

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPİN KAPLAMA YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ ZnO  
İNCE FİLMLERİN SICAKLIĞA BAĞLI OPTİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Özlem ERTEK**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İbrahim OKUR**

**Haziran 2011**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


SPİN KAPLAMA YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ ZnO  
İNCE FİLMLEİN SICAĞIĞA BAĞLI OPTİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

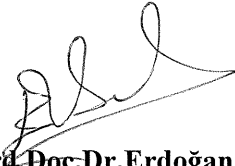
Özlem ERTEK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 20/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. İbrahim  
OKUR  
Jüri Başkanı

  
Doç. Dr. Mustafa  
KÜÇÜKİSLAMOĞLU  
Üye

  
Yrd. Doç. Dr. Erdoğan  
ŞENTÜRK  
Üye

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma için deneysel ortamın hazırlanmasında göstermiş olduğu özverili katkılarından dolayı ve çalışmam sırasında büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, çalışmanın her safhasında manevi desteğini benden hiçbir zaman eksik etmeyen tez danışmanım değerli hocam Prof.Dr. İbrahim OKUR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen ve her türlü yardımını gördüğüm çalışma arkadaşlarıma ve bugün sahip olduğum şeylere ulaşmam sırasında beni gerek maddi gerek manevi olarak destekleyen anneme, kardeşlerim Özcan ERTEK'e, Öznur KAHRAMAN'a ve rahmetli babam Cafer ERTEK'e teşekkür ederim.

SEM, XRD ve soğurma spektrumlarının elde edilmesinde laboratuvar imkanlarını bize sunan Prof.Dr. Mehmet KANDAZ, Uzm. Fuat KAYIŞ, Arş.Gör. Armağan GÜNSEL ve Ahmet Turgut BİLGİÇLİ'ye ve bu projenin maddi olarak desteklenmesini sağlayan BAPK Başkanlığına (BAPK, Proje No: 2010-50-01-006) teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmak bizden, başarıya ulaştırmak Allah'tandır. Çalışmalarımın sonunu daima hayra ulaştıran Rabbim'e şükürler olsun.

Özlem ERTEK

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvi

### BÖLÜM 1.

KATILAR.....	1
1.1. Amorf Yapı.....	1
1.2. Kristal Yapı.....	2
1.2.1. Kristal örgü.....	3
1.2.2. Örgü öteleme vektörleri .....	4
1.2.3. Miller indisleri .....	6
1.2.4. İki boyutlu örgü türleri.....	7
1.2.5. Üç boyutlu örgü türleri .....	8
1.2.6. Birim hücre başına örgü noktaları sayısı .....	9
1.3. Basit Bileşiklerin Kristal Yapıları.....	10
1.3.1. Sodyum klorür (NaCl) yapı.....	10
1.3.2. Sezyum klorür (CsCl) yapı.....	10
1.3.3. Sıkı paketli altıgen yapı (hcp).....	11
1.3.4. Elmas yapı.....	12
1.3.5. Kübik çinko sülfür yapı.....	12
1.3.6. Çinko Oksit (ZnO) kristal yapısı.....	13

## BÖLÜM 2.

İNCE FİLM, KAPLAMA VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ.....	15
2.1. İnce Film.....	15
2.1.1. İnce filmlerin teknolojik uygulamaları.....	16
2.2. İnce Film Kaplama Teknikleri.....	17
2.2.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD).....	17
2.2.2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD).....	18
2.2.3. Sol-jel yöntemi.....	19
2.2.3.1. Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenleri.....	20
Metal alkoksitler.....	20
Katalizörler.....	20
Alkoller.....	21
2.2.3.2. Sol-jel oluşumu.....	21
2.2.3.3. Sol-jel ile film kaplama yöntemleri.....	22
Daldırmalı kaplama yöntemi (Dip coating).....	23
Püskürtme kaplama yöntemi (Spray coating).....	23
Akış kaplama yöntemi (Flow coating).....	23
Lamine kaplama yöntemi (Laminar coating).....	24
Merdaneli kaplama yöntemi (Roll coating).....	24
Baskı kaplama yöntemi (Printing).....	25
Döndürme kaplama yöntemi (Spin coating).....	25
2.2.3.4. Sol-jel uygulamaları.....	28
2.3. Nano Yapıların Karakterizasyonu.....	28
2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	28
2.3.2. X-Işınları Toz Kırınımı (XRD).....	29

## BÖLÜM 3.

MİKROSKOP CAMI ÜZERİNE KAPLANAN ZnO İNCE FİMLER.....	31
3.1. Giriş.....	31
3.2. Sol-jel ve Numune Hazırlığı .....	34
3.3. XRD Sonuçları.....	37
3.3.1. 350 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu.....	38

3.3.2. 400 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu.....	39
3.3.3. 450 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu.....	40
3.3.4. 500 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu.....	41
3.3.5. 550 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu.....	42
3.3.6. 600 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu.....	43
3.3.7. 650 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu.....	44
3.3.8. 700 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu.....	45
3.3.9. 750 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu.....	46
3.3.10. 800 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu.....	46
3.3.11. 850 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu.....	49
3.3.12. Sonuç.....	49
3.4. SEM Sonuçları.....	51
3.4.1. 350 °C de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	51
3.4.2. 400 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	52
3.4.3. 450 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	53
3.4.4. 500 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	54
3.4.5. 550 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	54
3.4.6. 600 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	55
3.4.7. 650 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	55
3.4.8. 700 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	56
3.4.9. 750 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	56
3.4.10. 800 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	57
3.4.11. 850 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	58
3.5. Soğurma Spektrumları .....	58
3.5.1. 350 °C’de soğurma spektrumu.....	59
3.5.2. 400 °C de soğurma spektrumu.....	59
3.5.3. 450 °C’de soğurma spektrumu.....	60
3.5.4. 500 °C’de soğurma spektrumu.....	60
3.5.5. 550 °C’de soğurma spektrumu.....	61
3.5.6. 600 °C’de soğurma spektrumu.....	61
3.5.7. 650 °C’de soğurma spektrumu.....	
3.5.8. 700 °C’de soğurma spektrumu.....	62

3.5.9. 750 °C’de soğurma spektrumu.....	62
3.5.10. 800 °C’de soğurma spektrumu.....	62
3.5.11. 850 °C’de soğurma spektrumu.....	63

#### BÖLÜM 4.

KUARTZ ALTLIK ÜZERİNE KAPLANAN ZnO İNCE FİMLER.....	65
4.1. Giriş.....	65
4.2. XRD Sonuçları.....	65
4.2.1. 350 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu .....	66
4.2.2. 400 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu .....	67
4.2.3. 450 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu .....	68
4.2.4. 500 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu .....	69
4.2.5. 550 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu .....	70
4.2.6. 600 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu .....	71
4.2.7. 650 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu .....	72
4.2.8. 700 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu .....	73
4.2.9. 750 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu .....	74
4.2.10. 800 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu .....	75
4.2.11. 850 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu .....	76
4.2.12. 900 °C’de tavllanmış numunelerin XRD görüntüleri.....	77
4.2.13. 950 °C’de tavllanmış numunelerin XRD görüntüleri.....	78
4.2.14. 1000 °C’de tavllanmış numunelerin XRD görüntüleri.....	79
4.2.15. 1050 °C’de tavllanmış numunelerin XRD görüntüleri.....	80
4.2.16. Sonuç.....	81
4.3. SEM Sonuçları.....	83
4.3.1. 350 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	87
4.3.2. 400 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	88
4.3.3. 450 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	89
4.3.4. 500 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	90
4.3.5. 550 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	91
4.3.6. 600 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	92
4.3.7. 650 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	93

4.3.8. 700 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	94
4.3.9. 750 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	95
4.3.10. 800 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	96
4.3.11. 850 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	97
4.3.12. 900 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	98
4.3.13. 950 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	99
4.3.14. 1000 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	100
4.3.15. 1050 °C’de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	101
4.4 Soğurma Spektrumları.....	102
4.4.1. 350 °C’de soğurma spektrumu.....	103
4.4.2. 400 °C de soğurma spektrumu.....	103
4.4.3. 450 °C’de soğurma spektrumu.....	104
4.4.4. 500 °C’de soğurma spektrumu.....	104
4.4.5. 550 °C’de soğurma spektrumu.....	105
4.4.6. 600 °C’de soğurma spektrumu.....	105
4.4.7. 650 °C’de soğurma spektrumu.....	106
4.4.8. 700 °C’de soğurma spektrumu.....	106
4.4.9. 750 °C’de soğurma spektrumu.....	107
4.4.10. 800 °C’de soğurma spektrumu.....	107
4.4.11. 850 °C’de soğurma spektrumu.....	108
4.4.12. 900 °C’de soğurma spektrumu.....	108
4.4.13. 950 °C’de soğurma spektrumu.....	109
4.4.14. 1000 °C’de soğurma spektrumu.....	109
4.4.15. 1050 °C’de soğurma spektrumu.....	110
4.5 İleri Çalışmalar .....	110
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	112



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<b>a, b, c</b>	Temel öteleme vektörleri
Å	10 <sup>-10</sup> metre
nm	Nanometre (10 <sup>-9</sup> m)
µm	mikron (10 <sup>-6</sup> m)
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
h	Filmin kalınlığı
n	Kırılma indisi
MBE	Moleküler ışın katmansal büyütmesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
XRD	X-Işını Kırınımı (X-ray diffraction)
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy)
α, β, γ	Kristaldeki örgü vektörleri arasındaki açılar
λ	Dalgaboyu
θ	Bragg yansıma açısı
UV-Vis	Moraltı-görünür bölge
DTA	Diferensiyel Isı Analizi (Differential Thermal Analysis)

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Amorf SiO <sub>2</sub> yapısı.....	1
Şekil 1.2.	Kristal SiO <sub>2</sub> yapısı.....	3
Şekil 1.3.	Üç boyutta nokta örgü.....	3
Şekil 1.4.	Üç boyutta birim hücre.....	4
Şekil 1.5.	İki boyutlu uzayda hayali protein moleküllerinden oluşan bir kristal.....	5
Şekil 1.6.	Wigner-Sietz ilkel hücresi.....	5
Şekil 1.7.	Kübik bir kristalde bazı düzlemler.....	6
Şekil 1.8.	Hekzagonal birim hücre.....	7
Şekil 1.9.	(a) Eğik örgü: $ a  \neq  b $ ; $\alpha \neq 90^\circ$ , $\alpha < 90$ , (b) Kare örgü: $ a  =  b $ ; $\alpha = 90^\circ$ , (c) Dikdörtgen örgü: $ a  \neq  b $ ; $\alpha = 90^\circ$ , (d) Merkezli dikdörtgen örgü; $\alpha = \cos^{-1}(a/2b)$ , (e) Hekzagonal örgü, $ a  =  b $ ; $\alpha = 120^\circ$ .....	7
Şekil 1.10.	On dört Bravais örgü.....	9
Şekil 1.11.	Sodyum klorür yapısı.....	10
Şekil 1.12.	Sezyum klorür yapısı. ○ Cs , ● Cl.....	11
Şekil 1.13.	Sıkı paketlenmiş küreler ve hcp yapısı.....	11
Şekil 1.14.	Elmas kristal yapısı ve dörtlü bağ düzeni.....	12
Şekil 1.15.	Kübik çinko sülfürün kristal yapısı.....	13
Şekil 1.16.	ZnO in (wurtzite) hekzagonal örgüsü (Sheppard, 2002).....	13
Şekil 2.1.	Döndürme kaplama tekniği şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.2.	Kullanılan spin kaplama cihazı ve fırın.....	26
Şekil 2.3.	Spin kaplama cihazında film kalınlığının dönme hızı, süresi, damlatılan sıvı hacmine göre değişim grafikleri.....	28
Şekil 2.4.	SEM cihazı ve SEM' in şematik gösterimi.....	29
Şekil 2.5.	XRD cihazı ve mekanizması.....	30
Şekil 3.1.	ZnO ince film üretiminin akış diyagramı.....	35
Şekil 3.2.	350 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	36
Şekil 3.3.	350 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	36
Şekil 3.4.	400 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	37
Şekil 3.5.	400 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	37
Şekil 3.6.	450 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	38
Şekil 3.7.	450 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	38
Şekil 3.8.	500 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	39

Şekil 3.9.	500 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	39
Şekil 3.10.	550 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	40
Şekil 3.11.	550 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	40
Şekil 3.12.	600 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	41
Şekil 3.13.	600 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	41
Şekil 3.14.	650 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	42
Şekil 3.15.	650 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	42
Şekil 3.16.	700 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	43
Şekil 3.17.	700 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	43
Şekil 3.18.	750 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	44
Şekil 3.19.	750 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	44
Şekil 3.20.	800 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	45
Şekil 3.21.	800 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	45
Şekil 3.22.	850 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	46
Şekil 3.23.	800 °C’de 30 dk (üstte) ve 8 saat (altta) süreyle tavlanan ZnO ince filmin bulunmadığı mikroskop camlarına ait XRD spektrumları.....	48
Şekil 3.24.	350°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	50
Şekil 3.25.	350°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	50
Şekil 3.26.	400°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	51
Şekil 3.27.	400°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	51
Şekil 3.28.	450°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	51
Şekil 3.29.	450°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	52
Şekil 3.30.	500°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	52
Şekil 3.31.	500°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	52
Şekil 3.32.	550°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	53
Şekil 3.33.	550°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	53
Şekil 3.34.	600°C’de (a)30 dk (b) 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	54
Şekil 3.35.	650°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	54
Şekil 3.36.	650°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	54
Şekil 3.37.	700°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	55
Şekil 3.38.	700°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	55
Şekil 3.39.	750°C de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	55

Şekil 3.40.	750°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	56
Şekil 3.41.	800°C’de (a) 30 dk (b) 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	56
Şekil 3.42.	850°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	56
Şekil 3.43.	850°C’de 30 dk tavlanan numunenin EDS görüntüsü.....	57
Şekil 3.44.	350 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	58
Şekil 3.45.	400 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	58
Şekil 3.46.	450 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	59
Şekil 3.47.	500 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	59
Şekil 3.48.	550 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	60
Şekil 3.49.	600 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	60
Şekil 3.50.	650 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	61
Şekil 3.51.	700 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	61
Şekil 3.52.	750 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	62
Şekil 3.53.	800 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	62
Şekil 3.54.	850 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	63
Şekil 4.1.	350 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	66
Şekil 4.2.	350 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	66
Şekil 4.3.	400 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	67
Şekil 4.4.	400 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	67
Şekil 4.5.	450 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	68
Şekil 4.6.	450 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	68
Şekil 4.7.	500 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	69
Şekil 4.8.	500 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	69
Şekil 4.9.	550 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	70
Şekil 4.10.	550 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	70
Şekil 4.11.	600 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	71
Şekil 4.12.	600 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	71
Şekil 4.13.	650 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	72
Şekil 4.14.	650 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	72
Şekil 4.15.	700 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	73
Şekil 4.16.	700 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	73
Şekil 4.17.	750 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	74

Şekil 4.18.	750 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	74
Şekil 4.19.	800 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	75
Şekil 4.20.	800 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	75
Şekil 4.21.	850 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	76
Şekil 4.22.	850 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	76
Şekil 4.23.	900 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	77
Şekil 4.24.	900 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	77
Şekil 4.25.	950 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	78
Şekil 4.26.	950 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	78
Şekil 4.27.	1000 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu....	79
Şekil 4.28.	1000 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu....	79
Şekil 4.29.	1050 °C’de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	80
Şekil 4.30.	1050 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu....	80
Şekil 4.31.	400 °C’de 8 saat süreyle tavllanmış ince filmin büyüme yönleri...	81
Şekil 4.32.	$\alpha$ fazındaki $Zn_2SiO_4$ (willemite) kristal yapısı.....	82
Şekil 4.33.	30 dakika süreyle farklı sıcaklıklarda tavllanmış ZnO ince filmlerindeki çubuk çapları.....	83
Şekil 4.34.	350°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	87
Şekil 4.35.	350°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	87
Şekil 4.36.	400°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	88
Şekil 4.37.	400°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	88
Şekil 4.38.	450°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	89
Şekil 4.39.	450°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	89
Şekil 4.40.	500°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	90
Şekil 4.41.	500°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	90
Şekil 4.42.	550°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	91
Şekil 4.43.	550°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	91
Şekil 4.44.	600°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	92
Şekil 4.45.	600°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	92
Şekil 4.46.	650°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	93
Şekil 4.47.	650°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	93
Şekil 4.48.	700°C’de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	94
Şekil 4.49.	700°C’de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	94

Şekil 4.50.	750°C de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	95
Şekil 4.51.	750°C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	95
Şekil 4.52.	800°C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	96
Şekil 4.53.	800°C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	96
Şekil 4.54.	850°C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	97
Şekil 4.55.	850°C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	97
Şekil 4.56.	900°C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	98
Şekil 4.57.	900°C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	98
Şekil 4.58.	950°C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	99
Şekil 4.59.	950°C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	99
Şekil 4.60.	1000°C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	100
Şekil 4.61.	1000°C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	100
Şekil 4.62.	1050°C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	101
Şekil 4.63.	1050°C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.....	101
Şekil 4.64.	850°C'de 30 dk tavlanan numunenin EDS görüntüsü.....	102
Şekil 4.64.	350 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	103
Şekil 4.65.	400 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	103
Şekil 4.66.	450 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	104
Şekil 4.67.	500 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	104
Şekil 4.68.	550 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	105
Şekil 4.69.	600 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	105
Şekil 4.70.	650 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	106
Şekil 4.71.	700 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	106
Şekil 4.72.	750 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	107
Şekil 4.73.	800 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	107
Şekil 4.74.	850 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	108
Şekil 4.75.	900 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	108
Şekil 4.76.	950 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	109
Şekil 4.77.	1000 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	109
Şekil 4.78.	1050 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.....	110

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Üç boyutta 14 farklı örgü türü.....	8
Tablo 1.2.	ZnO tek kristalinin fiziksel özellikleri. (Sheppard, 2002).....	14
Tablo 3.1.	Geçmiş yıllarda ZnO ile ilgili yapılan çalışmalar.....	31
Tablo 3.2.	Son 4 yıl içinde ZnO ince film üretimi ilgili yapılan çalışmalar...	32

## ÖZET

Anahtar kelimeler: İnce film; ZnO ince film kaplama; ZnO; amorf yapı; kristal yapı, optik spektrum; XRD; SEM.

Bu çalışmada, farklı altlıklar üzerine spin kaplama yöntemiyle üretilmiş saf ZnO ince filmler ve bu filmlerin optik ve mekanik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi ele alınmıştır.

İlk bölümde amorf ve kristal yapılar hakkında bilgi verilmiştir. İkinci bölümde ince film kaplama teknikleri detaylı olarak ele alınmıştır. Bu tezin üçüncü bölümünde 2010 yılına kadar yapılmış ZnO ince filmler hakkındaki bilimsel çalışmalar kısaca özetlenmiş ve ardından mikroskop camı üzerine kaplanmış ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış filmlerin XRD, SEM ve UV-Vis spektrumları alınarak yorumlanmışlardır.

Deneysel çalışmamızın ikinci parçasında kuartz kristal altlığı üzerinde ince filmler üretilmiş ve bu filmler 350-1050 °C aralığında tavlansak, XRD, SEM ve UV-Vis spektrumları yorumlanmışlardır.



# **OPTICAL PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS PRODUCED BY SPIN COATER AND ANNEALED AT DIFFERENT TEMPERATURES**

## **SUMMARY**

**KEYWORDS:** Thin films; ZnO coatings; amorphous structure; crystal structure; optical spectra; XRD; SEM; annealing at different temperatures.

In this thesis pure ZnO thin films are produced using spin coater on different substrate and annealed at different temperatures. The films' mechanical and optical properties have been investigated with respect to annealing temperatures.

In the first chapter we have briefly introduced the crystal and amorphous structures. Chapter two is devoted to the methods that are being used in the production of the thin film industry. In the chapter three we have briefly summarised the literature about the ZnO thin films till year 2010. We have given the results related to the samples which are coated with the ZnO on microscope glasses and annealed up to 850 °C. XRD, SEM and UV-vis spectra of these samples are also introduced in this chapter.

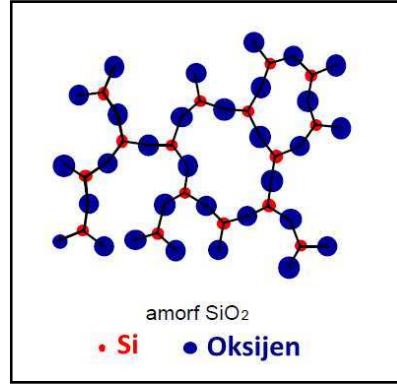
In the chapter four we have given the experimental results related to the crystal substrate of quartz. XRD, SEM and UV-Vis spectra for the ZnO are introduced and evaluated. A brief future work is also included at the end of this chapter.

## BÖLÜM 1. KATILAR VE KATILARIN YAPISI

Katılar, bir dış etkiye maruz kalmadığı sürece sıkıştırılmayan sabit hacimli ve belirgin şekillere sahip olan maddelerdir. Tüm maddeler, yeteri kadar soğutulduğunda katıları oluştururlar. Oluşan katıların yapısı atom, iyon veya molekülleri bir arada tutan kuvvetlere bağlıdır. Katılar içindeki atomların diziliş özelliklerine bağlı olarak amorf ve kristal olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadırlar.

### 1.1. Amorf Yapı

Katılara ait bazı mekanik özellikleri göstermelerine rağmen karakteristik geometrik şekillere sahip olmayan katılara amorf (şekilsiz) katılar adı verilir. Amorf yapıda atomlar rastgele düzenlenmişlerdir; amorf katıların belli bir periyodik dağılımı yoktur.



Şekil 1.1. Amorf SiO<sub>2</sub> yapısı.

Amorf maddeler ısıtılınca gitgide yumuşayarak akıcılık kazandıklarından erimenin başladığı ve bittiği sıcaklık derecesi arasında bir fark vardır. Bu nedenle belirli bir erime noktasından bahsedilemez. Bu maddelere tereyağı, cam, lastik ve plastikler vb. örnek olarak verilebilir. Amorf maddelerin mekanik sağlamlığı, kırılma indisi, elektrik iletkenliği, ısı iletkenliği ve sertliği katı üzerinde her yönde aynıdır.

Amorf maddeler, Fermi düzeyi enerji aralığının orta bölgesinde olmalarıyla özgün yarıiletkenlere benzerler. Ancak bu özelliğin kırık bağlar gibi örgü kusurlarından ileri geldiği bilinmektedir. Bu yerleşmiş durumların varlığı, katkılı yarıiletken hazırlanmasında özel teknikler gerektirir. Kristal yapıdan farklı olarak, amorf yarıiletkenlerin atomları arasında kısa mesafelerde bir düzenlilik olsa bile uzun mesafede düzensizlik hâkimdir. Bu nedenle iyi bilinen birçok model amorf yarıiletkenlerin elektronik bant yapısını açıklamada yetersiz kalmaktadır. Amorf yarıiletkenlerde hem elektronlar hem de boşluklar akım taşıyabilir. Yük taşıyıcıları düzensiz yapıda daha çok saçılırlar ve dolayısıyla ortalama serbest yol düzensizlik ölçeğinde olur. En çok incelenmiş iki amorf yarıiletken türü vardır: silisyum, germanyum gibi dörtyüzlü yapıda amorf katılar ve bileşiminde kükürt, selenyum veya tellür gibi “kireçleyici” bir element bulunan kireçli camlardır. Dörtyüzlü bağlı yarıiletkenlerin özellikleri, kırık bağlar hidrojenle doyurulduktan sonra, bunlara karşılık gelen kristallerin özelliklerine benzer. Daha sonra kimyasal yolla katkılanabilirler. Amorf yarıiletkenlerin kristal yapılara göre en büyük avantajı geniş yüzeyli ince filmlerin kolayca üretilmesi ve maliyetlerinin düşük olmasıdır. Güneş ışınlarının toplanabilmesi için geniş yüzeyli güneş pillerine ihtiyaç duyulduğu düşünülürse amorf malzemelerin önemi ortaya çıkar.

## 1.2. Kristal Yapı

Atomların üç boyutlu uzayda belli bir düzene ve temele göre dizilimleri sonucu oluşan yapıya kristal yapı denir. Düzenli diziliş, tekrarlanan karaktere sahiptir. Herhangi bir doğrultu boyunca gidildiğinde atomlar arası uzaklık ve atomların çevreleri birbirine özdeşdir. Düzenli yapının en küçük hacimsel birimine birim hücre denir. Birim hücre toplam kristalin bütün geometrik özelliklerine sahiptir. Birim hücrelerin yan yana dizilmesinden yapının tamamı elde edilir. Bir kristal yapıyı tanımlamak için birim hücrelerini bilmek gerekir.

Bütün metaller, bazı seramikler kristal yapıya sahiptirler. Sıvı halde düzensiz bir biçimde dağılan atomlar katılaştıkça belirli bir düzene göre dizilirler. Düzenli diziliş atomlar düzeyinde olduğu için cisimlerin çok azında dış görünüş değişebilir. Bu

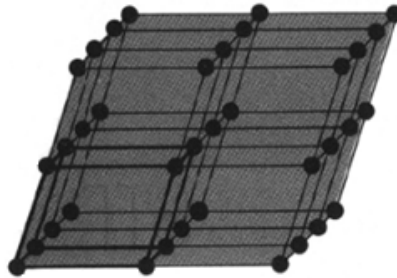
özelliği açısından kristaller, gazlar ve sıvılardan farklıdırlar. Çünkü gazlar ve sıvılarda atomik dzenleme periyodik olma esasına sahip değildir.



Şekil 1.2 Kristal SiO<sub>2</sub> yapısı.

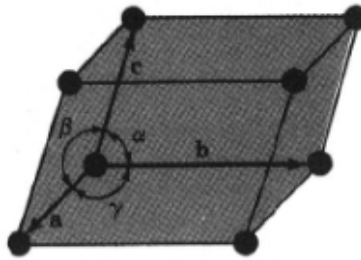
### 1.2.1. Kristal örgü

Kristaller üzerinde düşünürken kristali oluşturan atomların ve bunların uzaydaki periyodik düzenlenmesi göz önüne alınmayıp, uzayda kristalin atomları ile sabit bir bağıntısı olan bir nevi iskelet veya çatıdan oluşan hayali noktalar takımı düşünülebilir. Bu noktalar takımı şu şekilde oluşturulabilir. Her takımdaki düzlemler birbirlerine paralel ve eşit aralıktaki olmak üzere üç takım düzlemlerle bölündüğünde, büyüklük, şekil ve kendi komşusuna nazaran birbirine eşdeğer bir hücreler takımı oluşur. Her hücre paralel yüzlüdür. Uzayı bölen düzlemler birbirlerini keserek noktalar takımı oluştururlar. Bu noktalar da bir nokta örgü meydana getirirler. Böylece örgü, uzayda her noktası eşdeğer çevreye sahip noktalar dizisi olarak tarif edilebilir. Böyle noktaların oluşturduğu örgüde, herhangi bir örgü noktasına belirli doğrultuda bakıldığında zaman diğer herhangi bir örgü noktasından aynı doğrultuda bakıldığında aynı şekilde görünür.



Şekil 1.3. Üç boyutta nokta örgü.

Şekil 1.3'te görünen örgünün bütün hücreleri eşdeğerdir. Bunlardan herhangi kalın çizgilerle belirtilmiş olan hücreyi birim hücre olarak seçebiliriz. En küçük düzenli yapı hacmine sahip birim hücre basit bir geometrik biçime sahiptir ve uzayı eşit hacimlere bölerek elde edilir. Şekil 1.4'de görüldüğü gibi bir birim hücrenin büyüklüğü orjin olarak alınan köşeden itibaren çizilen **a**, **b**, ve **c** vektörleri ile tarif edilebilir. Bu vektörler hücreyi tarif ederler ve hücrenin kristalografik eksenleri adını alırlar. Bu vektörlerin kendi uzunlukları (a, b, c) ve aralarındaki açılar ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) ile gösterilir. Bu uzunluklara örgü sabitleri ve açılara da örgü parametreleri denir.



