (holler) ya da elektronlar aracılığı ile yapıldığı bilinmektedir. Bu bağlamda, yarıiletkene uygun değerlerde atomların ya da

moleküllerin katkılanması ile elektrik iletimi sadece elektronlar ya da boşluklar aracılığıyla sağlanabilir. Sonuç olarak ise katkılı yarıiletken madde elde edilmiş olunur.

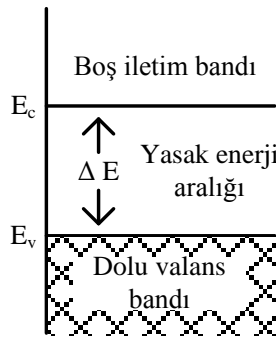
Katkılama işlemi sonucunda yarıiletken maddenin elektriksel özelliklerinde önemli derecede değişiklikler meydana gelmektedir. Katkılama işlemi sonunda, eğer yarı iletken donör atomları ile katkılanmış ise n-tipi, akseptör atomları ile katkılanmış ise p-tipi iletim gösterir.

n-tipi yarıiletken maddelerde elektron konsantrasyonu, boşluk konsantrasyonundan daha fazladır. Bu tip yarı iletkenler donör atomları ile katkılandırılarak elde edilir. Elektrik iletkenliğine katkıda bulunan çoğunluk taşıyıcılarını elektronlar oluşturur.

p-tipi yarı iletken maddeler de ise boşluk konsantrasyonu serbest elektron konsantrasyonundan daha fazladır. P-tipi yarıiletken maddeler akseptör atomları katkılanarak elde edilmektedir. Elektriksel iletkenliğe katkıda bulunan çoğunluk taşıyıcıları ise konsantrasyonu fazla olan boşluklardır.

1.2. Yarıiletkenlerde bant yapısı

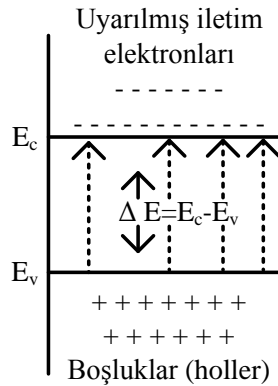
Katılarda enerji yarılmaları çok küçük değerlerdedir (10^{-19} eV). Bu küçük enerji farklılıklarının ayırt edilememesi nedeniyle katıların sahip oldukları enerji farkları süreklilik gösterir ve bant teorisiyle incelenir. Bir katının bant yapısı, o maddenin elektriksel ve optik özellikleri hakkında bilgi edinilmesi için oldukça önemlidir. Aşağıda verilen grafikte bir yarıiletkenin bant yapısı sıcaklık $0 K$ iken gösterilmektedir (5).



Şekil 1.1. Bir yarı iletkenin $0 K$ 'de bant yapısı.

Şekil 1.1’de verilen grafikte, E_v , bağlı elektronların bulunduğu valans bandının sahip olabileceği en yüksek enerji seviyesi, E_c , serbest elektronların sahip olabileceği en düşük enerji seviyesini göstermektedir. Bu enerji seviyeleri arasında yer alan bant ise yasak enerji bandını ifade etmektedir ($\Delta E = E_c - E_v$). Yasak enerji bandında elektronlar yer almamaktadır. Grafikten anlaşılacağı üzere bütün elektronlar valans bandında bulunur. Dolayısıyla bu katı elektriksel iletim göstermez yani yalıtkandır (6).

Yarıiletken maddelerde ise ısı veya ışık yoluyla uyarılan elektronlar, valans bandından iletim bandına geçerler. İletim bandına geçen elektronlar, valans bandında holl adı verilen boşluklar bırakırlar. Bu sayede pozitif yüklü kabul edilen holleri başka elektronlar doldurur ve bant içerisinde bir yer değişim meydana gelir. Bu yer değişiminin sonucunda elektriksel iletim gerçekleşmiş olur. Sıcaklığın artmasıyla elektronların ve hollerin sayısı artacağından yarıiletkenin iletkenliği de artmış olur. Isıl yol ile uyarılmış bir yarıiletkenin bant yapısı Şekil 1.2’de gösterilmektedir.



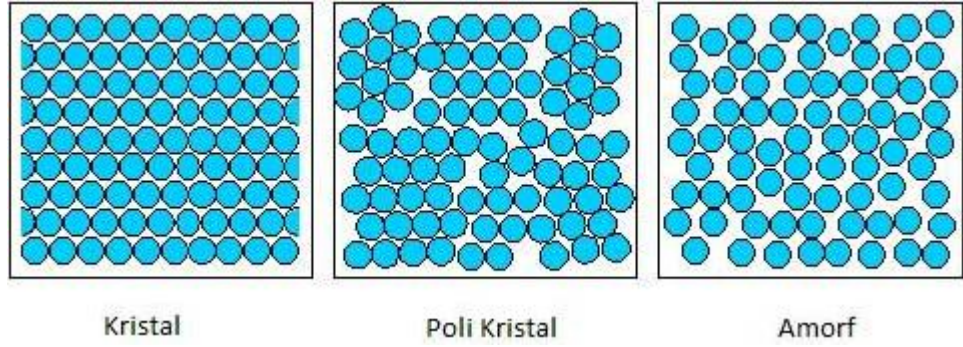
Şekil 1.2. Isıl yol ile uyarılmış bir yarıiletkenin bant yapısı.

Bir yarı iletken malzemenin elektriksel iletkenliği, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki boşluklar (holler) aracılığıyla gerçekleşir. Ayrıca yarıiletken maddelere yapılan atom katkıları elektriksel iletkenliğin değişimine neden olur. Bu neden ile yarıiletken maddeler saf ve katkılı olmak üzere iki ayrı grupta incelenir.

1.3. Amorf yapı

Karakteristik geometrik şekillere sahip olmayan katılara amorf yani şekilsiz adı verilmektedir. Bu yapıda atomlar rastgele düzenlenmiş olup, belirli bir periyodik dağılımları mevcut değildir. Gazlar, sıvılar, camlar, plastiklerin büyük çoğunluğu ve bazı aşırı hız ile soğutulmuş metaller amorf yapıya sahiptir (7).

Aşağıda verilen grafikte doğada yer alan katıların, atomlarının yerleşimine göre ayrımı görülmektedir.



Şekil 1.3. Doğada yer alan katı cisim yapıları.

Şekil 1.3'ten görüldüğü üzere, kristal katılarda atomlar düzenli olarak yerleşmiştir. Polikristal katılar bölgesel kristal yapıya sahiptir. Amorf yapılarda ise atomlar rastgele dağılmıştır.

Amorf maddelerin mekanik sağlamlığı, kırılma indisleri, elektriksel ve ısı iletkenlikleri katı üzerinde her yerde aynıdır. Isıtıldıklarında ise yumuşayarak akıcılık kazanırlar. Dolayısıyla erimenin başladığı ve bittiği sıcaklık derecesi arasında bir fark vardır. Bu nedenden dolayı amorf yapılarda belirli bir erime noktasının varlığından söz edilemez.

Amorf maddeler, özgün yarıiletkenlere benzemektedirler. Fakat bu özelliğin kırık bağlar gibi örgü kusurlarından meydana geldiği bilinmektedir. Kristal yapılardan farklı olarak, amorf yapıların atomları arasındaki kısa mesafede düzenli olması, atomlar arasında ki mesafenin artması durumunda ise düzensizlik durumunun ortaya çıkması durumu görülmektedir. Bu sebepten dolayı amorf maddelerin elektronik bant yapısı tam olarak açıklanamamaktadır.

Amorf yarıiletken maddelerde hem boşluklar hem de elektronlar akım taşıyabilir. Yük taşıyıcıları amorf yapılarda daha çok dağılırlar. Dolayısıyla ortalama alınan serbest yol yapının düzensizliği ölçeğinde olur.

En fazla incelenmiş iki amorf yarıiletken türü vardır. Bunlar silisyum ve germanyum gibi dört yüzlü olan yapılar ile kireçli camlardır. Kireçli camların içerisinde kükürt, selenyum ve tellür gibi kireçleyici elementler yer almaktadır.

Dört yüzlü yapıda olan yarıiletkenlerin kırık bağları hidrojen ile doyurulduktan sonra kristal yapıların özelliklerine benzer. Daha sonra kimyasal yolla katlandırılabilen bu amorf yarıiletken maddelerin en büyük avantajı, geniş yüzeyli ince filmlerin kolaylıkla üretilebilmesi ve maliyetinin düşük olmasıdır.

1.4. Kristal yapı

Bir yapıyı meydana getiren atomlar, moleküller veya iyonlar periyodik olarak düzenli ise bu tür yapılara kristal adı verilir. Bu düzenli diziliş tekrarlanan bir karaktere sahiptir ve belirli bir doğrultu da gidildiğinde atomlar arası uzaklık ve atom çevreleri birbirleriyle özdeşir.

Kristal yapıyı meydana getiren düzenli dizilişin en küçük hacimsel birimine hücre denir. Tek bir hücre kristalin bütün geometrik özelliklerini barındırmaktadır. Bu birim yapıtaşları bir araya gelmesiyle yapının tamamı elde edilir. Kristal yapıdaki katılar sabit bir sıcaklık değerinde erirler.

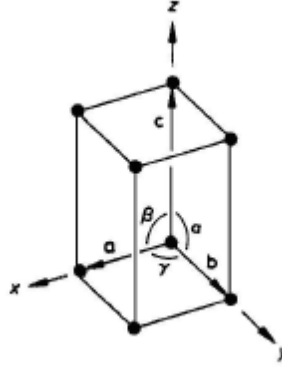
Bütün metaller ve bazı seramikler kristal yapıdadırlar. Bu yapılar, sıvı halde düzensiz bir yapıda iken katılaşma evresinde belirli bir düzene göre dizilmektedirler.

1.4.1. Kristal örgü

Katıyı oluşturan taneciklerin belirli bir düzen içinde ve üç boyutlu olarak dizilmesiyle meydana gelen yapıya kristal örgü adı verilmektedir. Diğer bir deyişle kristal örgü, her bir atom veya molekül için özel bir yer tutan taneciklerin tam bir organizasyonudur. Bu yapılar tamamen geometrik bir yapıda olup çok düzenli ve sıkışıktırlar. Periyodik tekrarlama ile uzayı doldururlar.

Kristalin geometrik özellikleri ile ilgilenen bilim dalı kristalografi de (x, y, z) eksenleri boyunca olan en yakın örgü noktalarının mesafeleri ve doğrultuları (a, b, c)

vektörleri tarafından belirlenir (8). Bu vektörler arasındaki açılar ise (α, β, γ) ile gösterilir. Aşağıda verilen grafikte üç boyutlu bir kristal örgü için kristalografik eksenler ve birim hücre gösterilmektedir.



