

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Co-KATKILI ZnO İNCE FİMLERİN OPTİK
ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nail EKER

Enstitü Bilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İbrahim OKUR

Haziran 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Co KATKILI ZnO İNCE FİLMLERİN OPTİK
ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nail EKER

Enstitü Bilim Dalı : FİZİK

Bu tez 23/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Jüri Başkanı


Üye


Üye

Prof. Dr. İbrahim OKUR Doç. Dr. Erdoğan TARCAN Doç. Dr. Yusuf ATALAY

TEŞEKKÜR

Bir insanın okuyup-öğrendikleri ne kadar çok olursa olsun, hiçbir zaman onu okuyup-öğrenmekten alıkoymamalıdır. Gerçek ilim adamları, daha çok, sürekli araştırmalarının yanında bildiklerini yetersiz bulan kimseler arasından çıkmıştır. Bu duygu ve düşüncelerle, yıllar sonra başladığım bu çalışmanın her aşamasında bir kuyumcu titizliği ile çalışmalarımı yönlendiren, bilgilerini benimle paylaşan saygıdeğer hocam Prof. Dr. İbrahim OKUR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma ve özellikle beni her aşamada destekleyen eşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xx
ÖZET.....	xxi
SUMMARY.....	xxii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

OPTOELEKTRONİK ENDÜSTRİSİ	3
2.1. Optoelektronik Aygıtlar	3
2.1.1. Sensörler.....	3
2.1.2. Fotodiyotlar	3
2.1.3. Fotovoltaik aygıtlar.....	4
2.2. Optoelektronik Uygulamalar.....	4
2.2.1. Lazer.....	4
2.2.2. Fiber optik.....	4
2.2.3. Işık yayan diyotlar (LED)	5
2.2.4. Neonlar	5
2.3. İnce Film Nedir?	6
2.4. Yarı İletken İnce Filmler.....	6
2.4.1. İnce film büyütme işlemi	7
2.5. Kobalt Katkılama Nerelerde Kullanılır?	8

2.6. Kristal Çeşitleri ve Amorf Yapı	9
2.6.1. Kristaller	9
2.6.2. Amorf yapı	10
2.6.3. Kristal yapı	11
2.7. Örgü Tipleri	12
2.7.1. Kristal örgü.....	12
2.7.2. Temel örgü tipleri.....	13
2.7.2.1. İki boyutlu örgü tipleri	13
2.7.2.2. Üç boyutlu örgü tipleri	14
2.7.3. Basit kübik yapı.....	16
2.7.4. Hacim merkezli kübik yapı.....	17
2.7.5. Yüzey merkezli kübik yapı.....	17
2.7.6. Gerçek Kristal yapılar.	18
2.7.6.1. Sodyum klorür yapı	18
2.7.6.2. Sezyum klorür yapı	18
2.7.6.3. Elmas kristal yapı	18
2.7.6.4. Kübik çinko sülfür	19
2.8. Co ₃ O ₄ -ZnO Kristal Yapıları	19
2.8. Tavlama Ne Amaçla Kullanılır?	20

BÖLÜM 3.

İNCE FİLM, KAPLAMA ve ÖLÇÜM TEKNİKLERİ.....	21
3.1. İnce Film Kaplama Teknikleri.....	21
3.1.1. Fiziksel buhar biriktirme	21
3.1.2. Lazer biriktirme	21
3.1.3. Saçtırma biriktirme	22
3.1.4. Magnetron sıçratma yöntemi.....	22
3.1.5. Kimyasal buhar biriktirme	22
3.1.6. İyon dikme yöntemi	22
3.1.7. Spin kaplama yöntemi	23

3.2. İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesinde	
Kullanılan Klasik Teknikler.....	24
3.2.1. Tarama electron mikroskobu (SEM)	25
3.2.2. Geçirmeli electron mikroskobu (TEM)	25
3.2.3. X ışını kırınımı spektrometresi (XRD)	25
3.2.4. UV-Vis spektrometresi	27

BÖLÜM 4.

Co KATKILI ZnO İNCE FİLMLEİN OPTİK ve MEKANİK ÖZELLİKLERİ	28
4.1. Giriş.....	28
4.2. Sol-jel ve Numune Hazırlığı	28
4.3. XRD Sonuçları	30
4.4. SEM Sonuçları	35
4.5. Soğurma Spektrumları	44

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER	50
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a, b, c	: Temel öteleme vektörleri
Å	: 10^{-10} metre
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme yöntemi
M	: Molarite
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme yöntemi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirmeli elektron mikroskobu
θ	: Bragg kırılma açısı
UV-Vis	: Moraltı-görünür bölge
XRD	: X-ışını kırınımı
α, β, γ	: Üç boyutlu örgü vektörleri arasındaki açılar
λ	: Dalgaboyu
β	: Kırılma piki bant genişliği

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Amorf yapıdaki SiO ₂ (Cam)	10
Şekil 2.2.	Kristal yapıdaki SiO ₂ (Kuartz).....	12
Şekil 2.3.	Üç boyutlu bir kristal örgüde birim hücre ve eksenler.....	13
Şekil 2.4.	İki boyutlu uzayda beş örgü türü.....	14
Şekil 2.5.	Üç boyutlu uzayda temel öteleme vektörleri aralarındaki açılar ..	14
Şekil 2.6	Üç boyutlu uzayda 14 farklı örgü türü	15
Şekil 2.7.	Basit kübik yapı	16
Şekil 2.8.	Hacim merkezli kübik yapı (bcc).....	17
Şekil 2.9.	Yüzey merkezli kübik yapı.....	17
Şekil 2.10.	Elmas kristal yapı	18
Şekil 2.11.	Kübik çinko sülfür yapısı.....	19
Şekil 2.12.	Wurtzite ve NaCl (kayatazu) yapısı.....	19
Şekil 2.13.	Spinel yapı	20
Şekil 3.1.	Spin kaplama cihazı	23
Şekil 3.2.	Spin kaplama yönteminin temel adımları	24
Şekil 3.3.	Döndürme hızı ve süresinin film kalınlığı üzerindeki etkisi.....	24
Şekil 4.1.	ZnO ince film üretimi akış diyagramı	29
Şekil 4.2.	600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO ince filmin XRD spektrumu ..	30
Şekil 4.3.	600 °C’de tavllanmış % 100 Co katkılı Co ₃ O ₄ ince filmin XRD spektrumu	31
Şekil 4.4.	600 °C’de 0.5h süreyle tavllanmış %3 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu	32
Şekil 4.5.	600 °C’de 0.5h süreyle tavllanmış % 15 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu	32
Şekil 4.6.	600 °C’de 6h süreyle tavllanmış %30 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu	33

Şekil 4.7.	600 °C’de 6h süreyle tavllanmış %40 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu	33
Şekil 4.8.	600 °C’de 0.5h süreyle tavllanmış %50 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu	34
Şekil 4.9.	600 °C’de 6h süreyle tavllanmış %70 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu	34
Şekil 4.10.	600 °C’de 6h süreyle tavllanmış %90 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu	35
Şekil 4.11.	600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO ince filmin SEM mikroresimleri	36
Şekil 4.12.	600 °C’de tavllanmış %3 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri	36
Şekil 4.13.	600 °C’de tavllanmış %15 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri	37
Şekil 4.14.	600 °C’de tavllanmış %30 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri	37
Şekil 4.15.	600 °C’de tavllanmış %40 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri	38
Şekil 4.16.	600 °C’de tavllanmış %50 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri	38
Şekil 4.17.	600 °C’de tavllanmış %70 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri	39
Şekil 4.18.	600 °C’de tavllanmış %90 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri	39
Şekil 4.19.	600 °C’de tavllanmış %100 Co katkılı (Co ₃ O ₄) ince filmin SEM mikroresimleri	40
Şekil 4.20.	600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO ince filmin elementel analiz spektrumu	41
Şekil 4.21.	600 °C’de tavllanmış %3 Co katkılı ZnO ince filmin elementel analiz spektrumu	42
Şekil 4.22.	600 °C’de tavllanmış %50 Co katkılı ZnO ince filmin elementel analiz spektrumu	42

Şekil 4.23.	600 °C’de tavllanmış %70 Co katkılı ZnO ince filmin elementel analiz spektrumu	43
Şekil 4.24.	600 °C’de tavllanmış %100 Co katkılı (Co ₃ O ₄) ince filmin elementel analiz spektrumu	43
Şekil 4.25.	600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO ince filmin soğurma spektrumu	45
Şekil 4.26.	600 °C’de tavllanmış %3 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu	45
Şekil 4.27.	600 °C’de tavllanmış %15 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu	46
Şekil 4.28.	600 °C’de tavllanmış %30 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu	46
Şekil 4.29.	600 °C’de tavllanmış %40 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu	47
Şekil 4.30.	600 °C’de tavllanmış %50 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu	47
Şekil 4.31.	600 °C’de tavllanmış %70 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu	48
Şekil 4.32.	600 °C’de tavllanmış %90 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu	48
Şekil 4.33.	600 °C’de tavllanmış Co ₃ O ₄ ince filmin soğurma spektrumu	49

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Kristal sistemleri	16
-------------------------------------	----

ÖZET

Anahtar kelimeler: İnce film, ZnO ince film kaplama, Co katkılama, Kristal yapı, UV-vis spektrum, XRD, SEM.

Bu çalışmada, farklı molarite ve sıcaklıklarda ZnO ince filmler asetonla temizlenmiş mikroskop camlar üzerine spin kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Farklı yüzdelerde Kobalt (Co) katkılanmış ZnO ince filmler 250°C'de kurutma yapıldıktan sonra, 600°C'de tavlannmıştır. Elde edilen filmlere ait optik özellikler belirlenmeye çalışılmıştır.

Giriş bölümünden sonraki ikinci bölümde optoelektronik endüstri, ince filmler kullanım alanları, kobalt katkılarının kullanım alanları, örgü vektörleri, amorf yapılar, tavlama teknikleri ve kristal yapılar hakkında kısa bilgi verilmiştir. Üçüncü bölümde ince film üretme teknikleri ifade edilmiş ve çalışmanın deneysel olan dördüncü bölümünde 0.5 M saf ve farklı oranlarda (%0-100) Co katkılanmış ZnO ince filmlerin üretim aşamaları ile yapısal ve optik özelliklerini ifade eden (XRD, SEM, UV-Vis spektrumlarına ait) sonuçlar verilmiş ve yorumlanmışlardır. Çalışmanın son kısmında ileri çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

OPTICAL PROPERTIES OF Co:ZnO THIN FILMS

SUMMARY

Keywords: Thin films, ZnO thin film coatings, Co doping, Amorphous structure, Crystal structure, Optical spectra, XRD, SEM.0

In this thesis pure and Co doped ZnO thin films in 0.5 M value have been prepared using spin coater on microscope glass and their optical and mechanical properties have been investigated. Characterization processes have been performed with the help of XRD, SEM and UV-Vis spectrometers.

After the introductory chapter, we have briefly introduced the optoelectronic industry, applications of the thin films, amorphous and crystal structure, annealing techniques. Chapter three is dedicated to the methods that are being used in the production of the thin films. In the chapter four experimental results related to the Co:ZnO films produced have been summarised and interpreted. Chapter five gives a brief summary and a proposal for future works.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

ZnO ile ilgili olarak yapılan bilimsel çalışmalar dikkatle incelendiğinde bu çalışmaların; ZnO ince film üretimi, ZnO ince filmin altlık olarak kullanılması, katkılı ZnO çalışmaları ve farklı çalışmalar olmak üzere dört ana grupta ele alınabileceği görülebilir. ZnO ince film üretimi ile ilgili yapılan çalışmalarda bir, iki ve üç boyutta (nanometreden mikrometre boyuta kadar) farklı geometrik şekillere sahip (nanotop, nanoçivi, nanoçiçek vs gibi) ZnO sentezi söz konusu edilmiştir. ZnO ince filmin altlık olarak kullanıldığı çalışmalarda ise ZnO ince filminin katkılı ve katkısız taban malzemesi olarak kullanıldığı görülmektedir. Katkılı ZnO ince film üretimi ile ilgili çalışmalarda yarıiletken, iletken (metal, alkali metal) gibi farklı atom veya moleküllerin katkı olarak kullanıldığı çalışmalar bulunmakta ve bu katkıların ince filmin mekanik, optik, manyetik ve elektriksel özelliklerini nasıl değiştirdiği elde edilmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmaların dışında kalan diğer çalışmalarda ise sensör, varistör, kozmetik sanayi, güneş pilleri, tekstil, meyve-sebze yetiştiriciliği, tıp ve hayvancılık gibi farklı alanlara ait çalışmalarla birlikte ZnO yarıiletkeninin temel fiziksel özelliklerinin teorik olarak incelendiği farklı çalışmaların da bulunduğu gözlenmiştir [1-9].

ZnO ince film yapım teknikleri incelendiğinde farklı geometrik yapıdaki filmlerin, kimyasal buhar biriktirme (CVD), atma lazer biriktirme (Pulsed Laser Deposition, PLD), RF magnetron plazma aktif püskürtme (RFMPRS), spin kaplama (spin-coating) gibi farklı teknikler kullanılarak amorf veya kristal SiO₂ (silika ve kuartz), alüminyum veya bakır ince plaka, GaAs, silisyum gibi malzemelerden oluşan taban madde üzerine farklı kimyasallar kullanılarak üretildiği gözlenmiştir. Kullanılan kimyasalların heksametilen tetramin, çinko asetat (C₄H₁₀O₆Zn), ZnCl₂ çözeltileri, monoetanolamin, metoksietanol, anhidriyus çinko asetat (Zn(C₂H₃O₂)₂) olduğu söylenilebilir. Katkılı filmlerde de katkı malzemesinin farklı kimyasal formları yine

çözelti hazırlanırken değişik çözücülerle birlikte istihdam edilmişlerdir. Bu çalışmada kobalt katkılama için kobalt asetat $[(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O]$ kullanılmıştır.

Kobalt katkılı ZnO ile ilgili olarak yapılan bilimsel çalışmalar incelendiğinde (ki 2003-2014 yılları arasında değişik yöntem ve amaçlarla üretilmiş toplam 200 civarında makale yayınlanmıştır), saf CoO/Co_3O_4 nanoparçacık/ince filmlerin farklı yöntemlerle üretildiği çalışmaların [10-12] yanı sıra ZnO:Co katkılı filmlerin yapısal, optik ve manyetik özelliklerinin ele alındığı çalışmalar da bulunmaktadır [13-14]. Bu çalışmalarda yapılan bu tezin içeriğine tam olarak uyan bir çalışmaya rastlanmamıştır.

ZnO ince filmlerin yapıları incelendiğinde genelde nano boyutlu oldukları bilinmektedir. Bir, iki ve üç boyutlu yapılar için 25- 30 nanometre çapında, 100-150 nanometre uzunluğunda geometrik yapıların açığa çıktığı gözlenmiştir. ZnO ince filmin 370 nm (3,35 eV-yakın UV), 520 nm (~2,38 eV- yeşil), 610-640 nm (~2 eV- pembe, kırmızı) dalga boyları civarında salma yaptıkları gözlenmiştir. Kobalt katkılı filmlerin soğurma bantlarının 300 ile 800 nm aralığında birden çok sayıda soğurma piki olacak şekilde elde edilmiştir. 600 °C'de tavllanmış katkılı filmlere ait spetktrumlar incelendiğinde, kullanılan kimyasal ve yöntemin Co_3O_4 spinel fazını açığa çıkardığı görülmüştür.

Bu çalışmada 0,5M saf ve Co katkılı ZnO ince filmler üretilip, bunların optik ve yapısal özellikleri, XRD, SEM ve UV-Vis spektroskopileri kullanılarak incelenmiştir. Farklı yüzdelerde (%0-100) Co (kobalt) katkılı ZnO ince filmler üretilmiş ve numuneler 600°C'de tavlansak davranışları XRD, SEM ve UV-Vis spektrumları aracılığıyla incelenmiştir.

Değişik yüzdelerde katkılanan ve ZnO ile yapılan deneysel çalışmalarda farklı geometrik şekillere sahip yapılar elde edilmiştir. Bir, iki ve üç boyutta (nanometreden mikrometre boyuta kadar) elde edilen bu yapıların genellikle nanometre boyutunda olduğu gözlenmiştir.

BÖLÜM 2. OPTOELEKTRONİK ENDÜSTRİSİ

Işık kaynaklarından yayılan ışınlar, türdeş ortam içerisinde doğru boyunca ilerler. Işığın ilerlemesi için maddesel ortama ihtiyaç yoktur, ışık boşlukta da yayılan elektromanyetik bir dalgadır. Işık, bir ışımamanın ışık kaynağından çıktıktan sonra cisimlere çarparak veya direkt olarak yansımaları sonucu görülmesini sağlar. Görülebilir ışık, elektromanyetik tayfın 400nm-800nm dalga boyu aralığındadır. Optoelektronik, optik ve elektroniğin bileşimi olan, bilgi çağının etkili endüstrilerinden biri olmaktadır. Optoelektronik, ışıkla etkileşim halinde olan elektronik aygıtları ve bu aygıtların pratikte uygulanmasını inceleyen bilim dalıdır. Optoelektronik aygıtlar; ışığa tepki veren sensörler ışık yayan aygıtlar ve ışığı kullanan aygıtlar olarak üç grupta toplanabilir.

2.1. Optoelektronik Aygıtlar

2.1.1. Sensörler

Işık alıcıların en basiti foto dirençlerdir. Bu nedenle en fazla aç-kapa algılama devrelerinde kullanılmaktadır.

2.1.2. Foto diyotlar

Foto diyotlar geri beslemeli PN eklemlerinden oluşur. En büyük avantajları yüksek hızlarıdır. Foto diyotların tepki süresi 200ns'nin altındadır. Bu yüksek hız, foto diyotların yüksek hızlı devrelerde kullanılabilmesini sağlar.

Optoelektroniğin uygulama alanlarına bilgi işleme, iletişim, eğlence, elektronik ticaret, sağlık hizmetleri, eğitim ve ulaşım gibi günlük hayatımızın her alanında yer alan süreçler girmektedir. Savunma sanayisinde; görüntüleme, radar, güdümlü silahlar ve bilgi aktarımlarında kullanılmaktadır.

Optoelektronik endüstrisinde çalışan firmalar; lazer, görüntü vericileri, optik diskler, fiberoptik ve benzeri sistemleri üretmektedirler.

2.1.3. Fotovoltaik aygıtlar

Yüksek ışık altında terminalleri arasında gerilim oluşturan aygıtlardır. Fotovoltaik aygıtlar pahalıdır ve kullanım alanları kısıtlıdır.

2.2. Optoelektronik Uygulamalar

2.2.1. Lazer

Lazer, radyasyonun uyarılmış salınması yoluyla ışığın şiddetlendirilmesi anlamına gelen bir kısaltmadır (*light amplification by stimulated emission of radiation*). Lazer, görünür spektrum ile kızılötesi veya ultraviyole ışınların (yaklaşık olarak) tek renkli ışık demeti kaynağı olarak düşünülebilir. Lazerin uygulama alanları çok geniştir. Endüstriyel ve ticari uygulamaları; algılama sistemleri, holografi, cerrahi müdahaleler ve tedavilerde, telekomünikasyon, ölçme ve değerlendirmelerde, bilgi okuma, aktarma ve yazma gibi alanlarda kullanılmaktadır. Üniversitelerde ve endüstriyel organizasyonlarda yapılan bazı araştırmalar özellikle; lazer silahlar, izotop ayrıştırılması, plazma tanımlama, lazerli nükleer füzyon ve ölçme gibi alanlarda olmaktadır. Lazerler; gaz lazerleri, katıhal lazerleri, yarıiletken lazerleri, sıvı lazerleri ve X- ışını lazerleri olarak sınıflandırılabilir.

2.2.2. Fiber optik

Fiber optik telekomünikasyon alanında sinyal iletiminde kullanılır. Fiberleri güçlendirmek için; baskıya dayanıklı olmasına, çarpmaya dirençli olmasına,

titreşimden dolayı aşınmaların azaltılmasına, nemden ve kimyasallardan korunmasına dikkat edilmektedir. Bilgilerin fiberler aracılığı ile aktarılması kullanışlı ve önemlidir. Günümüzde kullanım amacıyla iki cins madde önemli şekilde incelenmiştir. Bunlar plastik ve cam fiberlerdir. Plastik fiberler maliyet düşüklüğü ve üretim kolaylığı sunar. Fakat yüksek iletim kayıpları nedeni ile kısa mesafelerde kullanılırken, uzun mesafelerde kullanılmamaktadır. Optik fiber içindeki ışık (yüksek frekans, 10¹⁴ Hz) ile, iletimin elektronlarla yapıldığı metal tellere göre çok daha fazla bilgi iletilebilir. Optik fiberler GHz mertebesinde (yüksek bant aralığı) bilgi taşıma kapasitesine sahiptirler. Metalik telefon hatlarına göre 100 milyon kez daha fazla bilgi taşımaktadırlar.

2.2.3. Işık yayan diyotlar (LED)

LED iletimde ışık yayan bir PN eklemidir. LED'ler akımla çalışan araçlardır, bu nedenle seri bağlı dirençlerle doğru akım kaynağından beslenerek çalıştırılmalıdır. Yapılan deneylerde gerekli akımın 5 mA - 30 mA arasında olduğu bulunmuştur. LED'ler farklı renklerde olabilir, En çok kullanılan renkler kırmızı, yeşil ve sarıdır. Panel göstergelerde LED'ler normal ampüllerin yerini almışlardır. LED'lerin ışık yoğunluğu normal ampüllere göre çok azdır. Tasarımcılar genellikle LED'leri görsel alanlarda tercih etmektedirler.

2.2.4. Neonlar

Neonlar; düşük basınçla, 130 V - 170 V arası gerilimle çalışan gaz boşaltım aygıtlarıdır. Belli bir akım şiddeti sınırında elektrotları arasındaki gerilim sabit kaldığından küçük akım şiddetleri (100 mA) için gerilim düzenleyicisi olarak kullanılabilir. Elektrotsuz neon tüpleri, yüksek frekanslı akımların varlığında da kolayca ışık saçar. Isıtılarak şekil ve boyut verilen neon tüpleri tüm iç ve dış mekan aydınlatma sistemlerinde ve reklam sektöründe kullanılmaktadır. Neon aydınlatma sistemlerini özellikle mimarlar, tasarımcılar ve reklam sektörü tarafından tercih edilmesinin nedeni yüksek parlaklık, zengin renk seçenekleri, kazandırdığı enerji tasarrufu ve flüoresan ampule oranla üç kat daha fazla ömre sahip olmasıdır. Yüksek voltaj göstergelerinde, paratonerlerde, dalga üretici tüplerinde, televizyon tüplerinde kullanılır.