Şekil 1.4. Üç boyutta birim hücre.

### 1.2.2. Örgü öteleme vektörleri

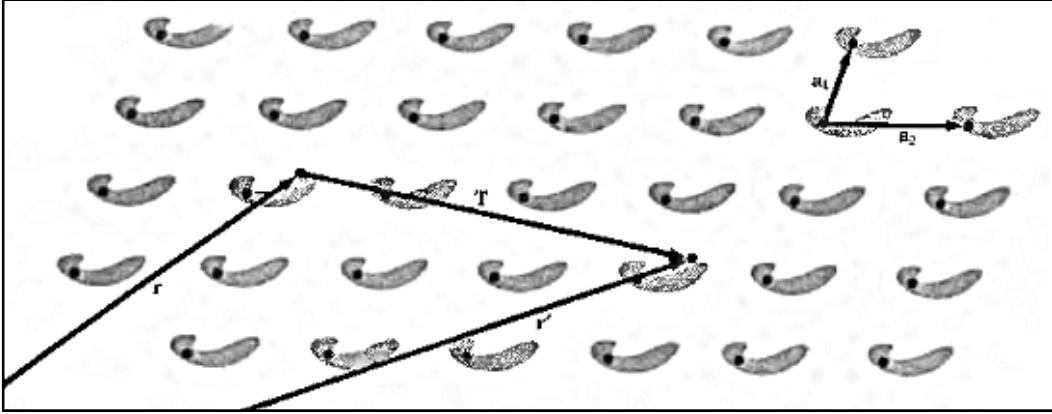
İdeal bir kristal **a**, **b**, **c** temel öteleme vektörleri ile tanımlanan bir örgüde yerleşmiş atomlardan oluşur. Bu atomik sıraya Şekil 1.5' de görüldüğü gibi herhangi bir durumda bakıldığında bir nokta **r** ile nasıl görünüyorsa diğer bir nokta da

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (1.1)$$

ile aynı görülebilir. Burada  $n_1, n_2, n_3$  keyfi tamsayılardır.  $\mathbf{r}'$  noktalar kümesi  $n_1, n_2, n_3$  değişken tamsayılarının bütün değerleri için bir örgüyü tanımlar. Örgü öteleme işlemi veya kristal öteleme işlemi ise, bir kristal örgüsünün kendisine paralel bir şekilde,

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (1.2)$$

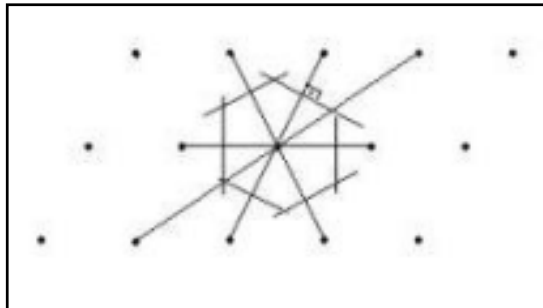
öteleme vektörü kadar yer değiştirmesi olarak tanımlanır. Böylece herhangi iki örgü noktası birbirlerine bir **T** vektörü ile bağlanır.



Şekil 1.5. İki boyutlu uzayda hayali protein moleküllerinden oluşan bir kristal.

Atomik düzenlenmenin aynı olduğu her iki  $\mathbf{r}$  ve  $\mathbf{r}'$  noktaları için  $n_1, n_2, n_3$  tamsayılar uygun seçilirse (1.1) ifadesi gerçekleşir.  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  eksenleriyle tanımlanan paralelkenar prizmaya ilkel (primitif) hücre adı verilir. İlkel hücre kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı dolduran minimum hacimli hücredir ve ilkel hücrede her zaman bir örgü noktası vardır. Bir paralelkenar prizma şeklindeki ilkel hücre sekiz köşesinde de birer örgü noktasından oluşuyorsa, her bir örgü noktası sekiz ilkel hücre tarafından paylaşılmış olacağından hücredeki toplam örgü sayısı bir olur.

Çoğunlukla ilkel hücre, verilen bir örgü noktasını diğer bütün yakın komşu örgü noktalarına çizilen çizgilerin orta noktalarından dik olarak çizilen çizgiler veya düzlemlerle kapatılan en küçük hacim şeklinde oluşturulabilir. Bu şekilde oluşturulan en küçük hacme Wigner-Seitz hücresi denir [1].

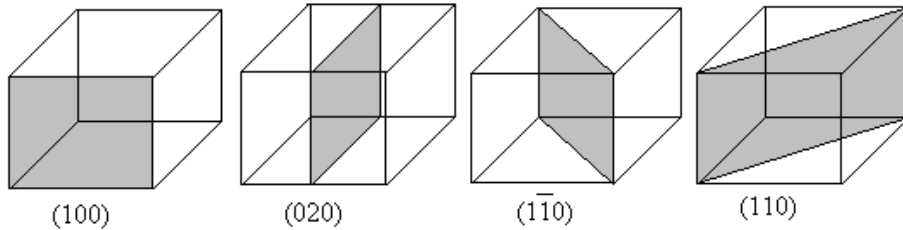


Şekil 1.6. Wigner-Seitz ilkel hücresi.

### 1.2.3. Miller indisleri

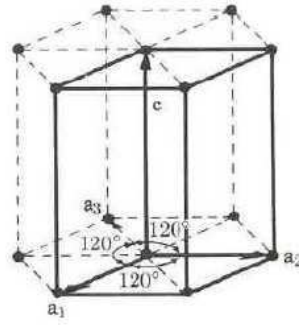
Kristallerde, kolaylık için, doğrultuları ve düzlemleri belirlerken, herhangi bir başlangıç noktası vermeden bunları belirleyecek bir gösterim şekli kullanılabilir. Bu gösterim için kullanılan indislere Miller indisleri denir. Başlangıçtan herhangi bir hkl noktasına uzanan doğrultuyu ele alırsak, [ ] şeklinde bir köşeli parantez ve içerisindeki [hkl] rakamları hkl doğrultusunu gösterir. ( ) şeklindeki parantezler içerisinde gösterilen Miller indisleri, bir tek düzlemi veya paralel düzlemler takımını gösterir. Genel olarak herhangi bir P düzleminin Miller indislerini tayin etmek için aşağıda sıralanan işlemler takip edilir.

- 1) P düzleminin a, b ve c eksenlerini kestiği noktaların yerleri sırasıyla a, b ve c örgüsü sabitleri cinsinden bulunur. Bu kesim noktalarına sırasıyla x,y ve z denir.
- 2)  $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$  oranları hesaplanır.
- 3) İkinci maddedeki oranların tersleri alınarak yeni  $a/x$ ,  $b/y$ ,  $c/z$  oranları oluşturulur.
- 4) Üçüncü maddedeki oranların ortak bir çarpanla çarpımı sonucu en küçük tamsayılar elde edilir. Bu tamsayılar P düzleminin Miller indisleridir ve P düzlemi (hkl) şeklinde ifade edilir. Şekil 1.7’de kübik kristal sisteminde bazı düzlemler gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Kübik bir kristalde bazı düzlemler.

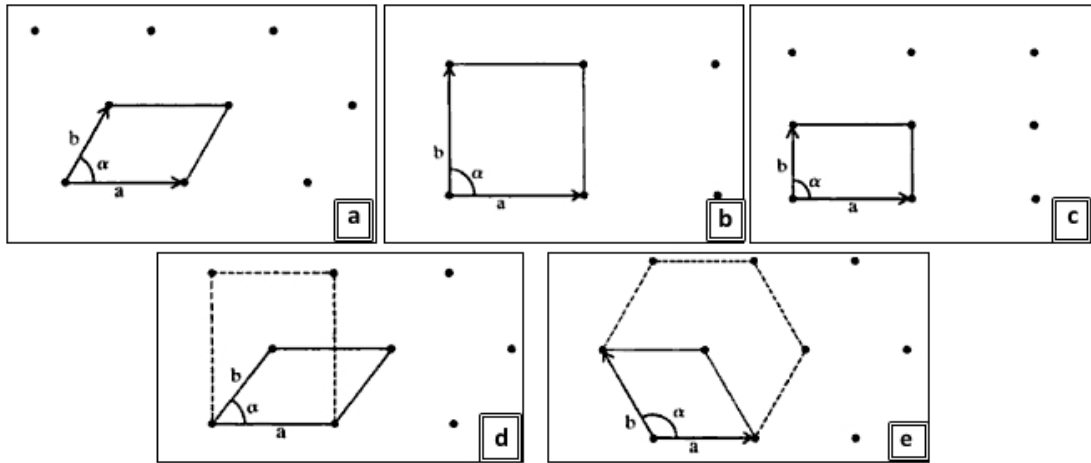
Miller indisleri kullanırken, hekzagonal kristal yapıda bazı karışıklıklar ortaya çıkabilir. Bu yüzden böyle kristal yapılar için, biraz değişik bir gösterim şekli kullanılmaktadır. Hekzagonal kristal yapıda kolaylık için üç yerine dört eksen kullanılır.  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  ve c eksenleri ile düzlemler belirlenirse bu eksenlere karşılık gelen indisler (hkil) olarak alınır. Hekzagonal kristal yapıda sözü edilen dört eksen Şekil 1.8’de gösterilmektedir [2].



Şekil 1.8. Hekzagonal birim hücre.

#### 1.2.4. İki boyutlu örgü türleri

Örgü öteleme vektörlerinin boyları ve aralarındaki  $\phi$  açısının değerinde bir kısıtlama olmadığı için olabilecek örgü türü sayısı sınırsızdır. Ancak, eğik türden bazı özel örgülerin  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  veya  $2\pi/6$  açılık dönme simetrisi veya ayna simetrisi olabilir. Bu yeni işlemler altında değişmez kalan bir örgü kurmak istenirse  $\mathbf{a}_1$  ve  $\mathbf{a}_2$  vektörlerine kısıtlama getirilir. Başlıca dört tür kısıtlama vardır ve her biri özel bir örgü türüne yol açar. Şekil 1.9'da gösterilen örgü türlerine eğik örgü de dâhil edilirse beş farklı örgü türü oluşur.



Şekil 1.9. (a) Eğik örgü:  $|a| \neq |b|$ ;  $\alpha \neq 90^\circ$ ,  $\alpha < 90^\circ$ , (b) Kare örgü:  $|a| = |b|$ ;  $\alpha = 90^\circ$   
 (c) Dikdörtgen örgü:  $|a| \neq |b|$ ;  $\alpha = 90^\circ$ , (d) Merkezli dikdörtgen örgü;  $\alpha = \cos^{-1}(a/2b)$ ,  
 (e) Hekzagonal örgü,  $|a| = |b|$ ;  $\alpha = 120^\circ$ .

Genel olarak, tüm kısıtlamalar sonucu elde edilen örgü türlerine Bravais örgüleri adı verilir. O halde iki boyutta beş adet Bravais örgüsü vardır.



### 1.2.5. Üç boyutlu örgü türleri

Üç boyutta noktasal simetri grubu 14 farklı örgü türü gerektirir (Tablo 1.1; Şekil 1.10). En genel örgü türü triklinik olup 13 tane özel örgü bulunur. Hücre yapısı özelliklerine göre sınıflandırıldığı zaman triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve hegzagonal olmak üzere yedi farklı hücre türüne dayanan sistemler şeklinde gruplandırılır. Uzayda en genel bir eksen takımının eksenleri arasındaki açılar  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$ ; eşit hacimlere ayrılmış yapının birim hücresinin boyutları  $a, b$  ve  $c'$  dir.

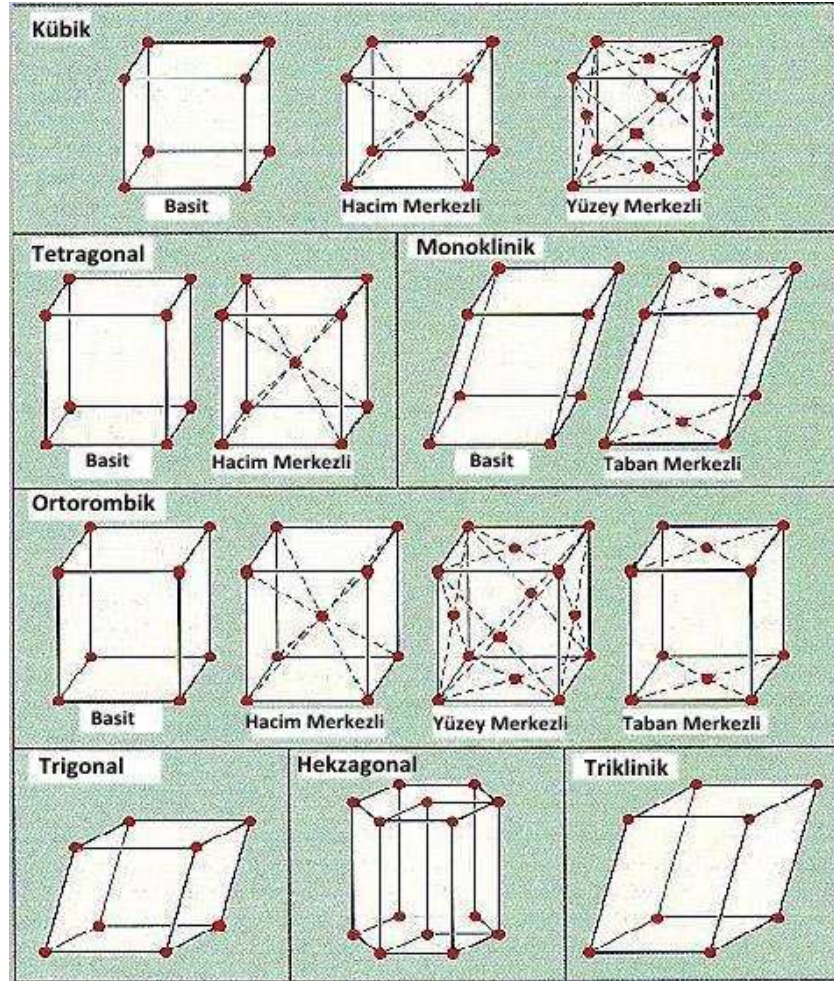
Tablo 1.1. Üç boyutta 14 farklı örgü türü.

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

En doğal olarak bulunan hücreler basit kübik (sc), yüzey merkezli kübik (fcc) ve hacim merkezli kübik (bcc) örgülerdir. Bunlar arasında sadece basit kübik olanı ilkel hücredir.

### 1.2.6. Birim hücre başına örgü noktaları sayısı

*Basit Kübik:* Küpün her bir köşesinde oturan sekiz örgü noktasından oluşur. Her bir köşedeki örgü noktasının sekiz birim hücre tarafından paylaşıldığı göz önüne alınırsa, basit kübik örgüde birim hücrede ( $1/8 \times 8 = 1$ ) 1 örgü noktası bulunur.



Şekil 1.10. On dört Bravais örgü.

*Hacim Merkezli Kübik:* Hacim merkezli kübik örgüde küpün hacim merkezinde bir örgü noktası bulunur. Buna ek olarak, köşelerinde sekiz örgü noktası bulunur. Böylece birim hücrede ( $(1/8 \times 8) + 1 = 2$ ) toplam 2 örgü noktası bulunur.

*Yüzey Merkezli Kübik:* Köşelerde oturan sekiz örgü noktasına ek olarak, her bir yüzeyde bir örgü noktası bulunur. Dolayısıyla her bir yüzeydeki örgü noktasının iki

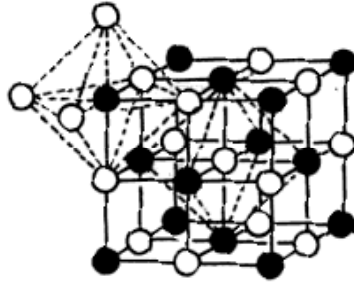
birim hücre tarafından paylaşıldığı düşünülürse birim hücrede  $((1/8 \times 8) + (1/2 \times 6) = 4)$  toplam 4 örgü noktası bulunur [2].

### 1.3. Basit Bileşiklerin Kristal Yapıları

#### 1.3.1. Sodyum klorür ( NaCl ) yapı

Şekil 1.11’de sodyum klorür (NaCl) kristal yapısı gösterilmiştir. Örgü yüzey merkezli kübiktir. Baz ise, aralarındaki uzaklık küpün cisim köşegeninin yarısı kadar olan bir Na ve bir Cl atomundan oluşur. Her birim hücrede dört NaCl birimi olup atomların konumu şöyledir:

$$\begin{array}{l} \text{Cl:} \quad 000 \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \quad \frac{1}{2}0\frac{1}{2} \quad 0\frac{1}{2}\frac{1}{2} \\ \text{Na:} \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \quad 00\frac{1}{2} \quad 0\frac{1}{2}0 \quad \frac{1}{2}00 \end{array}$$

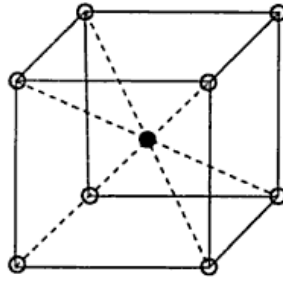


Şekil 1.11. Sodyum klorür yapı.

Her atomun en yakın komşuları karşı cinsten altı atomdur [3].

#### 1.3.2. Sezyum klorür (CsCl) yapı

Şekil 1.12’ de gösterilen sezyum klorür yapısı, Cs ve Cl atomlarının birbirini içerisine geçmiş iki basit kübik örgüsünden meydana gelir. Birim hücrede bir molekül olup, atomlar basit kübik örgünün 000 köşesi ve cisim köşegeni üzerindeki  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  konumlu yerdedirler. Her atom karşı cinsten atomların oluşturduğu bir küpün merkezindeymiş gibi görülebilir. Bu durumda, en yakın komşu sayısı sekizdir.

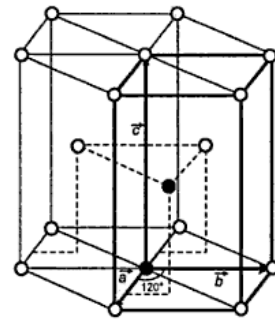
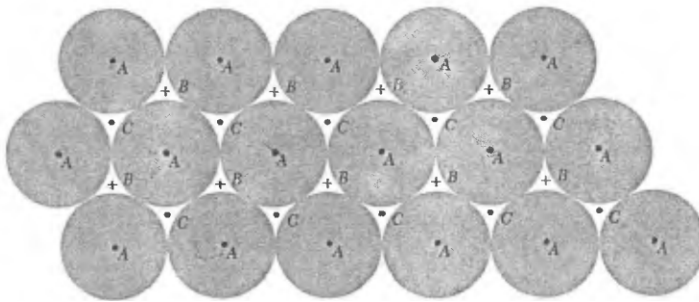


Şekil 1.12. Sezyum klorür yapı. ○ Cs , ● Cl.

### 1.3.3. Sıkı paketli altıgen yapı (hcp)

Özdeş küreleri uzayda yerleştirirken paketleme oranını maksimum kılmak için sınırsız sayıda yöntem vardır. Bunlardan biri yüzey merkezli kübik yapı, diğeri ise sıkı paketli altıgen yapıdır. Her iki yapıda da toplam hacmin doluluk oranı 0.74'tür.

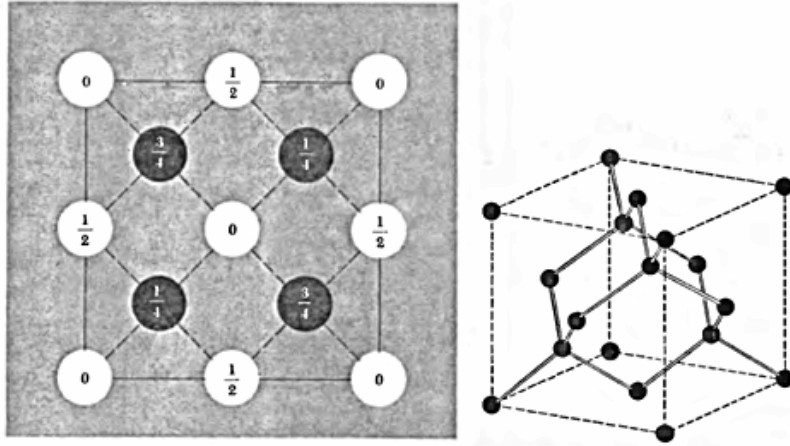
Küreler önce bir düzlemde, her küre komşu altı küreye değecek şekilde sıkı paketlenmiş bir A tabakasına yerleştirilirler. Bu tabaka hem hcp yapısının taban düzlemine ve hem de fcc yapısının (111) düzlemine karşılık gelir. İkinci bir B tabakası bunun üstüne ve alt tabakadaki üç küreye değecek şekilde yerleştirilir. Üçüncü C tabakası ise iki farklı şekilde konulabilir. Eğer üçüncü tabakanın küreleri, en alttaki tabakanın bıraktığı boşluklar üzerine ve B tabakasında boş bırakılan yerlere geliyorsa fcc yapısı elde ederiz. Tersine, üçüncü tabakanın küreleri birinci tabakadaki kürelerin tam üstüne gelecek şekilde yerleştirilirse hcp yapısı oluşur. hcp yapısı hekzagonal örgünün ilkel hücresini oluşturur. hcp ve fcc yapılarının ikisinde de en yakın komşu sayısı 12'dir.



Şekil 1.13. Sıkı paketlenmiş küreler ve hcp yapı.

### 1.3.4. Elmas yapı

Elmasın uzay örgüsü fcc' dir. Bu örgünün her noktasına bağlı ilkel bazda  $000$  ve  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$  konumlarında özdeş iki atom bulunurlar. O halde, birim hücre sekiz atom içerir. Elmas yapısında tek atomlu bir baz oluşturacak şekilde ilkel hücre seçme olanağı yoktur. Şekil 1.14'de elmas yapısının dörtlü bağ özelliği gösterilmiştir. Her atomun en yakın komşu sayısı dört, ikinci en yakın komşu sayısı on ikidir. Karbon, silisyum, germanyum ve kalay elmas yapıda kristalleşirler.



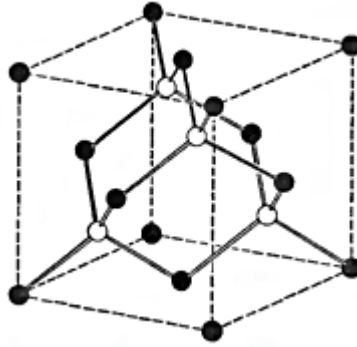
Şekil 1.14. Elmas kristal yapısı ve dörtlü bağ düzeni.

Kesirli sayılar her atomun taban düzleminden yüksekliğini, küpün bir kenarı cinsinden gösterir.  $0$  ve  $\frac{1}{2}$  olan noktalar fcc örgüsünde,  $\frac{1}{4}$  ve  $\frac{3}{4}$  olan noktalar ise, cisim köşegenini kendi yönünde çeyrek uzunlukta kaydırarak elde edilen diğer bir örgü üzerindedirler. fcc uzay örgüsündeki hücre bazı  $000$  ve  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$  da iki özdeş atomdan oluşur.

### 1.3.5. Kübik çinko sülfür yapı

Elmas yapısı diğer bir bakış açısında, birbirinden çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki fcc yapısı olarak görülebilir. Kübik çinko sülfür yapısı şekil 1.15'de görüldüğü gibi, bu fcc örgülerinden birinde Zn atomları diğerinde ise S atomlarının yerleşmesinden ibarettir. Geleneksel hücresi küp olur. Zn atomlarının koordinatları  $000$  ve  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$  ve S atomlarının koordinatları  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ,

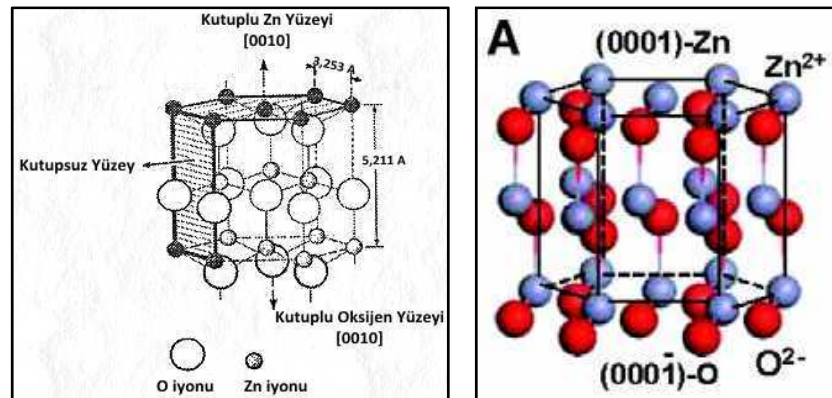
$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$  olur. Örgü yapısı fcc' dir. Birim hücrede dört ZnS molekülü bulunur. Her atomun çevresinde karşı cinsten dört atom düzgün dörtgenin köşelerinde bulunurlar [4].



Şekil 1.15. Kübik çinko sülfidin kristal yapısı.

### 1.3.6. Çinko Oksit (ZnO) kristal yapısı

ZnO iki farklı kristal örgüsüne sahiptir. İlki ince film endüstrisinde geçirgen iletken oksit olarak kullanılan hekzagonal (wurtzite) örgüdür. İkinci yapı ise daha çok jeologlar tarafından bilinen kaya tuzu yapısıdır (yüksek basınçta). ZnO ince filmlerinin yönelimlerinin tanımlanmasında kristalografik yapı önem kazanmaktadır. Tek kristal ZnO in hekzagonal (wurtzite) kristal örgüsü Şekil 1.16'da görülmektedir.



Şekil 1.16. ZnO in (wurtzite) hekzagonal örgüsü (Sheppard, 2002).

ZnO kristalinin birim hücresi iki çinko (Zn) katyonu ve iki oksijen (O) anyonu içerir. ZnO kristali O-Zn çifti tabakalarının art arda c eksenine ya da (0001) doğrultusu boyunca yığılmasıyla oluşmuştur (Şekil 1.16). Örgü parametrelerinden ikinci en yakın komşu uzaklığı  $a = 3.253 \text{ \AA}$  ve örgü parametreleri oranı  $c/a = 1.602$ 'dir. Bu

yapı büyük elektromekaniksel çiftlenim faktörü ve düşük dielektrik sabiti özellikleri ile iyi bir piezoelektrik olarak bilinir ve kristal yapısı depolama parametrelerine kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Tablo 1.2’de ZnO tek kristalinin en önemli fiziksel özelliklerini özetlemektedir [5].

Tablo 1.2. ZnO tek kristalinin fiziksel özellikleri.

Özellikler	Değerler
Kristal sistemi (normal basınçta)	Sıkı paketli altıgen yapı (hcp)
Kristal sistemi (yüksek basınçta)	Sodyum klorür (NaCl) yapı (fcc)
Örgü sabiti	$a = 3.253 \text{ \AA}$ , $c = 5.211 \text{ \AA}$
Kırılma indisi	$n_0=1.9985$ , $n_c= 2.0147(\lambda= 632\text{nm})$
Yoğunluğu	$5.67 \text{ g/cm}^3$
Moleküler ağırlığı	81. 38 (au)
Kaynama noktası	$2360 \text{ }^\circ\text{C}$
Erime noktası	$1925 \text{ }^\circ\text{C}$
Suda çözünürlüğü	$0.16 \text{ mg/100 mL (30 }^\circ\text{C)}$
Enerji bant aralığı	$3.27 \text{ eV (300 K)}$ , $3.44 \text{ eV (6 K)}$

## **BÖLÜM 2. İNCE FİLM, KAPLAMA VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ**

### **2.1. İnce Film**

Günümüzde fiziğin en fazla araştırma yapılan alanlarından birisi de ince film teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilen filmlerin özelliklerinin incelenmesidir. Kalınlığı 0.5 nm ile birkaç µm arasında olan filmler ince film olarak adlandırılabilirler. Kullanılan malzemelerin cinsine bağlı olarak ince film çeşitleri; şeffaf, iletken, süperiletken, amorf yarıiletken, alaşım, inorganik, polimerik, organik, pyroelektrik, ferroelektrik ince filmler şeklinde sıralanabilir.