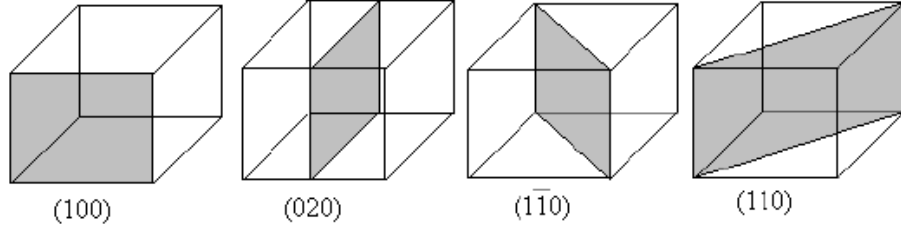
Şekil 1.4. Üç boyutlu kristal örgü gösterimi.

1.4.2. Miller indisleri

Kristallerde kolaylık olması için doğrultuları ve düzlemleri belirlemede herhangi bir başlangıç noktası vermeden belirleyecek gösterim için kullanılan indislere Miller indisleri denir. Başlangıçtan herhangi bir hkl noktasına uzanan doğrultuyu inceleyecek olursak, [hkl] ifadesi hkl doğrultusunu gösterir iken () parantez içinde gösterilen Miller indisleri, paralel düzlemler veya tek bir düzlemi ifade eder. Herhangi bir P düzleminin Miller indislerini tayin etmek için sonraki sayfada verilen işlemler sıra ile takip edilir (9).

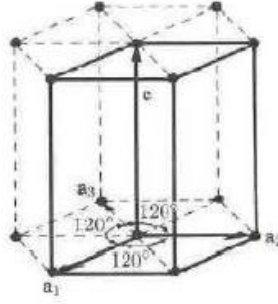
1. P düzleminin a,b ve c eksenlerini kestiği noktaların yerleri sıra ile a,b ve c örgüsü sabitleri cinsinden hesaplanır. Bu kesim noktalarına sırayla x, y ve z denir.
2. x/a , y/b ve z/c oranları hesaplanır
3. İkinci maddede hesaplanan oranların çarpmaya göre tersleri alınır.
4. Üçüncü maddedeki oranlar ortak bir çarpanla çarpımı sonucunda en küçük tamsayı değerleri elde edilir. Elde edilen bu tamsayılar P düzleminin Miller indisleridir ve bu düzlemi (hkl) şeklinde ifade eder.

Şekil 1.5'te kübik kristal sistemine ait bazı düzlemler görülmektedir.



Şekil 1.5.Kübik bir kristale ait bazı düzlemler.

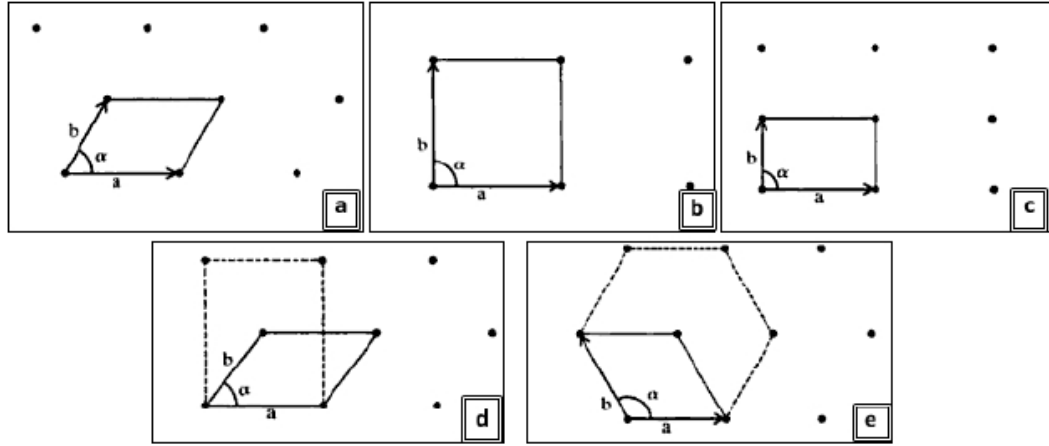
Hekzagonal yapılarda Miller indislerinin kullanılması bazı karışıklıklara yol açmaktadır. Bu yüzden bu tip yapılarda farklı bir gösterim şekli kullanılmaktadır. Bu tip kullanımda üç yerine dört adet eksen kullanılır. a_1 , a_2 , a_3 ve c eksenleri ile düzlemler belirlenirse bu eksenlere denk gelen indisler $(hkil)$ olarak alınır. Hekzagonal yapılarda kullanılan dört eksenli gösterim Şekil 1.6'da verilmektedir (10).



Şekil 1.6.Hekzagonal birim hücre yapısı.

1.4.3. İki boyutlu örgü türleri

Eğik türden bazı özel örgülerin $2\pi/3$, $2\pi/4$ veya $2\pi/6$ acılık dönme simetrisi veya ayna simetrisi olabilir. Bu yeni işlemler altında değişmez kalan bir örgü kurulmak istenirse a_1 ve a_2 vektörlerine kısıtlama getirilerek özel bir örgü türü meydana getirilir (11).



Şekil 1.7. a. Eğik örgü, b. Kare örgü, c. Dikdörtgen örgü, d. Merkezli dikdörtgen örgü, e. Hekzagonal örgü.

1.4.4. Üç boyutlu örgü türleri

Bu grupta en genel örgü türü triklinik olup 13 tane özel örgü bulunur. Hücre yapısı ve özelliklerine göre sınıflandırıldığı zaman triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve hekzagonal olmak üzere yedi farklı hücre tipine dayalı sistemler olarak sınıflandırılırlar. Uzayda bir eksen takımının, eksenleri arasındaki açılar α , β ve γ iken eşit hacimlere ayrılmış yapının birim hücre boyutları ise a, b ve c'dir. Aşağıda verilen tabloda üç boyutlu bazı örgü türleri verilmektedir (12).

Tablo 1.1. Bazı üç boyutlu örgü türleri.

Kristal sistemi	Bravais örgüsü	Birim hücre özellikleri	Örnekler
Triklinik	Basit	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
Monoklinik	Basit	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
	Taban merkezli		
Ortorombik	Basit	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ga, Fe_3C
	Taban merkezli		
	Yüzey merkezli Hacim merkezli		
Tetragonal	Basit	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	TiO_2
	Hacim merkezli		
Kübik	Basit	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe, NaCl, Cu, Au
	Hacim merkezli		
	Yüzey merkezli		
Trigonal	Basit	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi
Hekzagonal	Basit	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	Zn, Cd

2. İNCE FİLM KAPLAMA VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ

2.1. İnce Film

İnce filmler, bir yüzey üzerine kaplanmış ve kalınlığı mikron seviyesinde olan tabakalara verilen isimdir. Kaplanan yüzeyin ömrünü arttırmak veya dayanıklı olmasını sağlamak, ışık geçirgenliğini arttırmak veya engellemek gibi amaçları vardır. Uygulama alanları oldukça geniş olan ince filmler sensör, mikro elektronik ve fotovoltajik sistemler, kamera lensleri, optik filtreler ve birçok sanayi uygulamasında kullanılmaktadır. Bu uygulamalar için üretilmiş olan ince filmlerin optik yapılarının iyi bir biçimde analiz edilmesi gerekir (13).

2.2. İnce Film Kaplama Teknikleri

İnce film elde etmenin birçok yolu bulunmasına rağmen bu yöntemler iki ana başlık altında toplanabilir. Bunlar fiziksel buhar biriktirme (Physical vapor deposition) ve kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition) olarak bilinmektedir.

2.2.1. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi

Fiziksel buhar kaplama (PVD) teknolojisinde vakumlu ortamda buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, kaplanacak olan malzemenin üstünde ince bir film katmanı olarak biriktirilir. Genelde 1-5 mikron arasında taban kalınlıkları elde edilir. Elde edilen ince tabakalar 200 ile 500 °C arasında gerçekleştirilir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden bazıları aşağıda verilmektedir.

- Sıçratma biriktirme
- Lazer biriktirme
- İyon kaplama
- Elektron demeti
- Daldırma
- Magnetron sıçratma

2.2.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknolojisinde malzeme veya kimyasal bileşikler buharlaştırılarak, sıcak yüzeyler üzerinde ayrıştırılır. PVD'ye göre daha homojen bir elde etmek mümkündür. Kaplamalar 850 ila 1000 °C arasında gerçekleştirilir (14).

2.2.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi çözelti formundan yola çıkılarak seramik, cam ve kompozit malzemeler üretme tekniği olarak bilinmektedir (15). Yöntemde ilk olarak tuz ve kimyasal çözücüler yardımıyla çözelti elde edilir. Daha sonra, bu çözelti eskitme ve buharlaştırma gibi bir takım işlemlerden geçirilerek jel elde edilir. Kaplamaya hazır hale gelen bu jel, tek ya da çok bileşenli oksit filmlerin üretim tercihinde ve yaygın olarak kullanılır. Diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında, sol-jel yönteminin avantajları şu şekilde sıralanabilir (16).

- Birçok katmanlı kaplamalar yapılabilir.
- Filmler düşük sıcaklıklarda üretildiği için enerjiden tasarruf edilmesi, kristalizasyonun ortadan kalkması.
- Geniş yüzeylere kolayca uygulanabilir.
- Hem pürüzlü hem de pürüzsüz yüzeylerin homojen olarak kaplanmasını sağlar.
- Nano kristal yapılara ulaşmak mümkündür.

Sol-jel metodunun dezavantajları ise sıra ile aşağıda verilmiştir.

- Filmlerin elde edilme sürecinin uzun olması.
- Çözelti için sağlığa zararlı kimyasalların kullanılması ve bu kimyasalların maliyeti.
- Filmler üzerinde küçük çaplı gözeneklerin ve çökeltilerin var olması.

Sol-jel tekniği uygulama açısından farklı yöntemlere sahiptir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda verilmektedir.

- Döndürme kaplama yöntemi (Spin coating)
- Daldırma kaplama yöntemi (Dip coating)
- Akış kaplama yöntemi (Flow coating)
- Püskürtme kaplama yöntemi (Spray coating)
- Lamine kaplama yöntemi (Laminar coating)
- Merdaneli kaplama yöntemi (Roll coating)
- Baskı kaplama yöntemi (Printing)

2.3. lm teknikleri

Bu bölümde ince film yapılarının ve karakteristiklerinin hangi cihazlar ile belirlendiği anlatılmaktadır.

2.3.1. Film Kalınlığı

Bir ince filmin kalınlığı geometrik, ktle ve yapı olmak üzere  Şekilde ele alınabilir. Geometrik kalınlık, kaplanan tabakanın kalınlığını yani alt yüzeyi ile üst yüzeyi arasındaki kalınlığı vermektedir. Bu kalınlık iki yüzeyin ayrılması ile elde edilir. Mikron, mikro in, nanometre mertebelerinde kalınlıklar ölçülebilir. Ktle kalınlığı elementel analizin sonucunda hesaplanır. Bu Şekilde yapılan ölçüm mikrogram/cm³ mertebesindedir.