2.3. İnce Film Nedir?

İnce film, kalınlığı nanometre boyutundan mikrometre boyutuna (40 mikrometreye) kadar uzanan malzemelere verilen isimdir. Elektronik yarıiletken aygıtlar ve optik kaplamalar, ince film yapılarından faydalanılan uygulamalardır. İnce film formatındaki nanokristal materyaller, bu materyallerle yapılan malzemelerin optik, mekanik ve elektriksel özelliklerinin değişik oranlarda artırılmasına imkân vermektedir. Bu tip kristal malzemelerde, materyali oluşturan parçacık sayısının artmasından dolayı katı yapıdan moleküler yapıya doğru aşamalı bir geçiş gözlenmektedir.

Teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarından birini oluşturan ince film teknolojisi, kullandığımız bilgisayar ve donanımlarından, haberleşme sistemlerine kadar birçok elektronik aletin içinde bulunmaktadır. Günlük hayatta kullandığımız aygıtlar içerisinde de ince film kullanılmaktadır.

Optik kaplamaların verimi, çeşitli kalınlıklara ve yansıtıcılara sahip olan ince filmler sayesinde artırılmaktadır. Ferromanyetik ve ferroelektrik ince filmler kullanılarak bilgisayar hafıza aygıtları üretilmektedir. Tıpta da yerini alan ince filmler, güneş pillerinde de kullanılmaktadır.

Seramik ince filmler yardımıyla dayanıklı ve sert seramik malzemeler yapılabilmektedir. Bu ince film kaplamaları cisimlerin yıpranmalarını, oksitlenmelerini ve aşınmalarını engellemektedir. Kesim aletlerinde bu tür kaplamaların kullanılması bu aletlerin ömrünü birkaç kat uzatmaktadır.

İnce film teknolojisine; çözeltinin yüzdelik dereceleri, ortamın sıcaklığı, çözücü yoğunluğu, tavlama sıcaklığı, tavlama süresi, kurutma ve biçim atmosferi etki etmektedir. İnce filmin kalitesini artırmak, filmin kalınlığının malzemeye etkisi ve üretim maliyeti sürekli araştırılmaktadır.

2.4. Yarıiletken İnce Filmler

Yarı iletkenler, hemen hemen her alanda kullanılan ilginç malzemelerdir. Yarıiletkenlerin kullanım alanlarının çeşitliliği, kontrol edilebilir miktarda özel katkı

maddeleri eklenmesi ile ortaya çıkmıştır. Bu katkılama işlemleri sonucunda malzemenin optik ve elektriksel özellikleri büyük ölçüde değişmektedir. Bundan dolayı, birçok farklı aygıtın yapılmasına sebep olmuştur.

Nano yapılı malzemelerin ve cihazların yapılmasını ve kullanılmasını sağlayan yeni gelişmeler, ilk adım olarak ince filmlerin teknolojideki yerini daha fazla artırmıştır. Bu alanda yapılan çalışmaların fazlalığı yarıiletken malzemelerin ucuzluğu ve kolay bulunulabilir olması, performanslarının artırılma çabalarına dayanak oluşturmaktadır. Malzeme üzerine, fiziksel ve kimyasal işlemlerle ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film kaplanır. İnce film kaplama teknikleri genel olarak gaz ve sıvı/çözelti halde katkılama olarak iki gruba ayrılabilir. Bu kaplama sırasında önemli olan film kalınlığının ölçülmesinin basit olmadığıdır. Yapılan kaplamalarda film kalınlıkları farklı olduğundan malzemenin özellikleri değişir.

İnce filmler, küçük kalınlıkları büyütme tekniklerinin sonucu olarak iyi fiziksel yapılar oluştururlar. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddelerin toz halindeki özellikleri ile film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar olur. İnce filmlerin değişik koşullarda elektriksel ve optik özellikleri üzerindeki çalışmalar artmıştır.

2.4.1. İnce film büyütme işlemi

İnce film büyütme işlemleri, uygun atomik-moleküler türlerin üretimi, üretilenlerin alt tabakaya geçişini sağlayacak ortam ve tabaka üzerine kimyasal reaksiyonlarla katkılama basamaklarını içerir.

İnce filmin oluşumu, çekirdek ile büyütme tekniklerinin yer almasıyla olur. Büyütme işlemleri ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan katkı maddesinin enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanarak, alt tabaka ile soğurulması sağlanır.
2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede olmadıklarından yüzeye doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birbirleriyle etkileşime girerek büyük kümeler oluştururlar.

3. Bu kümeler termodinamik olarak kararlı olmadıklarından, bir süre sonra yüzeyden ayrılma eğiliminde olurlar. Katkılama oranlarına bağlı olarak bu kümeler ile yüzeyden ayrılmaya başlamış olanlar çarpışma yapıyorlarsa kümeler büyümeye başlarlar. Belli büyüklükten sonra bu kümeler termodinamik kararlılığa ulaşarak çekirdek oluştururlar.

4. Bu oluşan çekirdek yoğunluğu ve büyüklüğü; soğurma aktivasyon enerjisi, ısısal difüzyon, sıcaklık gibi etkenlere bağlıdır. Çekirdek, hem alt tabaka yüzeyine, paralel soğurulmuş türlerin difüzyonuyla hem de alt tabakaya dik olarak çarpışan türlerin etkileşmesi ile büyür. Genellikle paralel büyüme, dik olarak büyümeden daha fazladır. Bu büyütülmüş çekirdeklere adalar denir.

5. Küçük adalar yüzey alanını küçültmek üzere birleşirler. Bir araya gelen bu topluluklar türlerin yüzeydeki hareketliliğini iyileştirirler.

6. Daha büyük adalar kaplanmamış alt tabakaların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyürler. Filmlerin yapısı tümüyle kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir.

2.5. Kobalt Katkılama Nerelerde Kullanılır?

Kobalt, demir, nikel ve diğer metallerle birleştirilerek, Alnico adı verilen ve alışılmışın dışında manyetiklenme gücüne sahip alaşımın elde edilmesinde kullanılır. Kobalt ayrıca, oksitlenmeye karşı dirençli bir metal olmasından dolayı, elektrolizle kaplama işlemlerinde de kullanılmaktadır. Porselen ve cam sanayilerinde, kalıcı ve parlak mavi rengin üretilmesinde kobalt tuzları kullanılmaktadır.

Kobalt, canlıların beslenmelerinde de önemli yer oluşturmaktadır. İnsanlar için gerekli olan ve B12 vitamini bileşiğinde bulunan, bu bileşiğe mavi rengi veren kobalttır. Tek başına beslenme için kullanılıp kullanılmayacağı belli değildir.

Gamma ışını kaynağı olarak kullanılan kobalt izotopu bazı tümörlerin tedavisinde kullanılmaktadır. Radyoaktif izotop, duvarları ışın geçirmeyen kobalt bombasında bulunur. Kobalt bombası, radyoterapide kullanılan ve kobalt-60 ışınımları yayan aygıta denir. Bu aygıtın, ışınlanması gereken vücut bölümüne doğru yöneltildikten

sonra, ışınların istenen zaman süresince dışarıya çıkmasını sağlayacak biçimde açılır. Kobalt bombası ile, X ışınları yoluyla yapılan öbür tedavi türlerine göre daha düzenli ve yüksek enerjili bir ışın demeti elde etme imkanı vardır. Bu ışın, en üst düzeydeki etkinliğini yaklaşık 6cm'lik derinlikte gösterir. Böylece istenen bölgeye uygulanan enerjinin düzenli olarak dağılmasıyla derindeki tümörler etkilenir. Bu arada deri ve çevredeki sağlam dokular ışının etkilerinden olabildiğince korunmuş olur.

Kobalt sert yüzey kaplamalarında, yüksek sıcaklık gerektiren durumlarda kullanılmaktadır. Kobalt katkısıyla yapılan alaşımlar manyetik ve paslanmaz çelik elde edilmesinde, jet motorlarında, türbin kanatlarında, dişçilik ve cerrahi müdahalelerde, egzoz çıkış borularında kullanılmaktadır. Co-Cr esaslı süper alaşımlar imalat malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.6. Kristal Çeşitleri ve Amorf Yapı

2.6.1. Kristaller

Kristal denilince aklımıza genellikle değerli taşlar olan zümrüt ve elmas gelir. Ancak kristaller bunlarla sınırlı değildir. Tuz, şeker, ilaç yapımında kullanılan maddelerin çoğu, kükürt ve boraks kristal yapıya örnek gösterilebilir.

Sofrada kullandığımız tuzlar mikroskop altında incelendiğinde, bu taneciğin altı düzgün, eşit yüzeyi ve dik açılı sekiz köşesi olan bir blok olduğu görülür. Tuz tanecikleri bir katıdır ve belirli bir şekle sahip olan bu biçime küp denilmektedir. Bütün tuz kristallerinin şekli aynıdır, bu atomlar küp biçiminde bir kristal çıkacak biçimde düzenlenmiştir.

Hemen hemen bütün katıksız maddeler kristal yapıdadır. Kristaller atomların yerleşim düzenlerine bağlı olarak belli bir şekle ve yüzeye sahiptirler. Aynı maddelerin bütün kristalleri değişik büyüklükte olabilir, ancak hepsinin biçimi aynıdır [15-16].

Kayaçlar arasından akan sular mazı mineralleri çözündürerek bunları çözelti halinde taşırlar. Zamanla çözeltideki miktarları artar ve mineral çözeltileri taşıyamaz hale gelir ve tekrar kristalleşirler. Bu mineraller kayaçların içindeki çatlaklarda çökelirler.

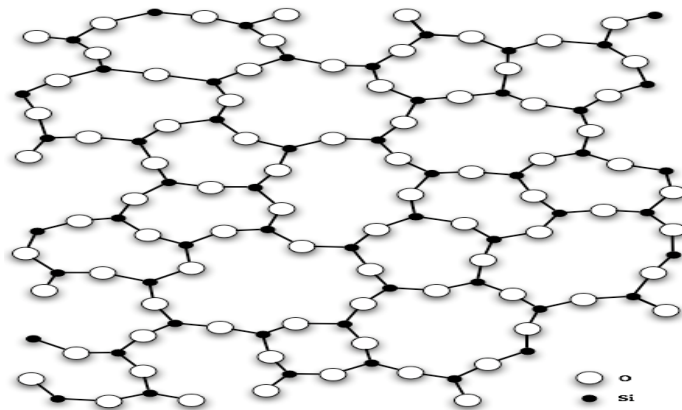
Kuvars mineral kristalleri çoğunlukla bu yolla çökelirler. Katıksız kuvars, cam gibi berrak ve renksizdir. Kuvarstan kesilen levhalar elektrikle yüklendiğinde, sabit bir yüksek frekansta titreştiklerinden radyo donanımlarında kol ve masa saatlerinde kullanılır. Kuartz, kalsit ve flüorit kristallerin bazı özel mikroskop yapımında kullanılır.

Az miktarda da olsa başka minerallerin kristallere karışması renk değişikliğine yol açar. Bu katkılı minerallerin rengi, eflatun ile mor arası olabilmektedir. Bu minerallere ametist denilmektedir.

Elmas yada grenada gibi çok sert kristaller başka maddeleri kesmek ya da delmek için kullanılır. Bu tür kristaller genellikle kusurlu olanlardır. Kusursuz olanlar çok değerli olduklarından mücevher yapımında kullanılmaktadır.

2.6.2 Amorf yapı

Bir katı madde atomlarını belli bir düzende bir arada tutan yapıdır. Ancak amorf katıların yapılarında atomların yerleri uzun mesafede periyodik düzende değildir. Amorf yapılara bir örnek camdır. Camın kristal yapıya sahip olan kuartz kumunun, ya da (silisyum dioksit'in) SiO_2 'den oluşan basit bir yapıya sahip olduğunu görürüz. Kum eritildiğinde, kristalleşmesini önlemek için hızlı bir şekilde soğutulur ve cam adı verilen amorf katı şeklini alır (Şekil 2. 1).



Şekil 2. 1. Amorf yapıdaki SiO_2 (cam)

Cam dışındaki amorf yapılara örnek olarak polistiren gibi polimerler, günlük hayatta da kullandığımız plastik maddeler, ruj gibi makyaj malzemeleri verilebilir. Amorf yapılara genel manada bakıldığında belirli bir erime sıcaklığına sahip olmadıkları görülür. Ancak belli bir sıcaklık aralığından bahsedilebilir. Amorf madde bu sıcaklık aralığındayken sıcaklık arttıkça giderek yumuşar ve belirsiz bir sıcaklıkta sıvı hale geçmeye başlar.

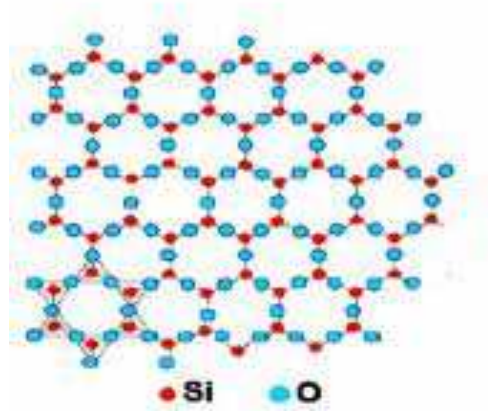
Amorf maddeler, Fermi düzeyi enerji aralığının orta bölgesinde olduğundan, özgün yarı iletkenlere benzer. Amorf yarıiletkenler atomları arasında kısa mesafelerde bir düzenlilik gösterip, uzun mesafelerde düzensiz dağılımla karşımıza çıkan yapılardır. Bu nedenle, birçok model amorf yarı iletkenlerin elektronik yapısını açıklamakta yetersiz kalır. Amorf yarıiletkenlerde, hem elektronlar hem boşluklar (holler) akım taşıyabilir. Yapı içindeki düzensizlikler taşıma sırasında daha çok saçılmaya sebep olur ve dolayısıyla ortalama serbest yol düzensizlikle orantılı olarak azalır. Amorf yarıiletkenler plazma biriktirme ya da buharlaştırma yoluyla ince filmler halinde elde edilebilirler.

2.6.3. Kristal yapı

Bir maddenin yapısında bulunan atomlar, moleküller bir düzen içerisinde dizilmişse bu yapı kristal yapı olarak adlandırılır. Kristal yapılar, birim hücre adı verilen düzenli yapılardan oluştuğundan, bu birim hücreler kristallerde farklılık gösterirler ve oluşturdukları kristal yapı, özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Birim hücrenin bilinmesi halinde kristal yapı da bilinebilir. Bir kristal yapı genel olarak, belirli bir noktaya karşılık gelen ve baz adı verilen atom veya atom gruplarının uzayda tekrarlanmasıyla oluşur:

Örgü+ Baz = Kristal Yapı.

Metallerin tümü, seramiklerin önemli bir kısmı ve bazı polimerler kısmen kristal yapıdadırlar. Kristal yapıya bir diğer örnek olarak düzenli dizilmiş SiO₂'den oluşan kuartz cam verilebilir (Şekil 2.2).



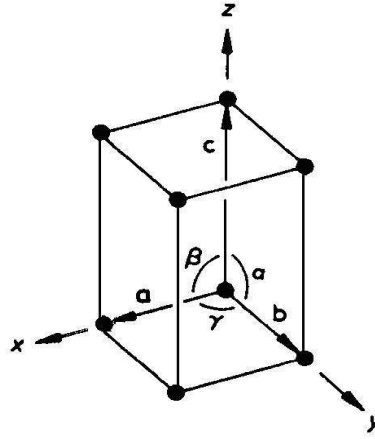
Şekil 2.2. Kristal yapıdaki SiO₂ (Kuartz).

Amorf yapıdan farklı olarak kristal yapıdaki maddelerin erime sıcaklıkları bellidir. Sıcaklık bu değere ulaştığında maddeler faz değiştirirler.

2.7. Örgü Tipleri

2.7.1. Kristal örgü

Kristal örgü, kristal yapıları açıklamamızda yardımcı olan geometrik yapılardır. Düzenli şekilde geometrik olarak üç boyutlu dizilen tanecikler kristal örgüyü meydana getirirler. Örgü yapısı bizlere kristalin özellikleri hakkında bilgi verir. Bu sebeple kristalografi, kristal atomlarından meydana gelen olaylardan çok kristalin geometrik özellikleriyle ilgilenir. Bu nedenle geometrik örgü yapısı elde edilen bir kristal hakkında bilgi sahibi olunabilir. Kristalografide bu geometrik sistemi belirleyebilmek için x, y ve z eksenleri boyunca olan en yakın örgü noktalarının mesafeleri ve doğrultuları a, b ve c örgü vektörleri ile belirlenir. Örgü vektörleri birim hücreyi oluşturan vektörlerdir ve a, b ve c'nin uzunlukları ile bunlar arasındaki α , β ve γ açıları verilerek bir örgünün yapısı belirlenir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Üç boyutlu bir kristal örgüde birim hücre ve eksenler.

Kristali oluşturan tüm örgü noktalarının konumlarına, düzenlilikten yararlanılarak katsayılar yardımıyla ulaşılabilir. Belirlenen bu katsayılar birim hücrenin boyutuna göre değişir. Birim hücreyi oluşturan vektörler bir birim kabul edilir ve örgü temel vektörü

$$\mathbf{r} = \mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}$$

şeklinde verilebilir. Herhangi bir örgü noktasının konumu ise n_1 , n_2 ve n_3 tamsayılar olmak üzere aşağıdaki gibi verilebilir:

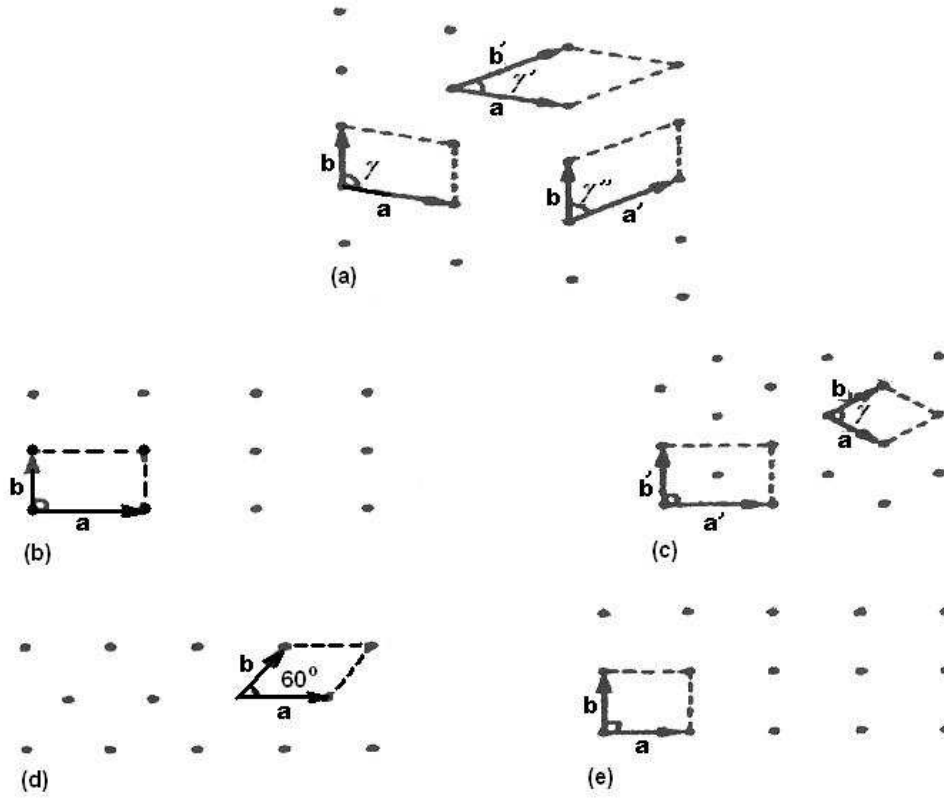
$$\mathbf{t} = n_1 \cdot \mathbf{a} + n_2 \cdot \mathbf{b} + n_3 \cdot \mathbf{c}$$

2.7.2. Temel örgü türleri

2.7.2.1. İki boyutlu örgü türleri

Örgü öteleme vektörlerinin boyları veya bu vektörler aralarındaki açılarının değerinde bir kısıtlama olmadığı için olabilecek örgü türü sayısı sınırsızdır. İki boyutta beş temel örgü türünden bahsedilebilir. Genellikle iki boyutlu bir örgü için birim hücre öteleme vektörleri \mathbf{a} , \mathbf{b} ve \mathbf{a} ile \mathbf{b} arasındaki açı γ ile belirtilir. Bu örgülere, eğik örgü adı verilir (Şekil 2.4.a). Aradaki açının veya örgü vektörlerinin uzunluklarının değişmesiyle diğer dört örgü türü elde edilebilir. $\gamma = 90^\circ$ ve $a \neq b$ iken dikdörtgen örgü (Şekil 2.4.b), değişken bir γ açısında $a = b$, rombik örgü (Şekil 2.4.c), $\gamma = 60^\circ$ ve

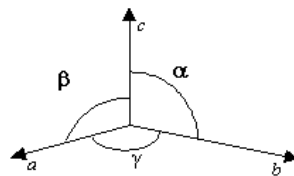
$a = b$ iken üçgen örgü (Şekil 2.4.d), $\gamma = 90^\circ$ ve $a = b$ iken kare örgü (Şekil 2.4.e) elde edilir [12].



Şekil 2.4. İki boyutlu uzayda beş örgü türü.