İnce filmlerin yeterli ölçüde tanımlanabilmesi için mikroskobik film özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Elementlerin bileşimi ve kimyasal bağlanma durumu, stokiyometri, topografi, yüzey pürüzlülüğü, kristal ve amorf yapıdaki ara yüzeyler ve kristal yapı gibi faktörler ince film özelliklerine doğrudan etki etmektedir. İnce filmlerin kalınlığı, kırılma indisi ve soğurması gibi lineer optik özelliklerle lineer elektro-optik etki, ikinci harmonik üretimi gibi nonlineer özelliklerin tespit edilmesi teknolojik uygulamalar açısından önemlidir.

Yarıiletkenlerin kullanımıyla büyük önem kazanan ince film üretme teknikleri, bu tekniklerin çeşitlilikleri nedeniyle de birçok elektronik düzeneğin temelini oluşturmaktadır. Bir ince film aygıtının en önemli avantajı ince filmin tüm elemanları yüzeye yayıldığından, ölçüm açısından yüzeyin rahatlıkla incelenebilmesidir. İkinci olarak mikro dalgalarla kıyaslandığında optik dalga boyu yaklaşık yüz kez daha küçüktür. İnce film optik aygıtlar çok küçük yapılabilirler ve tek bir taşıyıcı üzerine yerleştirilerek bir diğerrinin yanında yer alabilirler. İnce filmlerden oluşturulan optik sistemler doğal olarak daha az yer kaplarlar. Çevresel değişikliklerden daha az etkilenir ve daha ekonomiktirler. Bunun asıl faydası ise çok küçük hacimler içerisinde birçok işlev görebilen, hızlı elektronik devre elemanlarının yapımını kolaylaştırması ve bu sayede çağımız teknolojisini giderek geliştirmesidir.



Üçüncü avantajı, film optik dalga boyu ile kıyaslanabilir bir kalınlığa sahiptir. Bu nedenle ışık enerjisinin çoğu film içinde hapsolür ve film içindeki ışık şiddeti bir lazer gücü seviyesinden çok daha büyük olabilir. Bu güç yoğunluğu lineer olmayan etkileşimler için önemlidir. Son olarak bir ince film dalga kılavuzu içindeki ışık dalgasının faz hızı filmin kalınlığına ve yayılma moduna bağlıdır. Bu ise deneylerin ve aygıtların tasarımında yeni açılımlar yapılmasına zemin hazırlamaktadır.

### **2.1.1. İnce filmlerin teknolojik uygulamaları**

İnce filmlerin kullanım alanı oldukça geniştir. İnce filimler gıda, otomotiv, beyaz eşya, cam, elektronik ve telekomünikasyon sanayisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Optik, elektrik mühendisliği, ofis elemanları ve taşıtlarda da ince filmlerin uygulamalarına rastlanır. Koruyucu tabaka yapımı, girişim filtresi yapımı, devre elemanları yapımı, kamera lensleri, tek geçişli aynalar, optik filtreler, vb. ince filmlerin kullanımı sonucunda elde edilen malzemelerdir. Genel olarak sınıflandırırsak, ince filmler kimyasal özellikleri ile gaz ve sıvı algılayıcılarda; optiksel özellikleri ile girişim filtrelerinde; elektriksel özellikleri ile yalıtım ve iletim kaplarında; yarıiletken cihazlar ve piezoelektrik sürücülerde; manyetik özellikleri ile hafıza disklerinde; mekanik özellikleri ile aşınmaya dirençli kaplamalarda; ısısal özellikleri ile de ısı azaltımı ve bariyer tabakalarda kullanılırlar.

Son zamanlarda çinko oksit (ZnO) ince filmlerin yapısal, optiksel, elektriksel özelliklerinin iyi sonuç vermesi ve doğrudan bant aralığına (3.27 eV) sahip olması nedeniyle ümit verici oksit materyaller olarak ortaya çıkmışlardır. ZnO, piezoelektrik ve görünür bölgede geçirgen bir malzemedir. Ayrıca doğrudan bant aralığı özelliğinden hareketle lazer ışığı salabilmesinden ötürü optoelektronik endüstrisinde aranan yarıiletken bir malzeme olmaktadır. Aynı zamanda ZnO iletken bir malzemedir ve iletkenliği tavlama ve katkılandırma ile kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Katkısız ZnO ince filmler saydam iletkenlerde, güneş pili camlarında, gaz algılayıcılarında, yüzey ses dalga devrelerinde ve düz panel göstergelerinde elektronik ve optoelektronik devre aygıtı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca katkısız ve katkılı ZnO ince filmlerin her ikisi de, optoelektronik gösterge aygıtlarında ve ultra-yüksek frekans elektro-ses dönüştürücülerde kullanılırlar. ZnO

deneysel olarak iyi sonuç veren bir malzeme olmasından dolayı son zamanlarda üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Dolayısıyla biz de bu çalışmamızda, farklı altlıklarda (substrate) spin kaplama yöntemiyle kaplanıp farklı sıcaklıklarda tavlansarak üretilen ZnO ince filmlerin sıcaklıkla bağımlı olarak değişen özelliklerini inceleyeceğiz.

## **2.2. İnce Film Kaplama Teknikleri**

Teknolojik alanda sıklıkla kullanılan ince filmlerin elde edilmesi için istenilen film özelliklerine göre birçok farklı yöntem bulunmaktadır. İnce film depolama teknikleri temel olarak; buharlaştırma gibi sadece fiziksel veya gaz ve sıvı faz kimyasal işlemler gibi sadece kimyasal olabilir. Birçok işlemden ise elektriksel deşarj ve reaktif söktürme gibi hem fiziksel hem de kimyasal işlemlerin birleşiminden meydana gelebilir. Tüm yöntemler kendi içlerinde farklılıklara sahiptir. Birinin getirdiği sınırlandırmalar diğerinde yoktur. Bundan dolayı istenilen özellikte aygıt elde edebilmek için depolama yöntemleri istenilen film özellikleri doğrultusunda seçilir. Kaplama yöntemleri kaplama malzemesinin bulunduğu fiziksel durum göz önüne alındığında; katı halden yapılan kaplamalar, çözültiden yapılan kaplamalar, sıvı ya da yarı sıvı halden yapılan kaplamalar ve buhar fazından yapılan kaplamalar olarak dört ana grupta incelenebilir. Özellikle bu kaplama yöntemlerinin içerisinde yer alan ince film elde edilif metotlarından buhar fazından yapılan kaplamalar sınıfını iki ana grupta toplayabiliriz:

1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD),
2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD).

Bu iki yöntemin temel prensibi vakum ortamında kaplanacak metali buharlaştırarak kaplanacak yüzey üzerine biriktirmektir.

### **2.2.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)**

Kapalı bir fırın içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir malzeme ile kaplanması “Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapour Deposition, CVD)” yöntemi olarak tanımlanır. Çöktürülen tabakanın kalınlığı, genellikle 10 ilâ 30 µm arasındadır. Kaplama

sıcaklığı, yapılan kaplamamanın türüne bağlıdır ve genellikle 850 ilâ 1000 °C arasındadır. İşlem süresi yapılan tabaka kalınlığına bağlı olarak, çoğu zaman 2 ile 4 saat arasında değişir.

Kimyasal buhar biriktirme ile metalik, elementer ve seramik kaplamalar üretilir. Bunlar yaygın olarak elektronik sanayisinde, makine imalat sektöründe kesici-delici-aşındırıcı yüzey üretiminde, yüzeylere yüksek sıcaklık direnci sağlayan seramik esaslı kaplamalar üretiminde gittikçe artan oranda kullanılmaktadır. Gerek kaplama tekniğinin alışılmış yöntemlerden farkı ve daha gelişmiş donanım ihtiyacı göstermesi, gerekse üretilen kaplamaların ‘ileri teknoloji’ nitelikli olması ‘kimyasal ve fiziksel’ buhar biriktirme yöntemlerini de ‘ileri teknoloji malzemeleri üretim teknikleri’ arasına sokmaktadır.

### **2.2.2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD)**

PVD kaplama tekniği; katı haldeki ham maddenin yüksek enerji ile plazma haline getirilerek, kontrollü olarak, kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması işlemi olarak özetlenebilir. Bilimsel anlamda ilk olarak 19. yüzyıl sonlarında çalışmalara başlanmış, vakum teknolojisindeki gelişmeler ile bu çalışmalar hız kazanmıştır. PVD kaplama tekniğinde; kaplanacak malzeme yüksek vakumlu bir kabine yerleştirilir ve yüksek enerji ile iyonlaştırılmış ve reaktif gazlarla oluşturulmuş plazma ile kaplanır.

Gelişme, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile başlamış fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve türevleri ile devam etmiştir. PVD teknolojisinin CVD’ye göre en büyük avantajı sert metal ve çeliklerinin özelliklerini etkilemeden düşük sıcaklıklarda kaplama yapılabilmesidir. CVD’de gerekli olan yüksek kaplama sıcaklıkları (850-1000°C) normalde çeliklerin temperlenme sıcaklıklarını aşmaktadır, bu nedenle takım çeliklerinde CVD kullanmak imkânsızdır. Diğer yandan PVD teknolojisinde kaplama, 200-500°C aralığında gerçekleştirilebilir. Bu sıcaklık aralığı takım uygulamalarında kullanılan altlıkların özelliklerine etkimez. PVD işlemi buharın oluşturulma şekline göre buharlaştırma ve sıçratma yöntemi şeklinde iki sınıfa ayrılır.

### 2.2.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel prosesi, bir sıvı faz içinde bulunan katı taneciklerden oluşan koloidal süspansiyonların (sol) ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir. Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir [6]. Bu yöntem, koloidal boyuttaki kristal olmayan tanecikleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır. Koloidal olarak kullanılan tanecikler 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir ve optik mikroskopla görülemezler, çünkü en büyük boyutları ışığın dalga boyuna eşittir.

Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. İşte bu molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır.

Sol-jel yönteminde kaplanan filmin mikro yapısının (gözenek hacmi, gözenek boyutu ve yüzey alanı gibi) mikroskobik özellikleri tamamen kontrol edilebilmektedir [7]. Sol-jel yöntemi, teknolojiye oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantajının olması sebebiyle bu yerini korumaktadır.

Sol-gel metodunun avantajları;

- Elde edilen filmlerin homojen ve saf olması
- Filmler düşük ısılarda elde edildiğinden enerjiden tasarruf, buharlaşma kaybında azalma, ortamla etkileşiminin en az seviye tutulması, faz ayrımı ve kristalizasyonun ortadan kaldırılması
- Kristal olmayan katılardan yeni kristal fazların elde edilmesidir.

Sol-gel metodunun dezavantajları;

- Sağlığa zararlı kimyasalların kullanılması
- Uygulama sürecinin uzun olması
- Hammadde maliyeti

- Uygulamada filmlerde makaslama (shrinkage) oluşumu
- Uygulamada küçük gözeneklerin, karbon çökeltisinin ve hydroxyl'in kalmasıdır.

Sol-gel metodu kullanılarak hazırlanan ince film ve kaplamaların diğer alanlardaki uygulamaları;

- Optik kaplama (Renkli, Yansıtımayıcı, Optoelektronik, Optik hafıza)
- Elektronik kaplama (Foto anotlar, Yüksek sıcaklı süperiletkenler, İletken filmler, Ferroelektrik filmler, Elektro-optik filmler, Dielektrik filmler)
- Koruyucu Kaplamalar (Korozyona ve Mekanik gerilimlere karşı direnç arttıran filmler, Pasif filmler)
- Diğer amaçlar için kullanılan kaplamalar (Gözenekli filmler)

### 2.2.3.1. Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler

Genellikle sol-jel metodunda metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltiler kullanılır. Çözeltinin erken gelişen jelleşme reaksiyonlarını ve tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak üzere çok az bir miktar baz veya asit katalizörü kullanılır.

#### **Metal alkoksitler**

Metal alkoksitler; sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Genel gösterimi  $M(OR)_n$  formülüyle ifade edilir.

- M ; kaplanacak metal malzemeyi,
- R ;  $CH_3$  (metil),  $C_2H_5$  (etil) gibi alkil grubunu,
- n ; metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir, diğer bir deyişle valans durumunu temsil etmektedir. İçerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu sebebiyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir. OR'deki alkil grupları değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanır.

#### **Katalizörler**

Hiçbir reaksiyona katılmayan ancak reaksiyon hızını arttıran malzemelere katalizör denir. Asitler ve bazlar sol-jel yönteminde katalizör olarak kullanılırlar. Asit katalizör grubu organik ve inorganik olarak ikiye ayrılır. Asetik asit organik asittir, nitrik asit, hidroklorik asit ve hidroflorik asit inorganik asitlerdir. Baz katalizör grubunda ise amonyum hidroksit bulunmaktadır.

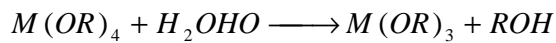
## Alkoller

OH grubu ile bir alkil ya da başka bir molekülün birleşmesiyle alkoller oluşur. Alkoller sol-jel yönteminde başlangıçta kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler. Çözücü, alkoksitin özelliğine göre seçilir.

### 2.2.3.2. Sol-jel oluşumu

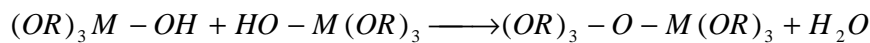
Sol-jel sentezlenmesi zamana bağlı bir dizi işlem adımı ile oluşur. İlk adım çözelti oluşturma adımıdır. Bu adımda çeşitli başlangıç maddeleri uygun çözücülerle reaksiyonu neticesinde homojen çözelti hazırlanır. Tipik olarak çözelti hazırlamadan sonra nihai yoğun ürüne kadar ki sol-jel adımları; hidroliz, polimerleşme, yoğunlaşma, jelleşme, yıkama ve yaslandırma seklindedir. Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik/bazik yada nötr şartlarda su ilavesiyle hidroliz olur.

Sol-jel süreci iki tür tepkime sonucunda oluşurlar. Bunlardan ilki hidroliz reaksiyonudur:

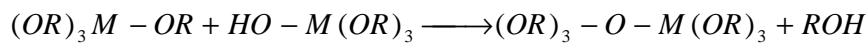


Bu ifade hidroliz reaksiyonunun genel ifadesidir. ROH alkol grubu bileşiğidir. H<sub>2</sub>O ve katalizör durumuna göre OR grupları OH olana kadar reaksiyon devam eder.

İkinci reaksiyon türü ise yoğunlaştırma reaksiyonudur. İlk reaksiyonda hidrolize uğramış olan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar:



Eğer bileşenlerden biri hidrolize uğramışsa



şeklinde reaksiyonlar gerçekleşir. Bu durumda reaksiyon ürünleri hidrolize uğrar. Bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonunu gerçekleştirirler. Yoğunlaştırma reaksiyonuyla büyük silikon bazlı moleküller elde edilebilir. Bu olaya polimerleşme denir.

Yoğunlaştırma süresinde ilk olarak karışım çözeltisi sol'e dönüşür. Sol sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Yoğunlaşmanın devam etmesiyle oluşan ilk bağlanmalar (mer), diğer taneciklere de bağlanarak polimerleri

oluştururlar. Bu oluşum tüm çözeltideki büyük polimerlerin oluşması ve tüm çözeltinin katı polimer ağları ile kaplanmasına kadar devam eder. Buna da jel denir.

Sol-jel yönteminde polimerleşme üç adımda oluşur;

1. Monomerlerin polimerleşmesi ile taneciklerin oluşması,
2. Taneciklerin büyümesi ve
3. Taneciklerin bir zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesidir.

Sol-jelde polimerleşme adımlarının oluşmasında birçok faktör etkilidir. Bunlar pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, konsantrasyon, katalizör ve miktarı, H<sub>2</sub>O/Si molar oranı, yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresidir. Polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşmasıyla (kondenzasyon) jel salkımlarının büyümesine jelleşme denir. Jeller zayıf ve kuvvetli bağlardan oluştuğu gibi, mikron boyutunda birbirine bağlı olan gözeneklere sahip viskoelastik maddelerdir. Düşük sıcaklıklarda yer alan solün jel'e dönüşmesiyle; kaplama, fiber ve hacimli şekillerin şekillendirilmesi yapılabilir.

Kurutma, sol-jel sürecinde en kritik adımlardan birisidir. Gözeneklerdeki sıvıların uzaklaştırılması jellerin kurumasını oluşturur ve kserojel (xerogel) adını alır. Hacimsel değişimler, gözeneklerdeki sıvı miktarının buharlaşması ile orantılı olarak gerçekleşir. Gözeneklerdeki sıvı, jel yüzeyinden buharlaşarak oluşan kılcal gerilmelerle katı jel ağ yapısı geri çekilir ve büzülme oluşur. Gözenekte kalan sıvılar buharlaşırken kılcal gerilmeler artar. Bu jel yapısının kırılmasına veya çatlamasına neden olur.

### **2.2.3.3. Sol-jel ile film kaplama yöntemleri**

Sol-gel yöntemi kendi içinde de çeşitli uygulama şekillerine sahiptir. Bunları;

- Daldırmalı kaplama yöntemi (Dip coating)
- Püskürtme kaplama yöntemi (Spray coating)
- Akış kaplama yöntemi (Flow coating)
- Lamine kaplama yöntemi (Laminar coating)
- Merdaneli kaplama yöntemi (Roll coating)

- Baskı kaplama yöntemi (Printing)
- Döndürme kaplama yöntemi (Spin coating)

şeklinde sıralayabiliriz.

### **Daldırmalı kaplama yöntemi (Dip coating)**

Daldırma ile kaplama metodunda taşıyıcı bir kap içindeki sole belli bir hızda daldırılarak, çıkartılır. Bu metod beş aşamada gerçekleştirilir:

- 1) Daldırma (immersion)
- 2) Çıkarma (start-up)
- 3) Kaplama (deposition)
- 4) Süzülme (drainage)
- 5) Buharlaştırma (evaporation) [7].

### **Püskürtme kaplama yöntemi (Spray coating)**

Bu yöntemde çözeltinin basınçlı şekilde nozülünden püskürtülmesiyle atomizasyona benzer şekilde ince damlacıklar üretilir. Üretilen damlacıklar bir altlık yüzeyine püskürtülmek suretiyle kaplama yapılır. Altlık yüzeyi sıcak ya da soğuk olabilir. Altlık yüzeyine ulaşan sıvı damlacıkların yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşur. Oluşan film çözücü buharlaşması ile kurumaya başlar ve son olarak ısıl parçalanma ile kaplama elde edilir. Bu tür kaplama işleminde altlık yüzeyine sıvı damlacıklar olarak değil de nanometre boyutlarındaki kuru küçük tanecikler şeklinde kaplama gerçekleşir. Kaplama proses hızı 1 m/dak'dır. Püskürtme Kaplama tekniği yüksek üretim hızı, karmaşık şekil kaplama kolaylığı, düşük maliyet , ucuz ekipman maliyeti ve sürekli proses olması gibi avantajlarının yanında kalınlığın her zaman homojen olamaması ve tekrarlanabilir kalınlık problemleri nedeniyle kısıtlamalara da sahiptir.

### **Akış kaplama yöntemi (Flow coating)**

Akış kaplama tekniğinde kaplanacak parça askıda tutulur ve kaplama çözeltisi üzerinde dökülür. Fazla çözelti malzeme üzerinden akarak bir tankta toplanarak



tekrar kullanılır. Bu teknik, şekilde gösterilmiştir. Kaplama kalınlığı altlığın eğimine, kaplama sıvısının viskozitesine ve solvent buharlaşma oranına bağlıdır. Bu tür kaplamalar daldırma kaplamaya uygun olmayan çok geniş yüzey alanlı parçalar için kullanılır. Kaplama döndürülemediği için kaplama yüzeyinde homojen kalınlık elde zordur. Kaplama kalınlığı tepeden tabana doğru artar ve görünüm kalitesi de düşüktür. Akış kaplama hızlı ve kolay bir tekniktir. Çok düşük yatırım, teçhizat, işçilik ve bakım maliyeti gerektirir. Bu tür kaplama tekniği boru hatlarında yaygın kullanılır.

### **Laminer kaplama yöntemi (Laminar coating)**

Spin ve spray kaplama tekniklerinde kaplanan miktardan daha fazla kaplama malzemesi kullanılmaktadır. Daldırma ve akış (flow) kaplama teknikleri genellikle kaplama malzemesinin raf ömrüne bağlı olup, optik uygulamalarda daldırma kaplama tekniğinde kaplama sıvısının sadece % 10-20 kısmı kaplama üretimi için kullanılabilir. Tüm bu problemlerin çözülebilmesi için kılcal (kapılar veya laminer) akış prosesi Floch ve CONVAC Co. tarafından geliştirilmiştir. Boru şeklindeki dağıtım ünitesi altlığın yüzeyinin altında fiziksel temas olmada hareket ettirilir. Gözenekli silindirik merdane ve altlık yüzeyi arasında bulunan çözelti kendi kendine meydana gelen bir menisküs yaratılır ve kılcal yığılma koşulları gerçekleştirildiğinde yüksek derecede tek düze bir kaplama oluşturulur. Bu tür kaplamalarda çok katmanlı kaplama uygulamaları yapmak da mümkündür. Şekilde gösterildiği gibi biri diğerini takip eden iki ayrı hat kullanılarak çok katmanlı kaplamalar üretilebilir.

### **Merdaneli kaplama yöntemi (Roll coating)**

Merdaneli kaplama prosesi sürekli dönen bir yada birden fazla sayıdaki merdane kullanarak sürekli hareketli bir altlık yada ağ üzerine ince sıvı film kaplama işlemidir. En yaygın uygulama türü gravür kaplamadır. Gravür kaplama bir merdaneli kaplama tekniğidir ve baskı sanayiinde yaygın olarak kullanılır. Bu teknik, düşük viskoziteli sıvılar kullanılarak yüksek hızlarda ince kaplamalar uygulanmasını kapsar.

### Baskı kaplama (Printing)

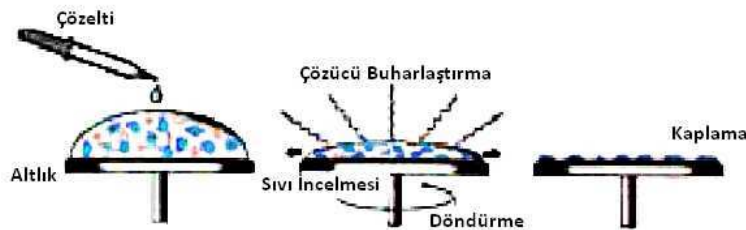
Yaygın olarak dekor camlar için kullanılan baskı tekniğidir. Bu teknikte, belirli bir dokuya sahip ipekten yapılmış taslak tabakasına çözelti emdirildikten sonra malzeme yüzeyine baskı uygulanması ile kaplama gerçekleşir. Tipik film kalınlığı 10-100 µm aralıklarındadır. Kaplama malzemeleri organik polimer kökenlidir. Bu kaplama işleminde seramik boyalı emaye kaplamalar ve uygun ergime sıcaklıklı flitler kullanılabilir. Bu tür kaplamalarda düşük sıcaklık pirolizi veya UV (ultra viole) pirolizi kullanılmalıdır. Inkjet baskı gibi çeşitli türde baskı teknikleri de yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle otomotiv endüstrisinde, dekoratif cam imalatında, gösterge panellerinin içinin ve fırın camlarının kaplamasında kullanılmaktadır.

### Döndürme kaplama tekniği (Spin coating)

Bu yöntem, taşıyıcının yatay olarak bir eksen etrafında döndürülürken üzerine sol damlatılması ve solün merkezkaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması esasına dayanmaktadır. Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma ) bağlıdır.

Döndürerek kaplama metodu 4 şamadan oluşmaktadır [8];

- 1) Biriktirme (deposition)
- 2) Döndürme (spin-up)
- 3) Durdurma (spin-off)
- 4) Buharlaştırma (evaporation)



Şekil 2.1. Döndürme kaplama tekniği şematik gösterimi.

Biriktirme aşamasında, dönecek yüzeye sabitenmiş olan taşıyıcı üzerine sol damlatılır. Başlangıçta durmakta olan taşıyıcı döndürülür. Taşıyıcı, mümkün olan en kısa sürede istenilen dönme hızına ulaşmalıdır. Çünkü dönme hızının sabit olması, film kalınlığının düzgün olmasını etkileyecektir. Dönme sırasına, taşıyıcı üzerine damlatılmış sol merkezkaç kuvvetinin etkisi ile taşıyıcının tüm yüzeyine yayılır. Eğer sol fazla miktarda damlatılmışsa, fazlalık sol taşıyıcı üzerinden savrulur. Dönme esnasında, filmin kalınlığı azalır. Dönme sonunda, filmin kalınlığı taşıyıcının her yüzeyinde aynı olur. Döndürme kaplama metodunun avantajı, durdurma aşamasında sıvı filmin kalınlığının düzgün olması ve sonuna kadar bu eğilimde kalmasıdır [9]. Bu dışı doğru olan merkezci kuvvet ile, içe doğru olan viskozitenin neden olduğu sürtünme kuvvetinin birbirini dengelemesinden olmaktadır [10]. Ardından buharlaşma aşaması gelir. Taşıyıcı bu işlemde sonra fırınlanır.



Şekil 2.2. Kullanılan spin kaplama cihazı ve fırın.

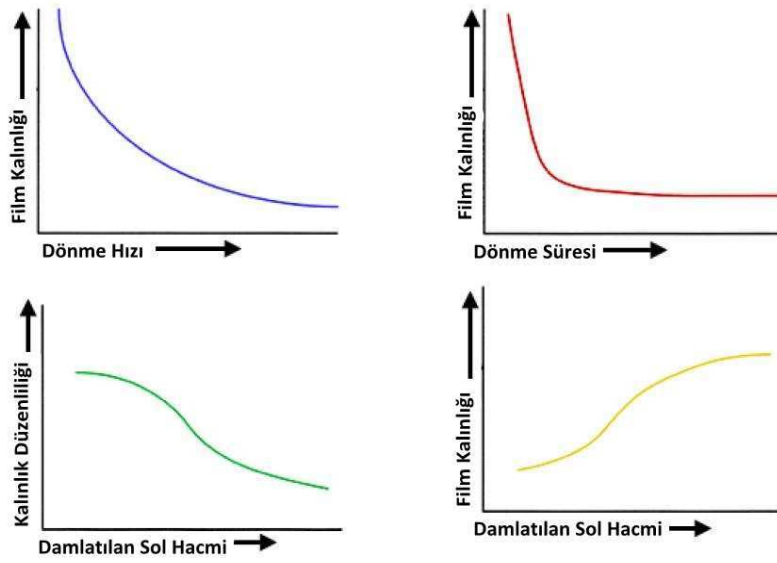
Çözeltinin dağıtılmasında dinamik ve statik olarak iki yaygın yöntem vardır. Statik dağıtım, çözelti damlasını altlığın merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır. Altlığın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli çözelti miktarı 1-10 mikron arasında değişir. Yüksek viskozitelerde veya büyük altlıklarda yüksek dönme hızlarında altlığın yüzeyini tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir. Dinamik dağıtım ise altlık düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır. Bu proseste yaklaşık 500 dev/dak dönüş hızları kullanılır. Bu hızlar sıvının tüm altlık boyunca dağılmasını ve daha az çözelti kullanılmasını sağlar. Altlık veya çözelti zayıf ıslatma özelliğine sahip olduğunda bir avantaj sağlar ve filmde boşluk oluşmasını engeller. Sonra yapılacak işlem istenilen kalınlıkla film üretmek için yüksek hızda çözeltiyi altlık üzerine dağıtmaktır. Bu adım için yine çözeltinin niteliklerine bağlı olarak tipik dönme hızı 1500–6000 dev/dak arasındadır. Bu adım on saniye ile birkaç dakika arasında sürebilir. Döndürme hız kombinasyonu ve zaman bu adımda film kalınlığını tanımlamak için seçilecek niteliklerdir. Genel olarak, yüksek dönme hızı ve uzun döndürme daha ince film oluşmasını sağlar. Başka bir adım olan yüksek hızda kurutma işlemi sonra uygulanır ve bu adımda fazla bir incelme olmaz. Bu kalın filmler için avantajlı olabilir. Uzun kurutma süresi, kullanmadan önce filmin fiziksel istikrarını artırmak için gereklidir. Kurutma adımı sorun olmasa bile kullanma esnasında döndürme kabından çıkarırken maddeyi bir tarafa dökme gibi sorunlar olabilir.