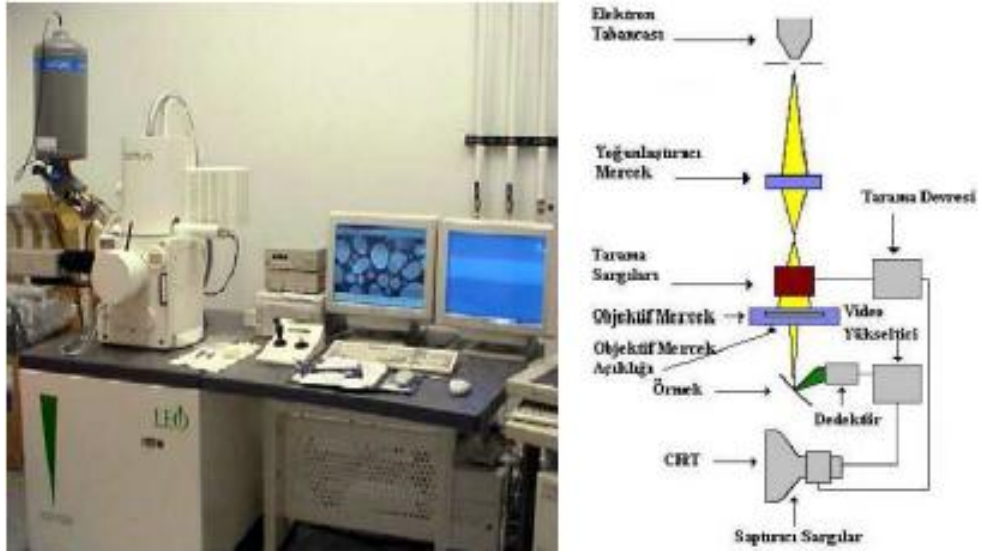
Yapı kalınlığı ise X-ıŐınımı kırınımı ile bulunabilir. Elde edilen veriler ile kaplamada var olan kristal düzlemler görülebilir. Yapı kalınlığı, filmin yoğunluğuna, mikro yapısına, karıŐımına ve kristalografik yönelimine bağlı olarak farklılık göstermektedir.

2.3.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Yüksek voltaj ile hızlandırılmıŐ elektron parçacıklarının numune üzerine odaklandırılarak, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılırken numune yüzeyinde yer alan atomlar ile elektronların birbirleri arasında oluşan etkileşim sonucunda meydana gelen sinyalin toplanarak, glendiriciden geçirilmesinden sonra

bir katot ışın tüpünün ekranına aktarılmasıyla SEM yönteminde görüntü elde edilmektedir. Gelişmiş sistemlerde elde edilen etkileşim sinyalleri bilgisayar monitörüne gönderilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu üç temel kısımdan oluşmaktadır. Bunlar optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemidir.

Optik kolon kısmında, elektron tabancası yardımıyla oluşturulan elektron demetini kaynağa doğru odaklamak için objektif merceği ve elektron demetini hızlandırmak için uygulanan yüksek gerilim kaynağı anot plakası, yüzeyin tarama işleminin yapılması için tarama bobinleri, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler yer almaktadır (17). Şekil 2.1’de Sem cihazının şematik gösterimi ve resmi verilmektedir.



Şekil 2.1. SEM cihazı ve şematik gösterimi.

2.3.1.2. X-ışınları kırınımı (XRD)

Kristal yüzeye gelen ve alt tabakalardan yansıyan ışınların aldıkları yol, dalga boyunun tam katına eşit olduğu zaman x-ışını kırınımı gerçekleşmektedir. Alınan yolun dalga boyuna eşit olmaması durumunda ise ışınlar birbirini sönmüleyerek kaybolacaktır. Kırılan ışınların doğrultuları sadece birim parçacığın şekli ve boyutu ile belirlenirken, kırılan ışın demetlerinin şiddeti parçacıklar içindeki atomların yerleri hakkında bilgi vermektedir.

Işın demeti yolu üzerinde yer alan bütün kristal atomlarının saçtığı ışınlar kırınım demetini meydana getirmektedir. Kırınımına uğrayan X-ışın demetinin şiddeti, gelen demetin şiddetine göre çok zayıftır. Tek dalga boyuna sahip X-ışınlarının kırınımı sadece Bragg yasasını sağlayan özel açılarda oluşmaktadır. Bragg yasası iki şekilde kullanılabilir. Bunlardan birincisi, bilinmeyen bir numune üzerinde dalga boyu bilinen bir monokromatik X-ışını kullanılarak kırılma meydana getirilir. Kırınımın açıları ölçülerek bilinmeyen düzlemler arası mesafe hesaplanır. Bu şekilde malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilmiş olunur (18). İkinci olarak ise, bilinmeyen bir malzemeye gönderilen X-ışını, bilinen bir kristalden geçirilerek kırınımına uğramış dalga boyları belirli açılarda hesaplanır. Bu sayede bilinmeyen numunede yer alan elementlerin nitel (kalitatif) ve nicel (kantitatif) analizleri gerçekleştirilmiş olur. Aşağıda verilen şekilde XRD cihazının resmi görülmektedir.



Şekil 2.2. XRD cihazının görünümü.

3. FİMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Film kaplanacak yüzeyin hazırlanması

İnce filmlerin üretim sürecinde, filmin yüzeye tutunabilmesi ve homojen bir şekilde dağılabilmesi için yüzey seçimi yüksek önem taşımaktadır. Filmin kaplanacağı yüzey düz ve temiz olmak zorundadır. Film üretilecek yüzeyin tozlu veya kirli olması, üzerinde çiziklerin bulunması durumunda, oluşturulacak ince filmin yapısı düzgün olmayıp, kalitesi düşük olacaktır. Ayrıca, film kaplanacak yüzeyin tavlama sıcaklığına da dayanıklı olması gerekmektedir.

İnce film üretilecek yüzeyi film kaplamaya hazırlamak için bir takım kimyasal ve fiziksel işlemden geçirmek gerekmektedir. İlk olarak çalışmada ve yöntemde ihtiyaç duyulan camın boyutları hesaplanarak uygun boyutlarda kesilir. Daha sonra kesilen camları temizlemek için kimyasal çözücüler kullanılır.

3.1.1. Yüzey temizleme işlemi

Standart deney camı eni ve boyu 1'er cm olacak şekilde kesilmiştir. Yapılan çalışmada kesilen camların temiz olması elde edilecek sonuçlar açısından önemli bir rol oynamaktadır. Bu yüzden ilk olarak saf suda yıkanan camlara sırayla aşağıda verilen işlemler uygulanmıştır.

- a. Behere doldurulan saf sunun içine üzerinde ince film üretilecek olan camlar eklenmiştir.
- b. Beher dijital ultrasonik temizleyicinin içerisinde 480 saniye bekletilmiştir. Çalışmada kullanılan temizleyici Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Dijital ultrasonik temizleyici.

- c. Daha sonra yukarıda verilen işlemler camların içinde bulunduğu behere aseton eklenerek tekrarlanmıştır.
- d. Son olarak ise asetonu döküp yerine metanol eklenmiş ve dijital ultrasonik temizleyicide yeniden 480 saniye bekletilmiştir.
- e. Yukarıda verilen işlemler sıra ile 2-3 kez tekrar edilmiştir.

3.2. Çözelti (solüsyon) hazırlama

İnce film elde etmek için hazırlanan çözeltiler 0.1, 0.5 ve 1 molar olarak hazırlanmıştır. Çözeltilerde kullanılacak olan maddelerin molar ve mol hesapları aşağıda verilen formüller yardımıyla yapılmıştır.

$$M = \frac{n}{V} \quad (3.1)$$

$$n = \frac{m}{M_A} \quad (3.2)$$

3.1 ve 3.2'de verilen denklemlerde; M , molar, n , mol, V , hacim, m , kütle ve M_A , atomik kütle olarak gösterilmektedir. Çözeltilerde kullanılacak maddelerin kütle miktarları denklem (3.1) ve (3.2) kullanılarak elde edilen yeni denklem (3.3)'te verilmektedir.

$$m = M.V.M_A \quad (3.3)$$

Numunelerde kullanılacak olan çözelti miktarları ve içerikleri Tablo 3.1, 3.2 ve 3.3'te gösterilmektedir.

Tablo 3.1. İnce film oluşturmada kullanılacak olan $ZnCl_2$ çözeltisi.

$ZnCl_2$ çözeltisi	
$M_A=136,28$ gr/mol.	
0.5 molar	1 molar
10 ml saf su + 3 damla DEA + 3 damla Propanol	10 ml saf su

Tablo 3.2. İnce film oluşturmada kullanılacak olan $ZnCH_3COO$ çözeltisi.

$ZnCH_3COO$ çözeltisi		
$M_A=124,4263$ gr/mol		
0.1 molar	0.5 molar	1 molar
10 ml saf su + 10 ml propanol + 5 damla DEA	10 ml saf su + 10 ml propanol + 5 damla DEA	20 ml propanol + 5 damla DEA

Tablo 3.3. İnce film oluşturmada kullanılacak olan TiO_2 katkılı $ZnCH_3COO$ çözeltisi.

TiO_2 katkılı $ZnCH_3COO$ çözeltisi	
$M_A=79,87$ gr/mol.	
0.1 molar	0.5 molar
10 ml saf su + 0.1 mol TiO_2 + 0.1 mol $ZnCH_3COO$	10 ml saf su + 0.5 mol TiO_2 + 0.5 mol $ZnCH_3COO$

3.3. Dönel kaplama yöntemi

Dönel kaplama, film elde edilecek yüzeyin yatay eksen etrafında döndürülürken üzerine sol damlatılması ve damlatılan solün merkezkaç kuvvetinin etkisiyle, yüzeyin üzerine yayılmasına dayalı bir yöntemdir. Elde edilecek filmin kalınlığı çözelti şartlarına, döndürme süresine, döndürme hızına, tavlama, sıcaklığı bağlı olarak ayarlanmaktadır. Döner kaplama yöntemi endüstride seri üretim yolu ile film oluşturmada sıkça tercih edilen bir yöntemdir.