2.7.2.2. Üç boyutlu örgü türleri

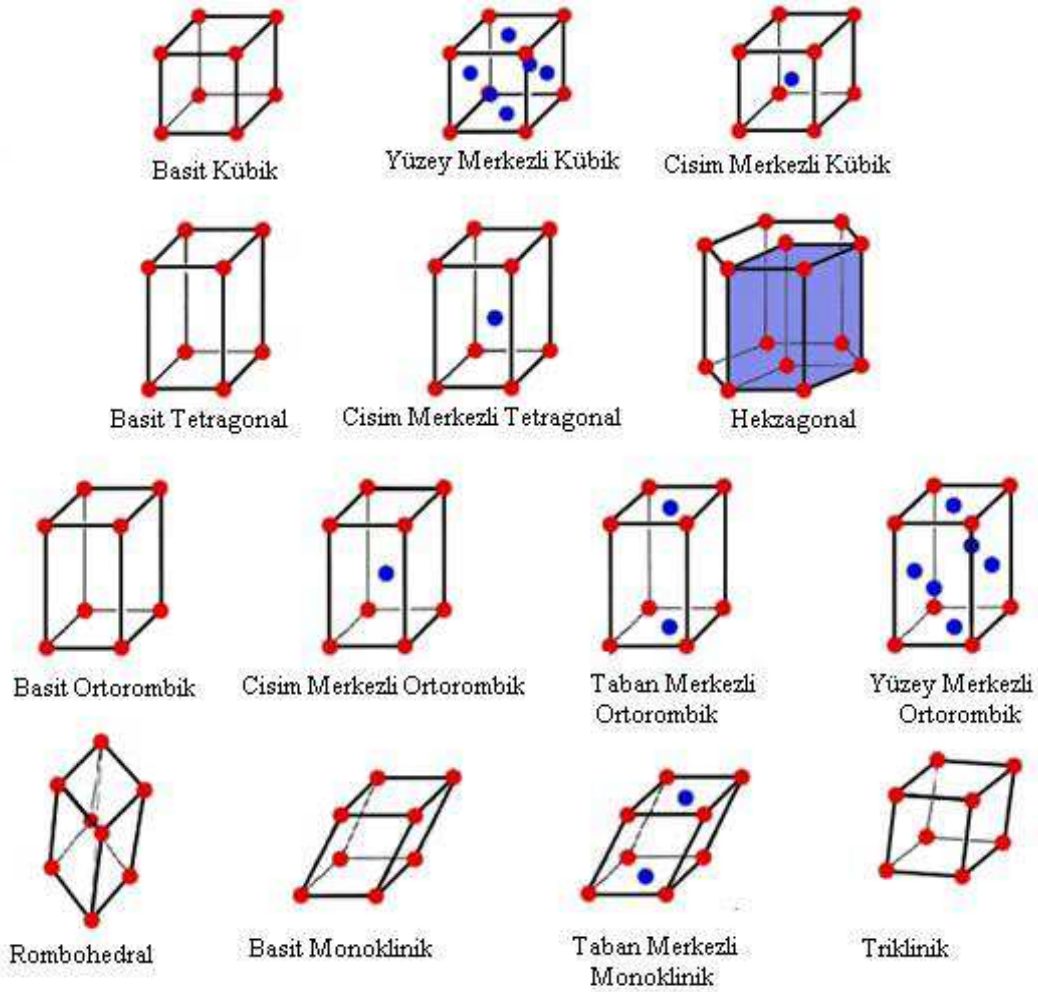
Üç boyutlu uzayda birim hücre aralarındaki açılar α , β ve γ olan a , b ve c temel öteleme vektörlerinden oluşur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Üç boyutlu uzayda temel öteleme vektörleri aralarındaki açılar.

Üç boyutlu uzayda 14 farklı örgü türü vardır. Bu örgü türlerinin kullanılmasıyla oluşan kristallerin Şekil 2.6'da gösterilen birim hücreleri Bravais hücreleri olarak

adlandırılır. Bu örgülerden 7 tanesi ilkel hücreleri, diğer 7 tanesi ilkel olmayan hücreleri içerir. Temel öteleme vektörleri a , b , c ile bu vektörler arasındaki α , β , γ açılara birim hücre parametreleri denir. 14 çeşit Bravais örgüden 7'si kristal sistemin isimlerini almıştır.



Şekil 2.6. Üç boyutlu uzayda 14 farklı örgü türü.

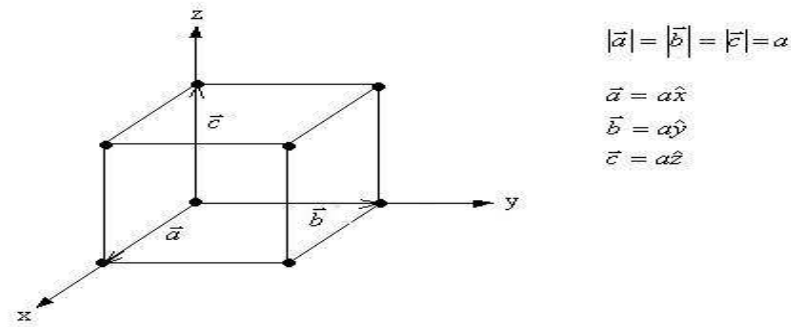
Bu açılara ve boyutlara farklı değerler verilerek 7 kristal türü elde edilir. Bu kristal sistemler kübik, monoklinik, triklirik, ortorombik, tetragonal, trigonal ve altıgen yapılarıdır. Bu kristal sistemlerin Bravais örgü türleri ve birim hücre özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kristal sistemleri.

Kristal sistemi	Bravais örgüsü	Birim hücre özellikleri
Triklinik	Basit	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	Basit Taban merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombik	Basit Taban merkezli Cisim merkezli Yüzey merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Basit Cisim merkezli	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	Basit Cisim merkezli Yüzey merkezli	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	Basit	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hekzagonal	Basit	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$

2.7.3. Basit kübik yapı

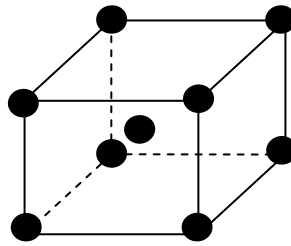
Basit kübik yapı (sc), Bravais örgüsünün en basit yapıya sahip olanıdır (Şekil 2.7). Yan yana ve üst üste küpler düşünüldüğünde, küplerin ucundaki her bir atom diğer küplerin ucuna geldiğinden, küplerin uç noktalarında (1/8) atom olur. Bir atom 8 tane küp tarafından ortaklaşa kullanılır. Sekiz köşeden gelen katkı $8 \cdot (1/8) = 1$ ifadesinden hareketle 1 atom olmaktadır.



Şekil 2.7. Basit kübik yapı.

2.7.4. Hacim merkezli kübik yapı

Basit küpün 8 köşesi ile merkezine de bir atom yerleştirilmiştir. Hacim merkezli kübik yapıda (bcc) küpün köşelerindeki atomlar komşu 8 tane farklı örgü tarafından birlikte kullanılır. Küplerin uç noktalarındaki 1/8 atom sekiz köşe bulunduğundan dolayı gelen katkı 1 atom olur. Hacim merkezinde de bir atom bulunduğundan bu yapının birim hücreinde 2 atom vardır (Şekil 2.8).

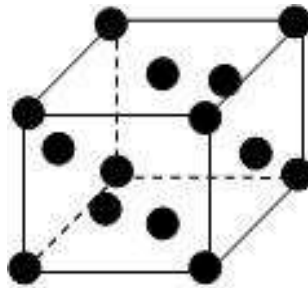


Şekil 2.8. Hacim merkezli kübik yapı(bcc).

Ba(baryum), Cr(krom), Li(lityum), Na(sodyum) ve tungsten metalleri bcc yapıdadırlar.

2.7.5. Yüzey merkezli kübik yapı

Yüzey merkezli kübik yapıda (fcc) atomlar birim hücrenin köşelerine ve yüzlerin merkezine bulunmaktadır. Birim hücreye gelen katkı köşelerden 1 atom, yüzeylerden gelen 3 atomdur. Bu durumda, yüzey merkezli bir kübik yapının birim hücresi 4 atom içerir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Yüzey merkezli kübik yapı.

Pb(Kurşun), Ag(Gümüş), Al(Alüminyum), Au(Altın), Ni(Nikel) yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşirler.

2.7.6. Gerçek kristal yapılar

2.7.6.1. Sodyum klorür yapı

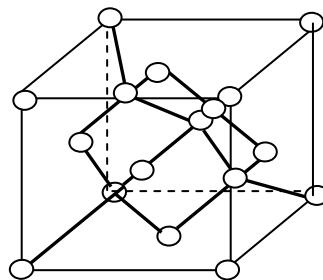
Sodyum klorür (NaCl) yapısı yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdadır. Bravais örgü noktalarına yerleşen Na ve Cl atomları kendi başlarına bir fcc yapı oluştururlar. Na ve Cl atomları bir düzen içinde dizilerek, iki fcc yapıdan biri diğerinin içine yerleşerek NaCl kristalini oluşturur. İki fcc yapıdan birinin başlangıç noktası (0,0,0) konumunda ise ötekinin başlangıcı $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ noktasındadır (veya tersi). NaCl'nin birim hücreesinde 4 molekül, 8 de atom vardır.

2.7.6.2. Sezyum klorür yapı

Sezyum klorür (CsCl); sezyum iyonu ile klor iyonu tarafından oluşturulan yapıların iç içe girmesi ile oluşan basit kübik yapıdır. Cisim merkezli yapı ile karıştırılmamalıdır. Bu iki yapıdan birinin başlangıcı diğerinin merkezine yerleşir. CsCl yapı (0,0,0) noktasındaki Cs ve $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ noktasındaki Cl atomunun oluşturduğu basit kübik yapıdır. İlkel hücre başına bir CsCl molekülü düşer.

2.7.6.3. Elmas kristal yapı

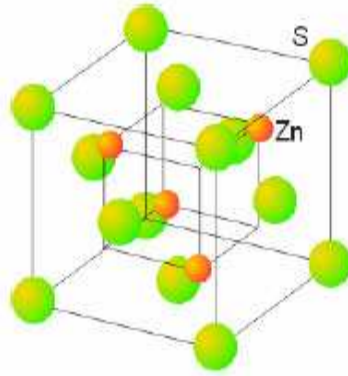
Karbon atomlarının oluşturduğu elmas yapıda birisi (0,0,0) konumunda, diğerinin başlangıcı $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ konumunda olan iç içe geçmiş iki fcc örgüsü vardır (Şekil 2.10). Karbon(C), silisyum(Si), germanyum(Ge) elmas yapıda kristalleşir. Bu tip elementlerin atomları kendi aralarında kovalent bağ ile kararlı bir bileşik oluştururlar.



Şekil 2.10. Elmas kristal yapı.

2.7.6.4. Kübik çinko sülfür

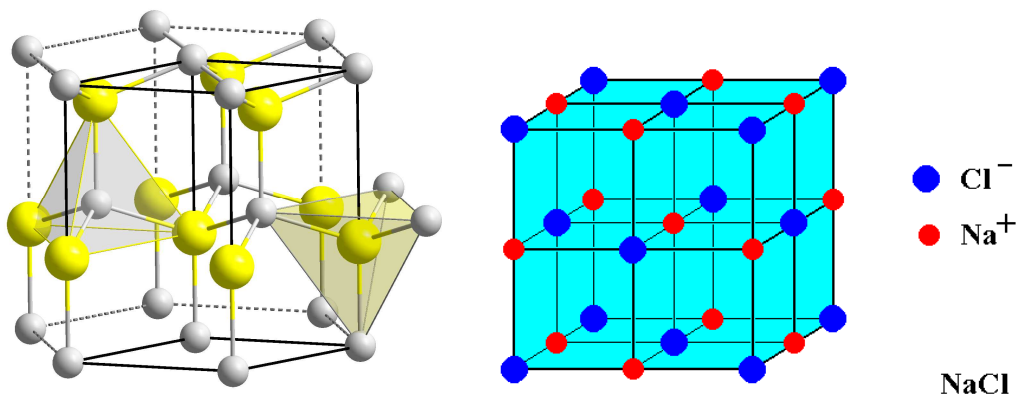
Yüzey merkezli kübik örgü yapısının birine çinko (Zn) atomları, diğesinde ise sülfür (S) atomlarının yerleşmesinden ibarettir. Örgü yapısı yüzey merkezli kübik örgüdür. Geleneksel birim hücrede dört ZnS molekülü bulunur. CuF, SiC, CuCl, ZnSe, GaAs bu yapıda bulunan kristallerden bazılarıdır. ZnO da bu tipte kristalleşebilen yarıiletken malzemeler arasındadır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Kübik çinko sülfür yapısı

2.8. Co₃O₄ - ZnO Kristal Yapıları

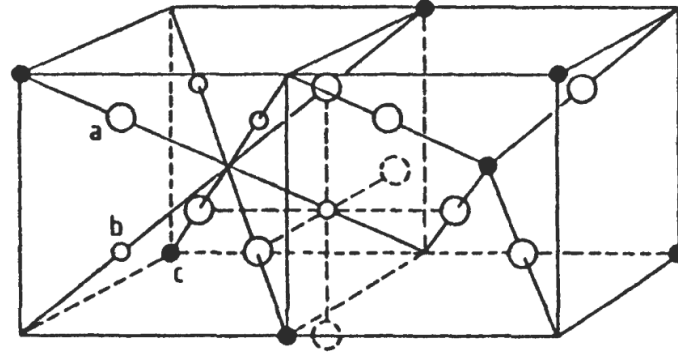
ZnO üç farklı yapıda kristallenebilmektedir. Bunlar wurtzite (bkz Şekil 2.12), çinko sülfür (bkz.Şekil 2.11) ve kayatuzu fazlarıdır.



Şekil 2.12. Wurtzite ve NaCl (kayatuzu) yapısı.

Co₃O₄ spinel yapıya sahip p-tipi yarı iletken manyetik bir malzemedir. Spinel yapı genel olarak AB₂X₄ şeklinde bir formüle sahiptir. Burada A; Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ve Sn gibi iki değerlikli kationları; B ise Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe,

Co, Ni gibi üç değerlikli katyonları ifade ederken X, oksijen, kükürt, selenyum gibi elementleri ifade etmektedir. Bizim filmlerimizdeki Co_3O_4 yapıda A kobaltı B tekrar kobalt ve X ise oksijeni göstermektedir ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) (bkz Şekil 2.13). Bu heterojen katalizör malzeme, şarj edilebilir lityum-iyon anot malzemesi, katı hal algılayıcıları, soğutucu malzemelerin güneş enerjisi, pigment ve diğer birçok alanda kullanılmaktadır.



- a) oksijen
b) oktahedral kenarları dolduran katyonlar
c) tetrahedral kenarları dolduran katyonlar

Şekil 2.13. Spinel yapı.

2.9. Tavlama Ne Amaçla Yapılır?

Katılara ısı işlemi uygulayabilmek için ocakta ya da tav fırınlarında yapılan ısıtma işlemine tavlama denir. Tavlama malzemeleri erime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta belli bir süre tutma sanatının kısa adıdır ve sonuçta malzemeler amorf yapıdan kristal yapıya geçebilmekte veya farklı kristal fazlarına ulaşabilmektedir. Bu çerçevede tavlama numunenin ani veya yavaş soğutulması düşünülerek elde edilen fazın korunması ve bu son fazda malzeme eldesi amaçlanmaktadır. Klasik tavlama fırınlarıyla bu iş yapılırken bu ısıtma/soğutma sürecindeki zaman aralıkları makroskopik zaman dilimlerinde yapılmaktadır (saniye, dakika ve saat gibi). Lazerlerin gelişimiyle bu tavlama süreçlerinde ilginç bir gelişme yaşanmıştır. Nanosaniye ya da pikosaniye atımlı lazerlerde iki pik arasına nano ya da piko saniye diliminde olacağından bu aralıkta hızlı bir ısıtma/soğutma sağlanabilmekte ve elde edilen yapı tekrar eski formuna dönmeden 'dondurulabilmektedir'.

BÖLÜM 3. İNCE FİLM, KAPLAMA ve ÖLÇÜM TEKNİKLERİ

3.1. İnce Film Kaplama Teknikleri

İnce filmlerin elde edilmiş yolu iki ana yöntem altında toplanabilir: Kimyasal yollar ve fiziksel süreçler. Bu yöntemlerde amaç altlık üzerine, kalınlığı nanometre yada mikrometre boyutlu ince film tabaka kaplamaktır. Şimdi bu yöntemlerden bir kaçına biraz daha yakından bakalım.

3.1.1. Fiziksel buhar biriktirme

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ile kaplama teknolojisi 1800'lü yıllardan beri bilinmesine rağmen, ancak son 50-60 yıldır kendisine endüstride bir yer bulabilmiş kaplama tekniğidir. Günümüze kadar gelen ve geliştirilen farklı kaplama teknikleri ile uygulanan bu tekniğin mekanizması şöyledir. Vakumlu ortamda buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, kaplanacak olan malzeme üzerinde ince bir film katmanı halinde biriktirilir. Bu kaplamalar sayesinde elde edilen ince filmler 1-5 mikron tabaka kalınlıklarında 200 °C -500 °C arasında gerçekleştirilir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden bazıları; sıçratma biriktirme, lazer biriktirme, iyon kaplama, elektron demeti, daldırma, magnetron sıçratma biriktirme yöntemleridir.

3.1.2. Lazer biriktirme

Lazer biriktirme işlemi, vakum odacığı içerisindeki malzemeye yüksek güçte lazer tutulması ile gerçekleştirilir. Lazer tutulması, hedefteki malzemenin buharlaşarak, altlık üzerine kaplama yapılabilmesini sağlar. Bu işlem çok yüksek basınçlı vakumlu ortamlarda yapılabilir. Lazer demeti hedefe ulaştığında, enerji hedef tarafından tutularak ısı enerjisine çevrilir ve buharlaşma oluşur. Böylelikle plazma ortaya çıkar. Plazmanın içerisinde çok yüksek enerjili parçacıklar vardır. Bu parçacıklar, sıcak altlık üzerinde birikerek film tabakasını oluşturur.

3.1.3. Saçtırma biriktirme

Pozitif iyonlar katı malzeme üzerine yoğun bir şekilde gönderilerek atomlar yüzeyden kopartılır. Kaplanacak olan malzemeye, hızlandırılmış iyonlar gönderildiğinde saçılan atomlar taban yapı (altlık, substrate) yüzeyinde film tabakası oluştururlar.

3.1.4. Magnetron sıçratma yöntemi

Magnetron sıçratma işleminde saçtırma yöntemine ek olarak manyetik bir alan, katotla üst üste bindirilir ve katot yüzeyine paralel bir ışık boşalması oluşturulur. Dairesel bir hareket gösteren ışık boşalması içerisindeki elektronlar, manyetik alanla birlikte katotta yoğunluğu artırır. Elde edilen bu iyonlar yüksek hızlarda, kaplayıcı malzeme yüzeyine çarptırılarak buhar oluşumuna neden olurlar ve oluşan bu buhar kaplama yüzeyine ulaşarak kaplama yaparlar.

3.1.5. Kimyasal buhar biriktirme

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), kaplama yüzeyini kimyasal buhar tepkimeleri neticesinde ince film tabakasıyla kaplayarak biriktirme yöntemidir. CVD reaksiyonları ısı ve ışık ile harekete geçirilebilir. CVD süreci çoğunlukla düşük basınçta reaktör içine tanımlanan bir ya da daha fazla gazı içerir. Sıcak altlık yüzeyindeki gazların tepkimesiyle bileşik gazlar altlık yüzeyine yapışarak filmi oluşturur. Kaplamalar 800 °C ile 1000 °C arasında gerçekleştirilir ve PVD'ye göre daha türdeş film elde edilebilir.

3.1.6. İyon dikme yöntemi

Bu yöntemde, iyonlaştırılmış atomlar hedef üzerine belli enerjilerle gönderilir ve yüzey ve yüzeyin biraz altında noktalarda elektron ve çekirdek etkileşimleri sebebiyle duraklatılarak hedefte gönderilen bu parçacıkların içeriğine sahip bir katman oluşturulur.

3.1.7. Spin kaplama yöntemi

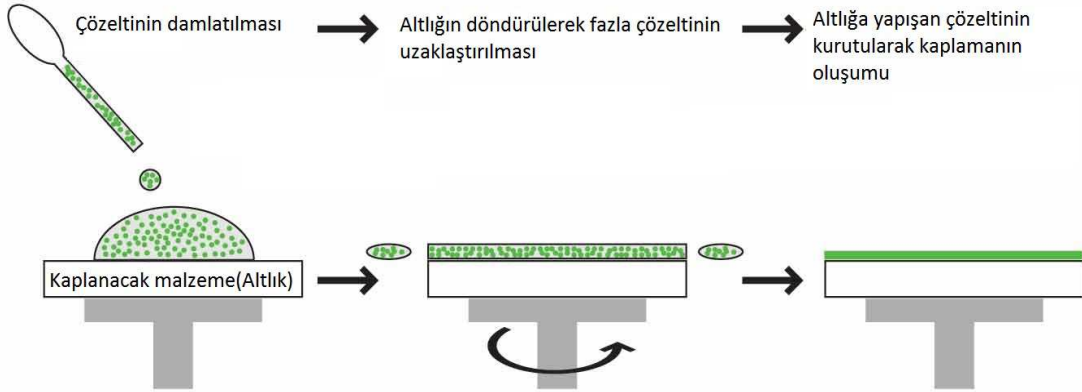
Spin kaplama yöntemi son yıllarda kullanılan, katı yüzeyler üzerine çözeltilerden meydana getirilen bileşiklerin kaplanmasında, polimerlerin kaplanmasında ve özellikle mikro elektronik cihazların üretiminde, foto direnç depolamada en çok tercih edilen tekniktir. Kullanımı oldukça basit ve kullanışlıdır. Dakikada binlerce kez dönen bir alt tabaka üzerine, kaplama yapılmak istenen maddenin çözeltisi belli aralıklarla dökülür. Çözelti, merkezci kuvvetin etkisi altında tüm altlık üzerine homojen şekilde dağılır. Dönme sırasında, çözücünün merkezden uzaklaşmasıyla yüzey kurur. Kaplamanın yapılacağı bölüm bir kapakla ortamdan ayrılmıştır. Bu ayırma işlemi, filmlerin tozlardan arındırılmış bir alanda kaplanmasına yardımcı olur. Sistem üzerinde bulunan kontrol panelinin yardımıyla dönüş hızı, süresi, aynı işlemin tekrarlanma miktarını ayarlamak için komutlar verilebilir. Cihaza bağlanan vakum cihazı sayesinde kaplama yapılacak numunenin dönme sırasında savrulmasını engelleyerek altlık üzerinde sabit kalmasını sağlar (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Spin kaplama cihazı.