Döndürme kaplama metodunun avantajları;

- Taşıyıcının boyutu ne olursa olsun, kaplama için diğer metodlara göre daha az sıvı kullanılır.
- Hızlı bir metod olup, zamandan tasarruf sağlar.
- Çok-katlı uygulamalar için idealdir.
- Ticari donanımlarının bütün türleri mevcuttur.

Döndürme kaplama metodunun dezavantajları;

- Yalnızca dairesel taşıyıcılar için uygun bir methodur.
- Temiz tutulması ve büyük taşıyıcıların homojen kaplanması zordur.
- Yalnızca Newtoniyen sıvılar için uygundur.



Şekil 2.3. Spin kaplama cihazında film kalınlığının dönme hızı, süresi, damlatılan sıvı hacmine göre değişim grafikleri.

#### 2.2.3.4 Sol-jel uygulamaları

Gelişen teknolojiye paralel olarak malzeme teknolojileri de gelişmiştir. Cam üretimi ile ivmelenen sol-jel tekniği günümüzde film, fiber, monolit, toz, kompozit ve gözenekli ortamlar gibi çok farklı alanlarda kendine uygulama alanı bulmuştur.

Çelik yüzeylerinin sol-jel tekniği ile kaplaması yaygın olarak yüzeylerin paslanmaya, çizilmeye ve oksidasyona karşı koruyucu kaplamalarında kullanılmaktadır. Bu amaçla sol-jel yöntemiyle hazırlanmış seramik esaslı kaplama uygulamaları yaygın olarak kullanılmaktadır.

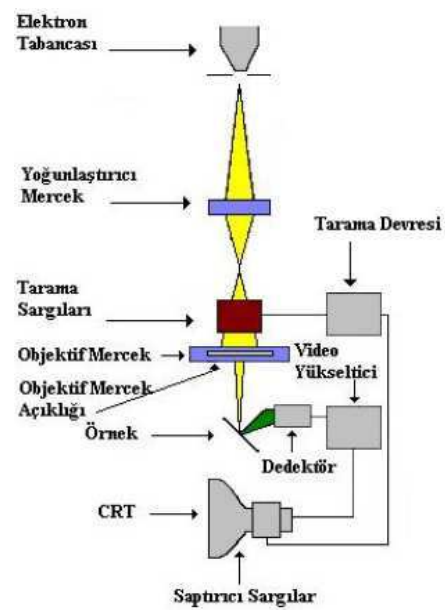
### 2.3. Nano Yapıların Karakterizasyonu

#### 2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS)

Optik görüntüleme sistemlerinin yetersiz olduğu durumda elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanılması prensibine dayanan çok yüksek büyütme değerlerine sahip cihazlar geliştirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) bunlardan biridir. SEM'de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron

ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı Elektron Mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta delikler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune  $10^{-4}$  Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır [11].

Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS), malzeme ile elektron demetinin etkileşmesi sonucunda oluşan X-ışınlarının enerji dağılımı spektrumuna göre malzeme içerisinde bulunan elementlerin cinsini ve bu elementlerin malzemede ağırlıkça ve atomik olarak bulunma yüzdeleri hakkında bilgi veren bir yöntemdir. EDS analizi genellikle SEM analizleri ile birlikte yapılır [11].



Şekil 2.4. SEM cihazı ve SEM' in şematik gösterimi.

### 2.3.2. X-Isınları Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı kristal yüzeyine gelen ve alt tabakalardan yansıyan ışınların aldıkları yol dalga boyunun tam katına eşit olduğu zaman gerçekleşmektedir. Eğer alınan yol dalga boyunun tam katları değilse ışınlar birbirini sönmüleyerek kaybolacaktır. Kırınım demetlerinin şiddeti birim hücre içindeki atomların yerleri hakkında bilgi verir. Kırınım doğrultuları ise yalnız birim hücrenin şekli ve büyüklüğü ile belirlenir.

Bir kristalin kırınım demeti; gelen demetin yolu üzerinde bulunan bütün kristal atomlarının saçtığı ışınlar tarafından meydana gelmektedir. Kırınımına uğramış X-ışını demetinin şiddeti, gelen demetin şiddetine göre çok zayıftır. Görünür ışığın yansıması herhangi bir geliş açısında olur. Tek dalga boylu X-ışınlarının kırınımı yalnız Bragg yasasını ( $2d\sin\theta=n\lambda$ ) sağlayan özel açılarda meydana gelir. Bragg yasasını iki şekilde kullanılabilir:

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



Şekil 2.5. XRD cihazı ve mekanizması.

## BÖLÜM 3. MİKROSKOP CAMI ÜZERİNE KAPLANAN ZnO İNCE FİLMLER

### 3.1. Giriş

ZnO ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde yıllar geçtikçe bu malzeme ile ilgili yapılan bilimsel çalışmaların sayısının giderek arttığı gözlenmiştir. Bu veriler ZnO yarıiletken ince filmlerinin bilimsel ve teknolojik araştırmalarda giderek artan bir ilgiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum Tablo 3.1’de açıkça görülmektedir.

Tablo 3.1. Geçmiş yıllarda ZnO ile ilgili yapılan çalışmalar.

<u>Yıl</u>	<u>Çalışma sayısı</u>
1991 ve öncesi	9592
1992	690
1993	732
1994	791
1995	757
1996	927
1997	908
1998	888
1999	776
2000	975
2001	1228
2002	1210
2003	1639
2004	1895
2005	2,220
2006	3,070
2007	3160
2008	3800
2009	4383
2010	5419

ZnO ile ilgili olarak yapılan bilimsel çalışmalar; ZnO ince film üretimi, ZnO ince filmin altlık olarak kullanılması, katkılı ZnO çalışmaları ve farklı çalışmalar olmak üzere dört ana grupta ele alınmıştır. ZnO ince film üretimi ile ilgili yapılan çalışmalarda bir, iki ve üç boyutta (nanometreden mikrometre boyuta kadar) farklı geometrik şekillere sahip (nanotop, nanoçivi 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 çalışmalara yer verilmiştir. Katkılı ZnO ince film üretimi ile ilgili çalışmalara yarıiletken, iletken ya da metal gibi farklı atom veya moleküllerin katkı olarak kullanıldığı çalışmalar dahil edilmiştir. Son gruptaki çalışmalarda ise diğer üç gruba tam olarak dâhil edilemeyen sensör, varistör, kozmetik sanayi, güneş pilleri, tekstil, meyve-sebze yetiştiriciliği (seracılık), tıp ve hayvancılık gibi farklı alanlara ait çalışmalarla birlikte ZnO yarıiletkeninin temel fiziksel özelliklerinin teorik olarak incelendiği farklı çalışmalara yer verilmiştir [12]. Son 4 yıl içinde yapılan çalışmalar incelendiğinde çalışmamızın konusu olan ZnO ince film üretimi ilgili yapılan çalışmaların yüzdelik dilimi Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Son 4 yıl içinde ZnO ince film üretimi ilgili yapılan çalışmalar.

Yıl	Makale Sayısı	İncelenen Makale Sayısı	Zno İnce Film Üretimi Çalışmalarının Sayısı %
2007	3160	1422	21
2008	3800	1674	22
2009	4383	2573	22
2010	5419	2247	23.9

Saf ZnO film yapım çalışmaları incelendiğinde farklı geometrik yapıda filmlerin, değişik yöntemlerle oldukça geniş yelpazede olan amorf ve kristal SiO<sub>2</sub> (silika ve kuartz), safir, alüminyum ve bakır ince plaka, silisyum, ITO (Indium Tin Oxide), ZnO, LiTaO<sub>3</sub>, GaAs, gibi malzemelerden oluşan taban (altlık) madde üzerine farklı başlangıç malzemeleri (kimyasallar) kullanılarak üretildiği görülmüştür. Bununla beraber deneyler sırasında bazı özel gazlarında araç olarak kullanıldığı ve sonuç olarak yaklaşık 2 nm’den 1500 nm’ye kadar uzanan aralıkta (nanoölçekte) geometrik yapıların elde edildiği gözlenmiştir. Bu çalışmalar yakından incelendiğinde elde edilen ZnO yapıların 1,2,3-boyutlu ve genelde nanometre ölçeğinde geometrik yapılar olduğu gözlenmiştir. Özellikle bu yapılara yakından bakıldığında bunların büyük bir kesrinin 2-boyutlu diyebileceğimiz düzlemsel yapılar (100-1500 nm) oldukları, bunun yanı sıra yaklaşık tek boyutlu nanotüp, nanoçubuk, nanoiğne, nanoçivi, nanokoni, nanokablo, nanocirit, nanoboncuk, nanopramit, nanofırça kalemi, nanokartanesi, nanomikrofon gibi değişik isimlerle isimlendirilmişlerdir. İki ve üç boyutlu yapılar içinde zikredebileceğimiz geometrik yapılar için literatürde

nanokiraz, nanodingil, nanoçiçek, nanotetrapod, nanokirpi, nanotarak, nanoşemsiye, nanofırça, nanokasımpatı çiçeği, nanoçingırak, nanoböğürtlen, nanoprizma adı verilen oldukça farklı geometrik şekillere benzer yapıların ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Yukarıda bahsi geçen yapıların elde edilmesinde bir takım kimyasal bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Bu kimyasal malzemeler arasında  $Zn(NO_3)_2$ , heksametilen tetramin, çinko asetat,  $ZnCl_2$  çözeltileri, monoetanolamin, metoksietanol, dimetilaminboran, anhidriyus çinko asetat ( $Zn(C_2H_3O_2)_2$ ), izopropanol gibi bileşiklerden bahsedilebilir.

Çinko oksit 1,2,3-boyutlu nano yapıların eldesinde sol-jel, RF Magnetron Plazma aktif püskürtme (RFMPRS), alev sentezi (FS), Kimyasal buhar çökertme (CVD), Metal organik kimyasal buhar çökertme (MOCVD), atma lazeri çökertmesi (Pulsed Laser Deposition, PLD), Moleküler demet katmansal büyütme (MBE), Spin Kaplama (spin-coating) gibi farklı yöntemlerin kullanıldığı görülmüştür [13-14].

ZnO ince filmlerin oluşturulmasından sonra yapılarının genelde nano boyutlu oldukları, yukarıda bahsi geçen bir, iki ve üç boyutlu yapılar için 25 ile 30 nanometre çap, 100-1500 nanometre uzunlukta geometrilerin açığa çıktığı; ZnO ince filmin 300 nm (3,25 eV-yakın UV), 520 nm (~2,38 eV- yeşil), 610-640 nm (~2 eV- pembe, kırmızı) dalga boyları civarında salma yaptıkları gözlenmiştir.

Bir, iki ve üç-boyutlu ZnO yarı iletken ince film yada nano yapıların üretilmesinde hedeflenen noktalar genelde optoelektronik araştırmalarda kullanılacak parçalar (lazer, LED, fiber kablo gibi), gaz sensörü, biyosensör, lazer, güneş pili, seramik eldesi amaçlı olmaktadır.

Bu tez çalışmasında, ZnO ince filmlerin amorf ve kristal özellikler taşıyan mikroskop camı (3.bölüm) ve kuartz cam (4. Bölüm) üzerine kaplanması ve bunların sıcaklık bağımlı optik ve mekanik özelliklerinin incelemesi hedeflenmiştir. Bu bölümde mikroskop camı (amorf) taban maddesi (altlık) üzerine kaplanmış ZnO ince filmlerin farklı sıcaklıklardaki (350-850 °C) optik ve mekanik özelliklerine ait deneysel

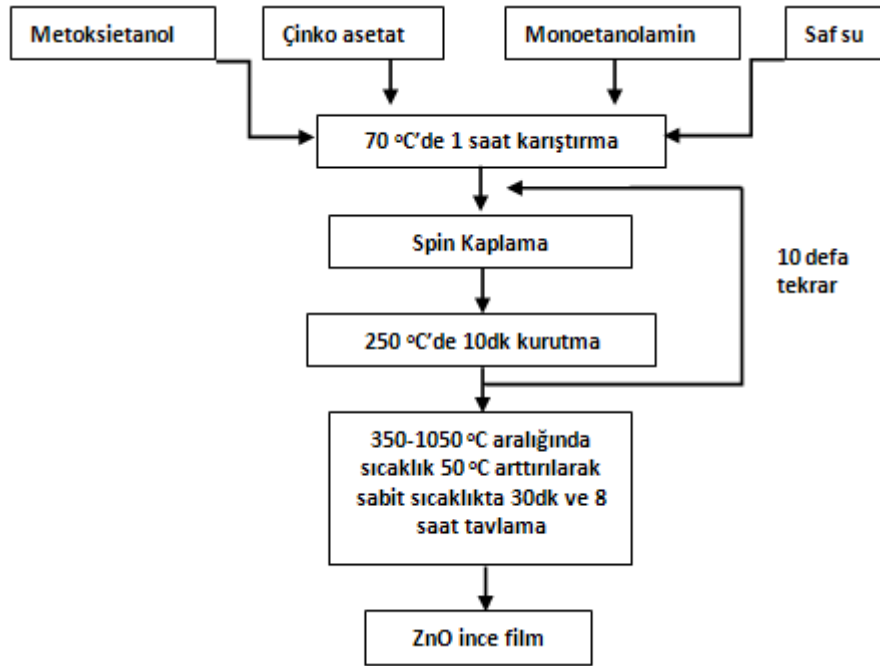
hazırlık ve uygulama süreçleriyle, bunlardan elde edilen spektrum sonuçları sunulmuştur.

### 3.2. Sol-jel ve Numune Hazırlığı

Öncelikle yapılması planlanan ZnO ince filmler için hacmi 100 ml 0.33 molarlık (0.33 M) çözelti hazırlanmasına karar verilmiştir. Karışımda kullanılan kimyasal malzemelerin miktarları hassas terazide (Ohaus Pioneer TM, sensitivity: 0.0001 gr) tartılarak her aşamada kimyasal süreçler gerçekleştirilmiştir. İlk olarak manyetik karıştırıcıda (Wisestir, MSH-20A) 6.86 gr çinkoasetatın ( $C_4H_{10}O_6Zn$ ) 30.625gr metoksietanol ( $C_3H_8O_2$ ) içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Ardından içine çözünürlüğü artırmak için 30.625 gr monoetanolamin ve 30.625gr saf su ilavesi yapılarak 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 10 dk süre ile temizliği sağlanmış olan mikroskop camı spin kaplama cihazına yerleştirilmiştir. Altlık üzerine belli kalınlıkta film oluşturmak üzere 1000 mikrolitre hacimlerde çözelti damlatılarak 500 tur/s'de (rpm) çalışan spin kaplama cihazının (1. aşama 30 s, 2. aşama 10s, 3. aşama 10 s alınarak) kullanılmasıyla 10 aşamada süreç tamamlanmıştır. Her bir aşamanın ardından bu katmanın kurutulması ve kimyasal atıkların yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla fırında 250°C'de 10dk tutulmuşlardır. 10 kat film tamamlandıktan sonra hazırlanan her ince film, biri 30dk diğeri 8 saat süre fırında kalacak şekilde çiftler halinde 350-1050 °C aralığında 50 °C'lik sıcaklık artışlarıyla Nabertherm B170 marka fırında tavlama işlemi yapılmıştır. İşlemin basamakları Şekil 3.1'deki akış diyagramında gösterilmiştir.

Film kaplama aşamalarından sonra hazırlanan ZnO ince filmler, soğurma, XRD ve EDS spektrumları ile SEM görüntüleri alınacak hale getirilmiştir.

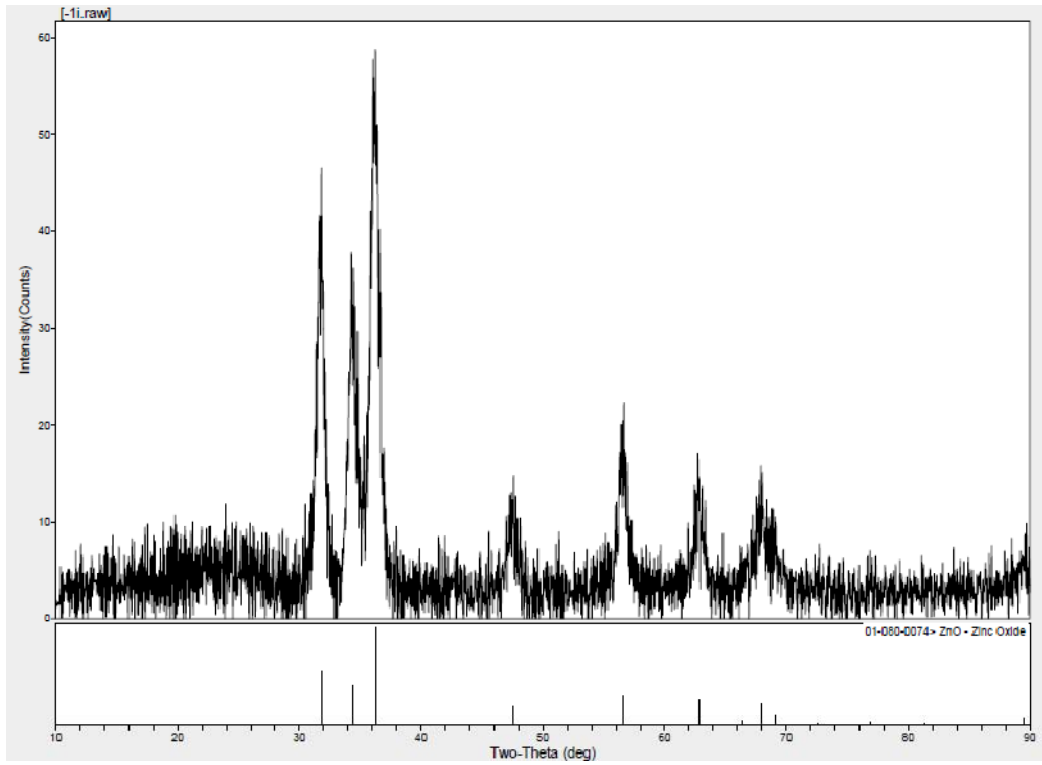


Şekil 3.1. ZnO ince film üretiminin akış diyagramı.

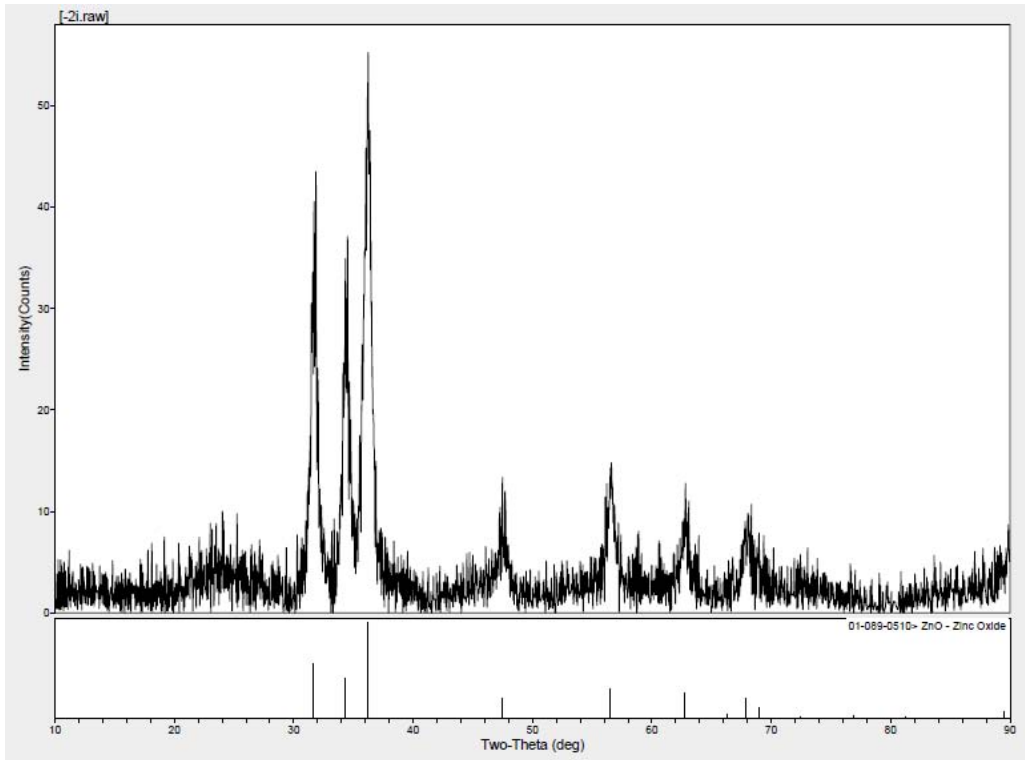
### 3.3. XRD Sonuçları

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<sub>α</sub> bandı kullanılarak ince filmlerin XRD spektrumuna bakılmıştır. Genelde bütün numunelerde kristalleşme olduğu gözlenmiştir. Özel olarak bazı numunelerde yüksek sıcaklık tavlamalarının sonucunda açığa çıkan mekanik etkiler (bükülme gibi) sonucunda XRD spektrumları alınamamıştır. Bu etki özellikle 750 °C'de 8 saat ve 800 °C'de 30 dk tavllanmış numunelerde kendini göstermiştir.