Dönel kaplama metodunun, diğer film kaplama yöntemlerine göre belli başlı üstünlükleri vardır (19). Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

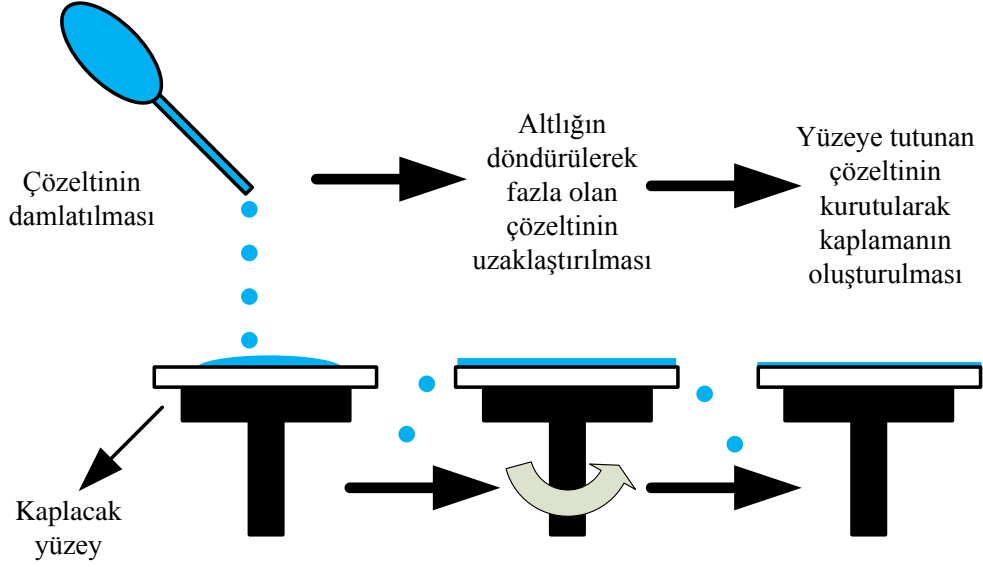
- Deneilerin ekonomik olarak gerçekleşmesini sağlar.
- Üretilmek istenen film çok katmanlı olarak kaplanabilir.
- Yüzeyin sadece bir tarafının kaplanması istendiğinde tercih edilmektedir.
- Filmin homojen olarak kaplanmasını sağlar.

Yöntemin var olan üstünlüklerinin yanı sıra, yöntemin bazı sınırlamaları da mevcuttur. Bunlardan bir tanesi film kaplanacak yüzeyin temiz olmaması ya da film oluşturmak için hazırlanan çözeltinin uygun olmaması nedeni ile elde edilen ince filmlerin yetersiz kalmasıdır.

Dönel kaplama yöntemi genel olarak dört aşamadan oluşmaktadır. Bunlar sıra ile aşağıda gösterilmektedir (20).

1. Biriktirme
2. Döndürme
3. Durdurma
4. Buharlaştırma

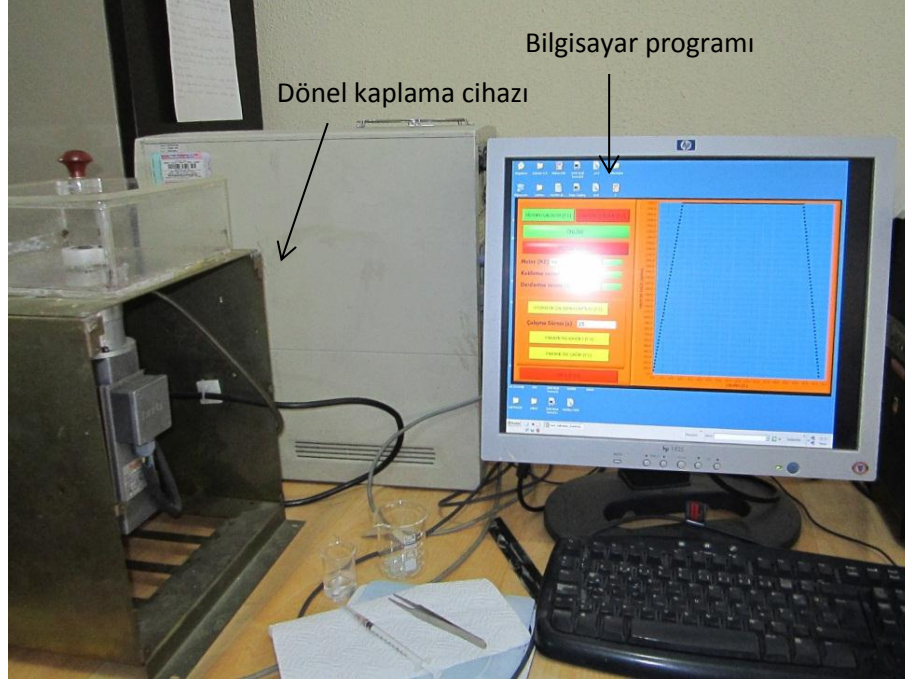
Dönel kaplama yönteminin işlem basamakları Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Dönel kaplama yöntemi işlem basamakları.

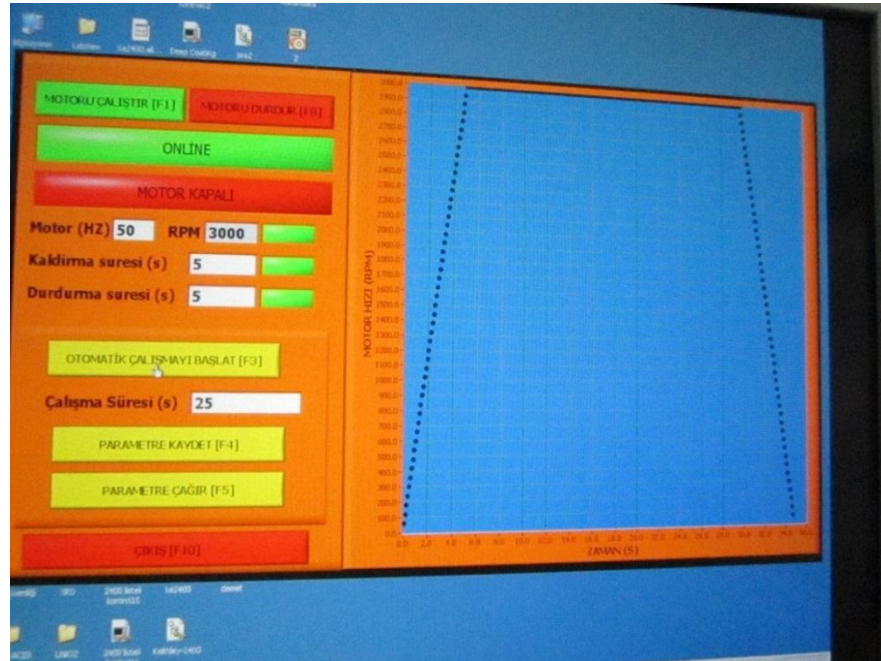
İlk aşamada yani biriktirme aşamasında, döndürülecek kısma (taşıyıcı) sabitlenmiş olan yüzey üzerine sol damlatılmaktadır. İlk konumu durağan olan taşıyıcı döndürülmeye başlatılır. Çalışmada ihtiyaç duyulan döndürme hızına en kısa sürede ulaşılmalıdır. Çünkü dönme hızının kısa sürede sabit duruma geçmesi, film kalınlığının düzgün olmasını etkileyecektir.

Dönme sırasında, yüzey üzerine damlatılmış sol merkezkaç kuvvetinin etkisiyle tüm yüzeye dağılır. Dönme işlemi esnasında filmin kalınlığı azalır ve dönme sonunda filmin kalınlığı tüm yüzeyde aynı olur. Taşıyıcının durdurulmasından sonra, buharlaştırma işlemi gelir. Bu işlemde, filmin oluşturulacağı yüzey fırınlanır. Çalışmada kullanılan dönel kaplama cihazı Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan dönel kaplama cihazı.

Çalışmada kullanılan dönel kaplama metodunun kontrol ara yüzü ise Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Dönel kaplama metodunun kontrol ara yüzü.

Şekil 3.4'te görüldüğü üzere dönel kaplama cihazının dakikadaki devir sayısı 3000 olarak alınmıştır. Çalışma süresi 25 saniye olarak seçilmiştir. Bu da demek oluyor ki üzerine çözelti (solüsyon) eklenen cam, 25 saniye 3000 devirde döndürülecektir.

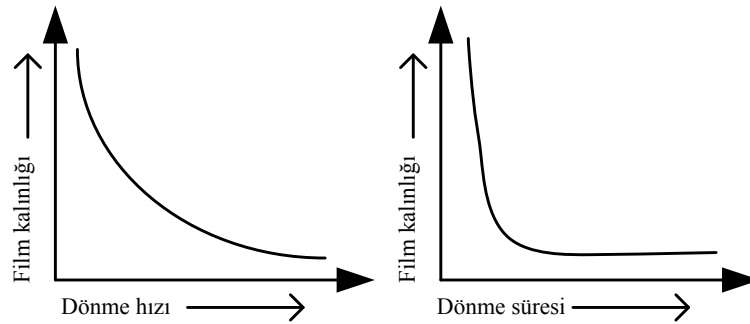
Kaldırma ve durdurma süreleri ise beşer saniye seçilmiştir. Yani camın üzerinde durduğu dönen parçanın hareketsiz halden 3000 devire ulaşması beş saniye sürecektir. Aynı zaman 3000 devirde dönen camın da durma süresi beş saniyedir. Tüm numuneler için dönel kaplama metodunun parametreleri aynı alınmıştır.

Dönel kaplama yönteminde elde edilecek filmlerin kalınlığını ifade eden denklem (3.4)'te verilmektedir.

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho w^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (3.4)$$

Yukarıda verilen denklemde h_0 damlatılan çözeltinin yüksekliğini, ρ çözeltinin yoğunluğu, w film kaplanacak yüzeyin döndürme hızı, t döndürme süresi, η çözeltinin viskozitesini ifade eden sembollerdir.

Denklemden anlaşılacağı gibi, tavlama öncesi çözeltiden oluşturulacak olan filmin kalınlığı taşıyıcının hızı ve döndüğü süreye bağlıdır. Aynı zamanda, ince film elde etmek için hazırlanan çözeltinin molaritesinin azaltılması, daha ince filmlerin oluşturulmasına olanak sağlamaktadır. Film kalınlığının, taşıyıcının döndürme hızına ve döndürme süresine bağlı değişimini gösteren grafikler Şekil 3.5'te verilmektedir.



Şekil 3.5. Döndürme hızının ve süresinin film kalınlığı üzerindeki etkisi.

Bu çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak, buharlaştırma işlemi hem etüv fırın hem de mikrodalga fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikro dalga fırının kullanılmasının nedeni ise yüzey üzerinde yer alan moleküllerin titreştirilerek daha düzgün ve kaliteli bir ince filmin üretilmek istenmesidir.

Mikro dalga fırının çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 100°C (2. Güç kademesi) seçilmiştir. Etüv fırının çalışma sıcaklığı ise 150°C'dir. İnce film numunelerinin bu fırınlarda bekletilme süreleri eşit ve 5 dakika olarak seçilmiştir. Çalışmada kullanılan mikro dalga fırının ve etüv fırının resimleri sırayla Şekil 3.6'da ve Şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.6. Çalışmada kullanılan mikro dalga fırın.



Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan etüv fırın.

3.4. Numunelerin tavlama

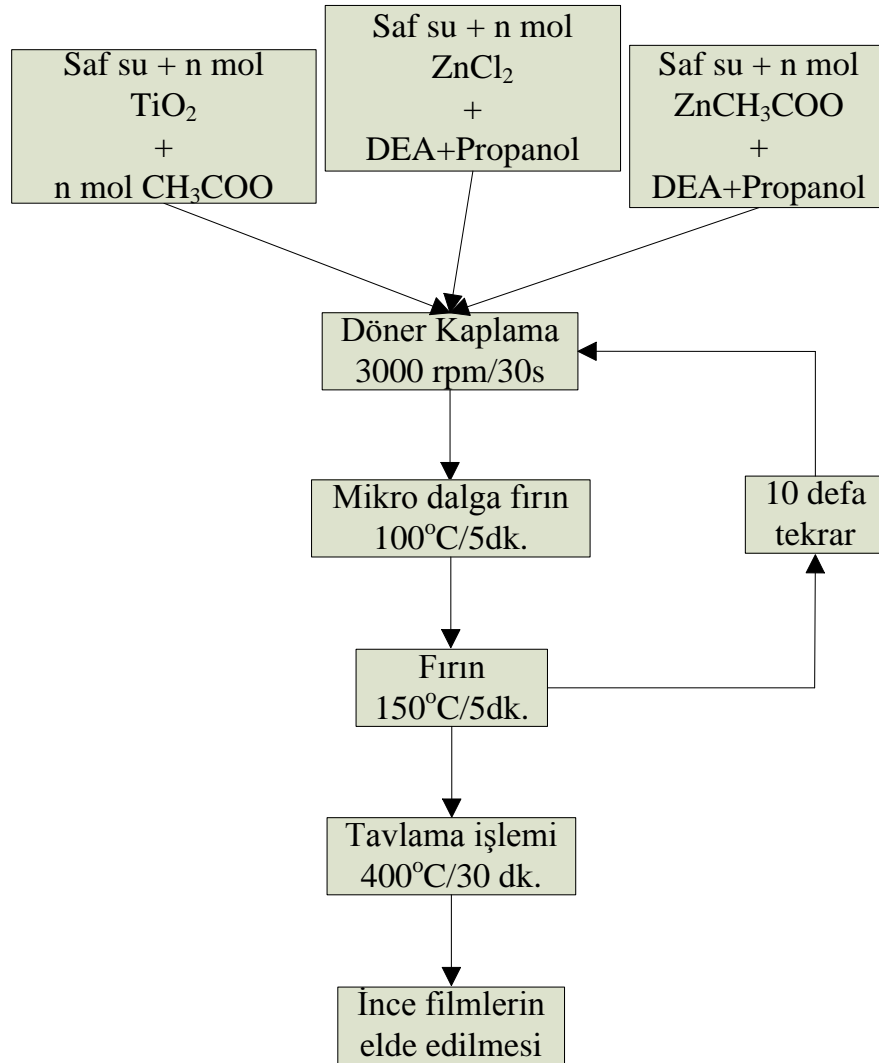
Tavlama, yüzey üzerine kaplanan filmin kristal yapısını iyileştirmek amacıyla kullanılan çözeltilerin, çözücülerini buharlaştırarak, ısı enerjisi yolu ile filmi oluşturan molekülleri titreştirmesi ve yüzey üzerinde bulunması en olası yerlere yerleştirilmesi işlemine verilen isimdir.

Tavlama işlemi sürecinde, tavlamanın süresi ve sıcaklığı, filmin ve kaplandığı yüzeyin özellikleri göz önüne alınarak belirlenmelidir. Yani kullanılan çözeltide yer alan molekülün ve yüzeyin bozulmayacağı bir sıcaklık değerinde tavlama işlemi yapılmalıdır. Çalışmada ince film numuneleri 400 °C’de tavlama sokulmuştur..

4. FARKLI MOLARİTELİ NUMUNELERİN OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

4.1. Giriş

Tez çalışmasının bu bölümünde, oluşturulan ince filmlerin optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi hedef alınmıştır. 0.1-0.5-1 molar olarak hazırlanan ve farklı çözeltiler ile denenen ince filmlere ait XRD, SEM sonuçları bu bölümde sunulmaktadır. İnce filmlerin üretim sürecini anlatan akış diyagramı Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. İnce film üretim sürecini anlatan akış diyagramı.

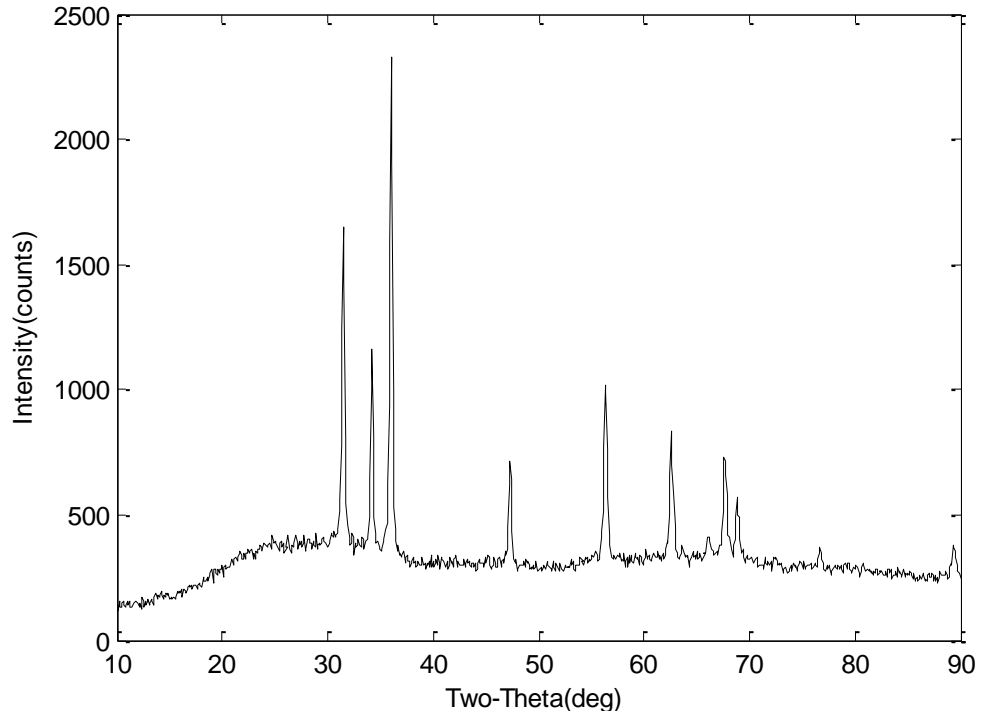
4.2. XRD Sonuçları

Elde edilen ince filmlerin kristalleşip kristalleşmedikleri ilk olarak XRD sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Farklı numunelerin, Atatürk Üniversitesi'nde alınan sonuçları aşağıda verilen grafiklerde görülmektedir.

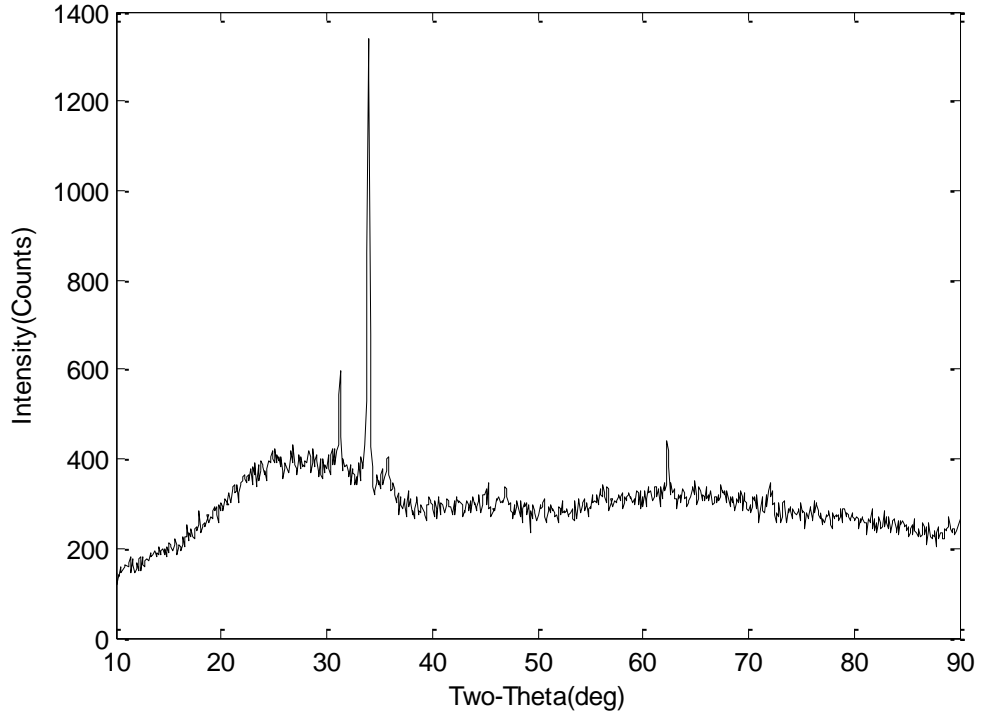
İlk olarak 0.5 molar ve 1 molar $ZnCl_2$ kullanılarak elde edilen ZnO ince filmlerinin XRD grafikleri Şekil 4.2 ve 4.3'te gösterilmektedir.

0.1 molar, 0.5 molar ve 1 molar $ZnCH_3COO$ kullanılarak elde edilen ZnO ince filmlerinin XRD grafikleri Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da gösterilmektedir.