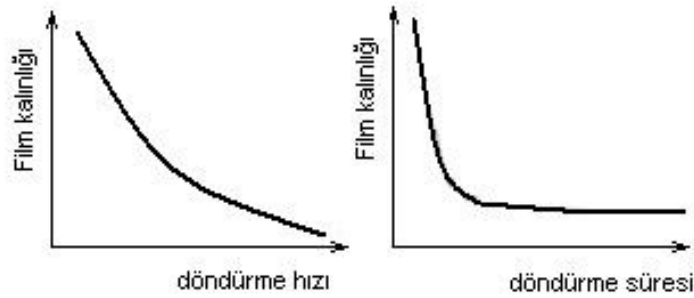
Bu çalışmada kullanılan spin kaplama cihazının çalışma sistemine yakından bakalım. Sistem hazırlanan çözeltinin altlığın merkezine belli oran ve hızda damlatılması ve altlığın yüksek dönme hızlarında döndürülmesi esasına dayanır. Altlığın dönme hızları ve dönme süreleri cihazın elektronik sistemindeki bir yazılım sayesinde panel yardımıyla ayarlanabilir. Altlığın hızlandırılması fazla çözeltinin uzaklaştırılmasını

ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde homojen yayılmasını sağlar (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Spin kaplama yönteminin temel adımları.

Spin kaplama yöntemiyle nanometreden-mikrometreye kadar aralıkta değişen kaplama kalınlığına sahip ince filmler elde edilir. Oluşan kaplamanın kalınlığında hazırlanan numunenin homojen karışması, çözeltinin karışma oranları, ortamın sıcaklığı, altlığın dönme hızı, damlatılan çözelti miktarı, çözeltinin damlatılma süresi, kurutma sıcaklığı ve süresi, tavlama sıcaklığı ve süresi etkili olur (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Döndürme hızı ve süresinin film kalınlığı üzerindeki etkisi.

3.2. İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Klasik Teknikler

İnce filmin kalınlığını ölçmek için farklı teknikler vardır. Optik ölçme tekniği ile ince filmin optiksel sabiti olan kırılma indisi; soğurma katsayısı ile ince filmin kalınlığı ölçülebilir. Optik ölçme teknikleri; fotometri, polarimetri ve elipsometri

olarak sıralanabilir. Fotometri; çözelti ya da yapı içindeki madde miktarını çözelti ile etkileşen ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemidir. Polarimetri; ışığın sistemindeki maddelerden geçerken oluşan dönmenin ölçülmesi işlemidir. Elipsometri; kutuplanmış ışığın ölçümü ve analizine dayalı deneysel bir tekniktir. Bu teknikler dışında SEM ve TEM gibi teknikler yaygın olarak ince film kalınlığı ölçümü için kullanılır.

3.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Elektron ışını istenilen yüzeye odaklanır ve örnek yüzeyi taramaya başlar. Işının istenilen yüzeyi taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar, birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır ve anottaki akım yükseltilir. Katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eş zamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Katot ışın tüpü, örneğin oldukça büyütülmüş olan görüntüsünü alır. Nesneden ne kadar çok elektron koparsa, katot ışın tüpünde bu noktaya karşılık olan ışık o kadar parlak olur. Büyütme oranı, katot tüpünün büyüklüğü ile taranan alanın büyüklüğü arasındaki ilişkiye bağlıdır. SEM 'in ayırma gücü 10 nm mertebesindedir.

3.2.2. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM)

TEM (Transmission Electron Microscope) cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar numune üzerine gönderilir ve elektronların bir kısmı etkileşmeden diğer kısmı da Bragg şartları sonucu kırınıma uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin içyapısının incelenmesi geçirmeli elektron mikroskobunda yapılır.

3.2.3. X ışını kırınımı spektrometresi (XRD)

Her bir kristalin kendine özgü atomik dizilişlerine bağlı olarak X-ışınları belli bir düzen içinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin bu kırınımaları bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve miktarı az dahi olsa numunelerin analizlerinin yapılmasını sağlar. X-

ışını kırınım ölçeri, bakır hedefli tüpe ve tüpteki ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahiptir. Bu cihazda, tek renkli (monokromatik) X-ışını elde edilmesini sağlayan, yüksek çözünürlükte grafit monokromatör kullanılmaktadır. XRD cihazındaki çapraz ışın optik mekanizması, yeni bir ayar ve düzenleme yapılmaksızın, odak ya da paralel ışın geometrisinde çalışabilme imkanı sağlar. Genellikle kullanılan "Bragg-Brentano odak ışın geometrisi" yöntemi ile iyi kristallenmiş ve düzgün yüzeyli örneklerden oldukça güçlü kırınım bantları elde edilmekle birlikte, yüzeyi pürüzlü zayıf kristallenmiş numunelerin ve özellikle ince filmlerin tanımlamalarında "paralel odak ışın geometrisi" kullanılmaktadır. Ayrıca değişik kalınlıklardaki ince filmlerden, standart $\theta/2\theta$ ($2\theta=3-90^\circ$ aralığında) tarama yöntemiyle genellikle zayıf bir sinyal alınmasına karşın, 2θ tarama yöntemi ve sabit bir sıyrıp geçme (grazing) açısı (GID-minimum $0,5^\circ$) ile, daha güçlü bir sinyal elde edilebilir. Bu teknikle, ince film ve çoklu kristal (polikristal) örneklerde hassas ölçümler yapılabilmektedir. Toz örneklerin ya da ince filmlerin X-ışını kırınım deseni elde edildikten sonra yapılan nitel analizlerde, ICDD kartlarında bulunan yaklaşık 200000 civarında madde ile karşılaştırma yapılarak fazlar belirlenmektedir. Numunenin bireysel kırınım yapılandırılması nasıl olursa olsun toz numunelerinin, kristallenme büyüklüğü tayini, kristal yapının aydınlatılması için uygun ortamda yada farklı ortam koşullarında, nitel ve nicel faz kimliklerini belirlemenin yanı sıra bir dizi farklı uygulamalar gerçekleştirme özelliğine sahiptir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre örnek hazırlandıktan sonra analiz şartları belirlenir. X-ışını kırınım cihazı oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Jeolojide minerallerin ve kayaçların tanımlanmasında, metal ve alaşım analizlerinde, seramik ve çimento sanayiinde, ince film kompozisyonu tayininde, polimerlerin analizinde, ilaç endüstrisinde belli bir malzeme içindeki safsızlıkların tespitinde, arkeolojide, tarihi yapıları oluşturan malzemelerin tayininde, sentezlenen malzemelerin yapısının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Özellikle optik yöntemler (mikroskop altındaki incelemeler) ile incelemelerin sınırlı veya imkânsız olduğu kayaç, cevher, kil mineralleri, endüstriyel hammaddeler ve böbrek taşlarının nitel ve nicel olarak analizleri yapılmaktadır. Toz haline getirilen numuneler, özel numune tutuculara konularak XRD cihazlarının özel örnek localarına yerleştirilir ve analiz edilir.

3.2.4. UV-Vis spektrometresi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) soğurma spektroskopisi, bir UV-Vis ışık kaynağından gelen ışın demetinin numuneden geçtikten veya bir örnek yüzeyden yansıtıldıktan sonra, ışık şiddetindeki dalga boyu bağımlı zayıflamasının ölçülmesini esas alır. Işığın şiddetinin azalması soğurmanın arttığını gösterir. Numunenin derişimi belirli bir dalga boyundaki soğurması ölçülerek bulunur. UV-Vis spektroskopisi genellikle çözültideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. Spektrofotometre hem UV hem de görünür bölgede çalıştığından, iki farklı ışık kaynağı ile birlikte kullanılmaktadır. Bu ışık demetleri bir prizmadan geçirilerek içerdiği dalga boylarına ayrılır. Her bir tek renkli (monokromatik) ışın bir ayna ile eşit iki parçaya ayrılır. Bu demetlerden biri sadece çözücü içeren UV geçirgen bir küvetten geçirilirken, diğeri eşdeğer küvette, aynı çözücüde örnek madde ile oluşturulmuş çözültiden geçirilir. Burada amaç küvet ve çözücüden gelen etkileşimleri fark alarak ortadan kaldırmaktır. Bu sayede, sadece numunenin etkileşimleri ortaya çıkacaktır. Kör diye adlandırılan ve sadece çözücü içeren küvetten geçen ışık şiddetine I_0 , numunenin olduğu küvetten geçen ışık şiddeti I diye adlandırılır. Her ikisi de elektronik dedektörlerle okunarak değerlendirilerek, bu işlem hem UV (200-400 nm) hem de görünür bölge (400-700nm) monokromatografik ışınları için taranır: $I = I_0e^{-\alpha x}$ (α :soğurma katsayısı, cm^{-1}). Uygulama alanlarına örnek olarak su ve çevre analizleri, ilaç uygulamaları, biyokimyasal uygulamaları verilebilir.

BÖLÜM 4. Co KATKILI ZnO İNCE FİMLERİN OPTİK ve MEKANİK ÖZELLİKLERİ

4.1. Giriş

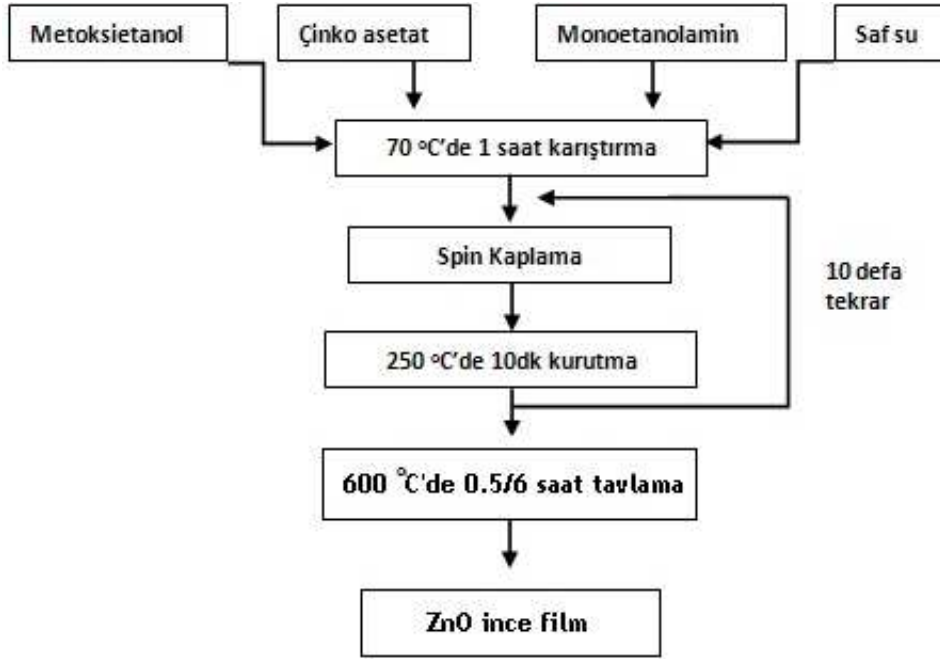
Bu bölümde 0.5 M sabit molariteli, yüzde 1'den başlayarak % 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70, 90 ve 100 Co katkılı ZnO ince filmler üretilmiş ve bu katkıyla elde edilen ince filmler 600 °C sıcaklıkta kül fırınında 30 dakika ve 6 saat sürelerle tavlandıktan sonra bu filmlerin optik özellikleri detaylı bir şekilde incelenip yorumlanmışlardır.

4.2. Sol-jel ve Numune Hazırlığı

Öncelikle yapılması planlanan ZnO ince filmler için 15 ml'lik kaplarda çözeltiler hazırlanmasına karar verilmiştir. Tartma işlemleri Ohaus Pioneer TM marka hassas terazide gerçekleştirilmiştir. Bu çerçevede, manyetik karıştırıcıda (Wisestir, MSH-20A), 0,5 molarlık çözelti için; 1,646 gr çinkoasetatın ($C_4H_{10}O_6Zn$) 4,9 gr metoksietanol ($C_3H_8O_2$) içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Ardından içine çözünürlüğü artırmak için 4,9 gr monoetanolamin ve 4,9 gr saf su ilavesi yapılmış ve homojenliğin sağlanması için 70 °C'de 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir.

Sonica Mod.1200M markalı ultrasonik temizleyicide aseton içerisinde 12 dk süre ile temizliği sağlanmış olan mikroskop camı spin kaplama cihazına yerleştirilmiştir. Altlık üzerine belli kalınlıkta film oluşturmak üzere 500 mikrolitre hacimlerde çözelti damlatılarak 500 tur/s'de (rpm) çalışan spin kaplama cihazının (1.aşama 30s, 2.aşama 10s, 3. aşama 10s alınarak) kullanılmasıyla süreç tamamlanmıştır. Her bir katmanın ardından bu katmanın kurutulması ve kimyasal atıkların yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla fırında 250 °C'de 10 dk tutulmuşlardır. 10 kat film tamamlandıktan sonra hazırlanan ince film, 600 °C' de 6 saat süreyle Nabertherm

marka fırında tavlamaştır. İşlemin basamakları Şekil 4.1'deki akış diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 4.1. ZnO ince film üretimi akış diyagramı.

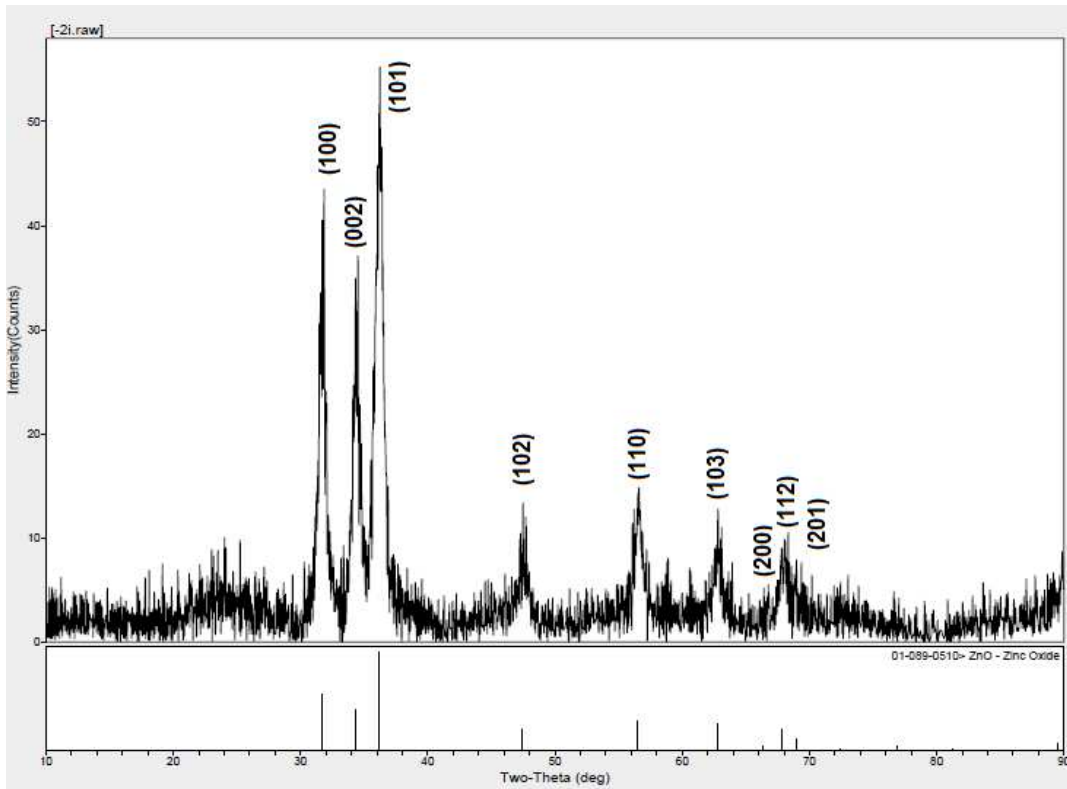
Kobalt katkılı filmler de 0.5 molar olacak şekilde hazırlanmışlardır. Bu çerçevede 1,8681 gr kobaltasetatın $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 4,9 gr metoksietanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Ardından içine çözünürlüğü artırmak için 4,9 gr monoetanolamin ve 4,9 gr saf su ilavesi yapılmış ve homojenliğin sağlanması için 70°C 'de 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Bu çözelti hazırlama sürecinde de (çinko asetat yerine kobalt asetat konularak) Şekil 4.1'deki akış işlenmiş ancak katkılama işleri %1 ise, 1:99 oranında kobaltasetatlı çözelti/çinkoasetatlı çözelti şeklinde başka bir kaba aktarılıp orada tekrar karıştırılmış ve akabinde 70°C 'de bir saat karıştırma aşamasından sürece devam edilmiştir. Diğer katkılama oranlarında da benzer yol izlenmiş, mesela %20 katkı için 20:80 oranı kullanılmıştır.

Film kaplama aşamalarından sonra hazırlanan saf ve Co katkılı ZnO ince filmler, UV soğurma, XRD ve EDS spektrumları ile SEM görüntüleri alınacak hale getirilmişlerdir.

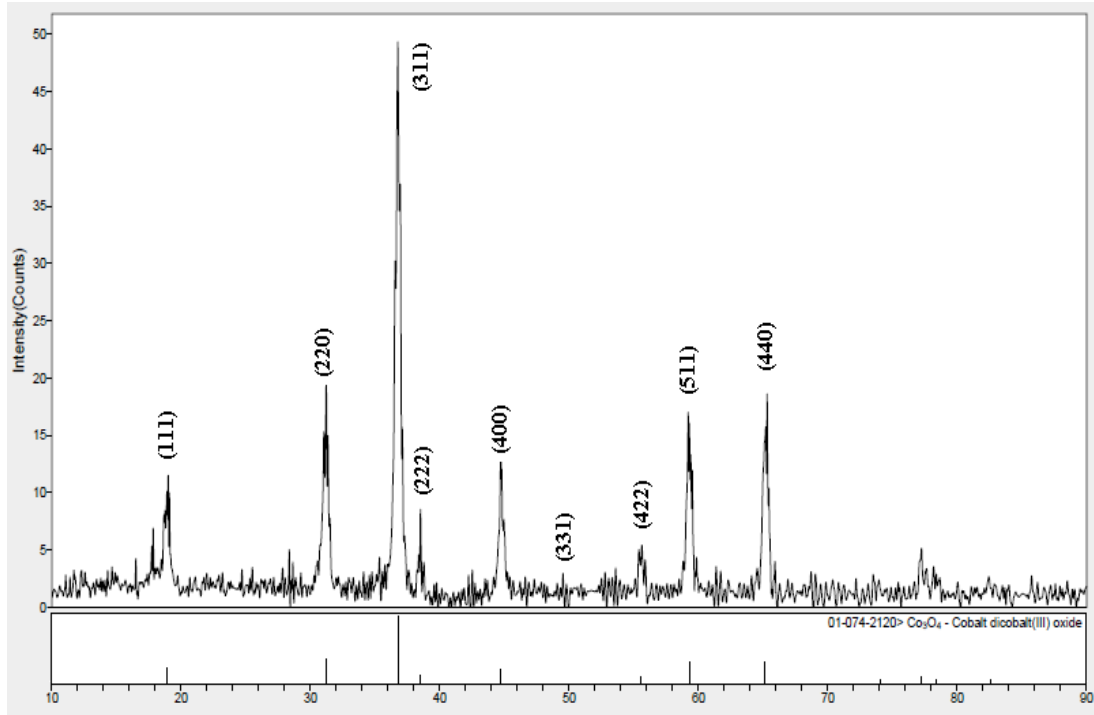
4.3. XRD Sonuçları

Numunelerin (ince filmlerin) kristalleşip kristalleşmedikleri ilk olarak XRD sonuçları gözlenerek değerlendirilmiştir. Bu çerçevede Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümündeki araştırma laboratuvarında RIGAKU D/Max 2200 PC markalı XRD spektrometrede Cu K_{α} bandı kullanılarak ince filmlerin XRD spektrumuna bakılmıştır.

Çalışmada üretilen numunelerin (ince filmlerin) tamamına yakınında kristal faza ulaşıldığı tespit edilmiştir. Saf ZnO ince film XRD sonuçlarından başlayarak %100 Co katkılı ZnO ince filmlere ait spektrumlar Şekil 4.2-10'da verilmişlerdir. Şekil 4.2'de katkısız ZnO ince film Şekil 4.3'te ise saf (%100 Co katkılı) Co_3O_4 ince filme ait XRD spektrumu verilmiştir.



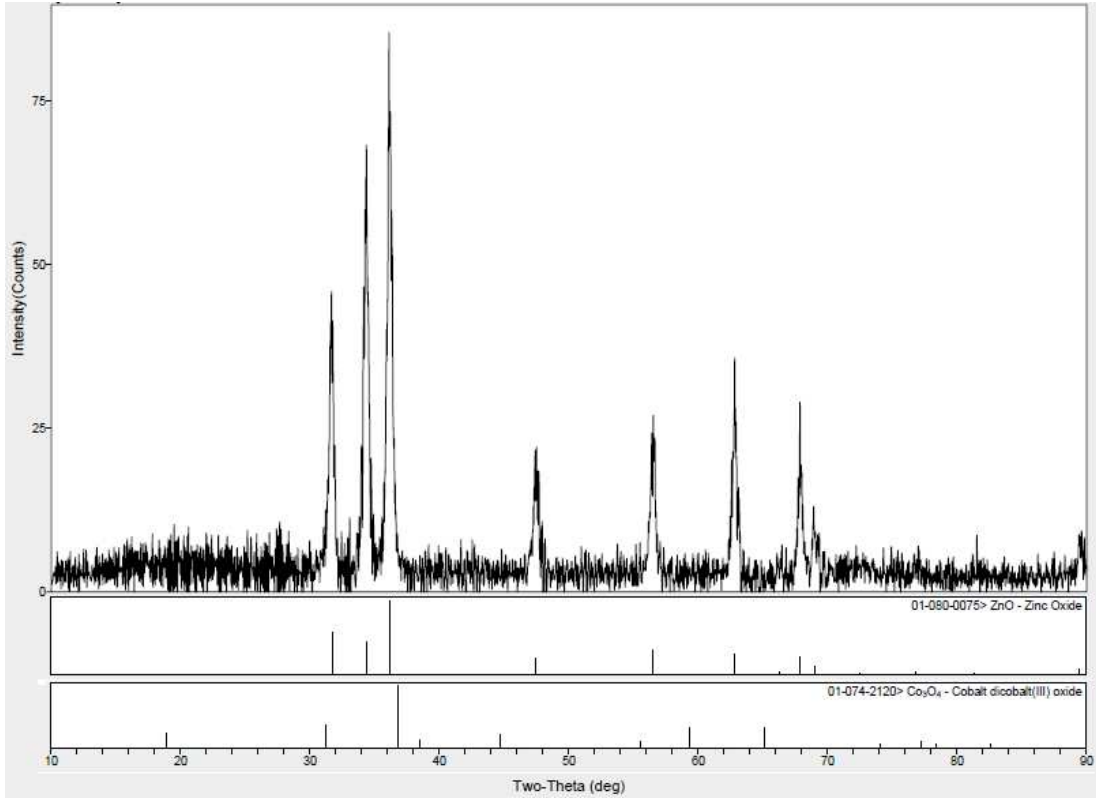
Şekil 4.2. 600 °C'de tavllanmış katkısız ZnO ince filmin XRD spektrumu.