### 3.3.1. 350 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu

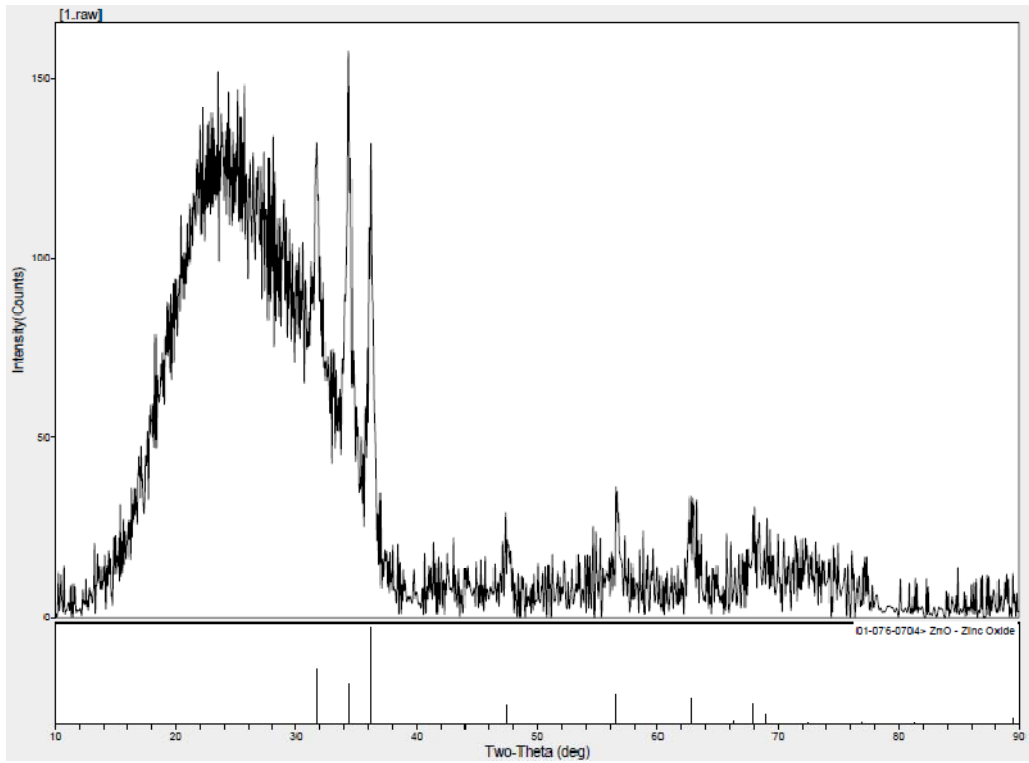


Şekil 3.2. 350 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

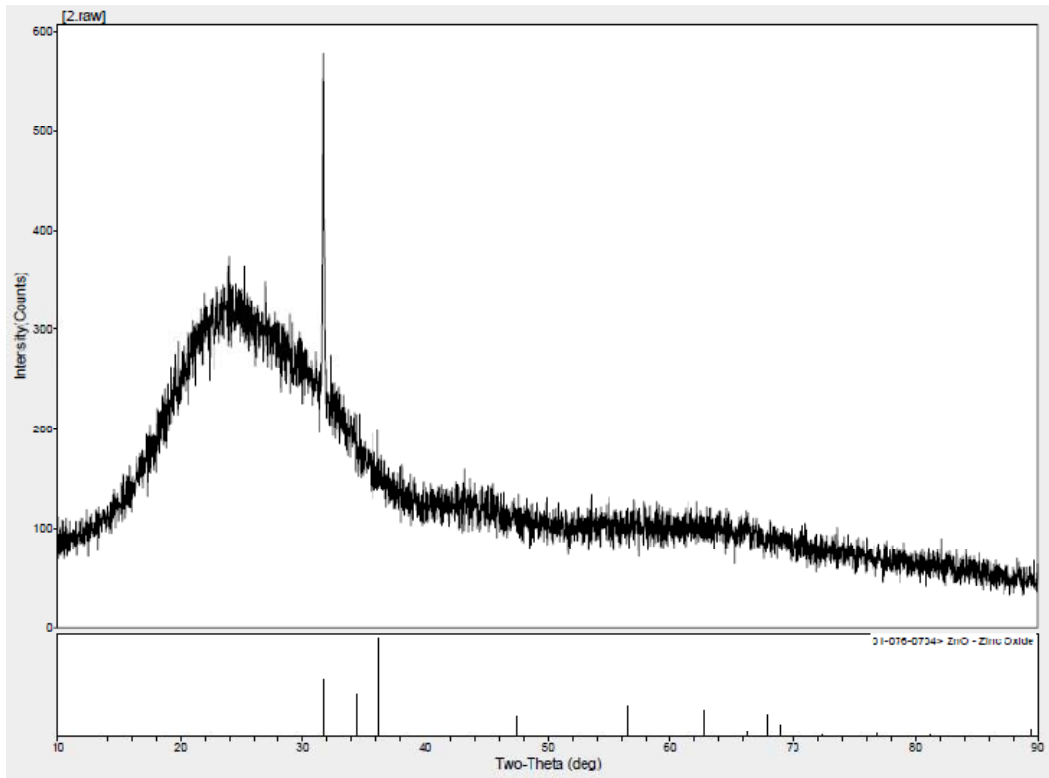


Şekil 3.3. 350 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

### 3.3.2. 400 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

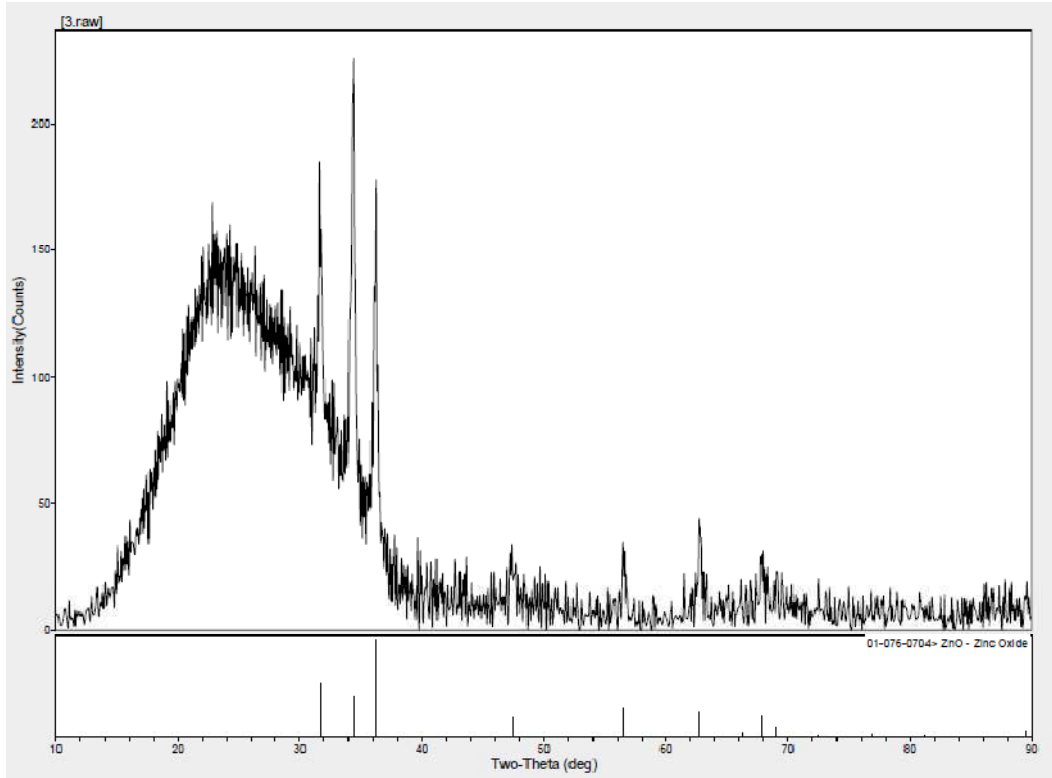


Şekil 3.4. 400 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

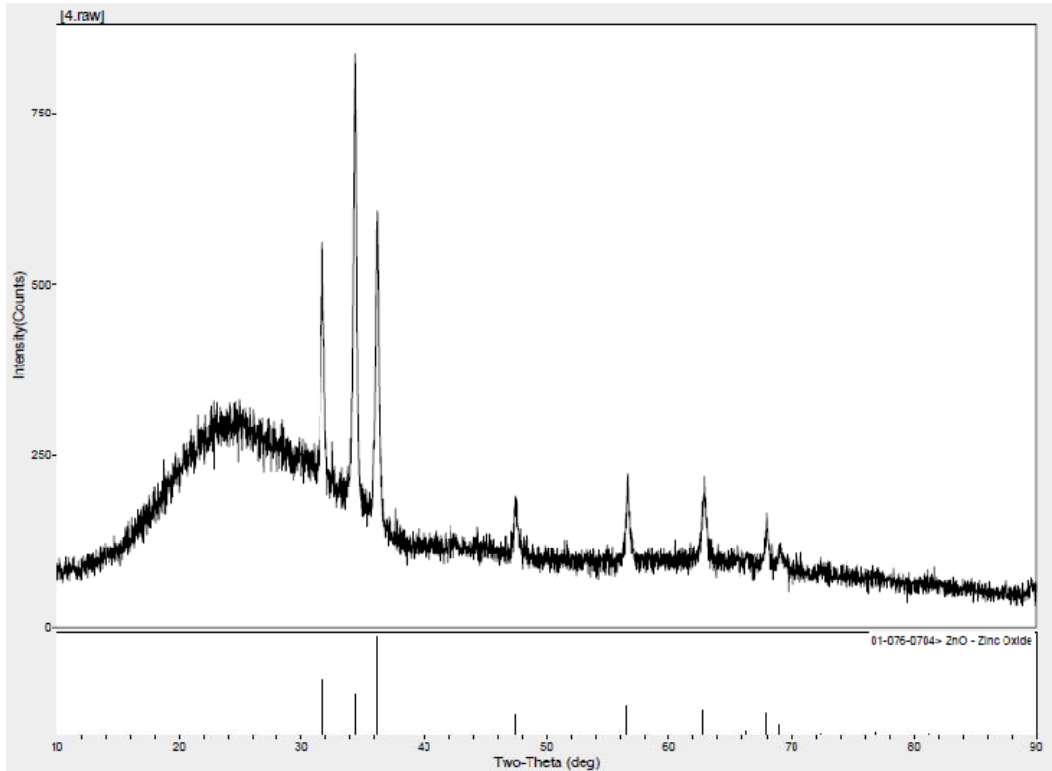


Şekil 3.5. 400 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

### 3.3.3. 450 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

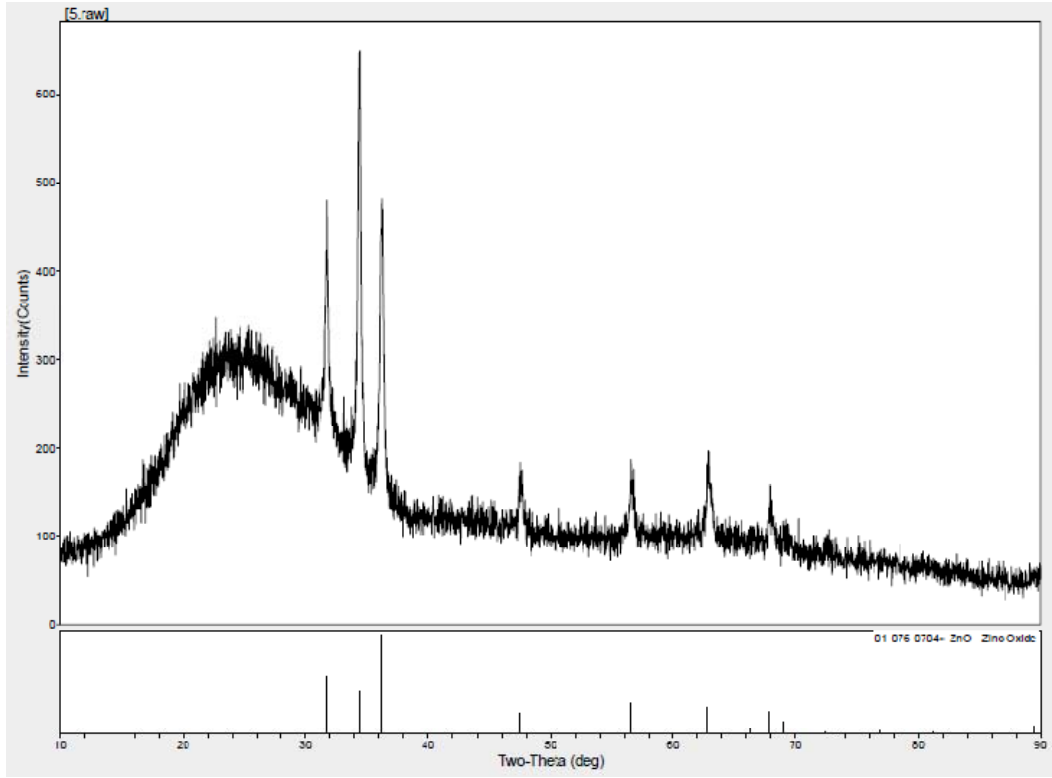


Şekil 3.6. 450 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

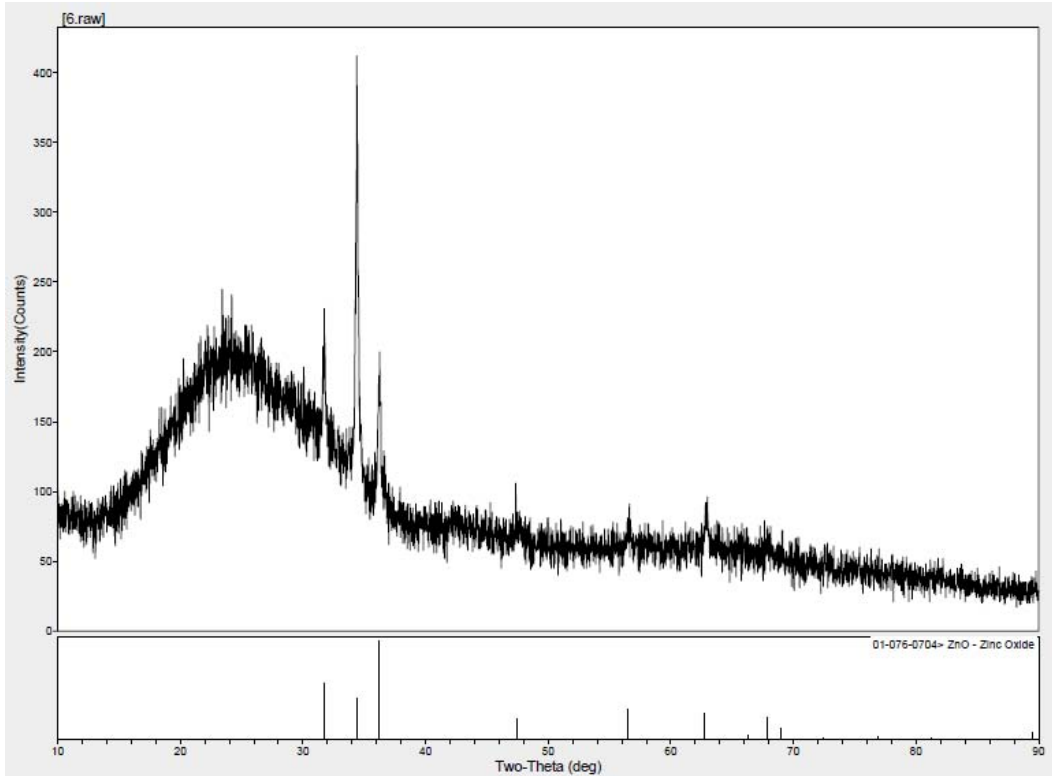


Şekil 3.7. 450 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

### 3.3.4. 500 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu



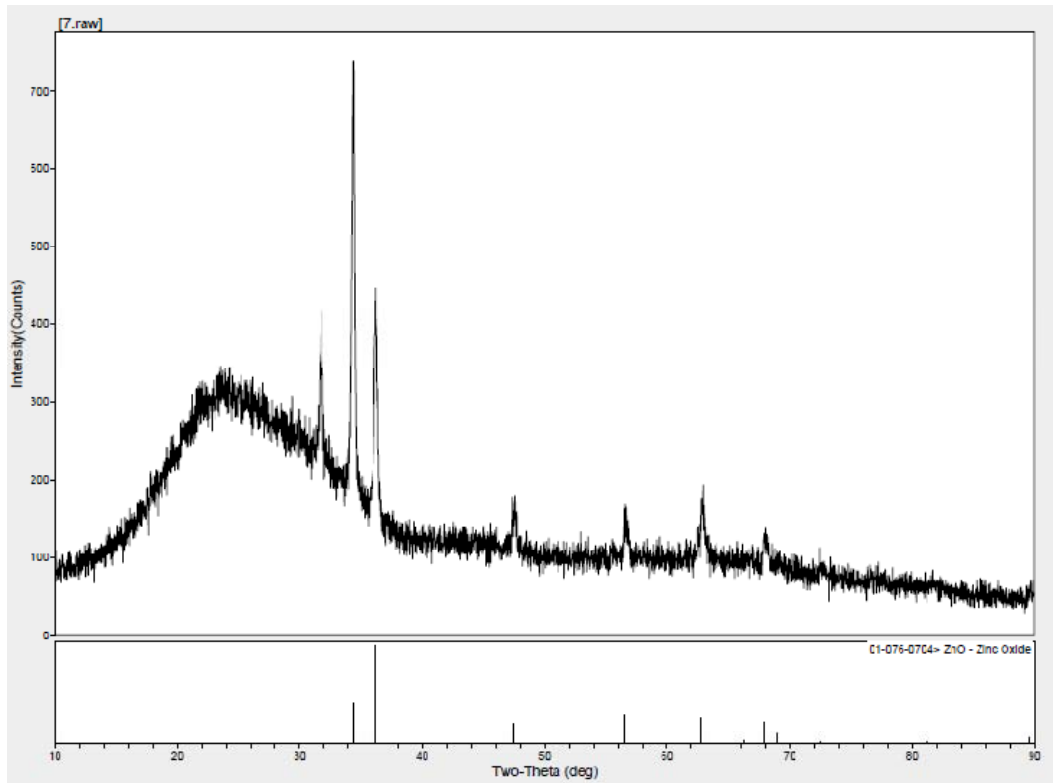
Şekil 3.8. 500 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.



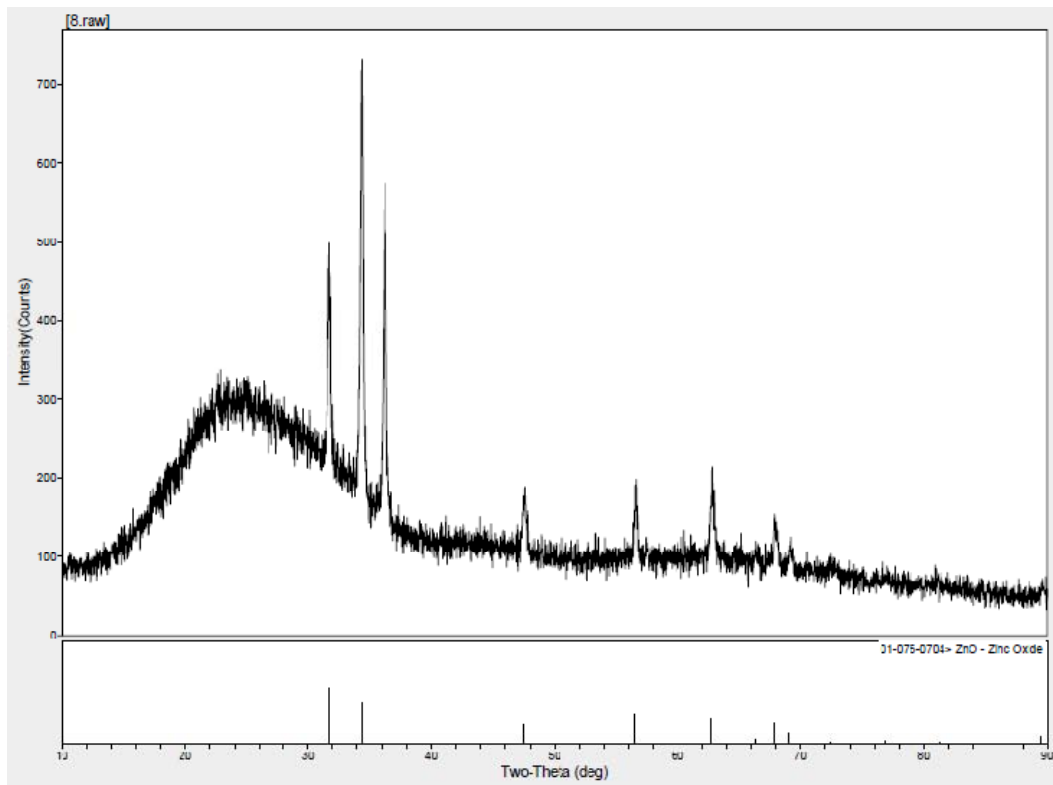
Şekil 3.9. 500 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.



### 3.3.5. 550 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

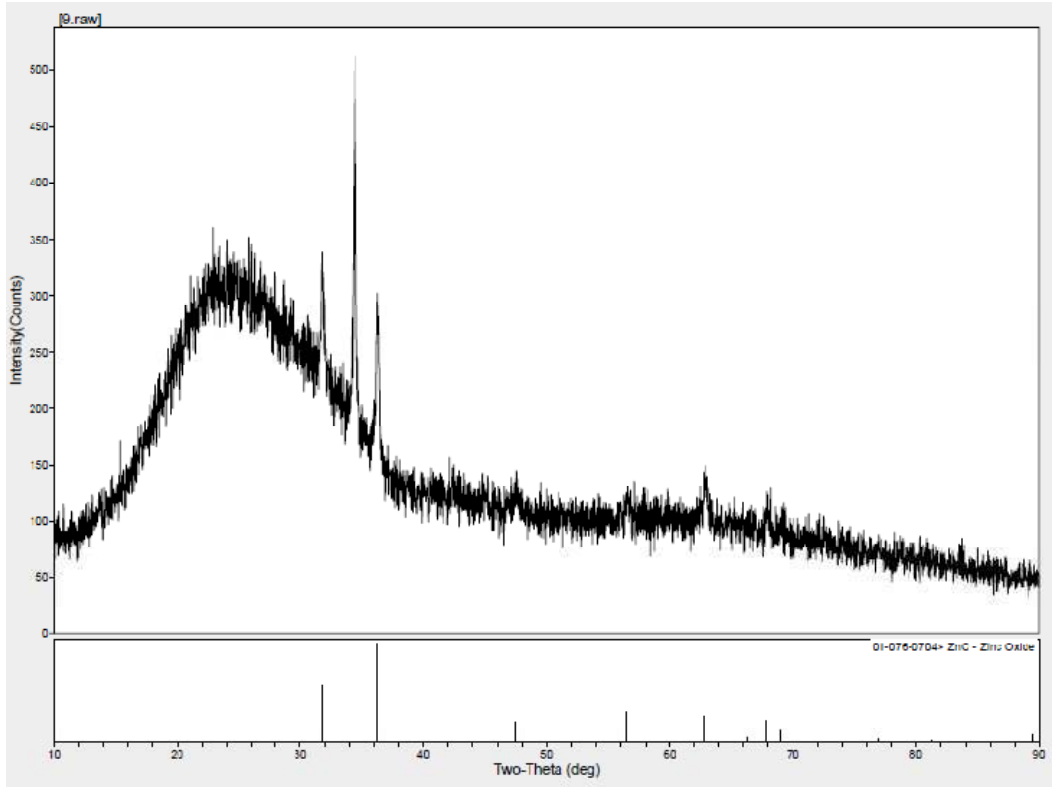


Şekil 3.10. 550 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

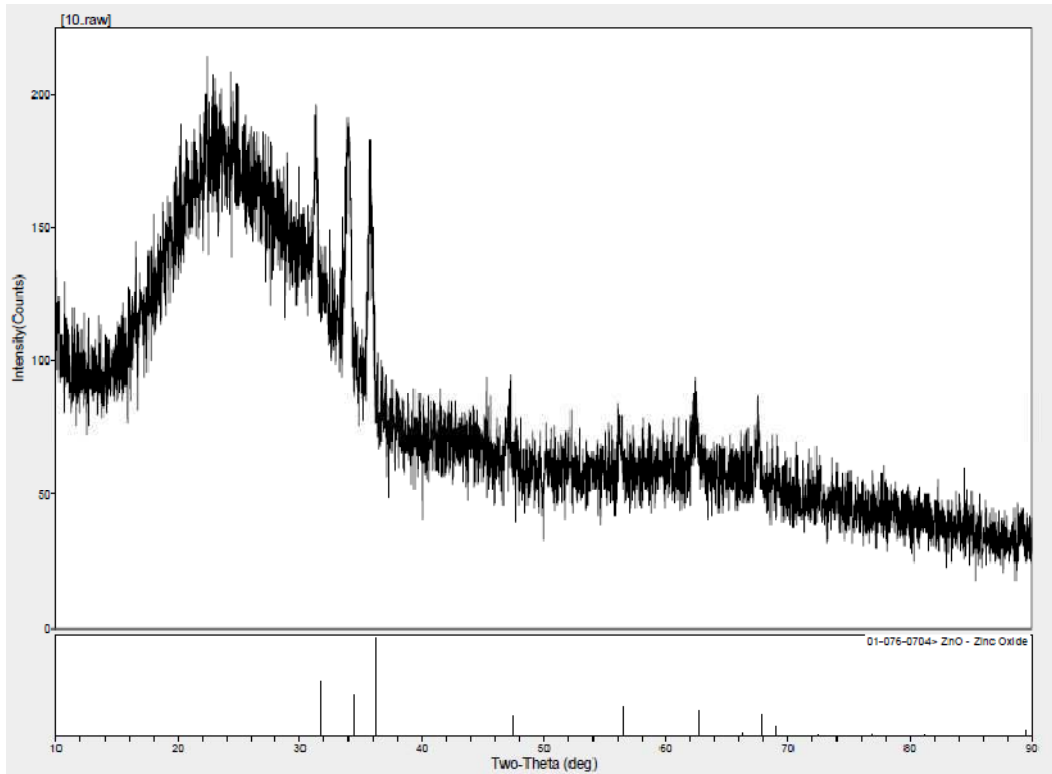


Şekil 3.11. 550 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

### 3.3.6. 600 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

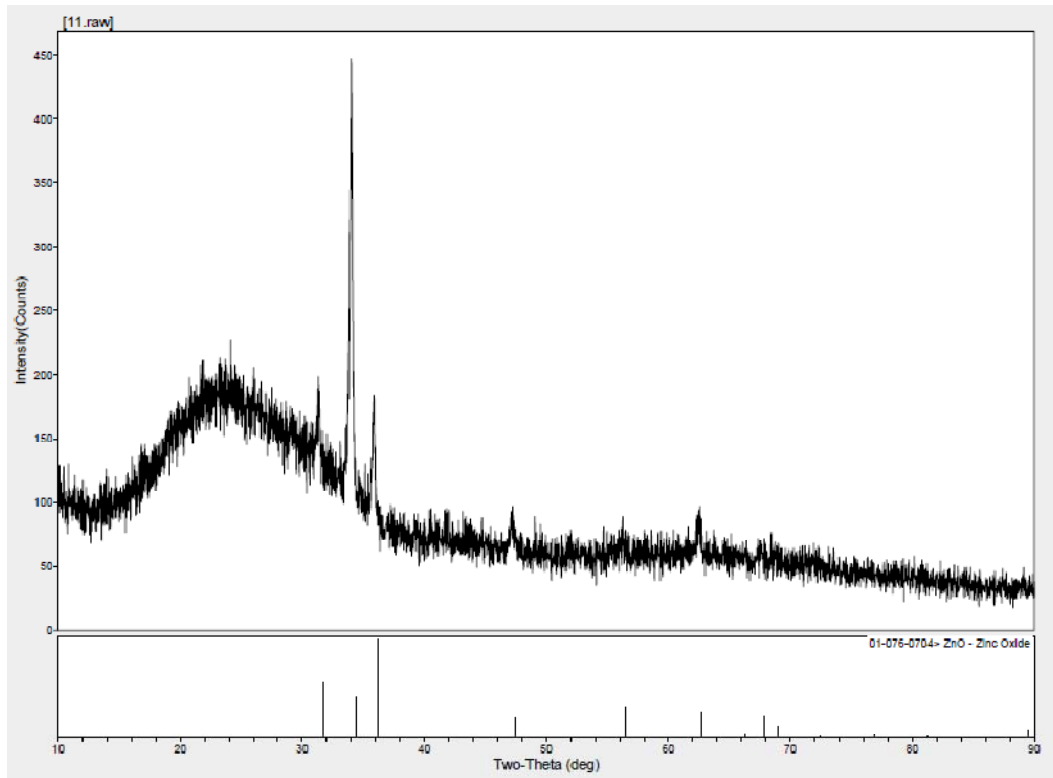


Şekil 3.12. 600 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

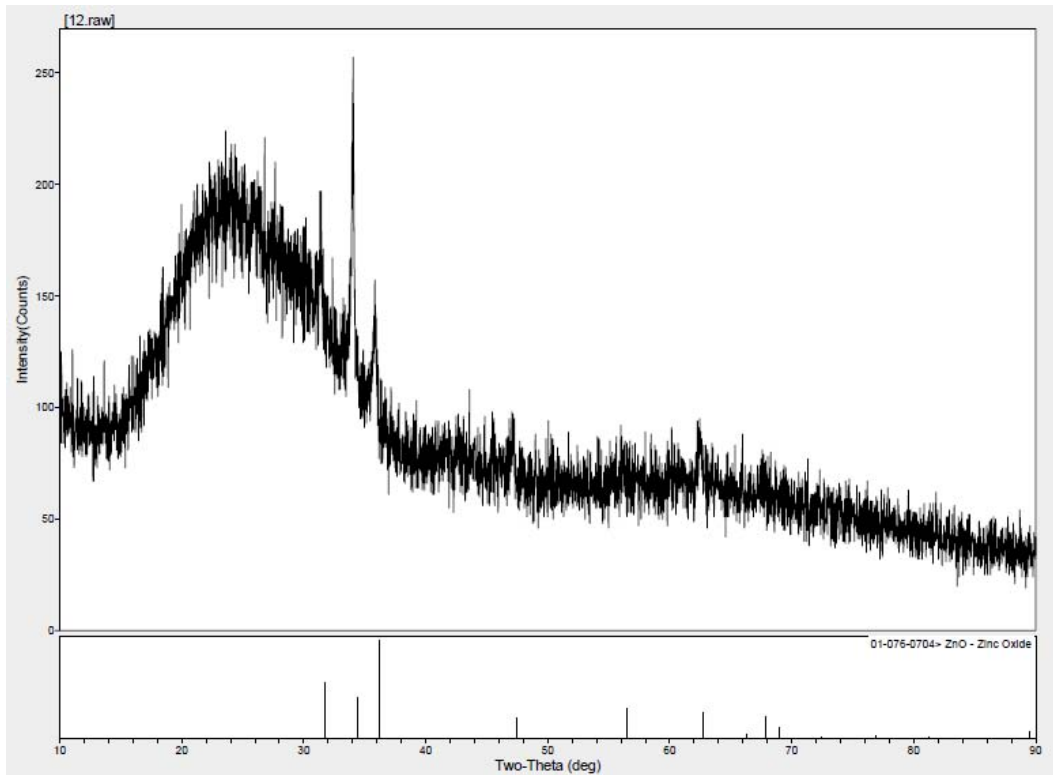


Şekil 3.13. 600 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

### 3.3.7. 650 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

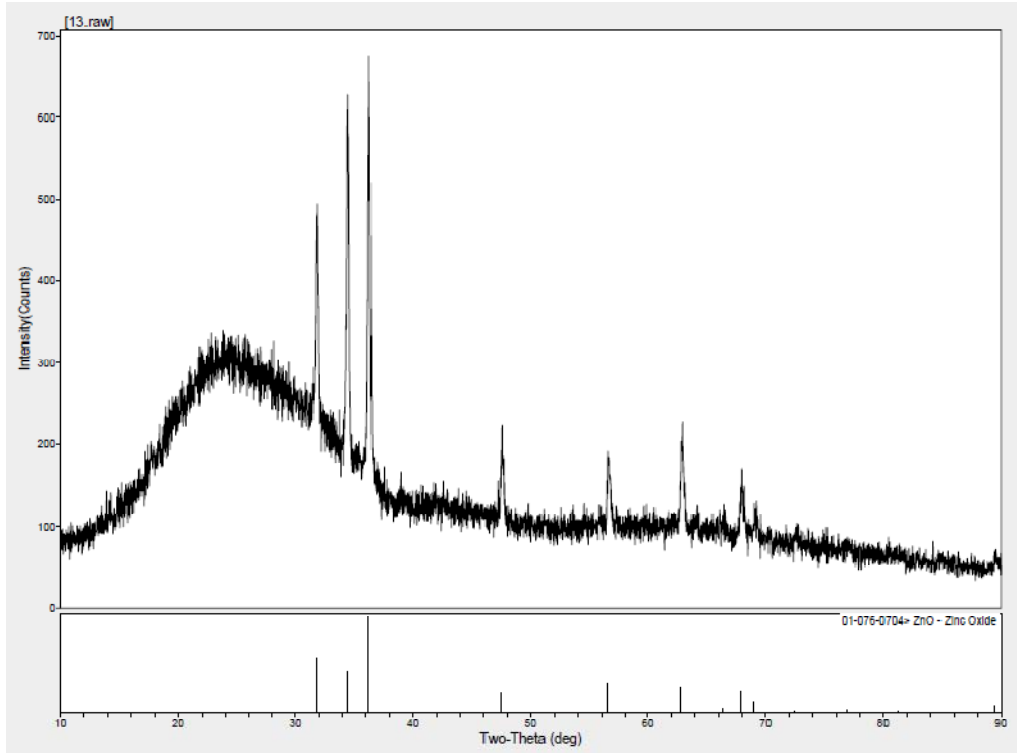


Şekil 3.14. 650 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

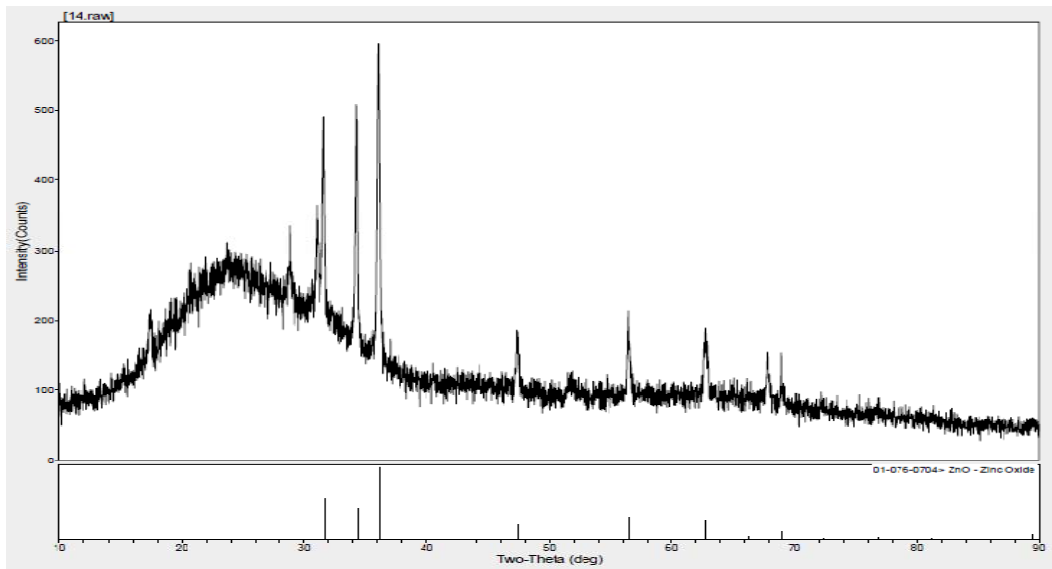


Şekil 3.15. 650 °C'de 8saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

### 3.3.8. 700 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu



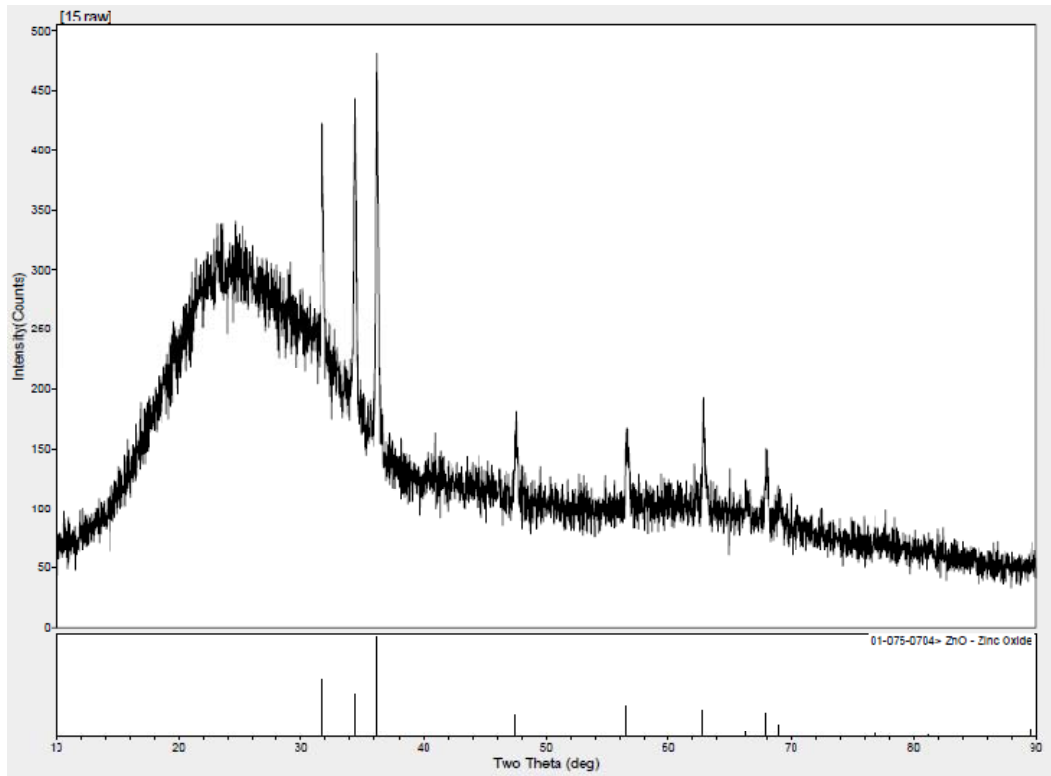
Şekil 3.16. 700 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.