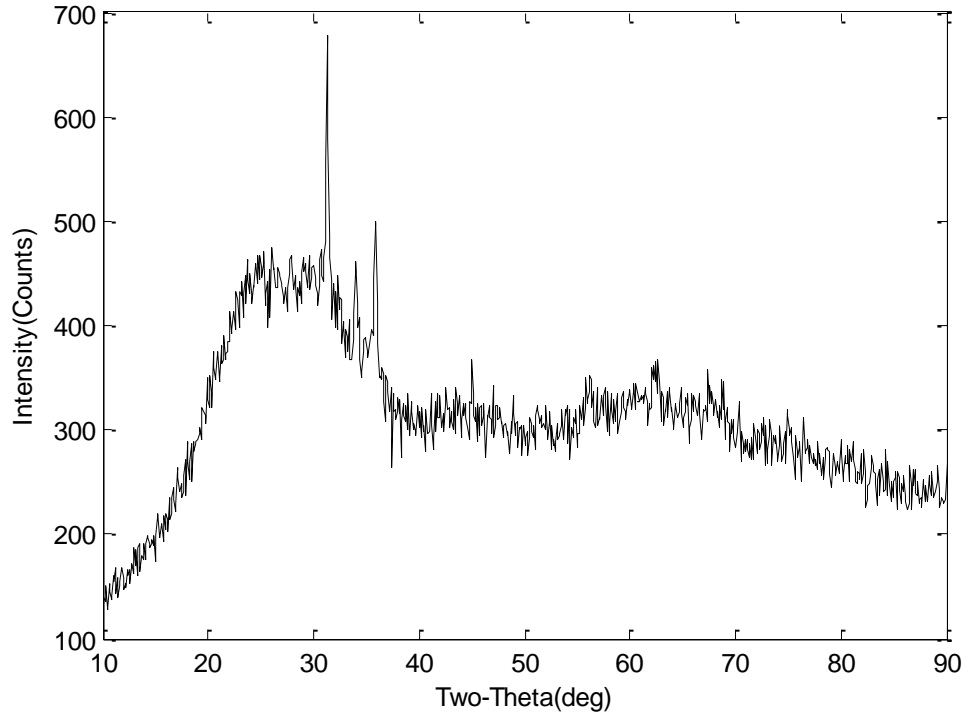
Son olarak ise 0.1 molar ve 0.5 molar TiO_2 katkılı ZnO ince filmlerinin XRD grafikleri Şekil 4.7 ve 4.8'de gösterilmektedir.



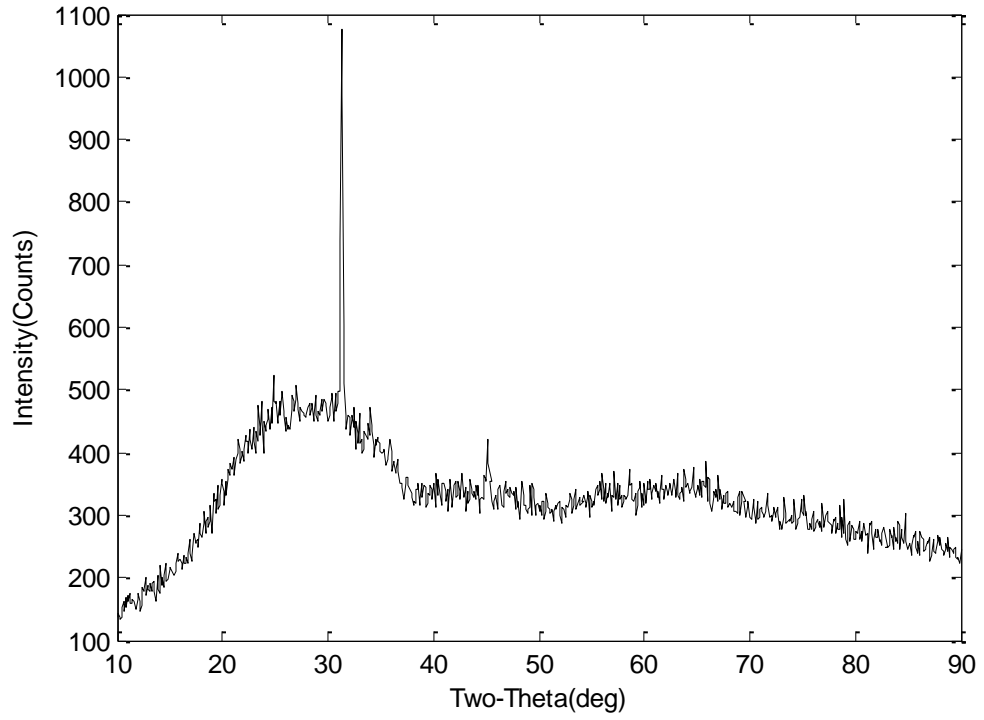
Şekil 4.2. 0.5 molar $ZnCl_2$ ile oluşturulan ZnO ince filminin XRD spektrumu.



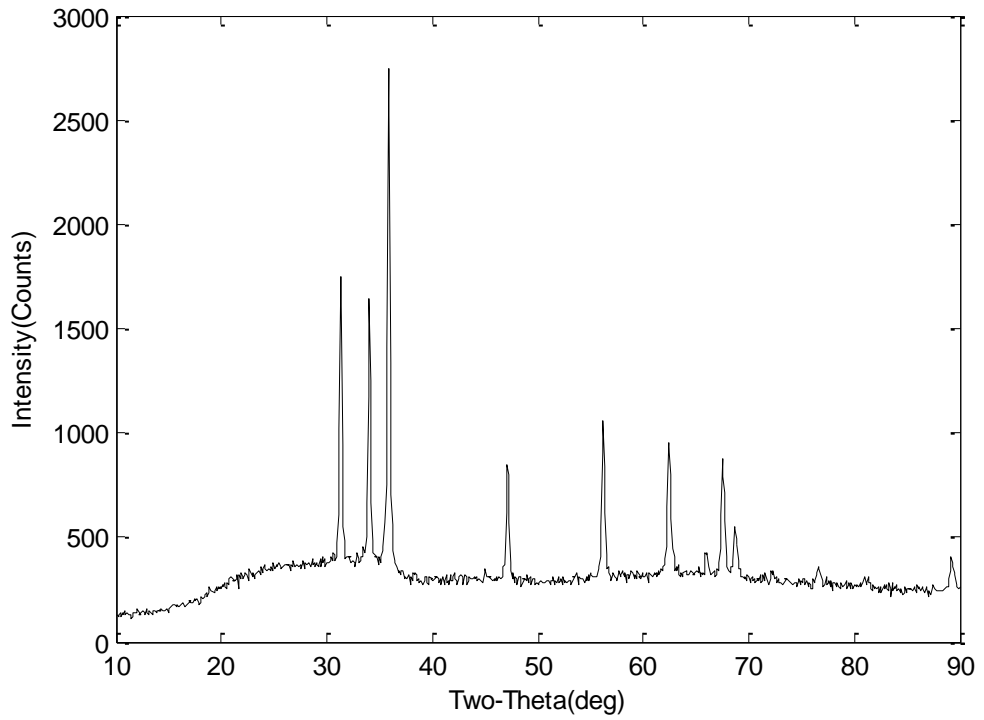
Şekil 4.3. 1 molar $ZnCl_2$ ile oluşturulan ZnO ince filminin XRD spektrumu.



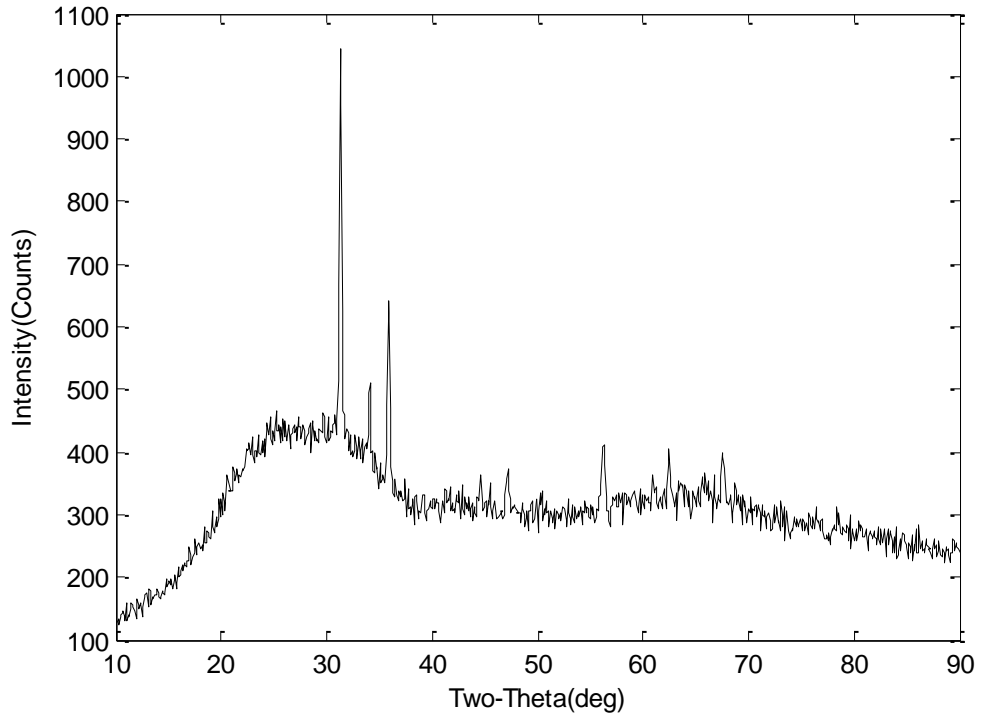
Şekil 4.4. 0.1 molar $ZnCH_3COO$ kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin XRD spektrumu.



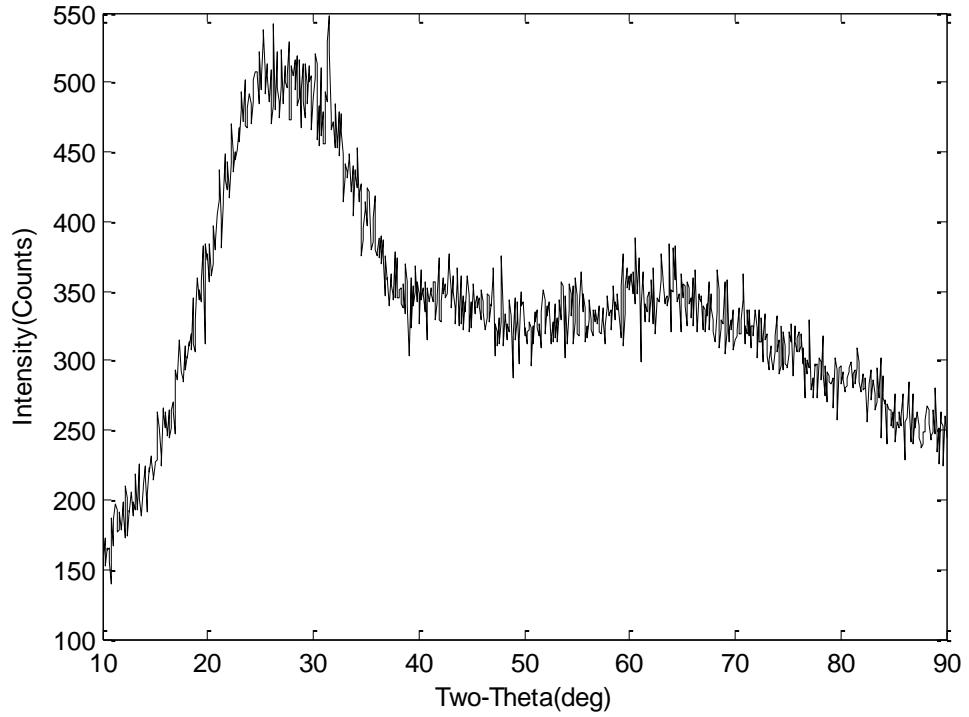
Şekil 4.5. 0.5 molar $ZnCH_3COO$ kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin XRD spektrumu.