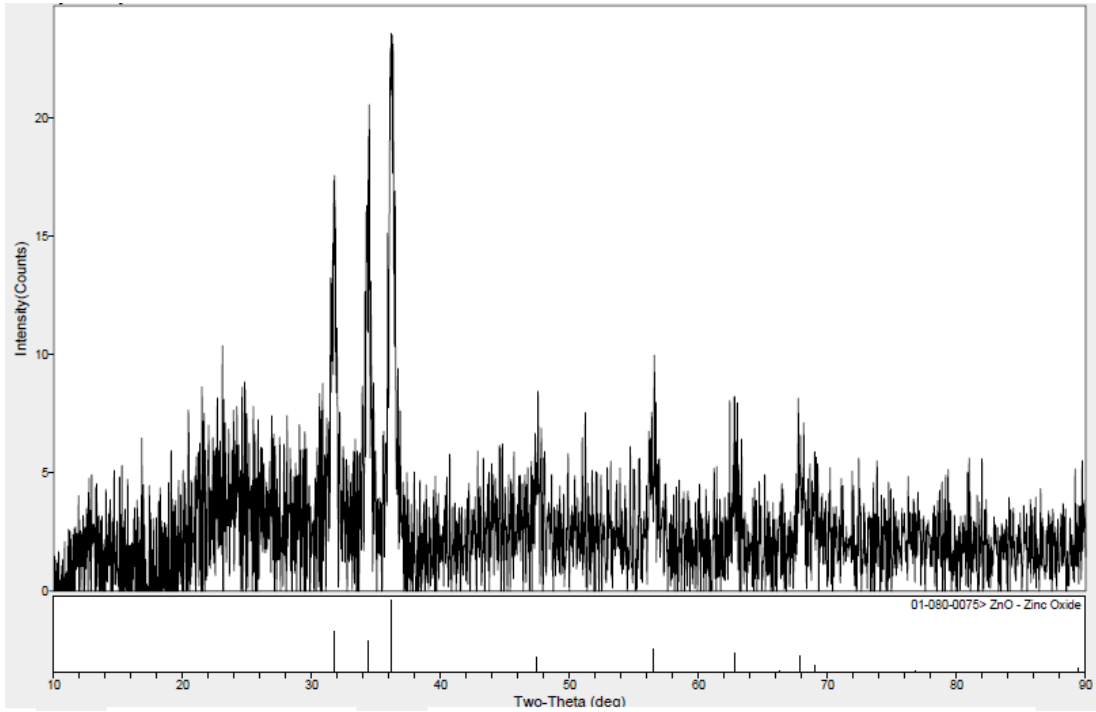
Şekil 4.3. 600 °C'de tavllanmış %100 Co katkılı Co_3O_4 ince filmin XRD spektrumu.

Şekil 4.2 ve 4.3 incelendiğinde; saf ZnO ince filmlerin klasik (100), (002), (101), (102), (110), (103) gibi yönlerde büyüdükleri, saf Co_3O_4 kübik spinel kristal yapıdaki ince filmlerin de (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511) ve (440) gibi yönlerde büyümüş oldukları görülmektedir.

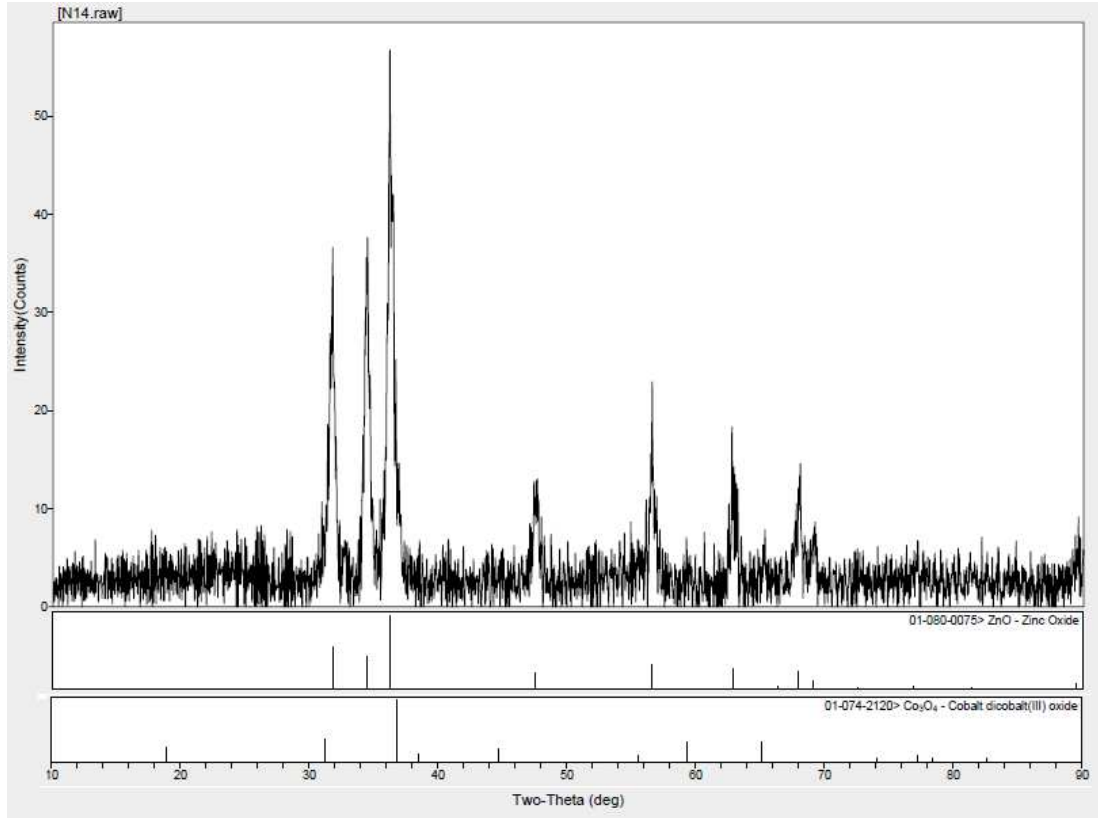
%3 ile 90 arasında Co katkılı filmlerde katkı oranı arttıkça Co_3O_4 fazına ait kristal piklerinin XRD spektrumlarında kendilerini gösterdikleri ve kobalt oksit (Co_3O_4) ile çinko oksitin (ZnO) beraberce yapı içerisinde varlıklarını korudukları sonucuna varılmıştır (bkz. Şekil 4.4-10). %15 katkılama yapılan numunelerde tavlama sonrasında kristal yapının bozulmaya başladığı görülmüştür (bkz Şekil 4.5). %30'un üzerindeki katkılamalarda kristal faz tekrar geriye gelmiş (özellikle (440) ve (511) pikleri Şekil 4.6'da kendilerini hafifçe hissettirmeye başlamışlardır) ve kristal fazlar bundan sonraki bütün katkı seviyelerinde varlığını korumuştur (bkz Şekil 4.7-11). Kobalt oksit fazların varlığı XRD spektrumlarında yüksek katkı seviyelerinde kendini daha net bir şekilde belli etmiş ve hatta ZnO piklerinin %40'dan sonraki katkı oranlarında hızlı bir şekilde varlıklarını yitirmeye başladıkları tespit edilmiştir (bkz Şekil 4.7-11).



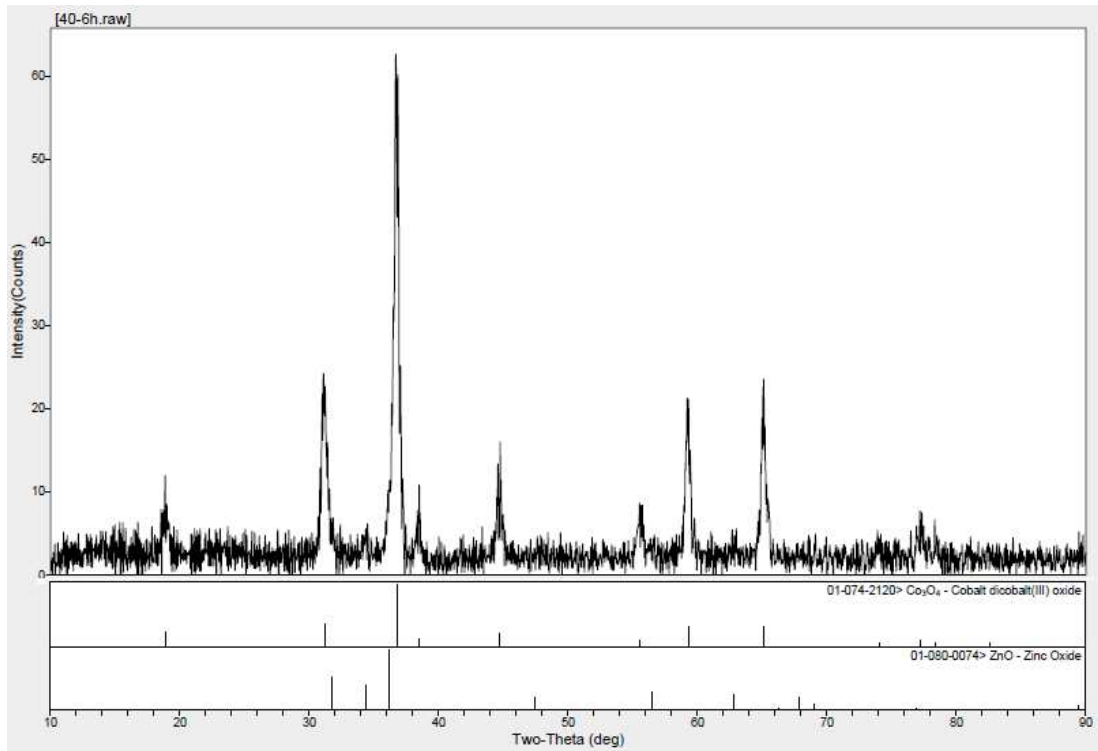
Şekil 4.4. 600°C'de 0.5h süreyle tavllanmış %3 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu (6 saat süreyle tavllanmış numunenin spektrumunda bir farklılık gözükmemiştir).



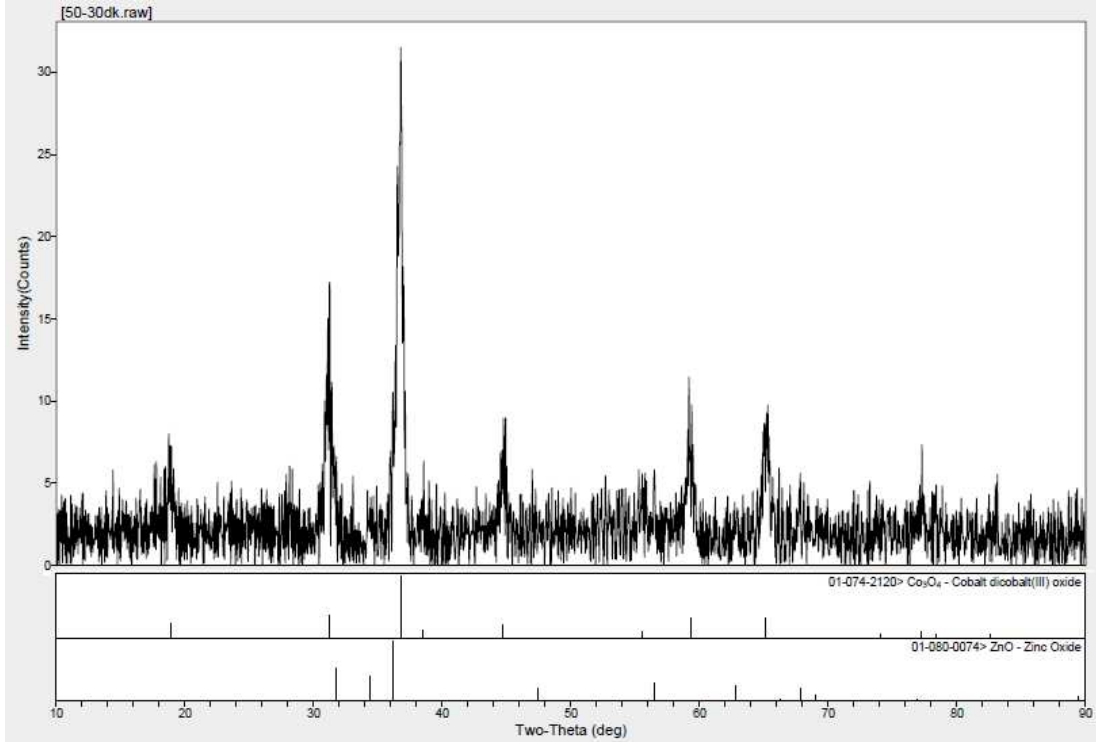
Şekil 4.5. 600°C'de 0.5h süreyle tavllanmış %15 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.



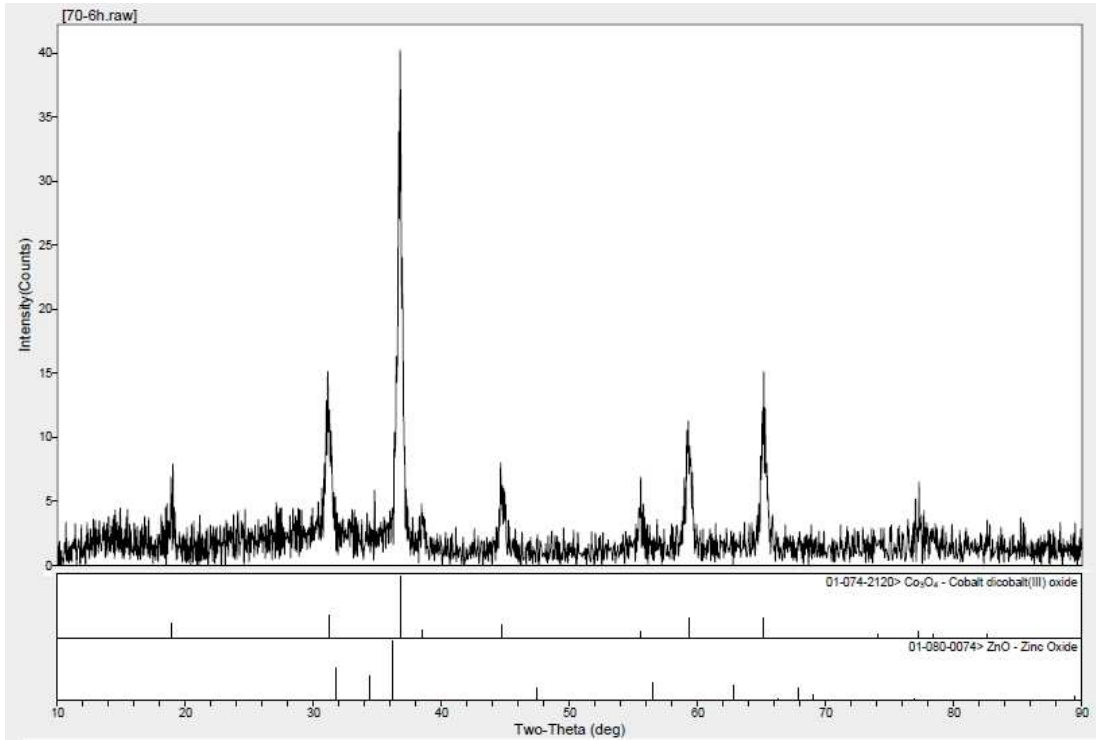
Şekil 4.6. 600°C’de 6h süreyle tavllanmış %30 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.



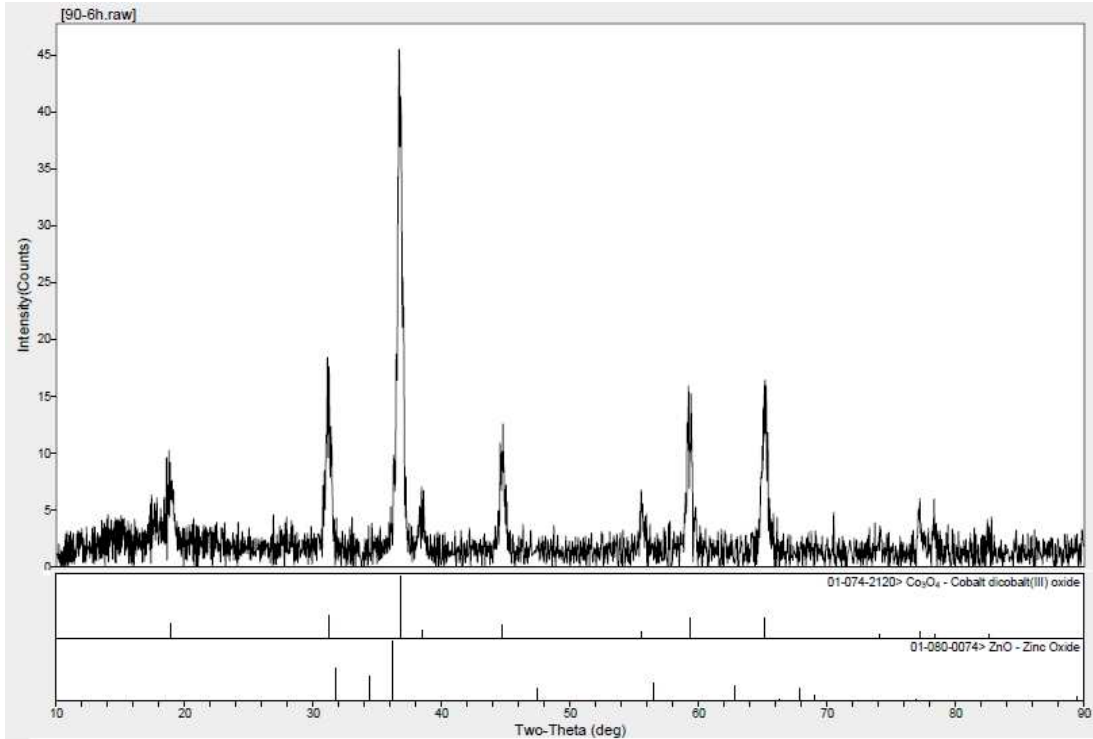
Şekil 4.7. 600°C’de 6h süreyle tavllanmış %40 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.



Şekil 4.8. 600°C'de 0.5h süreyle tavllanmış %50 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.



Şekil 4.9. 600°C'de 6h süreyle tavllanmış %70 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.

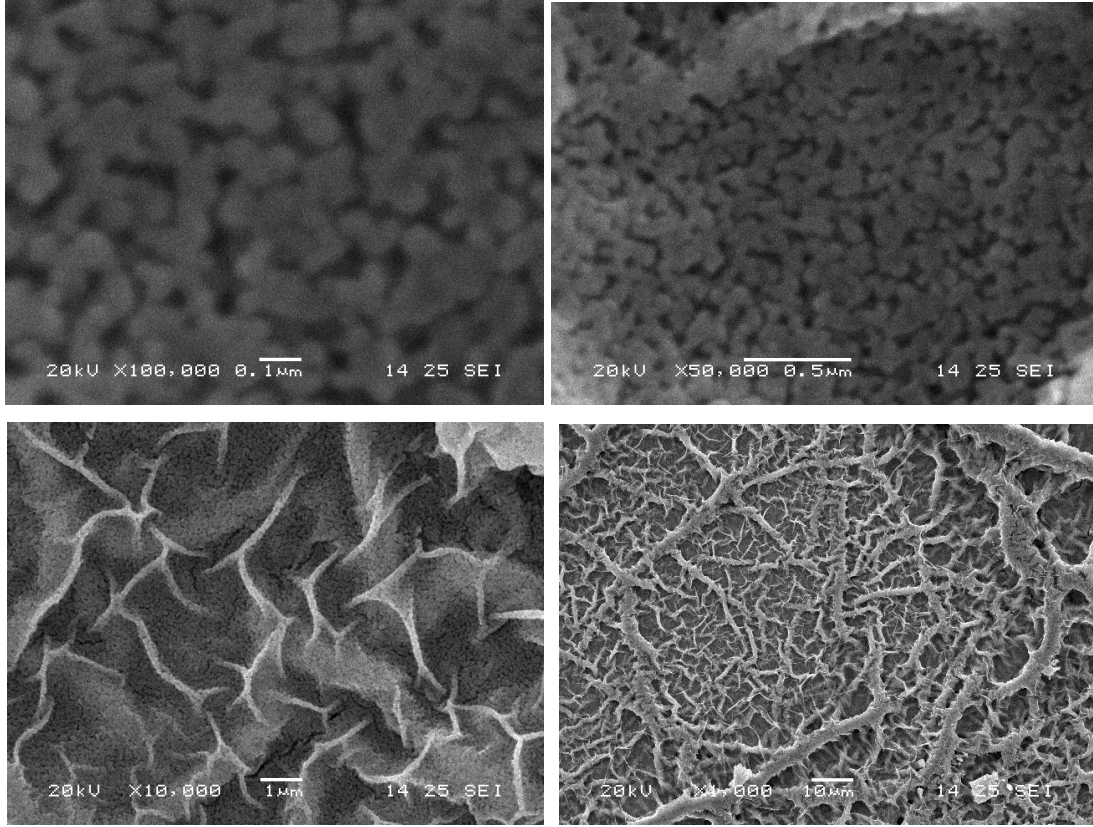


Şekil 4.10. 600°C'de 6h süreyle tavllanmış %90 Co katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.