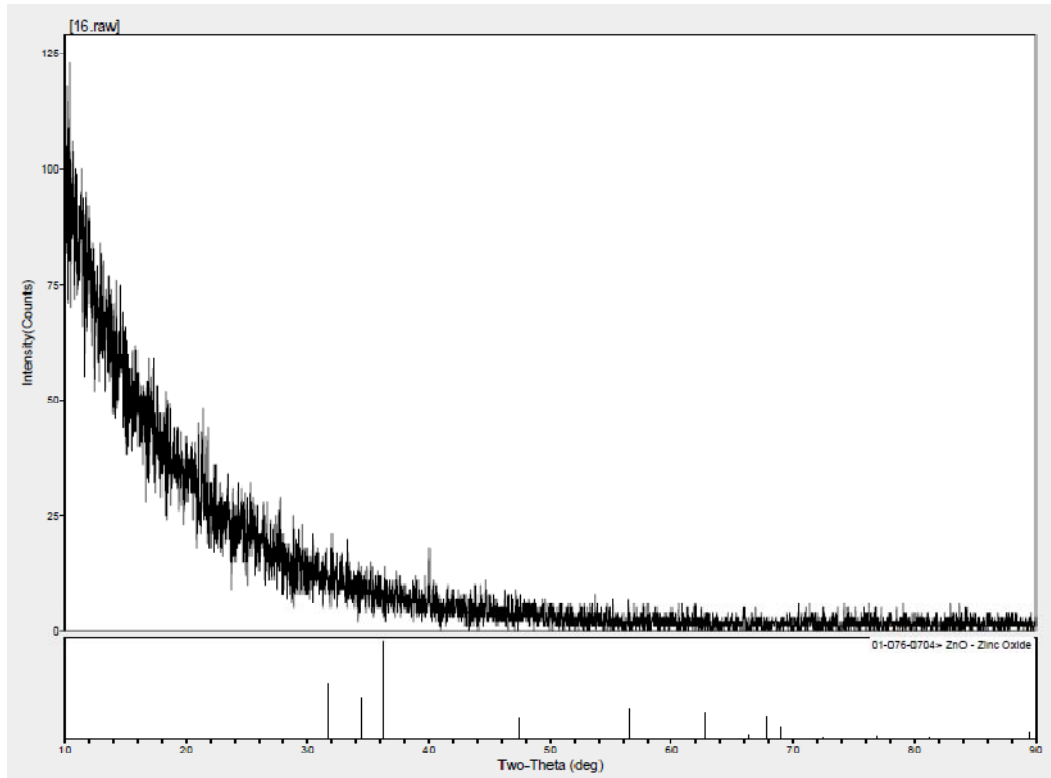
Şekil 3.17. 700 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

Yaklaşık 32° civarında gözükten çift pik 4. Bölümde kuartz ile yapılan deneylerden elde ettiğimiz tecrübe ışığında ZnO ve Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Willemite) fazlarının üst üste gelmiş hali olarak yorumlanmıştır.

### 3.3.9. 750 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

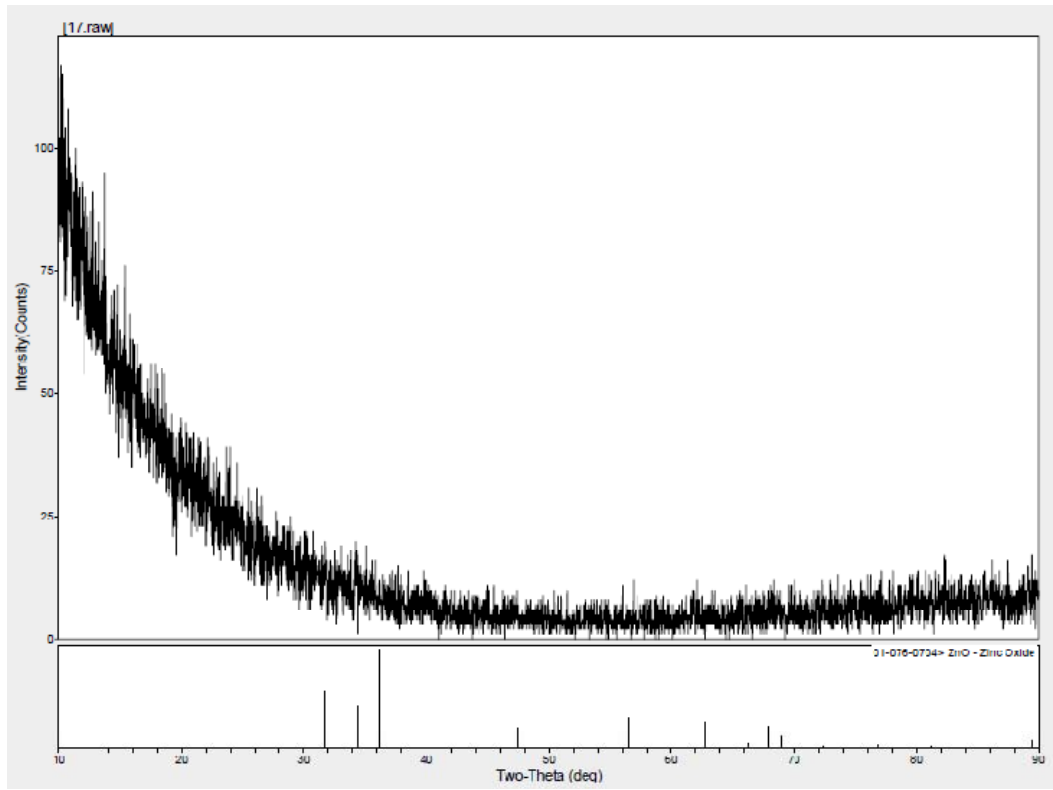


Şekil 3.18. 750 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

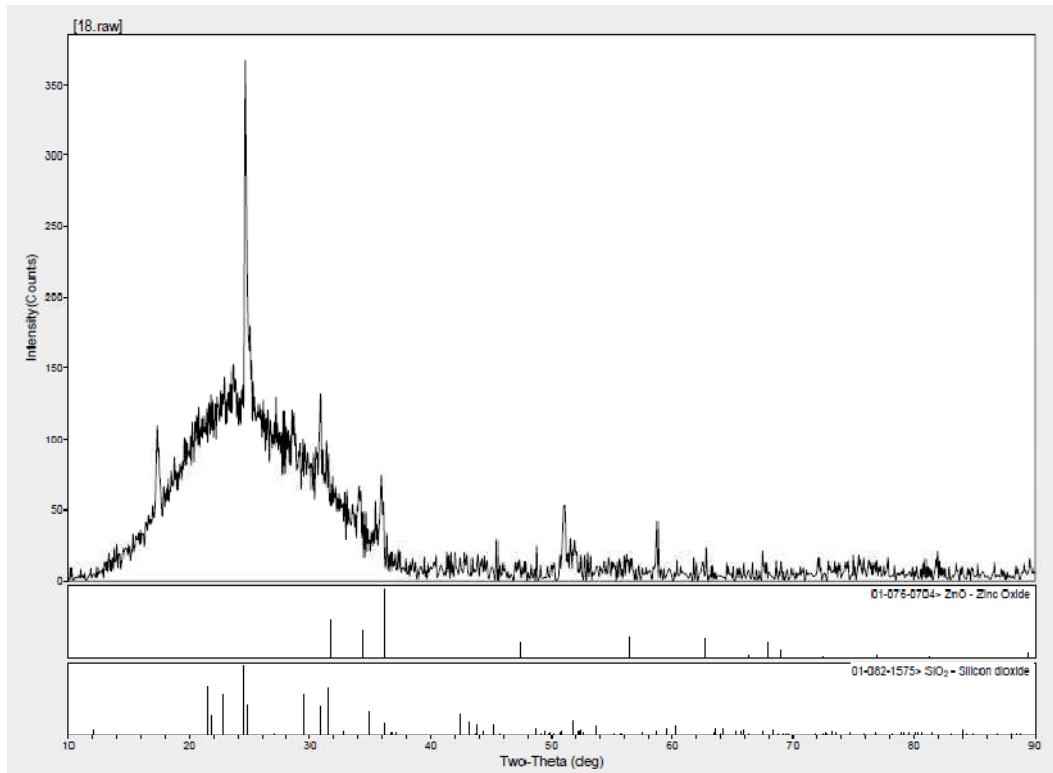


Şekil 3.19. 750 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

### 3.3.10. 800 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu



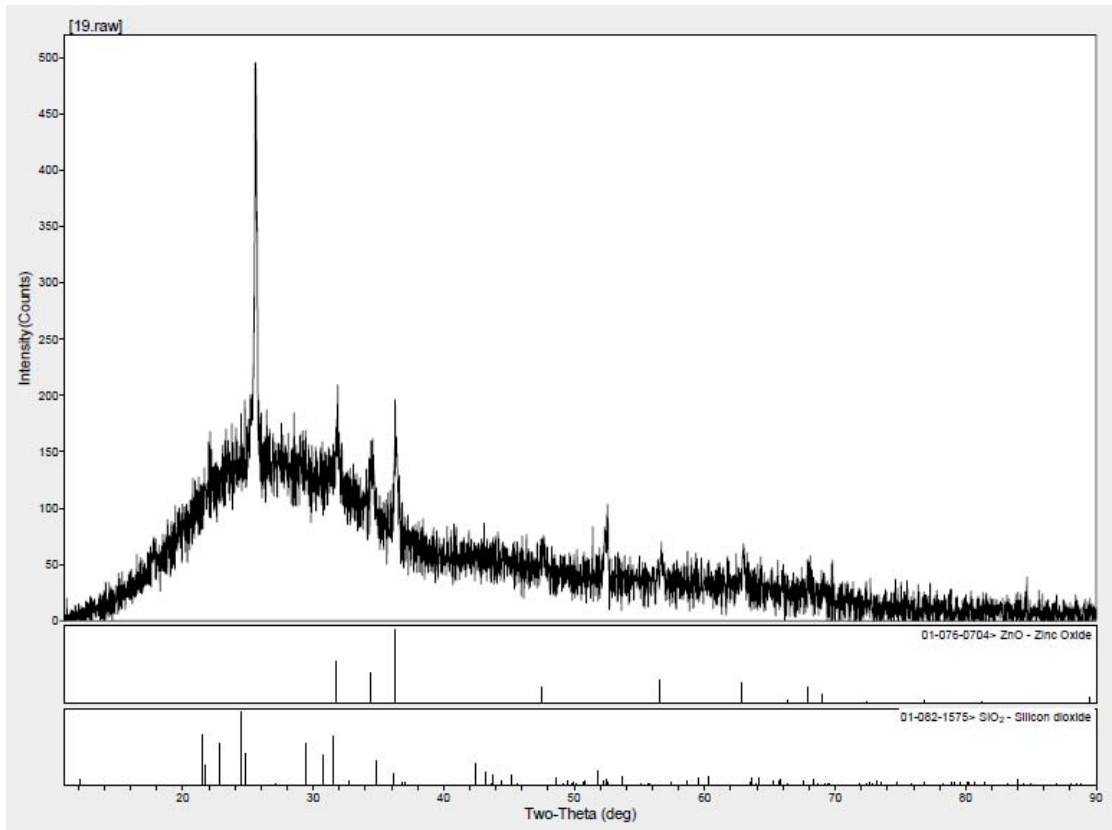
Şekil 3.20. 800 °C'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.



Şekil 3.21. 800 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

Numunede çinko okside ait pikler ya çok zayıf ya da gözlenemeyecek seviyede belirlenmiştir. Ancak bu numunede  $2\theta=24,2^\circ$  civarında şiddetli bir  $\text{SiO}_2$  piki kendini göstermiştir. Bu pik bu sıcaklık ve tavlama süresinde numunede kristal fazının oluştuğunu göstermektedir.

### 3.3.11. $850^\circ\text{C}$ 'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu



Şekil 3.22.  $850^\circ\text{C}$ 'de 30 dk.tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

### 3.3.12. Sonuç

Üretilen numunelerin X-ışını spektrumlarında tercihli yönlerin 100, 002 ve 101 oldukları gözlenmiştir ki bu yönler genelde dünya literatüründe ZnO ile ilgili yapılan çalışmaların hemen hemen tümünde elde edilen sonuçlarla aynı olmaktadır [9]. Üretilen numunelerin geçirmeli elektron mikroskopisiyle (TEM) spektrumları alınamadığından, elde edilen ZnO yarıiletken ince filmlerin tane boyutları teorik olarak X-ışını kırınımı spektrumu piklerinden hareketle elde edilmeye çalışılmıştır.

Bu çerçevede

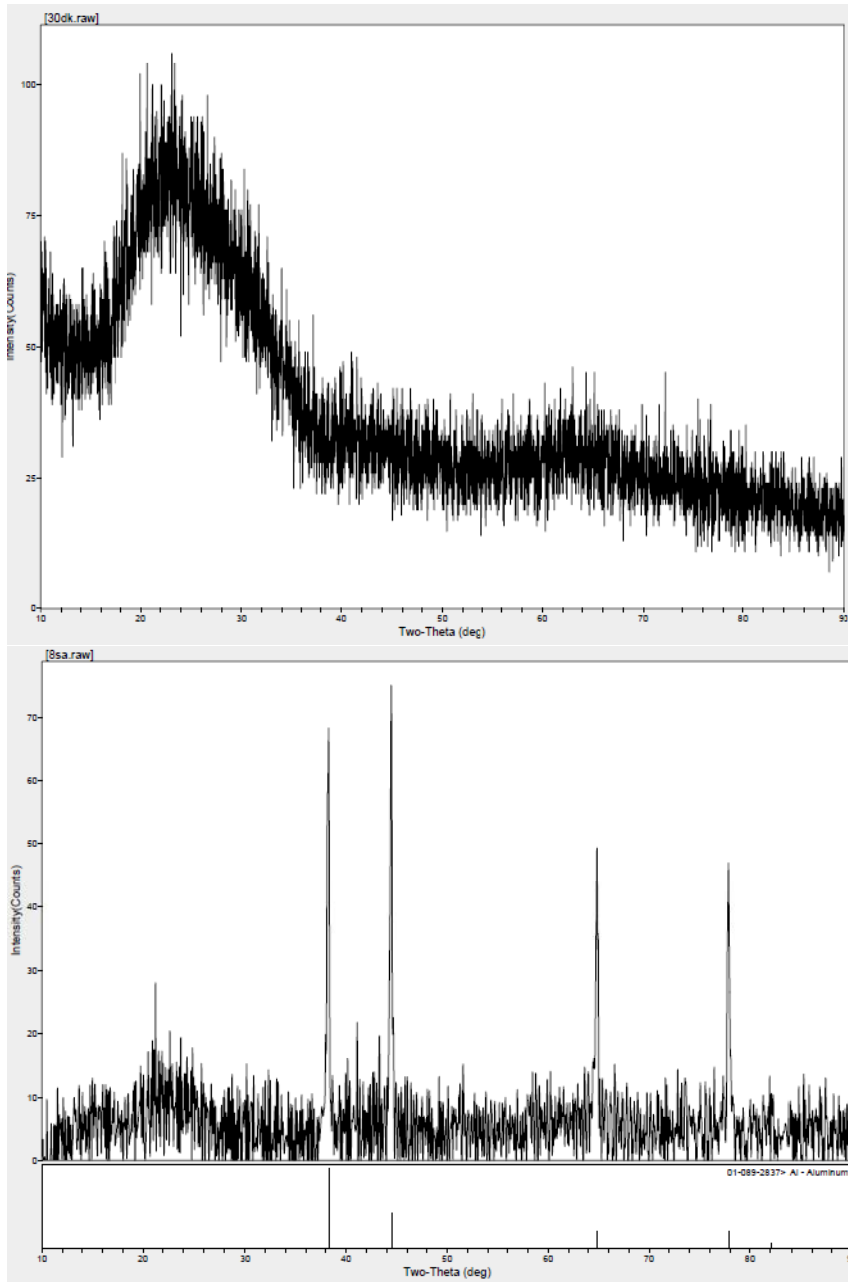
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Scherrer formülü kullanılmıştır. Bu ifadede  $\lambda$  kullanılan X-ışınının dalga boyu,  $\beta$  kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişliği (FWHM, rad cinsinden),  $\theta$  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. Bir örnek hesaplama olması açısından 450 derecede yarım saat süreyle tavllanmış numuneye ait X-ışını piklerinin yarı yüksekliğindeki tam genişlik değeri (FWHM)  $0.356^\circ$  yada 0.00621 rad olduğundan,  $2\theta$  değeri ( $34.38^\circ$ ) de istihdam edildiğinde ZnO öbeklerinin çapları yaklaşık olarak 23 nm ( $230 \text{ \AA}$ ) olarak elde edilmişlerdir. Diğer numunelere ait XRD spektrumları dikkatli bir şekilde incelendiğinde tavlama süresi ve sıcaklığı arttıkça genelde tanecik boyutunun arttığı (23 – 35 nm) gözlenmiştir. Yapılan hesaplama sonucunda tavlama süresi ve sıcaklığı arttıkça genelde tanecik boyutu 23.4'den 35 nm'ye kadar artmaktadır.

Genel olarak spektrumlar incelendiğinde ZnO ince filminin kristalleşme gösterdikleri ve beklendiği gibi tercihli olarak (100), (002) ve (101) yönlerinde büyüdükleri anlaşılmıştır. 600 °C'de 8 saat tavlanan numunede ve 650 °C'de 8 saat tavllanmış numunede amorfa kayma gözlenmiştir. 700 °C'de yaklaşık olarak  $32^\circ$  civarında çinko oksit piki ile beraber görülen ikinci pik, 4. Bölümde daha ayrıntılı olarak inceleyeceğimiz willemite adındaki yeni bir faz olarak yorumlanmıştır. 750 °C'de 30 dk tavllanmış film temiz bir XRD spektrum gözlenirken, 8 saatte amorf yapı görülmüştür. 800 °C'de 30 dk'lık numunede yine amorf yapı gözlenirken, 8 saat tavllanmış numunede üç temel pik kaybolmuş ve bu ZnO yapının amorfa doğru dönüşmesi; fakat taban malzemesinin verdiği SiO<sub>2</sub> piki ise amorf altlığın kristalleşmeye doğru gittiği şeklinde yorumlanmıştır. 850 °C'de 30 dk tavllanmış filmlerde de SiO<sub>2</sub> piki kararlı bir şekilde varlığını sürdürmüştür. Bu SiO<sub>2</sub> kristal pikinin varlığının film orijinli mi yoksa taban madde orijinli mi olduğunu anlama adına yapılan deneyde, ince film kaplanmamış mikroskop camları aynı şartlar altında 30 dakika ve 8 saat süreyle tavllanmış ve bu numunelerin XRD spektrumlar



alınmıştır. 3.23 şeklinden de görülebileceği üzere bu numunelerde  $\text{SiO}_2$  kristal fazına ait pike rastlanmamıştır. Bu ZnO ince filmlerinin yüksek sıcaklık tavlamalarında elde edilen  $\text{SiO}_2$  piklerinin üretilen ZnO ince filmlerinin bir sonucu olduğunu, altlık ile filmin yüksek sıcaklıkta etkileşip, Zn metal parçacıklarının da kristallenmede çekirdeklenme rolü üstlenmiş ve kristal fazın numunenin üst yüzeyinde oluşmuş olabileceğini göstermektedir [15,17]



Şekil 3.23. 800 °C’de 30 dk (üstte) ve 8 saat (altta) süreyle tavlanan ZnO ince filmin bulunmadığı mikroskop camlarına ait XRD spektrumları.

Sonuç olarak XRD spektrumlarından; 400 °C'de 8 saat tavlanan numunenin tercihli olarak (100) yönünde büyüdüğü 350 °C -750 °C'de tavllanmış bütün (30 dk, 8 saat ) numunelerde üç temel pikin (tercihli büyüme yönlerinin) varlığını korudukları gözlenmiştir. 700 °C'de 8 saat, 800 °C'de 8 saat ile 850 °C'de 30 dk tavllanmış numunelerde SiO<sub>2</sub> pikinin açığa çıkıp ZnO yapısının amorf doğru kaydığı gözlenmiştir.

### 3.4. SEM Sonuçları

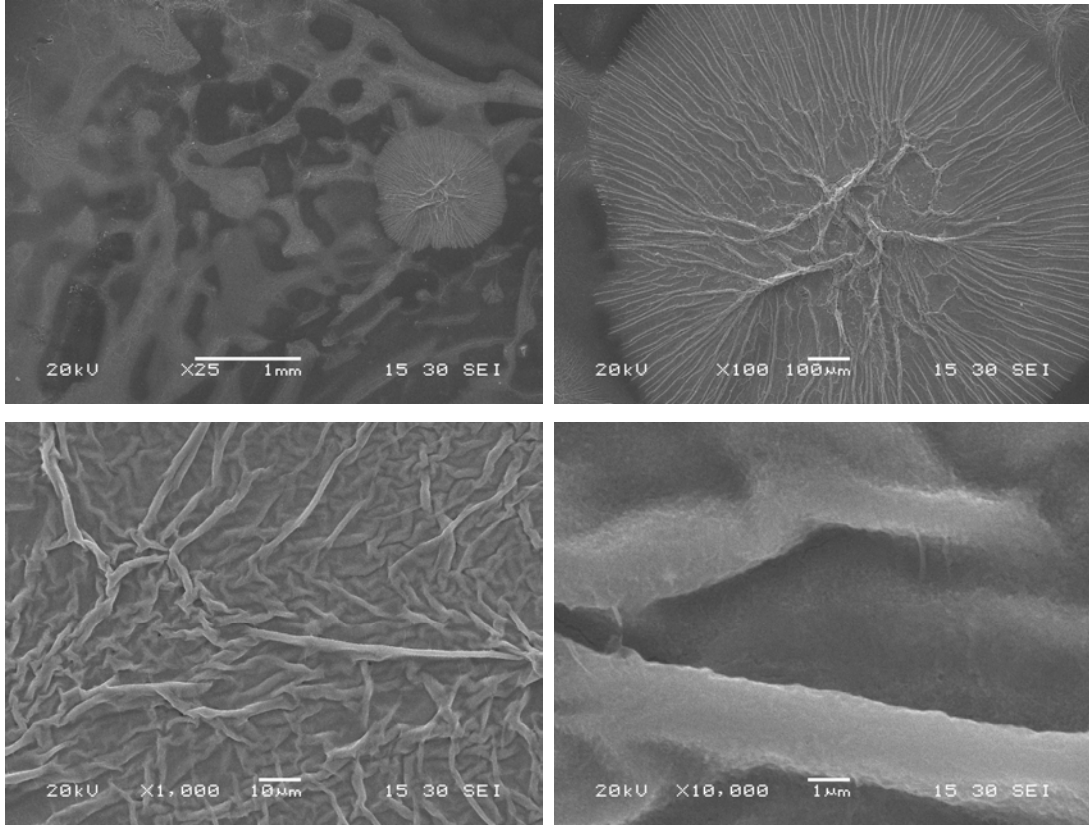
350-850 °C aralığında 30 dk ve 8 saat süreyle tavllanmış ZnO ince filmlerinin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları JEOL 6060 LV model cihaz ile alınmıştır. Bu numunelere ait SEM mikroresimlerinden bazıları aşağıda gösterilmiştir (Şekil 3.24-Şekil 3.42).

Bu görüntülerden de anlaşılacağı üzere filmlerin ortalama 1 mikron kalınlığında oldukları, tavlama sıcaklığı arttıkça üretilen ZnO nanoyapıların (nanoçobuk, nanonokta, nanotetrapod vs.) çaplarında ve boylarında büyüme oluştuğu gözlenmiştir.