Şekil 4.6. 1 molar $ZnCH_3COO$ kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin XRD spektrumu.



Şekil 4.7. 0.1 molar TiO₂ katkılı ZnO ince filminin XRD spektrumu.



Şekil 4.8. 0.5 molar TiO₂ katkılı ZnO ince filminin XRD spektrumu.

Katkısız ZnO ince filmlerin ve TiO₂ katkılı ZnO ince filmlerin X-ışını spektrumları incelendiğinde molarite arttıkça kristal yapıdan amorflaşmaya doğru bir geçiş olduğu gözlemlenmiştir. 0.1 molar katkılama sonrasında amorflaşmanın artmaya başladığı tespit edilmiştir ve bu sonuç literatürdeki çalışmalarla da uyum içerisindedir (21).

Numunelerde oluşan kristal yapının XRD piklerinin Bragg yasası kullanılarak kafes aralığı mesafesinin hesaplanması sonucunda elde edilen veriler sırasıyla Tablo 4.1, 4.2 ve 4.3'te gösterilmektedir. Bragg yasasında kullanılan parametreler $n=1$, $\lambda=1.315\text{\AA}$ olarak alınmıştır.

Tablo 4.1. ZnCl₂ katkılı ZnO ince filminin XRD pik verileri.

<u>0.5 molar ZnCl₂ katkılı ZnO ince film</u>					
2θ	θ	sin(θ)	n_x	d=n.λ/(2sin(θ))	n_x.d
31.5	15.75	0.27	1	2.8	2.8
34.2	17.1	0.29	2	2.65	5.3
36	18	0.30	3	2.56	7.68
47.3	23.65	0.40	4	1.92	7.7
56.4	28.2	0.47	5	1.63	8.19
62.6	31.3	0.51	6	1.50	9.0
67.6	33.8	0.55	7	1.4	9.8
<u>1 molar ZnCl₂ katkılı ZnO ince film</u>					
31.3	15.65	0.27	1	2.8	2.8
33.9	16.95	0.29	2	2.65	5.3

Tablo 4.2. ZnCH₃COO katkılı ZnO ince filminin XRD pik verileri.

<u>0.1 molar ZnCH₃COO katkılı ZnO ince film</u>					
2θ	θ	sin(θ)	n_x	d=n.λ/(2sin(θ))	n_x.d
31.3	15.65	0.27	1	2.8	2.8
34	17	0.29	2	2.65	5.3
35.19	17.95	0.3	3	2.56	7.6
<u>0.5 molar ZnCH₃COO katkılı ZnO ince film</u>					
31.3	15.65	0.27	1	2.8	2.8
<u>1 molar ZnCH₃COO katkılı ZnO ince film</u>					
31.4	15.7	0.27	1	2.8	2.8
34	17	0.29	2	2.65	5.3
35.8	17.9	0.30	3	2.56	7.6
47.1	23.55	0.39	4	1.97	7.89
56.2	28.1	0.47	5	1.63	8.19
62.4	31.2	0.51	6	1.50	9.0
67.5	33.75	0.55	7	1.40	9.8

Tablo 4.3. TiO₂ katkılı ZnO ince filminin XRD pik verileri.

<u>0.1 molar TiO₂ katkılı ZnO ince film</u>					
2θ	θ	sin(θ)	n_x	d=n.λ/(2sin(θ))	n_x.d
31.3	15.65	0.27	1	2.8	2.8
34.1	17.05	0.29	2	2.65	5.3
35.9	17.95	0.3	3	2.56	7.6

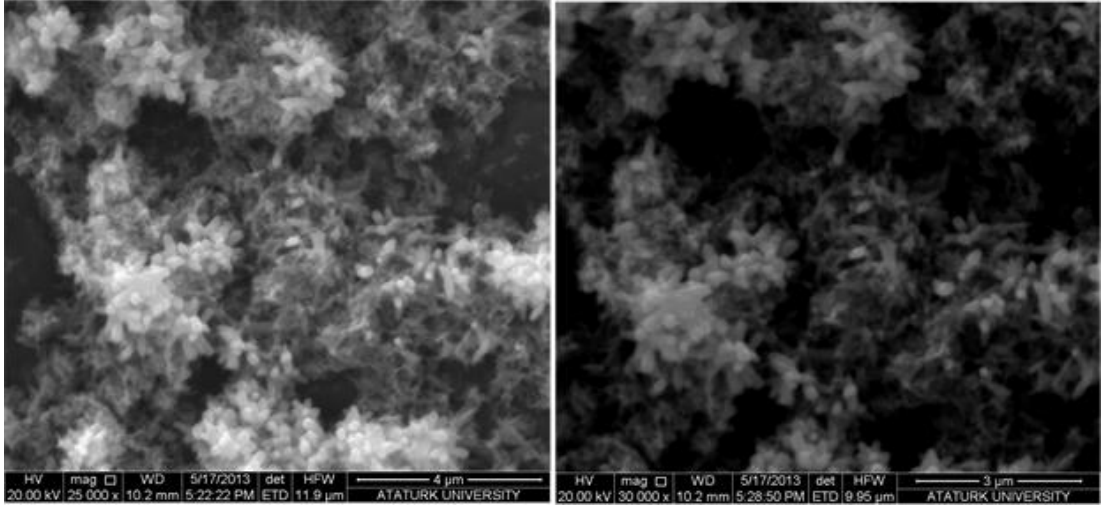
4.3. SEM Sonuçları

Farklı çözeltiler ve molariteler de üretilen ince filmlerin SEM görüntüleri aşağıda verilen grafiklerde görülmektedir. Numunelerin yapılarını ortaya çıkarmak için farklı çözme aralıklarında SEM görüntüleri alınmıştır. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere farklı geometrik yapılarda ince filmler meydana gelmiştir. Bu geometrik yapıların, çözeltinin içeriğine ve dönel kaplama cihazının hızına bağlı olarak farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir.

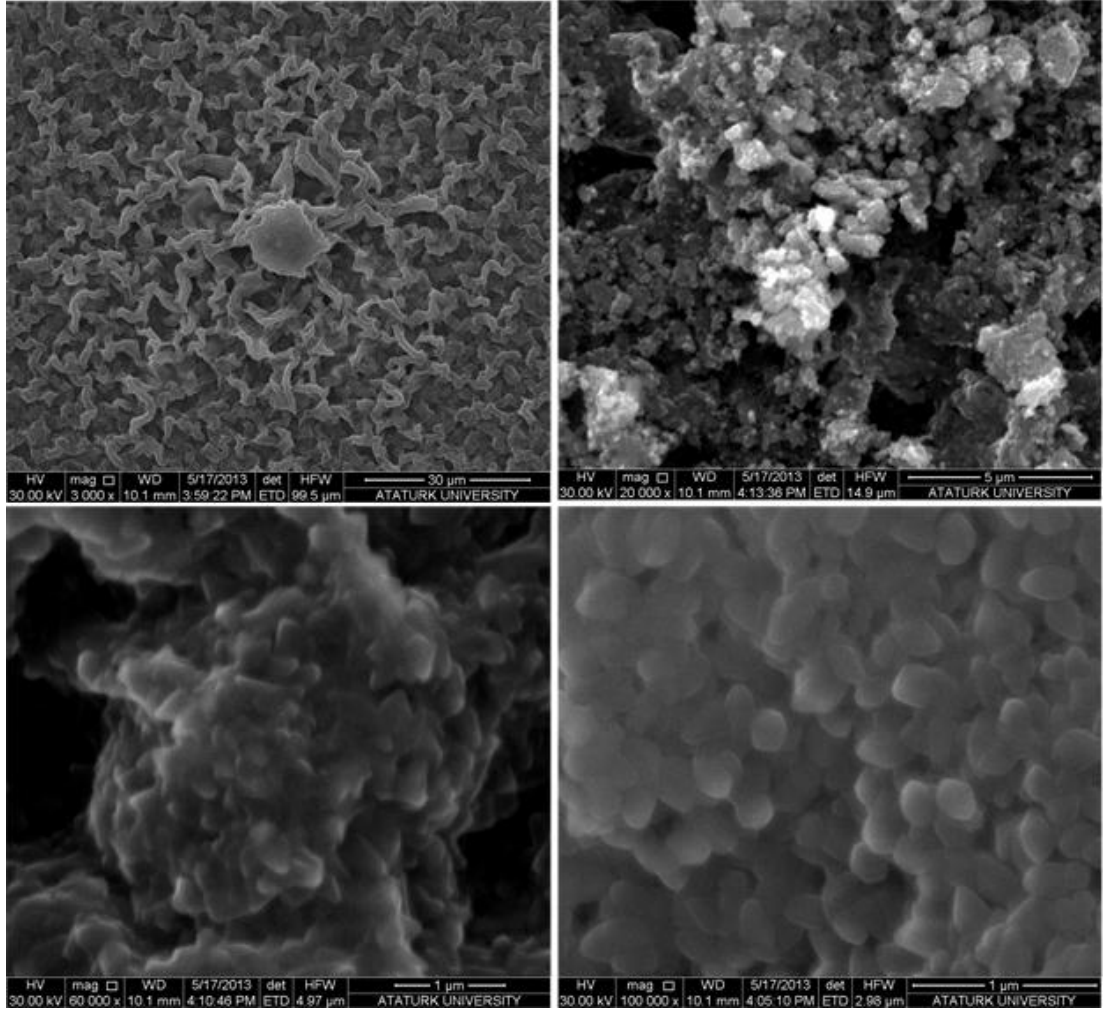
İlk olarak 0.5 molar ve 1 molar $ZnCl_2$ kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin SEM görüntüleri Şekil 4.9 ve 4.10'da gösterilmektedir.

İkinci olarak 0.5 molar TiO_2 katkılı ZnO ince filmlerinin SEM görüntüsü Şekil 4.11'de gösterilmektedir.