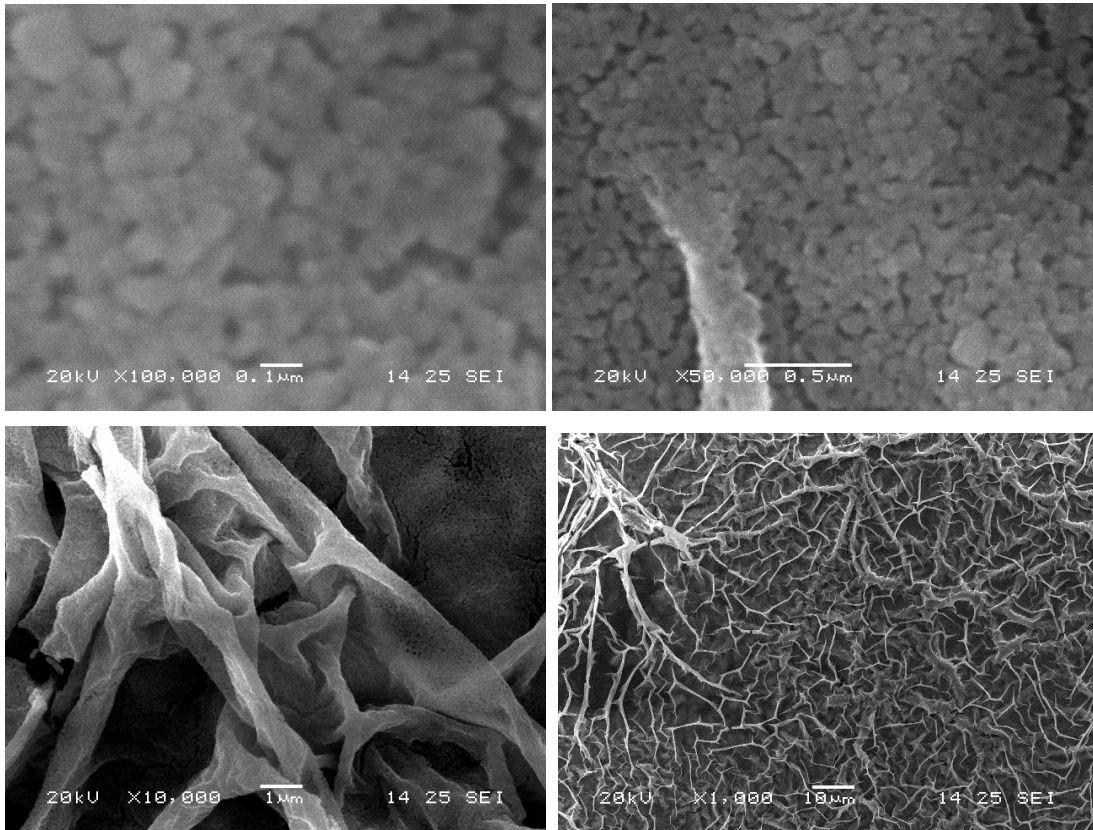
Yapılan bu seri deneylerle ZnO ve CuO'nun aynı matris yapı içinde kristal fazda bir arada yaşabilecekleri gösterilmiştir. Bu deneyler bize her iki yapının benzer kristal yapı boyutlarına sahip oldukları için tek bir altlık üzerinde varlıklarını sürdürebildiklerini de ispatlamıştır. Bu iki yapının bağımsız olarak sistemde var oldukları düşünülmeyle beraber bazı lokal ara fazların da oluşmuş olabilecekleri gözden ırak tutulmamalıdır.

4.4. SEM Sonuçları

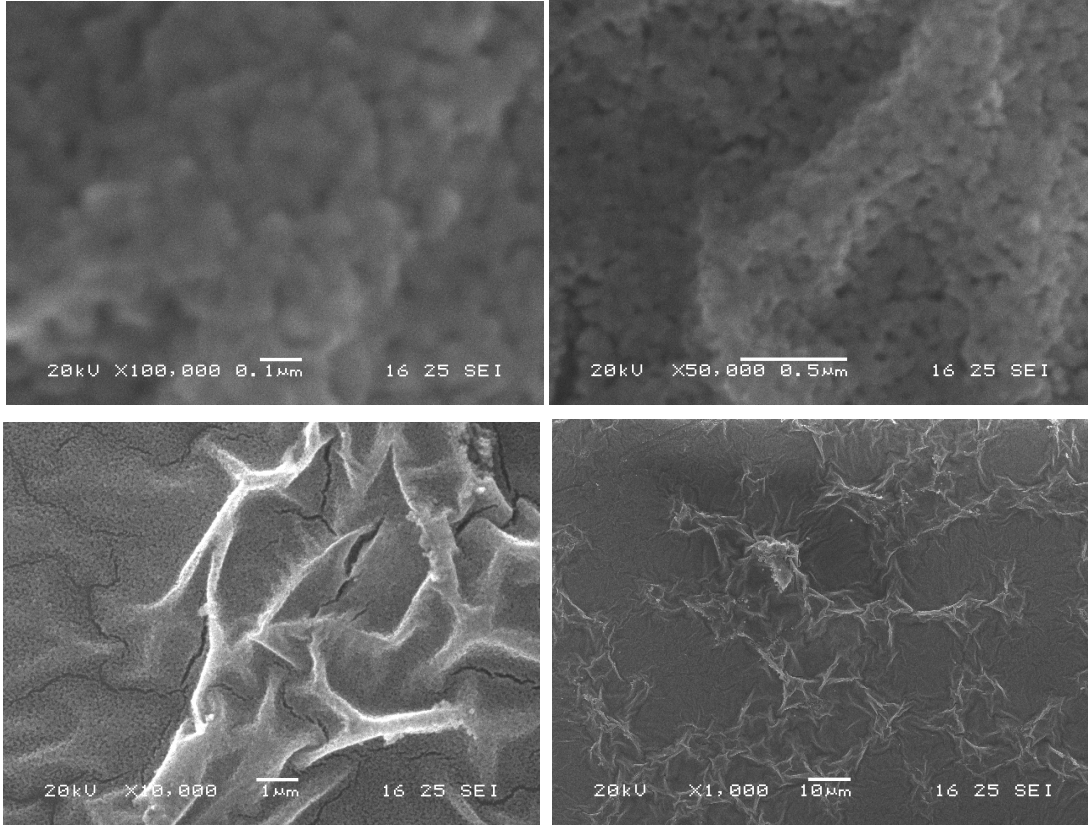
Elde edilen numunelere ait SEM mikroresimleri Şekil 4.11-19'da ve EDS spektrumları ise Şekil 4.20-24'te verilmişlerdir. Şekil 4.11'de katkısız ZnO ince filmlerin, 4.12-19'da sırayla %3, 15, 30, 40, 50, 70, 90 ve 100 Co katkılı filmlerin SEM resimleri sunulmuştur. Şekil 4.20-24'te ise %0, 10, 50, 70 ve 100 Co katkılı filmlerin EDS spektrumları örnek olarak verilmişlerdir. EDS spektrumlarından artan katkılama oranları tespit edilmiştir.



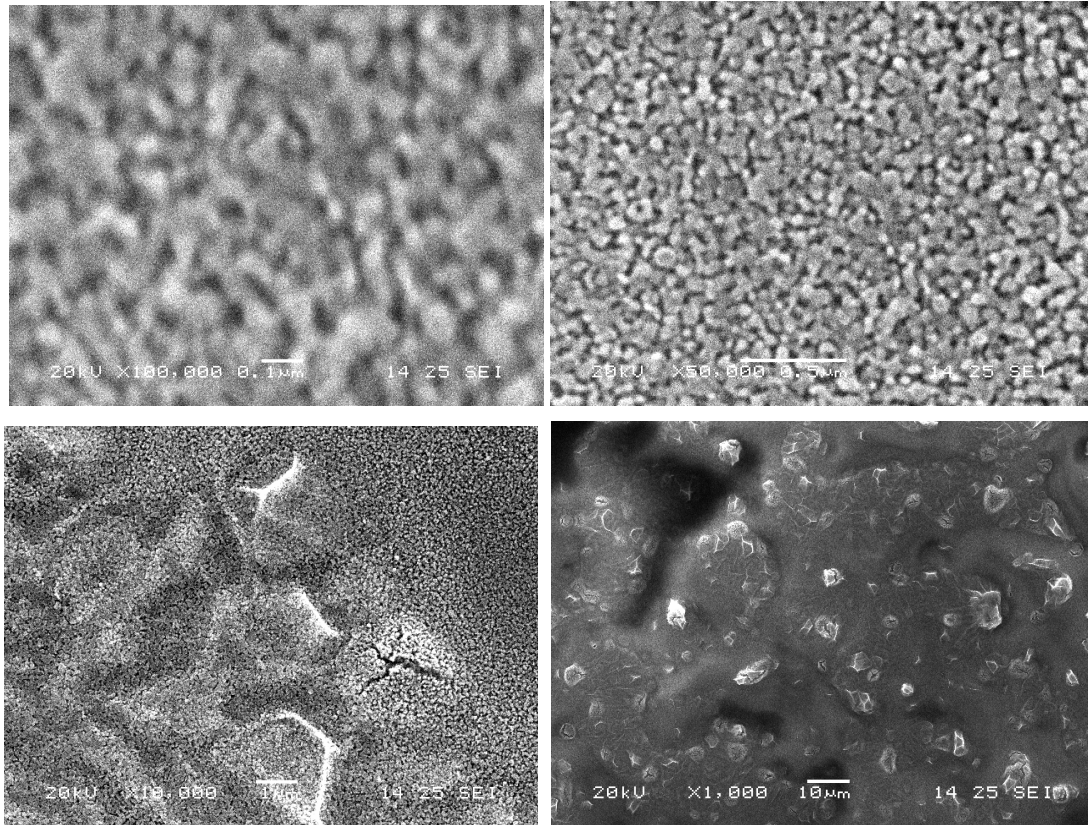
Şekil 4.11. 600°C'de tavllanmış katkısız ZnO ince filmin SEM mikrosesimleri.



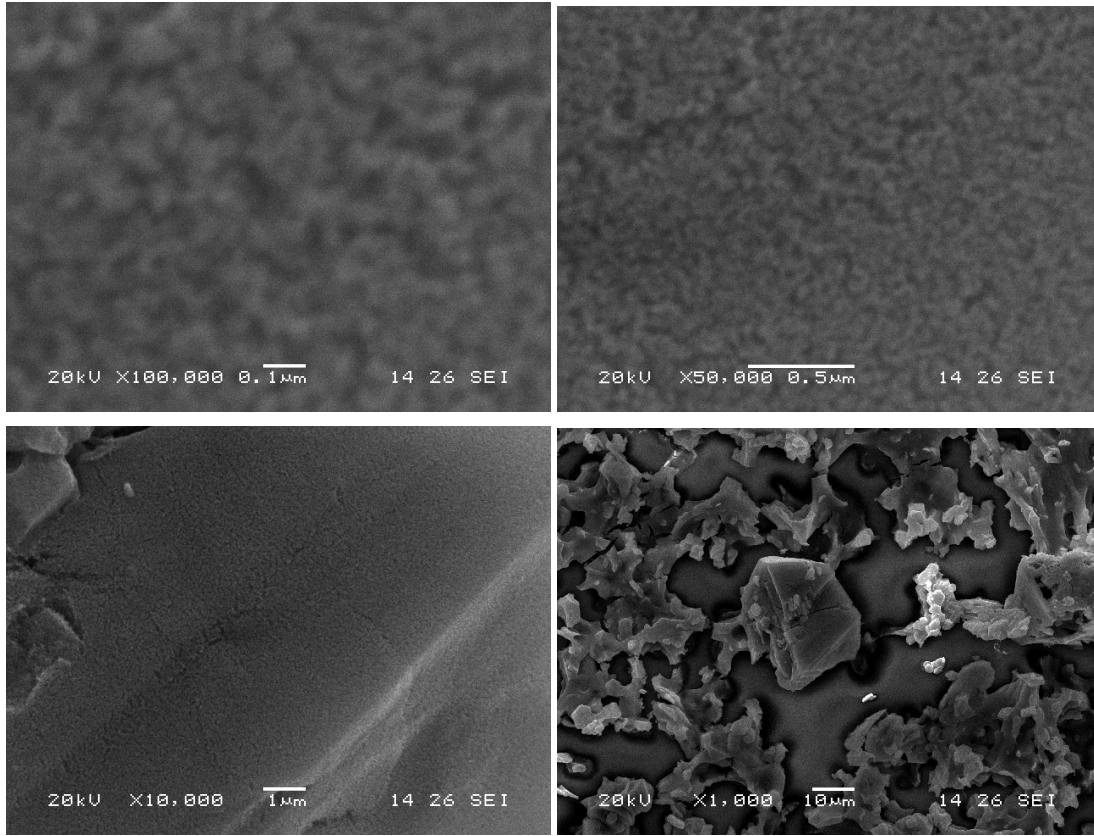
Şekil 4.12. 600°C'de tavllanmış %3 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikrosesimleri.



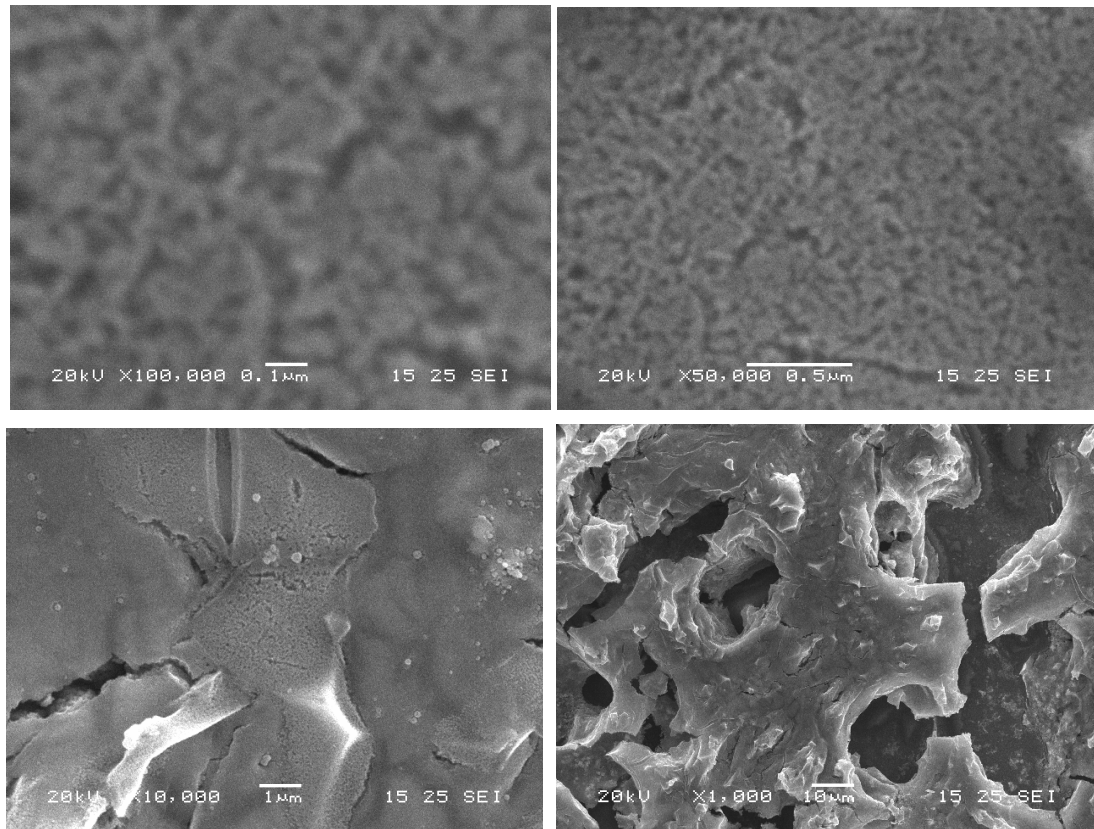
Şekil 4.13. 600°C'de tavllanmış %15 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri.



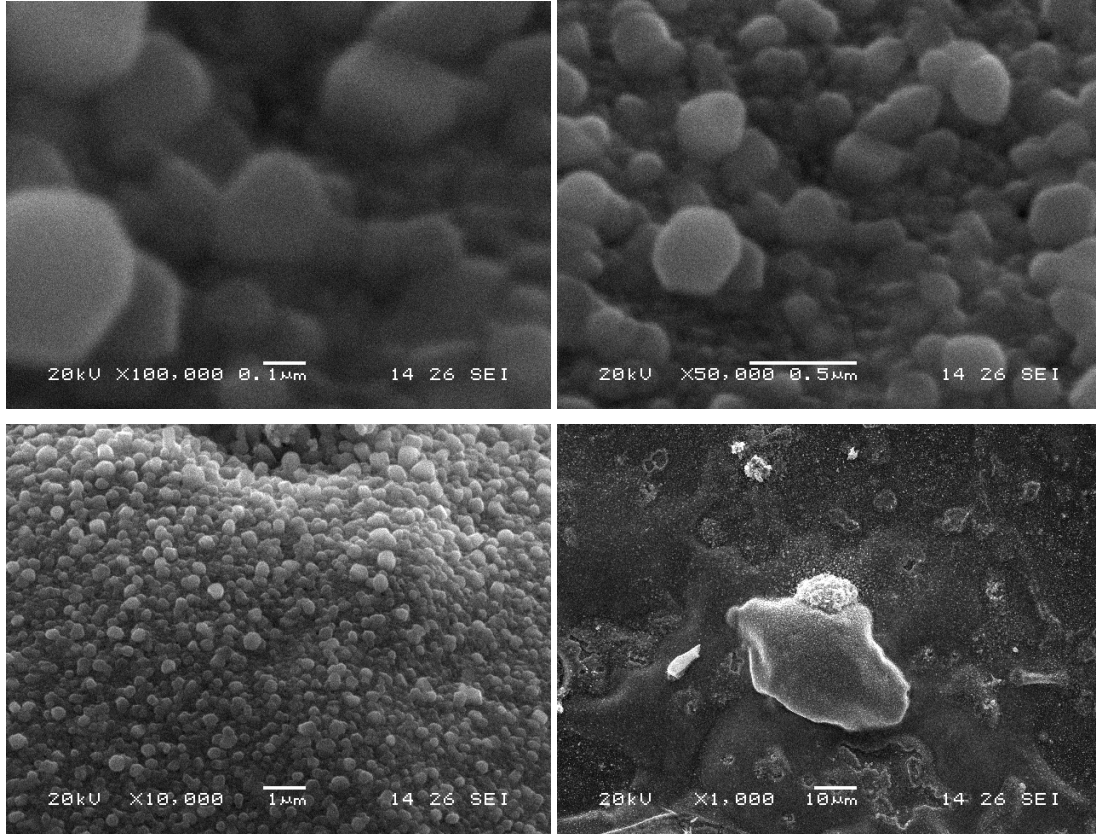
Şekil 4.14. 600°C'de tavllanmış %30 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri.



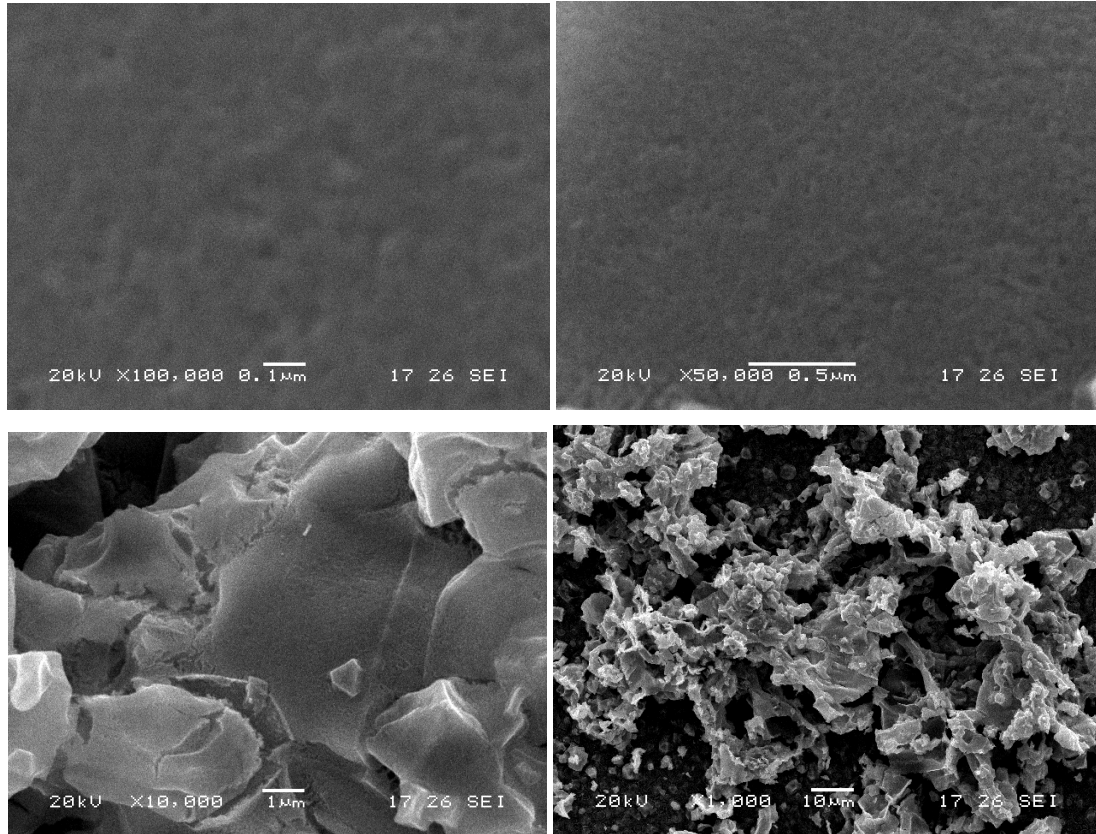
Şekil 4.15. 600°C'de tavllanmış %40 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri.