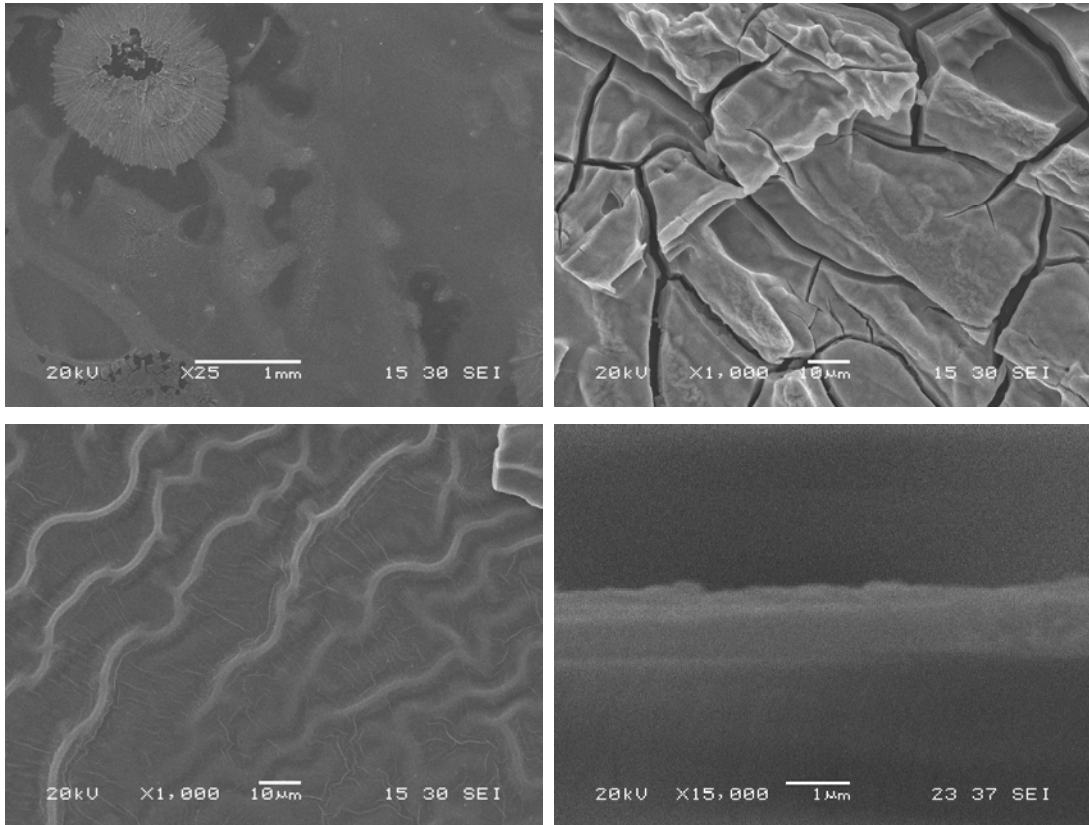
Tavlama süresinin bu yapıların şeklini kayda değer bir miktarda değiştirmedeği görülmüştür. Özellikle yüksek sıcaklıklara çıkıldığında tanecikler arası boşlukların azaldığı ve bir miktar daha büyük nanoyapıların üretildiği gözlenmiştir (bkz. Şekil 3.38, Şekil 3.41 ve Şekil 3.42).

#### 3.4.1. 350 °C de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

350 °C'de yarım saat ve sekiz saat süreyle tavllanmış numunelere ait SEM mikroresimleri 3.24 ve 3.25 şekillerinde gösterilmiştir.

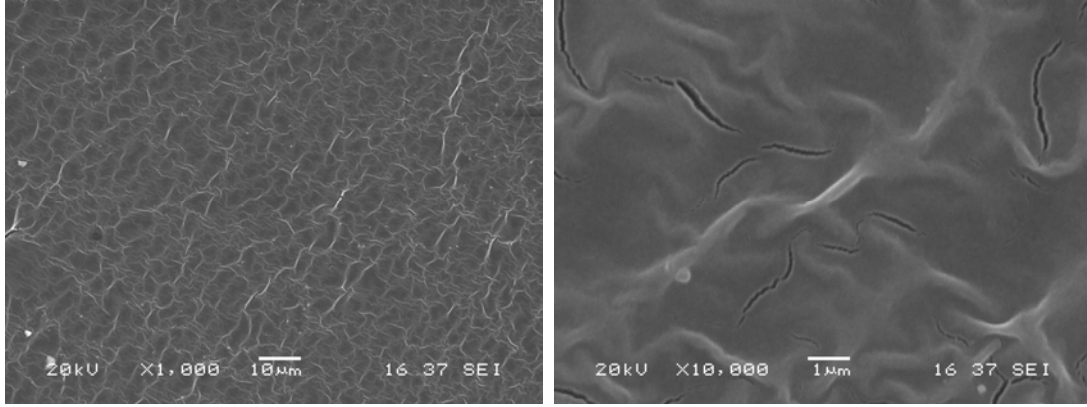


Şekil 3.24. 350 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

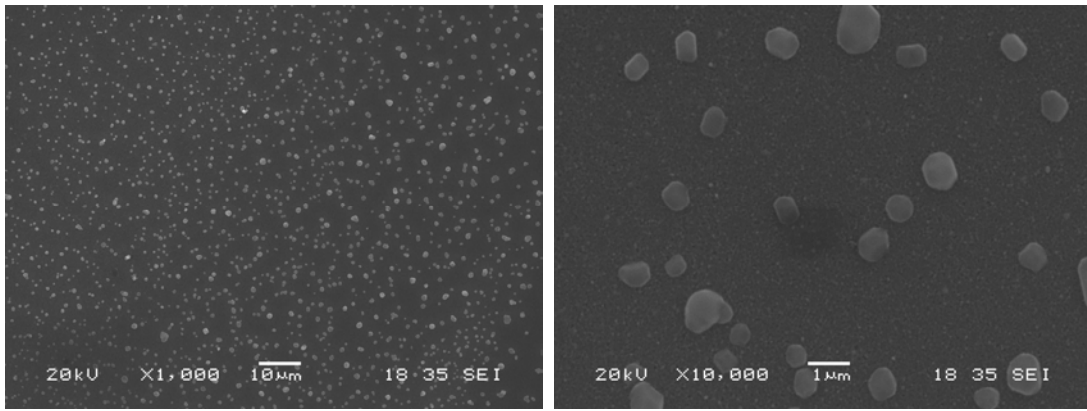


Şekil 3.25. 350 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

### 3.4.2. 400 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

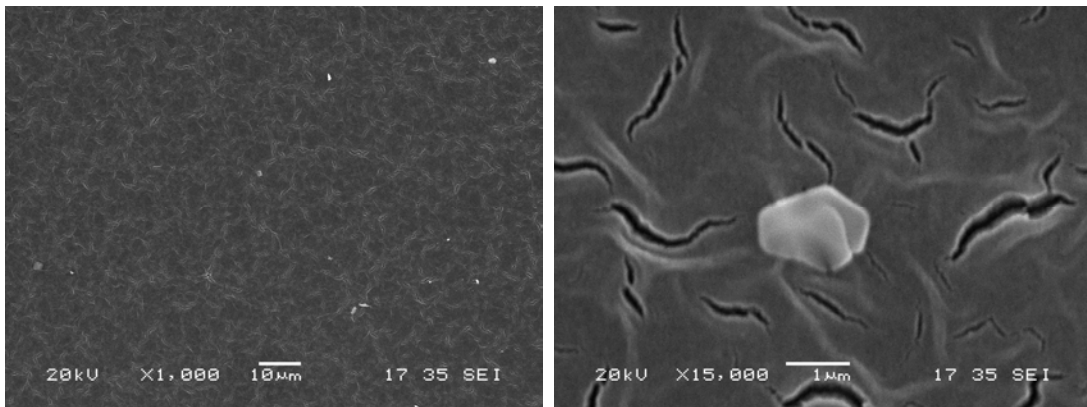


Şekil 3.26. 400 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

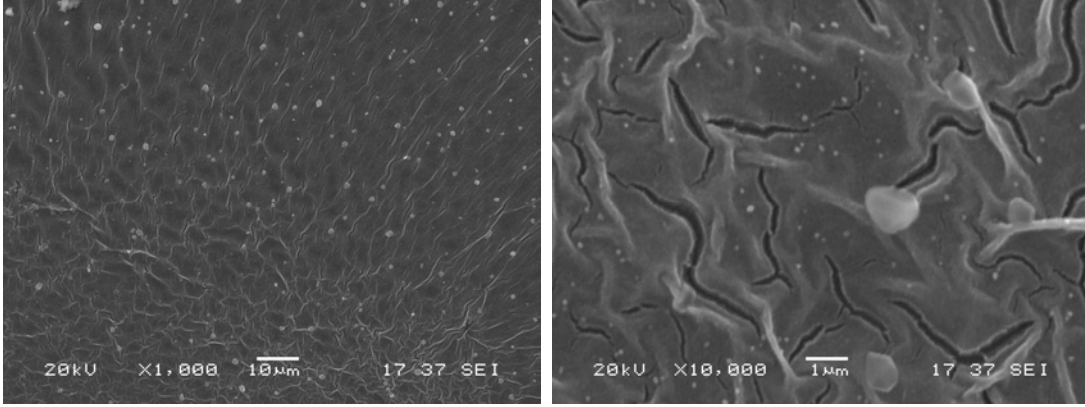


Şekil 3.27. 400 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

### 3.4.3. 450 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

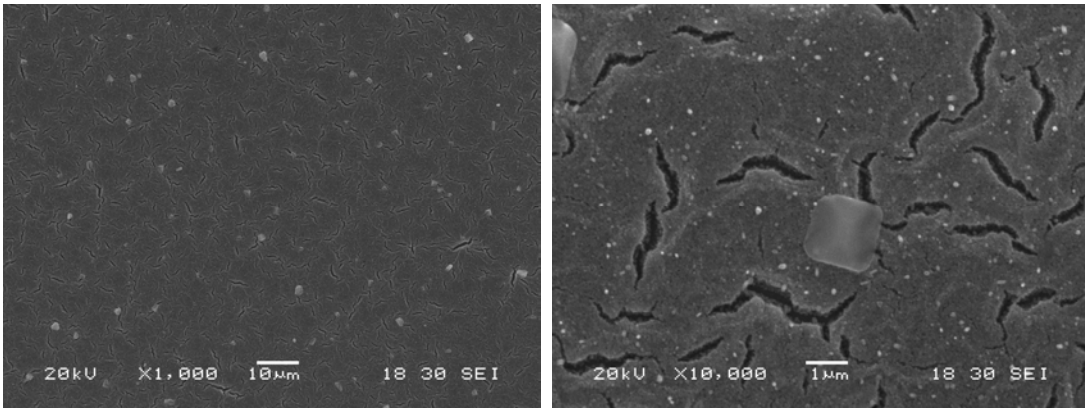


Şekil 3.28. 450 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

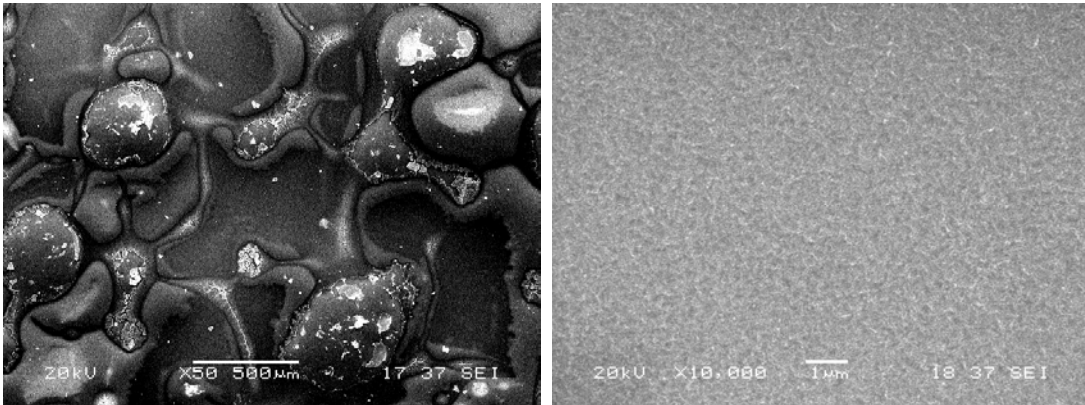


Şekil 3.29. 450 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

### 3.4.4. 500 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

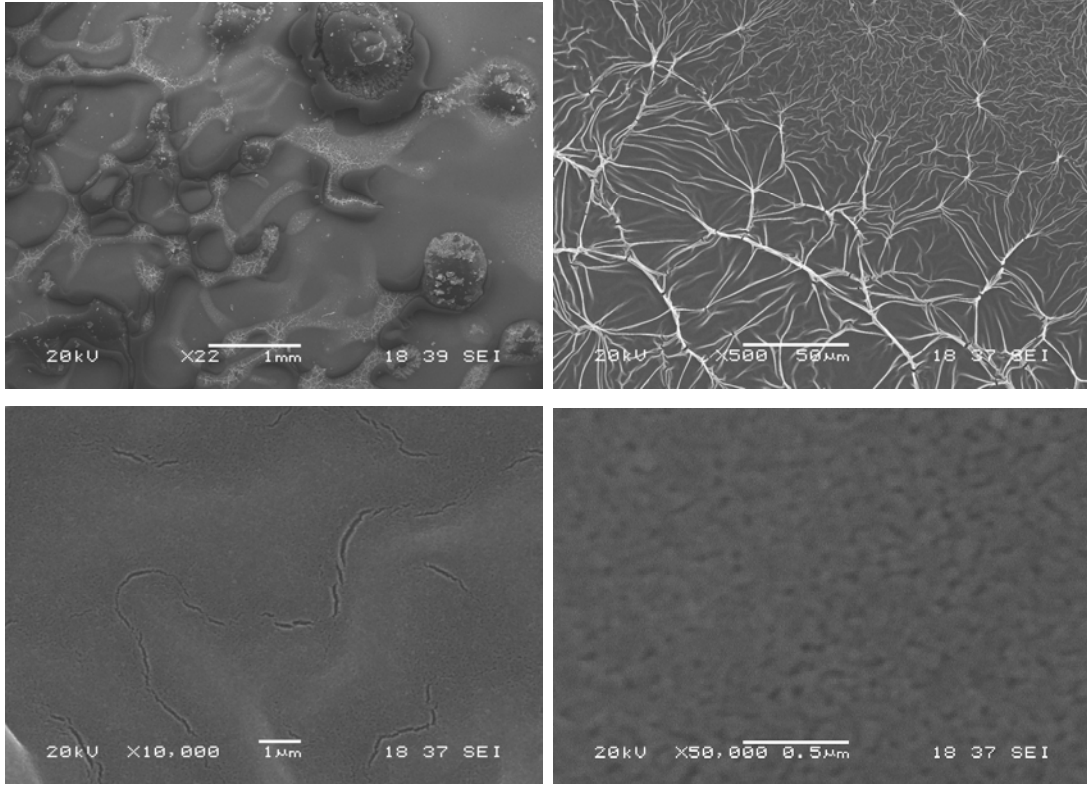


Şekil 3.30. 500 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

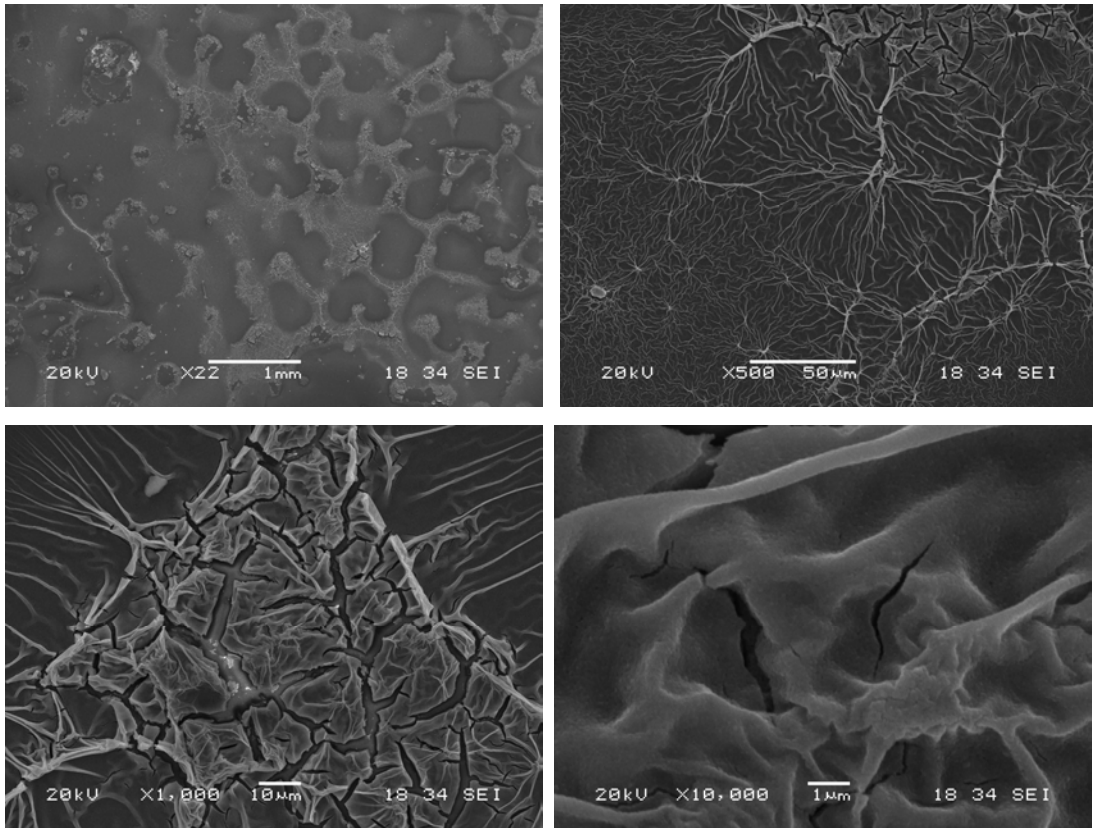


Şekil 3.31. 500 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

### 3.4.5. 550 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

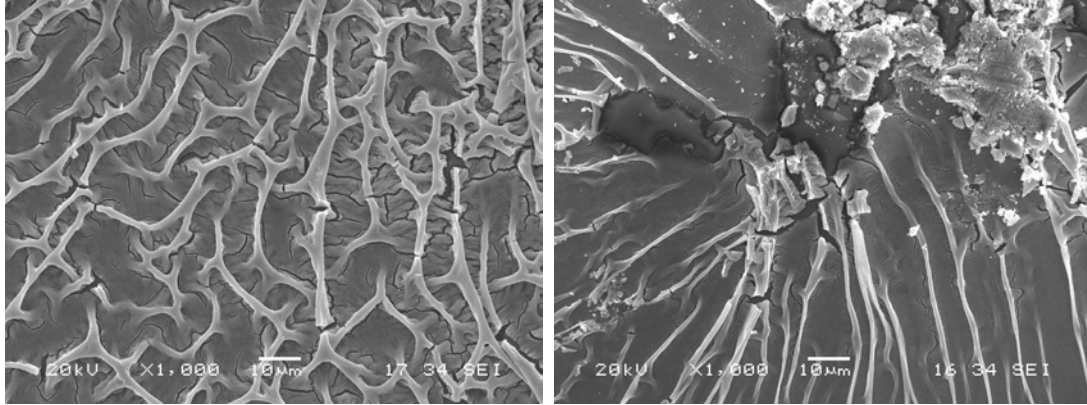


Şekil 3.32. 550 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.



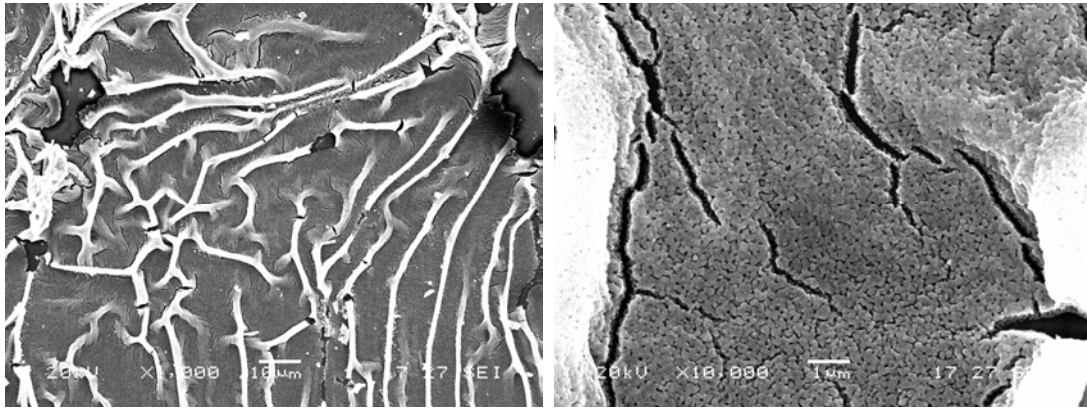
Şekil 3.33. 550 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

### 3.4.6. 600 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

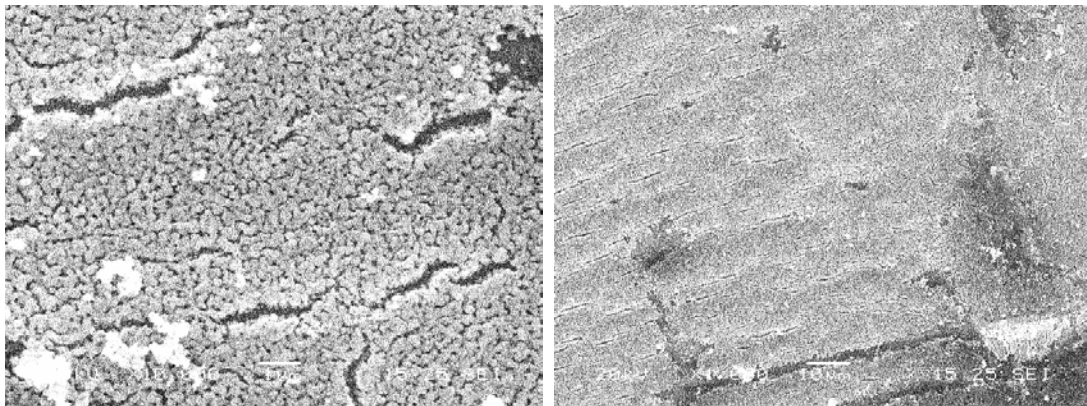


Şekil 3.34. 600 °C'de (a) 30 dk (b) 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

### 3.4.7. 650 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

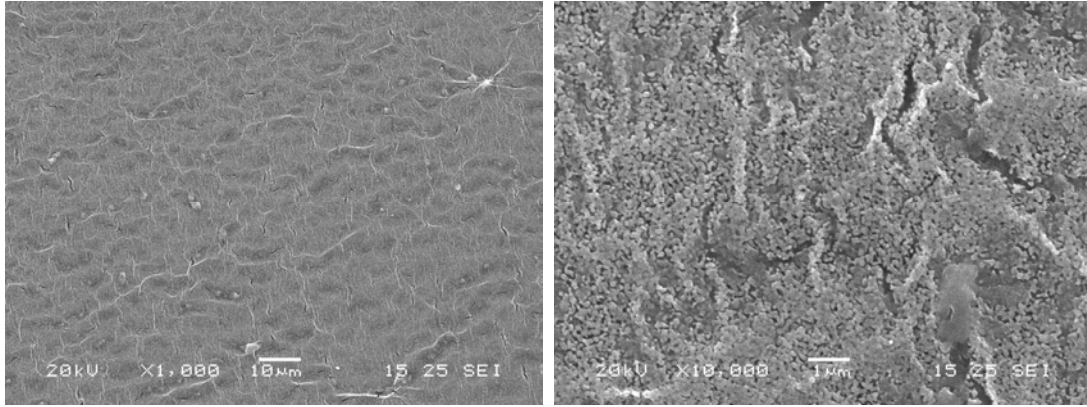


Şekil 3.35. 650 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

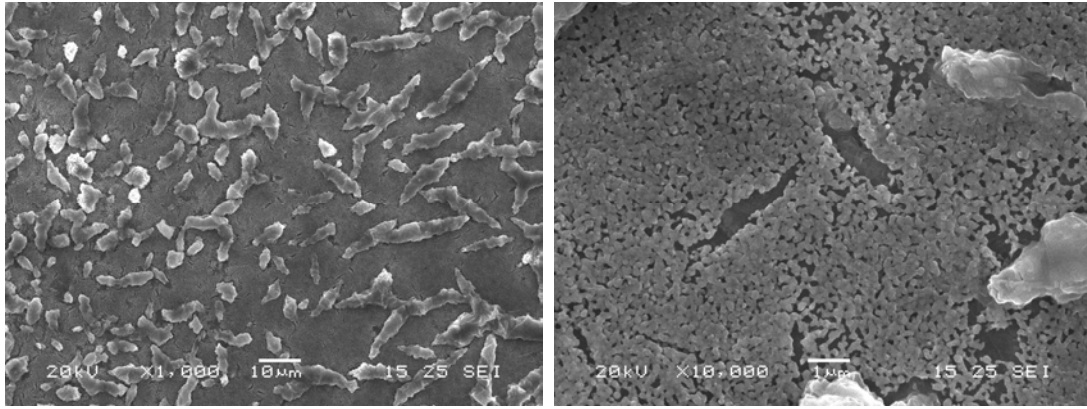


Şekil 3.36. 650 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

### 3.4.8. 700 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

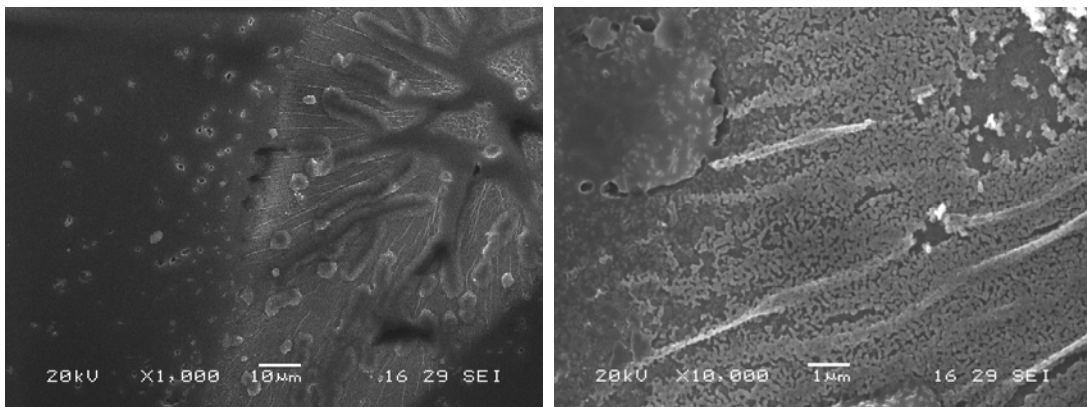


Şekil 3.37. 700 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.



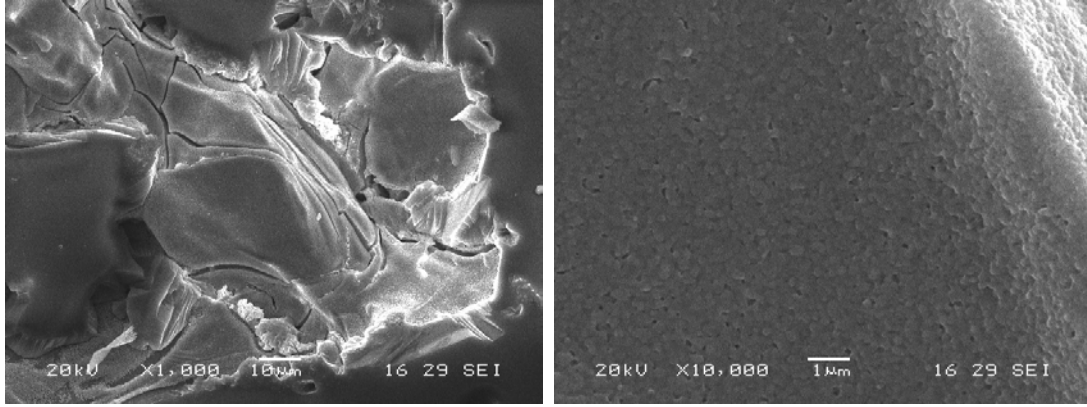
Şekil 3.38. 700 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

### 3.4.9. 750 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri



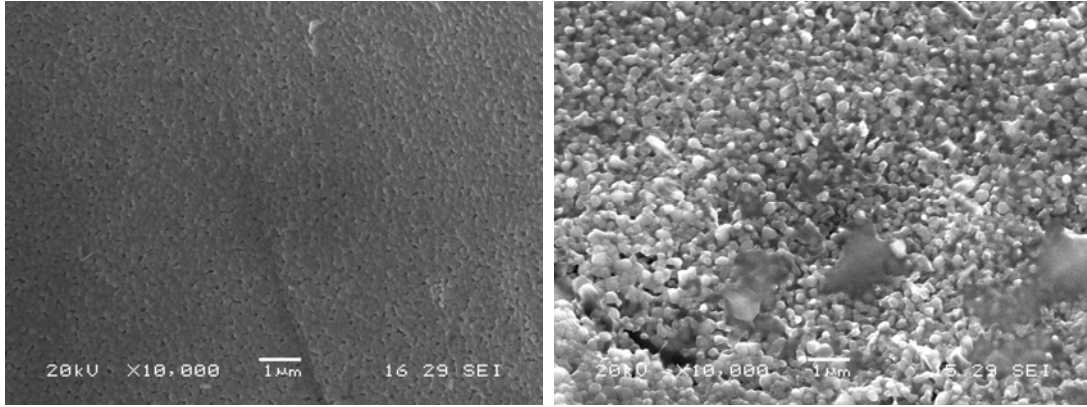
Şekil 3.39. 750 °C de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.