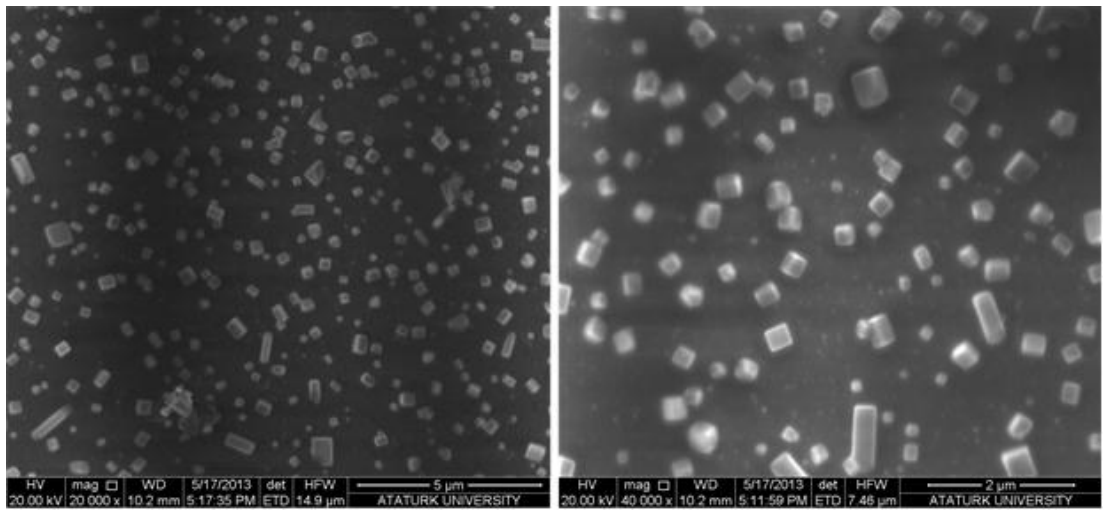
Son olarak 0.5 molar $ZnCH_3COO$ katkılı ZnO ince filminin SEM görüntüleri Şekil 4.13'de gösterilmektedir.



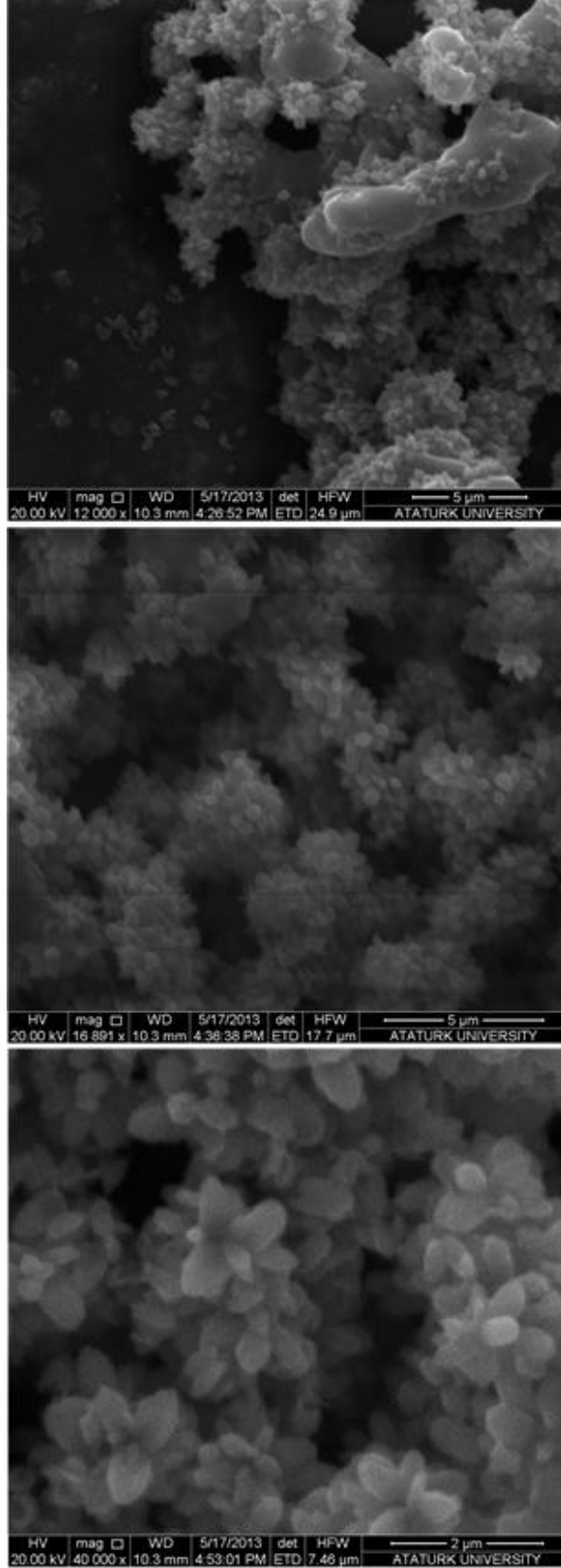
Şekil 4.9. 0.5 molar $ZnCl_2$ kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin SEM görüntüleri.



Şekil 4.10. 1 molar ZnCl_2 kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin SEM görüntüleri.



Şekil 4.11. 0.5 molar TiO_2 katkılı ZnO ince filminin SEM görüntüleri.



Şekil 4.12. 0.5 molar ZnCH_3COO kullanılarak elde edilen ZnO ince filminin SEM görüntüleri.

SEM görüntüleri ile elde edilen nano yapılar genelde üç boyutludur. $ZnCl_2$ katkılanması ile elde edilen ZnO ince filminin nano yapıların boyutlarının bir miktar büyüdüğü nano örümcek vari bir oluşuma doğru geçiş meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Kullanılan çözelti miktarları ve molarite gibi deneysel parametrelerin farklı olmasından dolayı nano cubuk, nano örümcek, nano tatrapod gibi nano yapılar üretildiği gözlemlenmiştir. Elde edilen yapılar literatürde elde edilen diğer çalışmalar ile bir miktar benzerlik göstermektedir (22).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada dönel kaplama yöntemiyle elde edilen saf ve TiO_2 katkıli yarıiletken ince filmlerin optik ve elektriksel özellikleri incelenmeye çalışılmıştır. Yöntemde devir sayısı ve fırınların sıcaklık değerleri sabit tutulmuş, farklı molariteli ve katkıli çözeltiler ile elde edilmiş ZnO ince filmlerin yapıları incelenmiştir. Saf ve TiO_2 katkıli ZnO ince filmlerin nano yapılarının geometrik şekillerinin değişim gösterdikleri, TiO_2 katkılamasının optimum değerinin molaritesi 0.1 molar olarak gözlemlenmiştir. TiO_2 katkılamasının SEM mikro resimleri incelendiğinde küresele yakın bir yapıdan düzensiz çakıl taşı ya da çubuklu yapıya doğru geçişi gözlemlenmiştir. XRD sonuçları da bu gözlemi doğrulamaktadır. Her üç çeşit numunede de molaritenin artmasıyla amorlaşmaya doğru geçiş gözlenir. Bu çalışmada literatürden farklı olarak kurutma işlemi aşamasında etüv fırın ile birlikte mikrodalga fırın da kullanılmıştır. Mikrodalga fırının kullanım amacı ise; molekülleri titreştirme özelliğinden faydalanarak daha düzgün bir ince filmin elde edilmesidir. Numunelerin XRD grafikleri ve SEM görüntülerine bakıldığında elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içindedir.

Bu çalışmanın devamında elde edilen ZnO ince filmlerin elektriksel iletkenlik ve lüminesans ölçümleri de yapılabilir. Ayrıca bu filmlerde Au,Pt,Cu,Zn ... gibi iletkenlerle, Ge,Si ... gibi yarıiletken maddelerin katkı maddesinin değişik yüzdelerle katılması ve çalışmanın bu katkı elemetleri için tekrarlanması düşünülebilir. Aynı yapılar katkı malzemesi olarak Co,Ni,Fe gibi ferroelektrik katkılamalar yapılarak ferroelektrik özellikleri de incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Kittel, C., (2005), *Intoduction to solid state physics*, John Wiley&Sons, Inc., USA.
- [2] Tyagi, M. S., (1991), *Introduction to semiconductor materials and devices*, John Wiley&Sons Inc., USA.
- [3] Akkaya Arier, Ü.Ö. ve Tepehan, F.Z., (2011), “Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol–gel method,” *Surface & Coatings Technology*, **206**, 37–42
- [4] TAM, K.H. et.al, Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method, *Thin Solid Films*, V: 516, Is. 18, pp: 6167-74, 2008.
- [5] OTA, Y., KIMURA, Y., MICHIKAMI, O., Initial stages of EuBa₂Cu₃O₇ thin film deposited on a ZnO semiconductor, *Physica C: Superconductivity*, V: 463-465, pp: 918-21, 2007.
- [6] ÇAĞLAR, M., ILICAN, S., ÇAĞLAR, Y., YAKUPHANOĞLU, F., Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, *Applied Surface Science*, V: 255, Is. 8, pp: 4491-6, 2009.
- [7] Di, Y. et.al, Field emission from carbon nanotube and tetrapod-like ZnO compound cathode fabricated by spin-coating method, *Applied Surface Science*, V: 255, Is. 8, pp: 4636-9, 2009.
- [8] ERTEK, Ö., Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilmiş ZnO ince Filmlerin Sıcaklığa Bağlı Optik Özelliklerinin incelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [9] COMBA, B. Sol-gel Yöntemi ile ZnO Kuantum Noktalarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [10] N. Canikoğlu, N. Toplan, K. Yıldız, H. Ö. Toplan, “Densification and grain growth of SiO₂-doped ZnO”, *Ceramics International* 32 (2006) 127- 132.

- [11] GÖKKAYA, Z., Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilmiş Farklı Kalınlıklardaki ZnO ince Filmlerin Optik Özelliklerinin incelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [12] Altuncu, S., (2012), Döndürerek kaplama yöntemiyle farklı tavlama sıcaklıklarında üretilen ZnO yarıiletken filmlerin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [13] Atay, B., (2008), *Nanofilm fotokromik kaplamalar*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [14] Özbey, E.P., (2004), Sol-jel yöntemiyle hazırlanan SiO₂-TiO₂ esaslı yansıtımayıcı kaplamalar, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] Yoğurtçu, Y.,H., 2005. Katıların Fiziği. Aktif Yayınevi.p: 134-139
- [16] Wilson J., Hawkes J.,F.,B., 2000. Katıhal Fiziği. İstanbul Yayınları, p 50-57.
- [17] Wen, T., Gao, J., Sihen, J., 2001. Preparation and Characterization of TiO₂ Thin Film by the Sol-gel Process. Journal of Materials Science, Volume 36,p5923-5926.
- [18] Türhan, İ., 2000. TiO₂ ve Katılılı TiO₂ İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul.
- [19] Şam, E., D., Ürgen, M., Tepehan, F., Z., 2007. TiO₂ Fotokatalistleri. İTÜ Dergisi,Cilt:6, Sayı:5-6, 81-92, İstanbul.
- [20] Dr. Rahmi ÜNAL, Kristal yapılar ve kristal geometrisi, Malzeme bilgisi ders notları.
- [21] Özmen, M., 2006. Titanyum Dioksit(TiO₂) İnce Filmi Üzerine Çeşitli Organik Bileşiklerin İmmobilizasyonu ve Uygulamaları. Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

[22] K. YILDIZ*, N. KARAKUŞ, N. TOPLAN, H. Ö. TOPLAN, Densification and grain growth of TiO₂-doped ZnO, Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 4, 2007

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Giresun'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Giresun'da tamamladı. 2006 yılında girdiği İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünden Haziran 2010 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans programına başlamıştır.