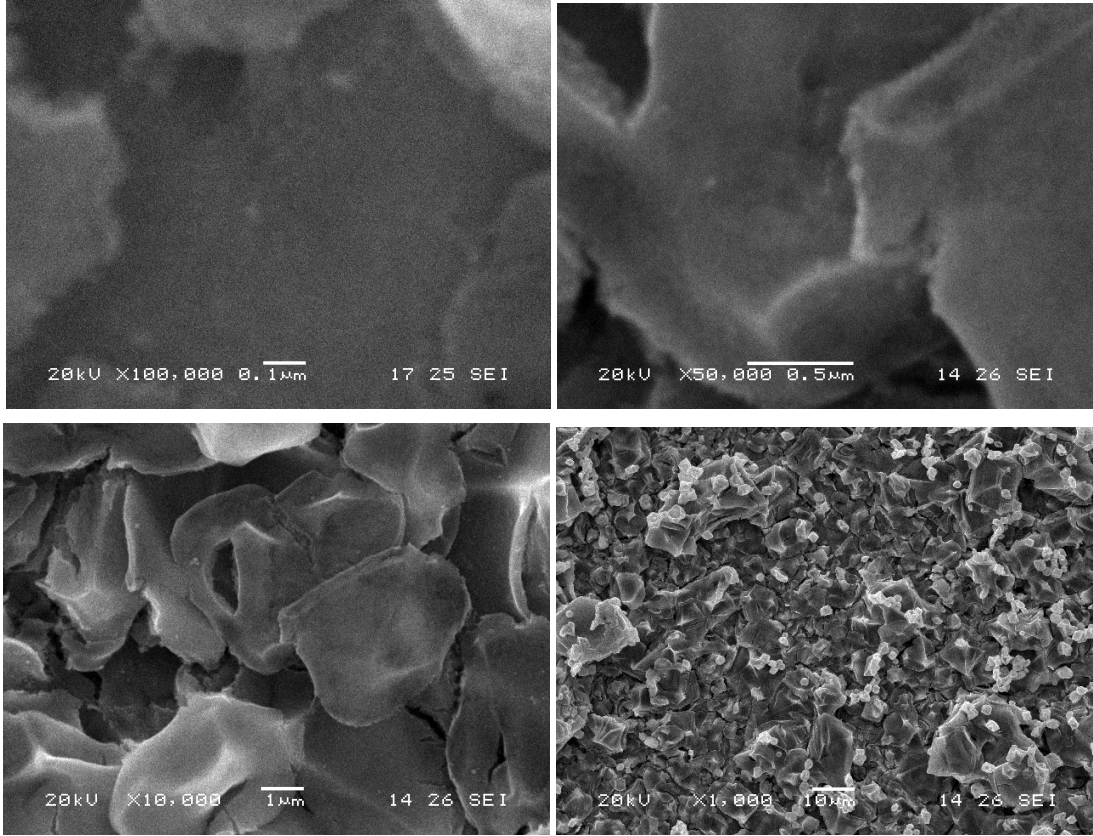
Şekil 4.16. 600°C'de tavllanmış %50 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri.



Şekil 4.17. 600°C’de tavllanmış %70 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri.



Şekil 4.18. 600°C’de tavllanmış %90 Co katkılı ZnO ince filmin SEM mikroresimleri.



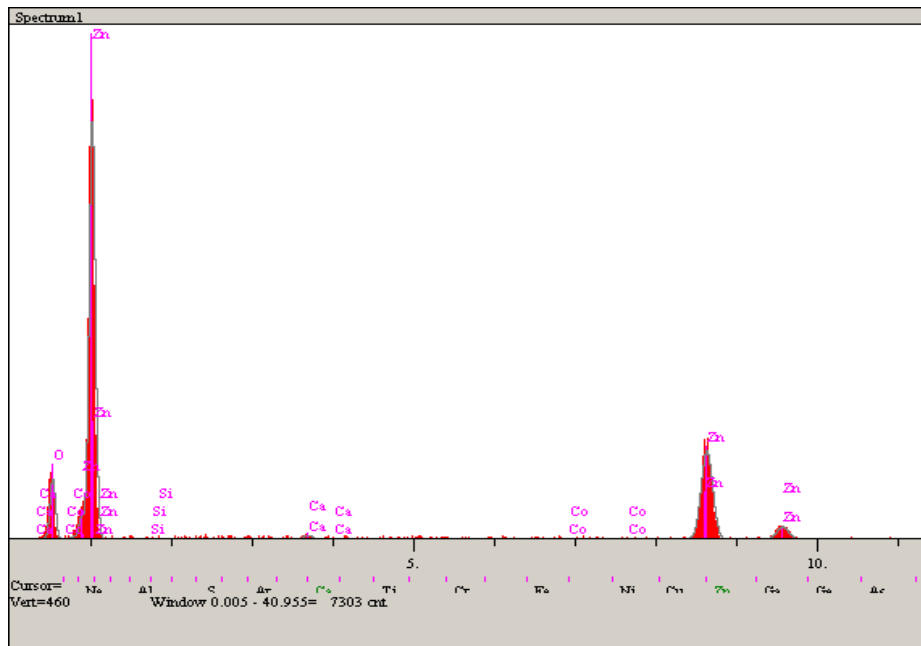
Şekil 4.19. 600°C'de tavllanmış %100 Co katkılı (Co_3O_4) ince filmin SEM mikroresimleri.

Tane boyutları ile ilgili yapılan incelemede saf ZnO ince filmlerin 50 nm civarında çapa sahip oldukları (bkz. Şekil 4.11), katkılamayla tane boyutunun 200, yeryer 300 nm civarına ulaştıkları (bkz. Şekil 4.17) SEM resimlerinden görülebilmektedir. Ayrıca XRD spektrumları incelenerek ve

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

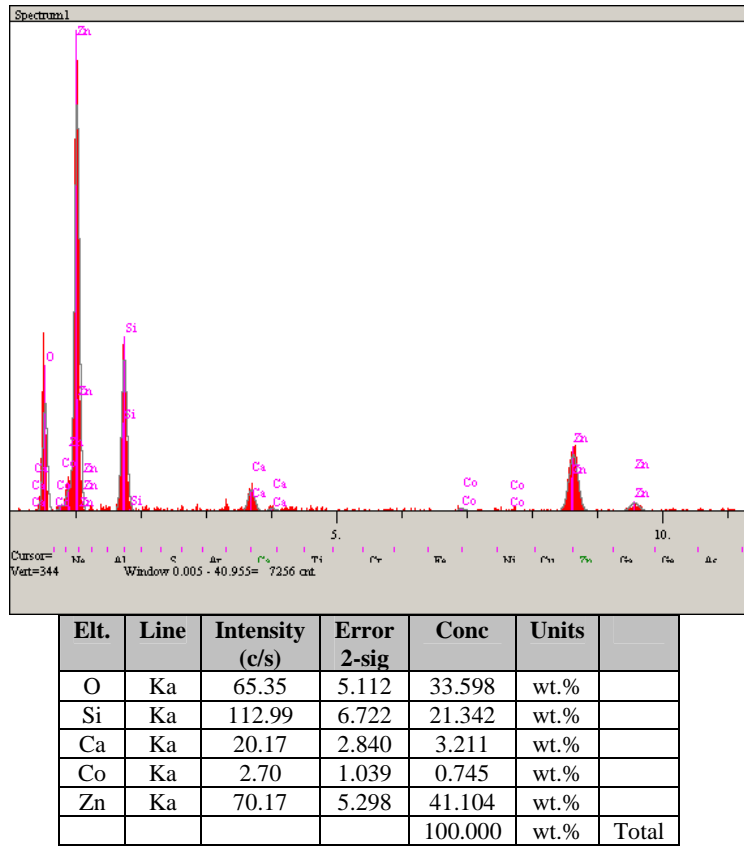
Scherrer formülü istihdam edilerek de tane boyutları hakkında teorik bir öngörüye sahip olunulabilmektedir. Bu ifadeye λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, β kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişliği (FWHM, rad cinsinden), θ kırınım açısını göstermektedir. K ise değeri 0.9 ile 0.92 arasında alınan katsayıdır. Spektrumlar bakırın $K_{\alpha 1}$ X-ışını çizgisi ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) ile alınmıştır. Saf ZnO filmlerinde $2\theta = 36.13^\circ$ 100 piki dikkate alınarak yapılan hesaplamada yarı yüksekliğindeki tam genişlik değeri (FWHM) 0.408° yada 0.007117 rad olduğundan, ZnO öbeklerinin çapları yaklaşık olarak 21 nm (210 \AA) ve %70 Co katkılı ZnO ince film için yapılan

hesaplama tane çapı ($2\theta = 36.75^\circ$ 'deki 311 piki dikkate alınarak yapılan hesaplamada yarı yüksekliğindeki tam genişlik değeri (FWHM) 0.357° yada 0.006228 rad) yaklaşık 25 nm olarak (Co_3O_4) hesaplanmıştır. SEM resimlerindeki 200 nm'ye yakın olan çaplar kobalt + çinko oksit öbeklerinin bileşik halleri olarak düşünülebileceğinden teorik 25 nm hesabıyla SEM'de gözlenenlerdeki farklılığın bu birarada ZnO ile tutunmuş kobalt oksit öbeklerine ait olabileceği sonucuna varılmıştır. Co_3O_4 saf ince filmlerinin SEM resimlerinden tane boyutu tahmini yapılamamakla birlikte aynı formül kullanılarak yapılan hesaplamada 19 nm civarında tane boyutlarının elde edilmiş olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu filmlerin SEM resimlerinde oldukça geniş çaplı adacıklar gözlenebilmiş ve bu çok küçük tane boyutlarının bu homojen geniş bölgeleri oluşturmuş olabileceği düşünülmüştür.

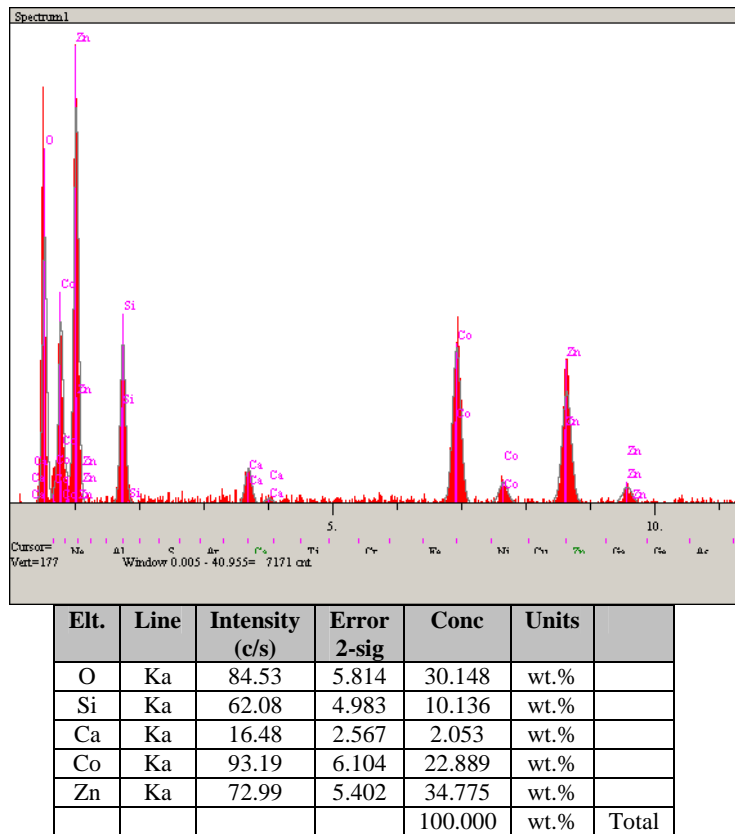


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	46.33	4.304	21.076	wt.%	
Si	Ka	0.98	0.625	0.236	wt.%	
Ca	Ka	4.63	1.361	0.710	wt.%	
Co	Ka	0.42	0.411	0.077	wt.%	
Zn	Ka	139.53	7.469	77.900	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

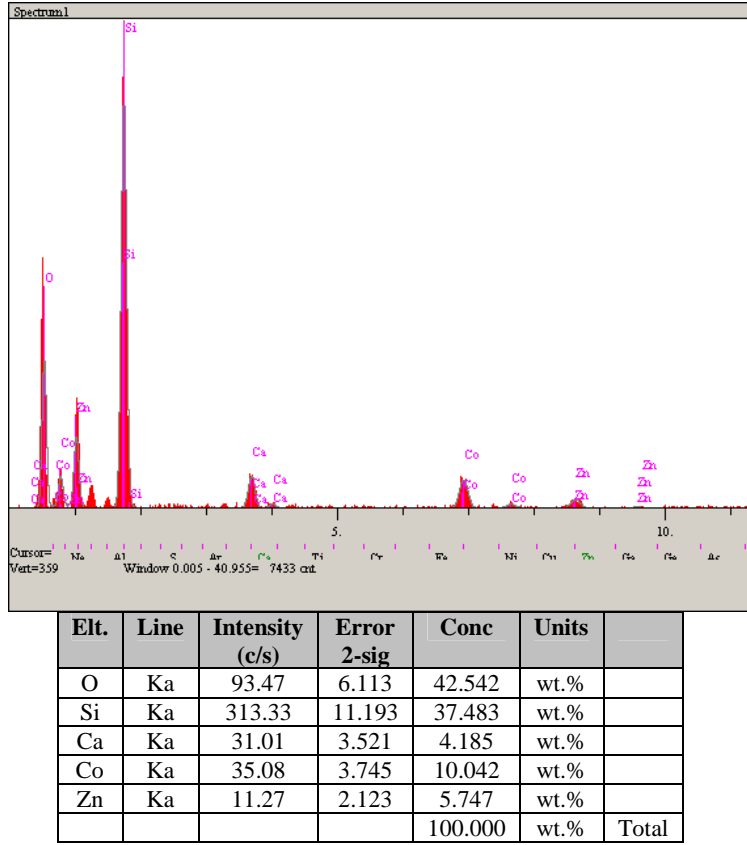
Şekil 4.20. 600°C'de tavlanmış katkısız ZnO ince filmin elementel analiz spektrumu.



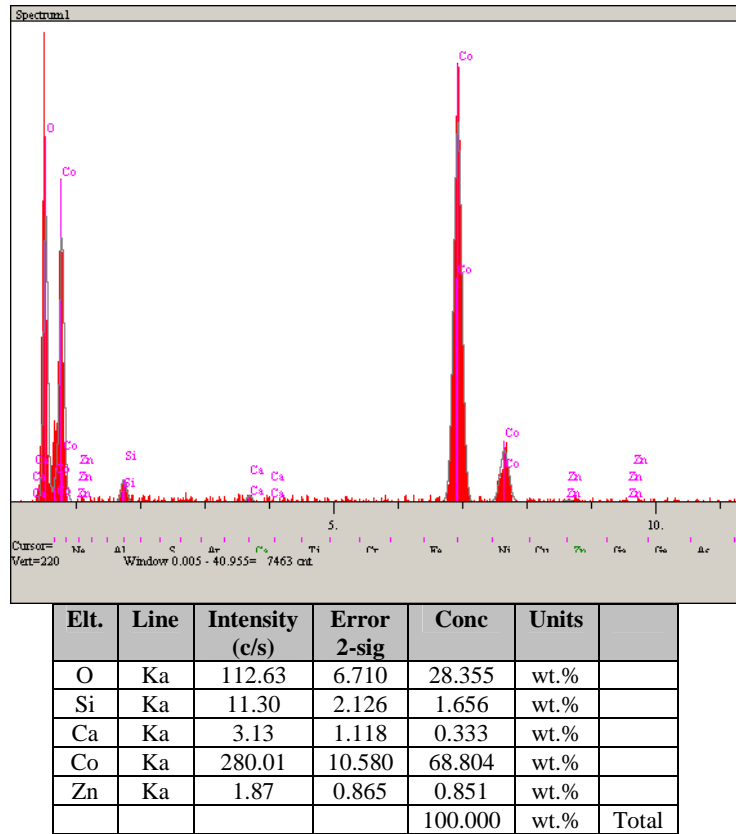
Şekil 4.21. 600°C’de tavllanmış %3 Co katkılı ZnO ince filmin elementel analiz spektrumu.



Şekil 4.22. 600°C’de tavllanmış %50 Co katkılı ZnO ince filmin elementel analiz spektrumu.



Şekil 4.23. 600°C'de tavllanmış %70 Co katkılı ZnO ince filmin elemental analiz spektrumu.

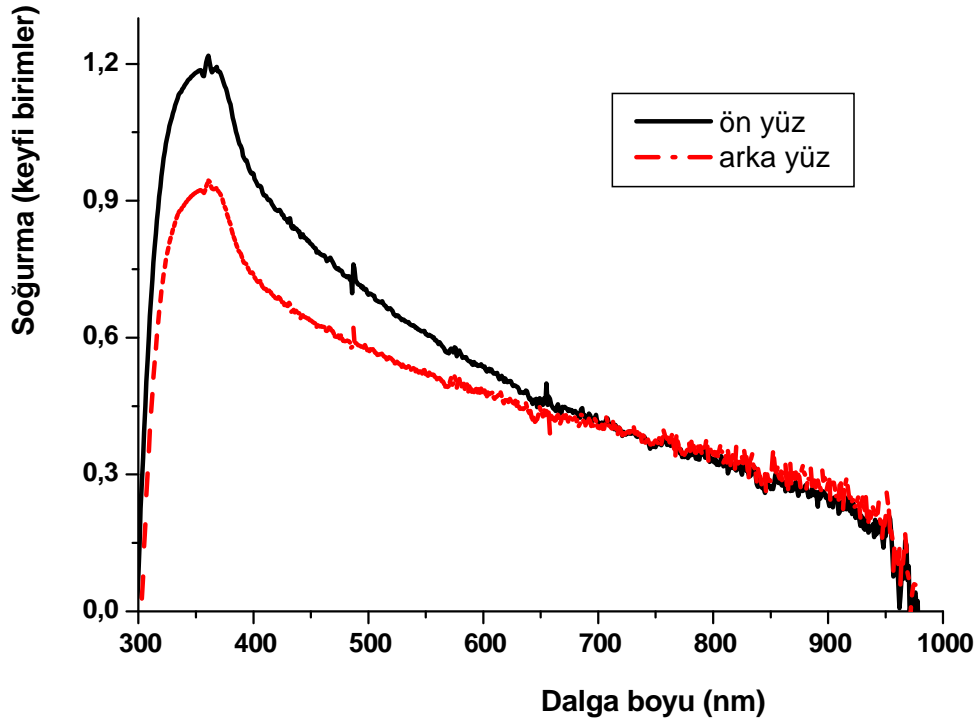


Şekil 4.24. 600°C'de tavllanmış %100 Co katkılı (Co_3O_4) ince filmin elemental analiz spektrumu.

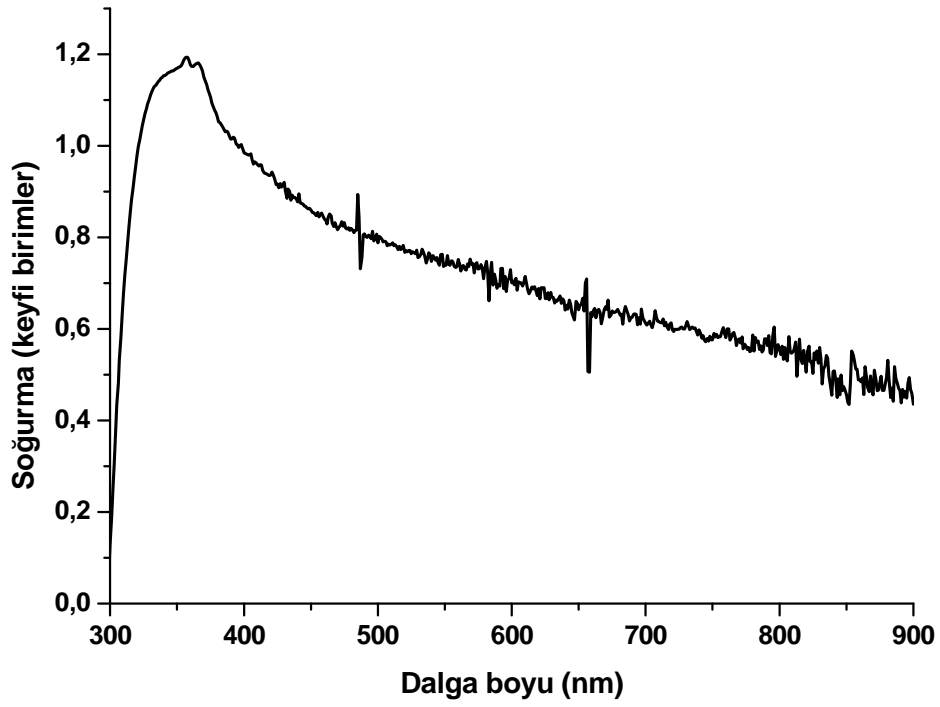
Genel olarak SEM mikro resimleri incelendiğinde, katkısız filmlerde 50 nm'ye varan tane boyutlu yapıların elde edildiği ve Co katkılamanın bu tane boyutlarını küresele yakın bir yapıdan düzensiz çakıl taşı yada çubuklu yapıya doğru taşıdıkları ve özellikle %70 katkılama sonrası küresele yakın yapıdaki tanelerin artık çakıl taşı, yaprak (gül) ve geniş ölçekli (mikrometre boyutlu) yapılara doğru geçtikleri gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara doğru gidildiğinde çubuk biçimli ZnO nanoyapıların katkılama arttıkça homojen taneli yapıya doğru kaydıkları, her iki yapının beraberce bir arada bulunabildikleri, bazı durumlarda Co_3O_4 tanelerinin üzerinde ZnO öbeklerinin varolabildiği özel durumların da açığa çıkmış olabileceği düşünülmüştür. Katkılama %0'dan başlatılıp %100'lere kadar çıkarılmış ve EDS analizlerinden hareketle de katkılamanın bu oranlarda yapıldıkları doğrulanmıştır.

4.5. Soğurma Spektrumları

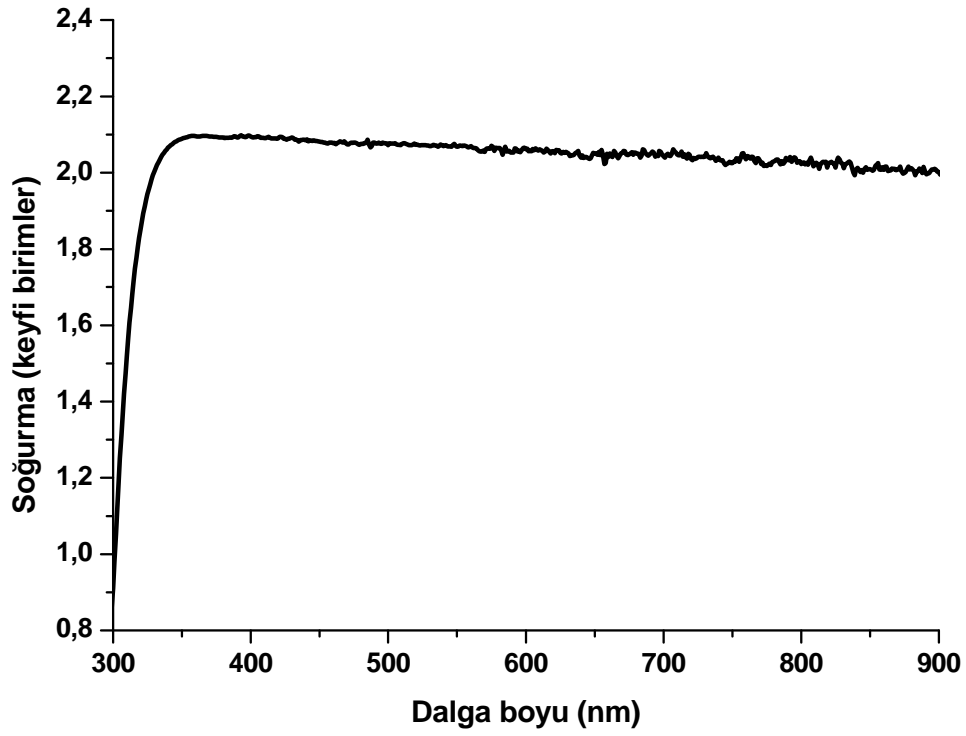
Saf ve Co katkılı 600 derecede tavllanmış ZnO ince film numunelerinin soğurma spektrumları numunelerin ön ve arka yüzlerinden beyaz ışık gönderilip, diğer yüzünden spektrum analizi yapılarak elde edilmişlerdir. Bu numunelere ait soğurma spektrumlarının bazıları bu alt başlıkta verilmişlerdir (bkz Şekil 4.24-32). Şekil 4.24'te saf ZnO ince filme ait, numunenin ön ve arka yüzünden ışık gönderilerek alınmış UV-vis soğurma spektrumu gösterilmiştir. 360 nm civarında soğurma bandı hem ön ve hem de arka yüzden alınan numunede varlığını devam ettirmiştir. Bu soğurma bandı ZnO'nun yasak enerji bant aralığı teorik değeri olan 3.37 eV ile oldukça iyi bir uyum içerisindedir. Bu spektrumda numunenin ön (ince film kaplanmış yüzey) ve arka kısmından gönderilen ışığın soğurma rejimlerinin farklı olmadıkları, yani derinliğine doğru inceleme yapıldığında ZnO nanoöbeklerinin homojen bir biçimde kümelenedikleri sonucuna ulaşılmıştır. %3, 15, 30, 40, 50, 70, 90 ve 100 Co katkılı ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları sırayla Şekil 4.25-32'de verilmişlerdir. Alınan soğurma spektrumlarının tümünde ön ve arka yüzlerden alınan spektrumların aynı oldukları görüldüklerinden sadece ön yüzden beyaz ışık gönderilerek elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.



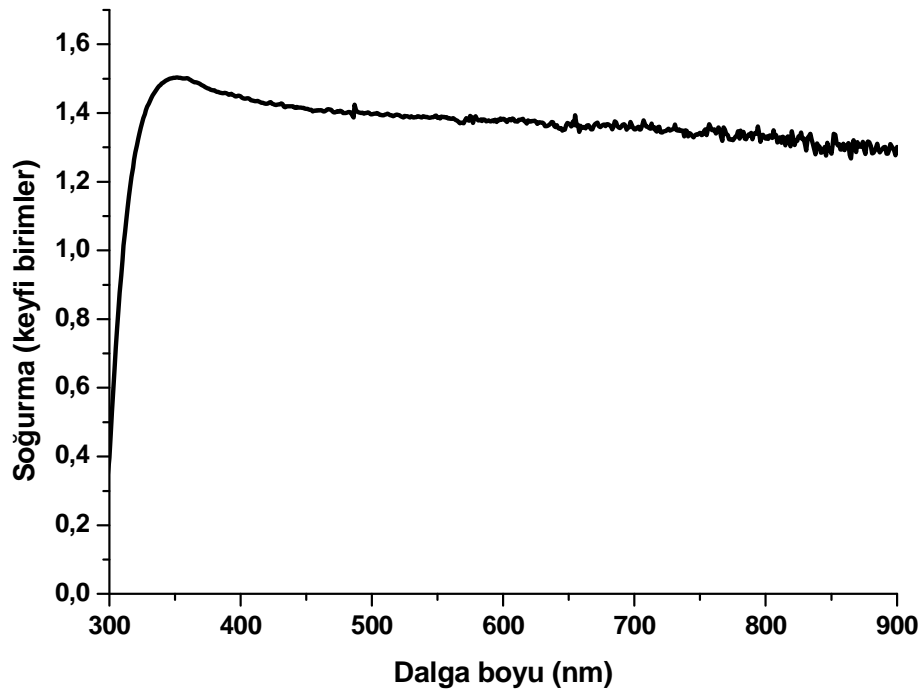
Şekil 4.25. 600°C'de tavllanmış katkısız ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



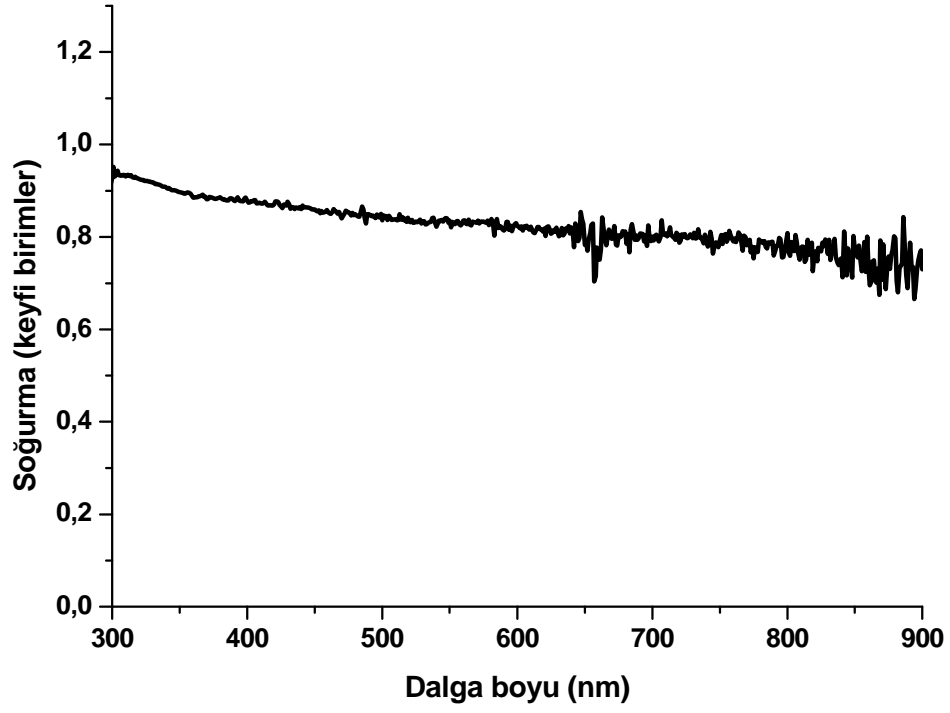
Şekil 4.26. 600°C'de tavllanmış %3 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



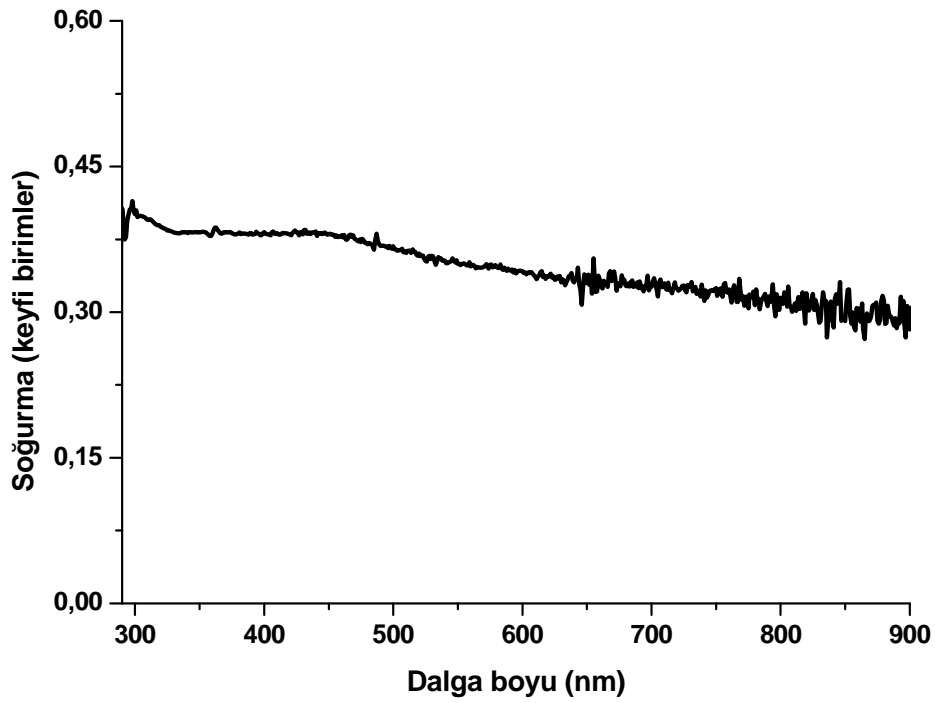
Şekil 4.27. 600°C'de tavllanmış %15 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



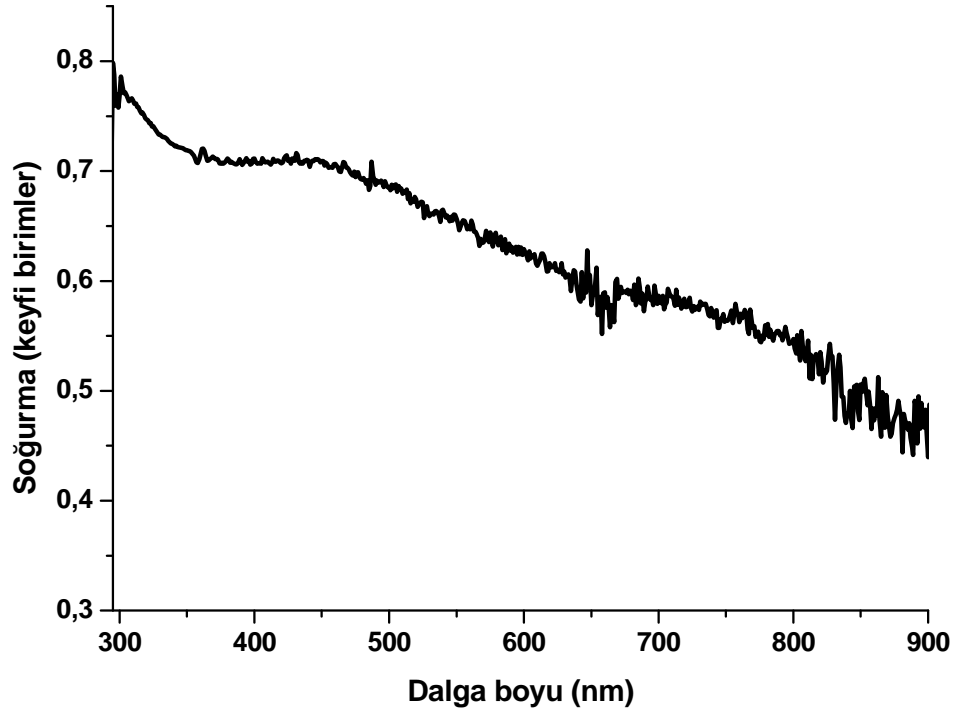
Şekil 4.28. 600°C'de tavllanmış %30 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



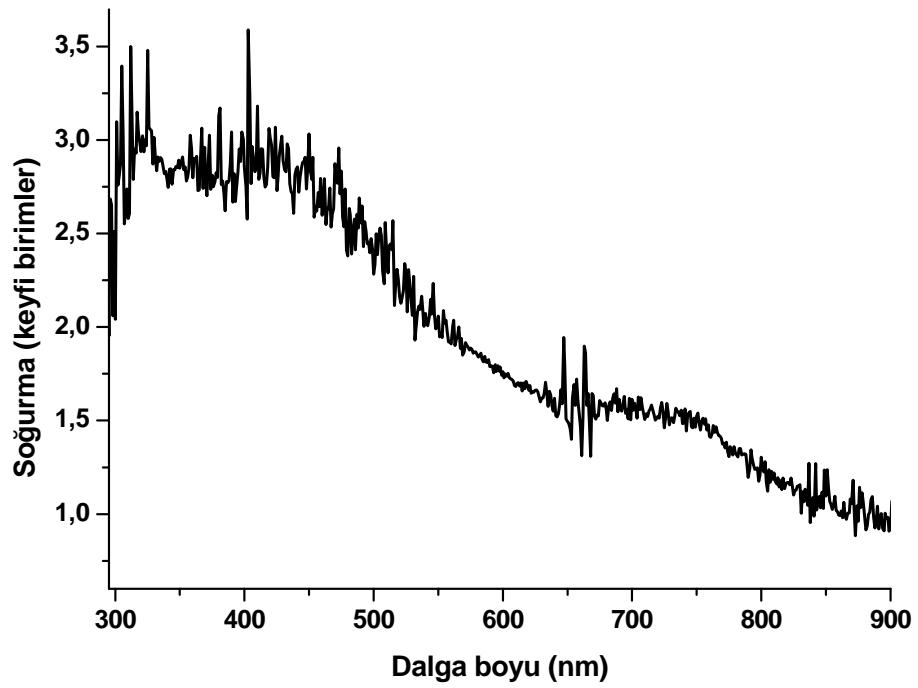
Şekil 4.29. 600°C'de tavllanmış %40 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



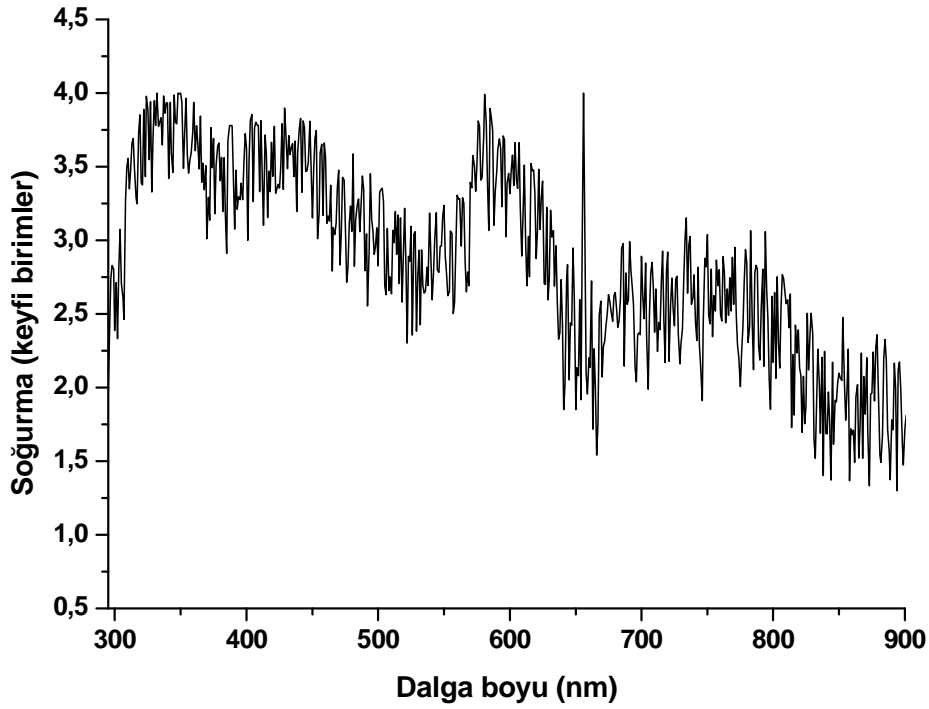
Şekil 4.30. 600°C'de tavllanmış %50 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



Şekil 4.31. 600°C'de tavllanmış %70 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



Şekil 4.32. 600°C'de tavllanmış %90 Co katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



Şekil 4.33. 600°C'de tavllanmış Co_3O_4 ince filmin soğurma spektrumu.

Soğurma spektrumları yakından incelendiğinde %3'e kadar Co katkılı filmlerde 360 nm civarındaki ZnO'ya ait soğurma pikinin varlığını açık olarak gösterdiği; %15 katkılamada soğurma piklerinin kaybolduğu (bkz. Şekil 4.26) ve bunun XRD spektrumlarında ifade edilen amorflaşmadan kaynaklanabileceği; %30 katkılamada tekrar ZnO pikinin açığa çıktığı (Şekil 4.27); %40 katkılamadan sonra bu pikin kaybolduğu ve artan katkılama oranıyla birlikte 310 nm'de (Şekil 4.28) ve daha yüksek katkılarda 340, 430, 590 ve 750 nm'de merkezlenmiş ve Co_3O_4 'e ait olduğu düşünülen fazların kendilerini açıkça gösterdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca 750 nm civarında da bir soğurma bandı bulunmaktadır.

Saf ZnO ince filmi üretilip, buna %0'dan başlayarak %100'e varan oranlarda Co katkılamaya ilgili yapılmış bu çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Genelde %3 gibi oranlarda katkılama durdurularak optimum optik özellikler elde edilmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmayla son derece yüksek oranlarda Co katkılama yapılabileceği, bu katkılamaya rağmen kristal fazın korunabileceği ve en önemlisi ZnO kristal yapıyla başlayıp Co_3O_4 spinel yapıyla sonuçlanan bir sürecin hayata geçirilebileceği ispatlanmış olmaktadır.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada öncelikle saf 0.5 M molar ZnO ince filmler mikroskop camlar üzerinde üretilmiş ve 600 derecede 0.5/6 saat süreyle tavlanan filmlerin ZnO kristal yapıya geçtikleri gözlenmiştir. Çalışmanın ikinci parçasında ZnO ince filmlere %3'ten %100'e varan oranlarda Co katkılama yapılmış ve bu filmlere ait XRD, SEM ve UV-Vis spektrumları analiz edilmişlerdir. Bu çalışmayla istenilen oranlarda kobalt katkılamanın yapılabileceği ve bu katkılamanın kristal yapıyı bozmadan ve ZnO ile beraber varlıklarını sürdüreceği şekilde üretilebileceği gözlenmiştir. Kobalt katkılamanın spinel yapıdaki Co_3O_4 kristal fazını ürettiği gözlenmiştir. %100 kobalt katkılı filmlerde 360 nm'deki soğurma bandının dışında 340, 430 ve 590 nm'de yeni piklerin oluştuğu gözlenmiştir. Katkı yüzdesi ayarıyla görünür bölgede optik olarak dalga boyu bağımlı soğurma sistemleri üretiminin bu şekilde mümkün olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Bir ileri çalışma olarak elde edilen saf ve kobalt katkılı çinko oksit/kobalt oksit ince filmlerin fosforesans, termoluminesans, elektriksel iletkenlik özellikleri tespit edilebilir; yada bu yapılara ferromanyetik özellikler gösterebilen Fe, Ni gibi elementlerin katkılanması düşünülebilir. Ayrıca metal katkılamayla (Cu, Zn, Mg, Ag, Au, Pt vs gibi) bu ferromanyetik malzemelerin birlikte katkısı yapılabilir. Bir başka deney takımı olarak elde edilen yapıların üstüne ikincil yada üçüncül katmanlar (yeni kristal formlu ince film tabakaları) konularak bu yapıların özellikleri optik, elektriksel yada mekanik anlamda incelenebilirler.

KAYNAKLAR

- [1] ÖZDEMİR, M. D., Atmalı Plazma Katodik Ark Yöntemi ile Elde Edilen ZnO ince Filmlerin Optik ve Yapısal Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [2] S. O'BRIEN et al. / Thin Solid Films 516 (2008) 1391–1395.
- [3] BRINKER, C.J. AND SCHERER, G.W., 1990. Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc., San Diego.
- [4] HIGGINS, B., PHYS. FLUIDS, Vol. 29, pp. 3522-3529 (1986).
- [5] DISLICH, H., HUSSMANN, E., THIN SOLIDS FILMS, Vol. 98, pp 129 (1981).
- [6] COMBA, B. Sol-gel Yöntemi ile ZnO Kuantum Noktalarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [7] TAM, K.H. et.al, Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method, Thin Solid Films, 516, Is. 18, pp: 6167-74, 2008.
- [8] ERTEK, Ö., Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilmiş ZnO İnce Filmlerin Sıcaklığa Bağlı Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [9] CAGLAR, M., ILICAN, S., CAGLAR, Y., YAKUPHANOGLU, F., Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, Applied Surface Science, V: 255, Is. 8, pp: 4491-6, 2009.
- [10] LOPEZ, A., et al, High vacuum annealing reduction of Co/CoO nanoparticles, Nanotechnology, V.25, Is. 10, Article Number 105702, 2014.
- [11] LU, A. et al, Shape related optical and catalytic properties of wurtzite-type CoO nanoplates and nanorods, Nanotechnology, V.25, Is. 3, Article Number: 035707, 2014.

- [12] PATEL, N., et al, Cobalt/cobalt oxide nanoparticles-assembled coatings with various morphology and composition synthesized by pulsed laser deposition, *Surface&Coatings Technology*, V.235, pp.784-91, 2013.
- [13] BENRAMACHE, S., et al, Correlation between the structural and optical properties of Co doped ZnO thin films prepared at different film thicknes, *Optik*, 125, pp 1816-20, 2014.
- [14] KUMAR S, et al, Structural, optical and magnetic properties of sol-gel derived ZnO:Co diluted magnetic semiconductor nanocrystals: an EXAFS study, *Journal of Materials Chemistry C*, V.2, Is.3, pp:481-95, 2014.
- [15] DURLU, T.N., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Ankara 1996.
- [16] KARAOĞLU, B., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Güven Yayınları, İstanbul, 1996.
MİYATA T. et al., High sensitivity chlorine gas sensors using Cu-phthalocyanine thin films, *Thin Solid Films*, 425, pp: 255-259, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

Nail Eker, 27.03.1973 tarihinde Samsun'un Kavak ilçesinde doğdu. İlköğrenimine Merkez İlkokulu'nda başlayıp aynı okulda İlköğretimini tamamladı. Lise öğrenimini Yaşar Doğu Lisesinde 1990 yılında tamamlayan Nail Eker aynı yıl Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde okumaya başladı. 1994 yılında bu bölümden mezun olduktan sonra, 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik EABD'de Yüksek Lisans eğitimine başladı.