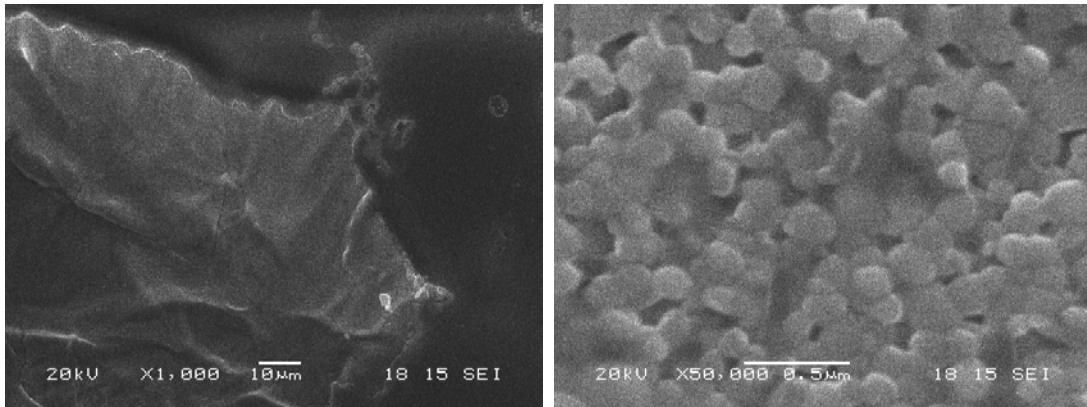
Şekil 3.40. 750 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

### 3.4.10. 800 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri



Şekil 3.41. 800 °C'de (a) 30 dk (b) 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

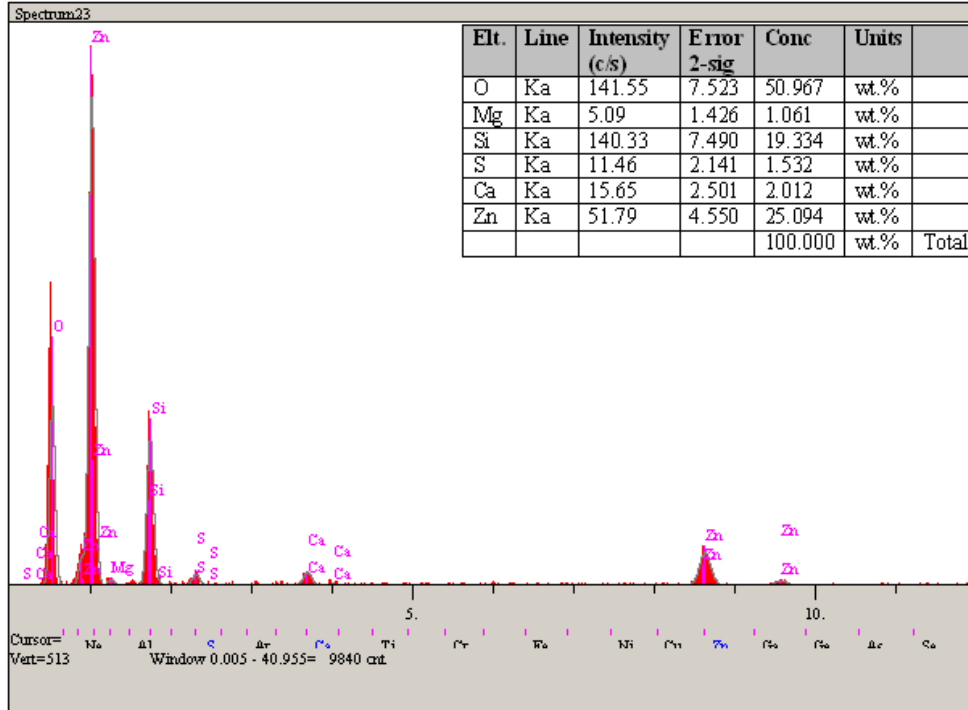
### 3.4.11. 850 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri



Şekil 3.42. 850 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

Numunelerdeki çinko oksit yapının doğrulanması amacıyla EDS (Energy dispersive X-ray analysis) spektrumuna da bakılmış (bu spektrumlar SEM analizlerinden elde

edilebilmektedir) ve ilgili pikler gözlenerek yapının oluştuğu kanaatine ulaşılmıştır. Numunelerden bir tanesine ait EDS spektrumu Şekil 3. 43'de gösterilmiştir.

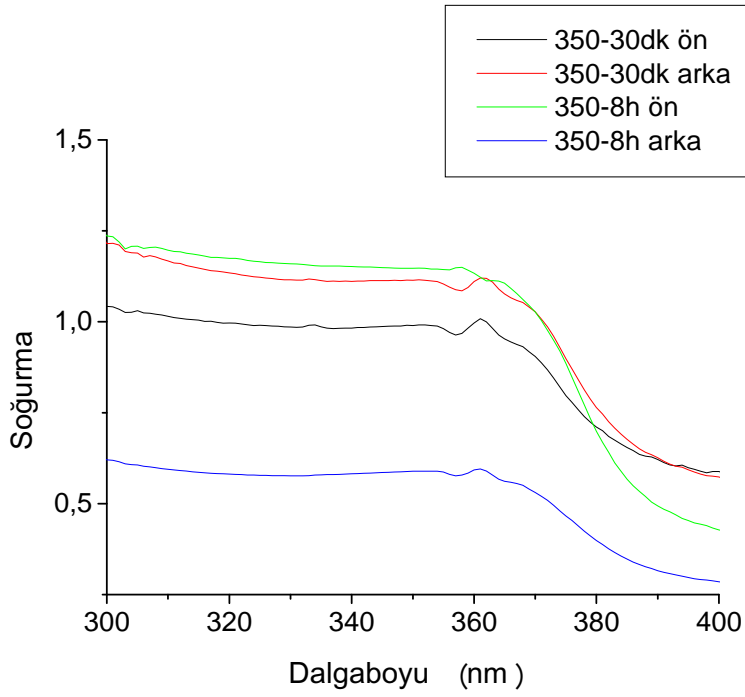


Şekil 3.43. 850 °C'de 30 dk tavlanan numunenin EDS görüntüsü.

### 3.5. Soğurma Spektrumları

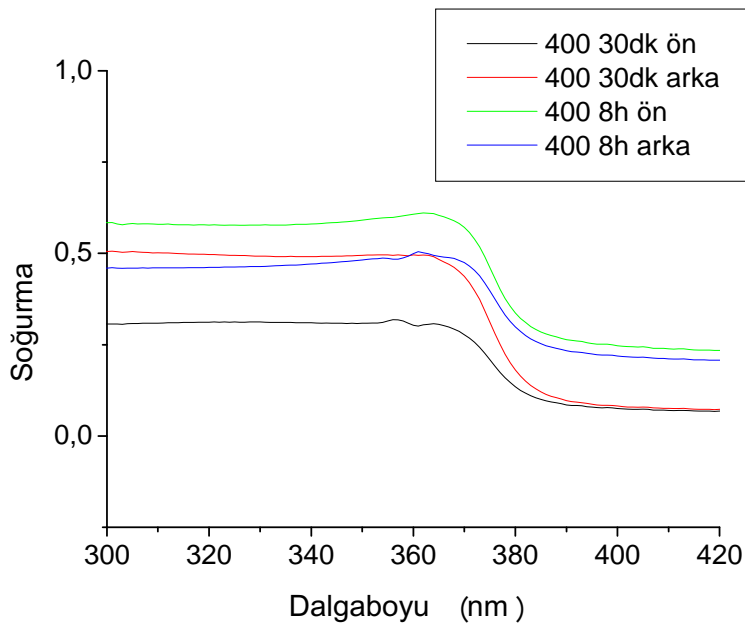
Mikroskop cam altlık üzerine kaplanmış (350-850; 30 dk-8 saat) ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları, SAU Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Anorganik kimya Araştırma Laboratuvarındaki Agilent 8453 UV-VIS ile alınmıştır. Spektrumlar 280-800 nm dalga boyu aralığında elde edilmiş ancak üretilen ince filmlerin rezonans soğurma pikinin yaklaşık 370 nm civarında odaklanması sebebiyle bu spektrumlar genelde 280-450 nm aralığında resmedilmişlerdir (bkz Şekil 3.44-54). Numunelerin yüksek sıcaklıkta yumuşama/erime kritik eşiğine gelebilecekleri ve kaplamaların altlığın camsı yapısı içine nüfuz edebilecekleri ve böylece soğurma spektrumlarında düzlemsel film yapısının ön ve arka yapısında (derin bölgelerde) farklı kuantum noktaları/öbekleri oluşabileceği öngörüsünde bulunduğu ve bunun deneysel olarak gözlenebilirliği test edilmek istendiğinden soğurma spektrumları ince filmlerin ön ve arka kısmından beyaz ışık gönderilerek geçenin spektrumu analiz edilme yöntemiyle elde edilmişlerdir.

### 3.5.1. 350 °C'de soğurma spektrumu



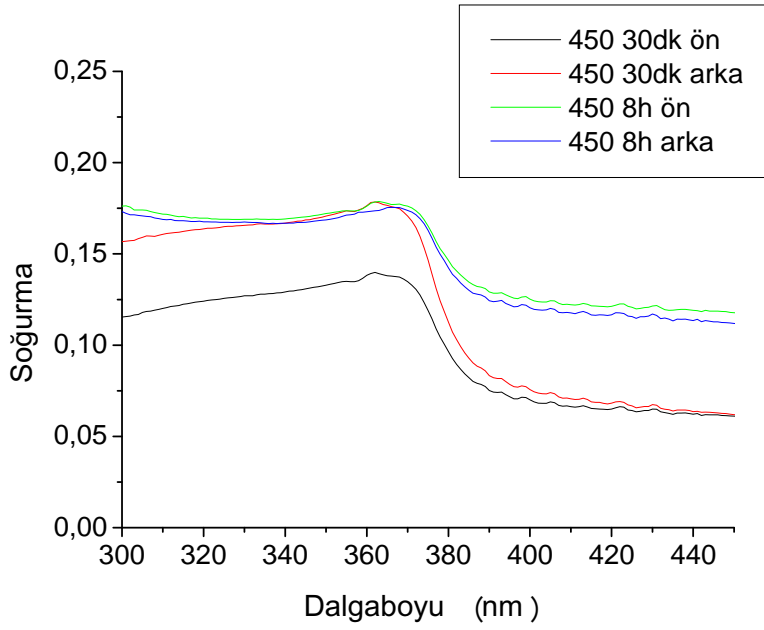
Şekil 3.44. 350 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

### 3.5.2. 400 °C de soğurma spektrumu



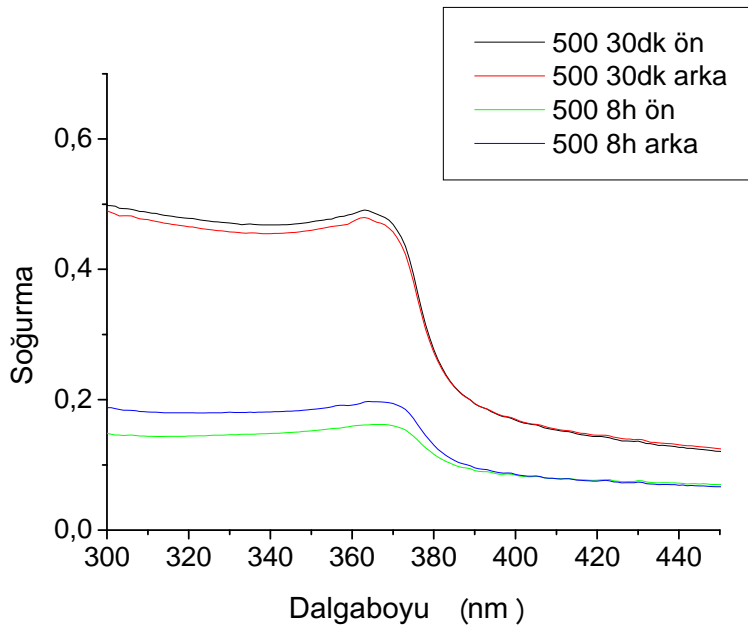
Şekil 3.45. 400 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

### 3.5.3. 450 °C'de soğurma spektrumu



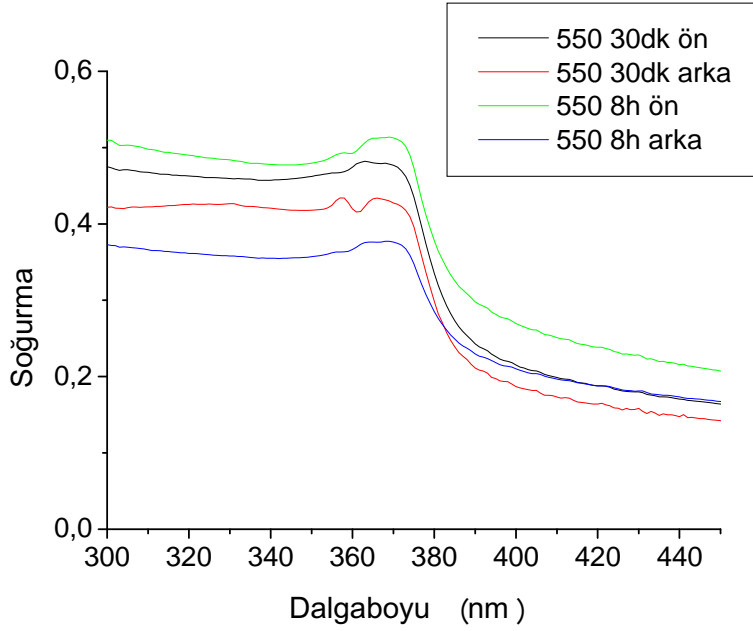
Şekil 3.46. 450 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

### 3.5.4. 500 °C'de soğurma spektrumu



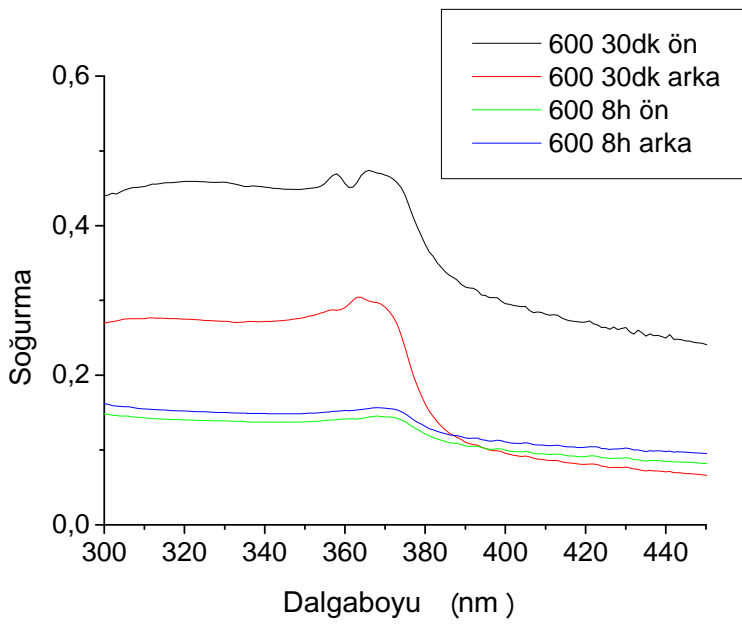
Şekil 3.47. 500 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

### 3.5.5. 550 °C'de soğurma spektrumu



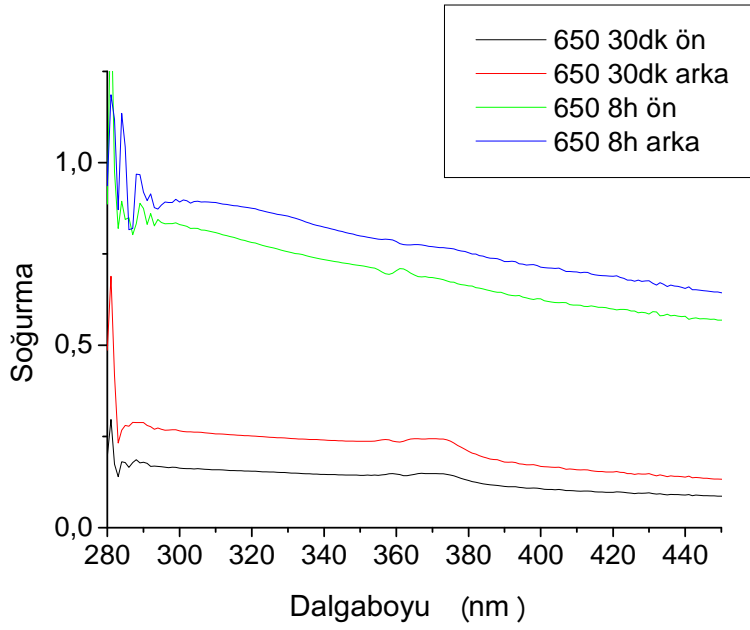
Şekil 3.48. 550 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

### 3.5.6. 600 °C'de soğurma spektrumu



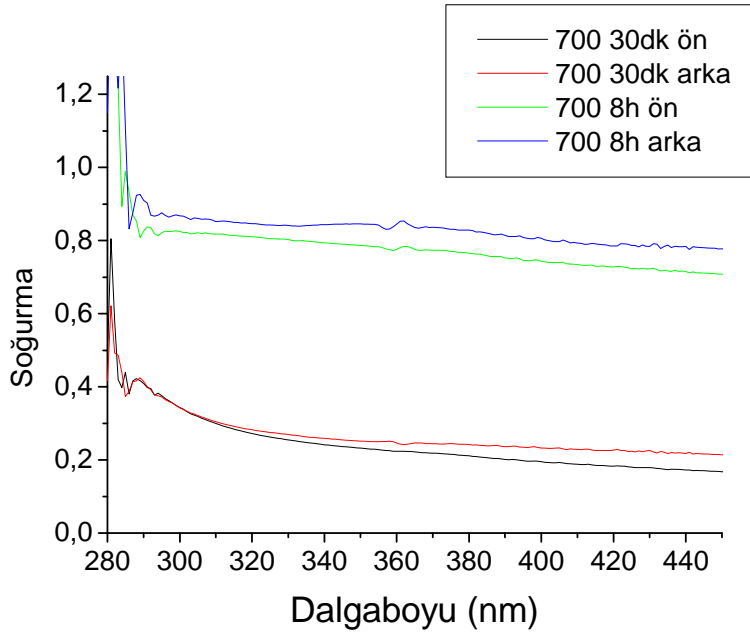
Şekil 3.49. 600 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

### 3.5.7. 650 °C'de soğurma spektrumu



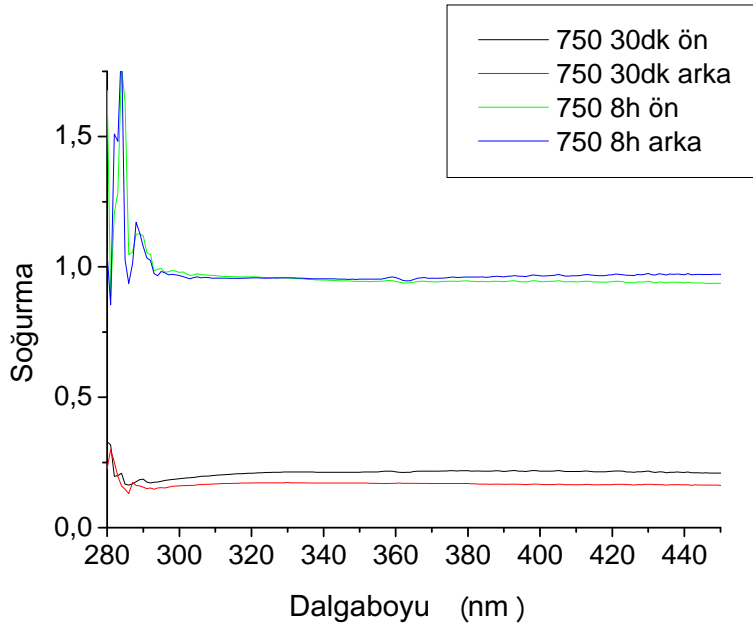
Şekil 3.50. 650 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

### 3.5.8. 700 °C'de soğurma spektrumu



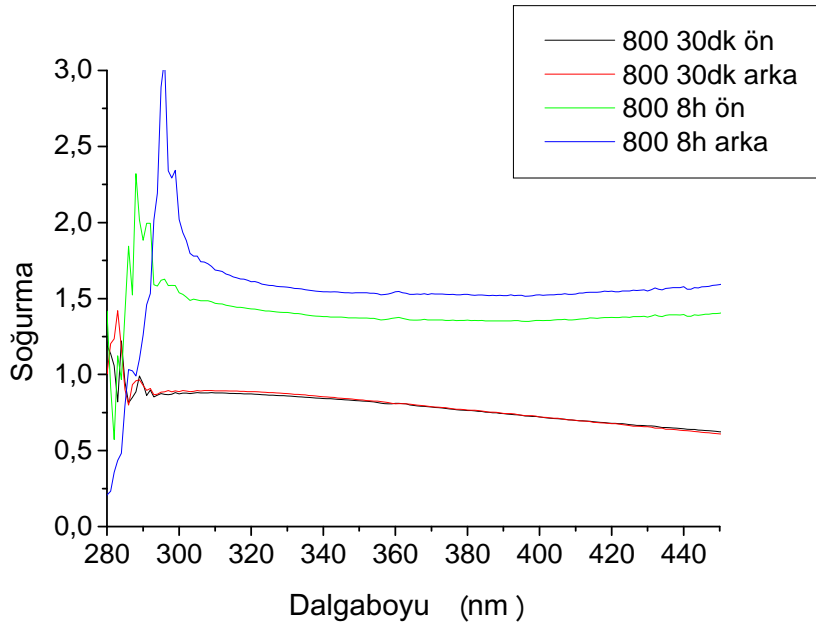
Şekil 3.51. 700 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

### 3.5.9. 750 °C'de soğurma spektrumu



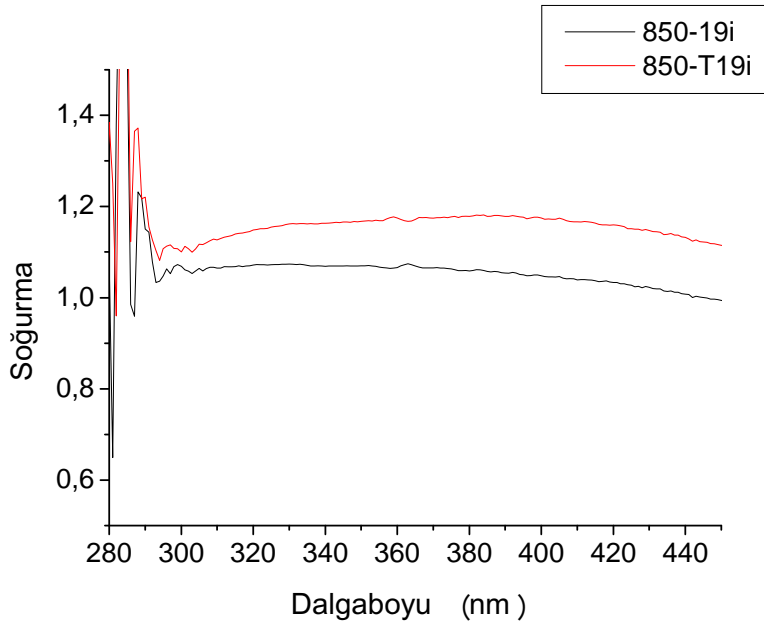
Şekil 3.52. 750 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

### 3.5.10. 800 °C'de soğurma spektrumu



Şekil 3.53. 800 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

### 3.5.11. 850 °C’de soğurma spektrumu



Şekil 3.54. 850 °C’de 30 dk ön ve arkadan alınan grafikler.

350 °C’de yarım ve sekiz saat süreyle tavllanmış numunelerin ön ve arka kısımlarından beyaz ışık gönderilerek yapılan soğurma spektrumlarında kayda değer bir farklılık gözlenmemiş, temel soğurma pikinin konumu klasik yerinde, yani 370 nm civarında temel katihal soğurma piki olarak kendisini göstermiştir.

400 ve 450 °C’de yarım ve sekiz saat süreyle tavllanmış numunelerin yarım saat süreli olanlarının ön ve arka yüzlerinden alınan soğurma spektrumlarında sekiz saat süreli olanlarının yaklaşık 2-3 nm kadar kızıla doğru kaymaya başladıkları ve bu kaymanın 500 °C’de sekiz saat süreyle tavllanmış numunenin soğurma spektrumunda yaklaşık olarak 5 nm kadar büyük dalga boyuna doğru olduğu gözlenmiştir. 550 ve 600 °C’de yarım ve sekiz saat süreyle tavllanmış numunelerin soğurma spektrumlarında bu kızıla kayma eğilimi ortadan kaybolmuş ve 650, 700 ve 750 °C’de tavllanmış numunelerde temel soğurma pikleri gözlenebilirliklerini kaybetmişlerdir.



800 °C'de yarım ve sekiz saat süreyle tavllanmış numunelerin soğurma pikleri dikkatle incelendiğinde, yarım saat süreyle tavllanmış numunelerde kayda değer bir pik görülmezken, sekiz saat süreyle tavllanmış numunelerin 290 nm civarında keskin pikler sergiledikleri görülmüştür. Bu pikler ZnO kristal faza ait soğurma pikleri olarak değerlendirilebilecekleri gibi, daha önceki alt başlıkta (bkz. XRD sonuçları) ifade edildiği gibi SiO<sub>2</sub> kristal fazının soğurma piki olarak da yorumlanabilmektedirler. Burada ilginç olan ön ve arka yüzden alınan soğurma piklerinin yaklaşık olarak 8 nm civarında birbirinden farklı olmalarıdır ki bu da bize taban yüzeyinde olduğu düşünülen SiO<sub>2</sub> kristal fazının ön ve arkadan kendisine gönderilen beyaz ışığa vereceği tepkinin farklı olması/olduğu şeklinde yorumlanabilmektedir.

850 °C'de yarım ve sekiz saat süreyle tavllanmış numunelerin soğurma spektrumlarında kayda değer bir durumla karşılaşılmamıştır. Numuneler 700 °C'den sonra şekil bozukluklarına uğramaya başlamakta ve 850 °C'ye ulaşıldığında ise artık koruyucu altlığa yapışacak hale gelmektedirler.

Genelde 400 °C sıcaklığından sonra özellikle 8 saat süreyle tavlama numunelerin soğurma spektrumlarının 5-10 nm kadar kıvılcık kaydıları gözlenmiştir. Bu özellikle 8 saat 800 derecede tavlama numunede oldukça net bir şekilde gözlenmiştir. Bu numunenin XRD spektrumlarında kuvvetli bir SiO<sub>2</sub> piki gözlemlendiğinden ön ve arka kısımdan alınan soğurma spektrumlarındaki kayda değer dalga boyu kaymasının ilk katmandaki daha büyük tane boyutlu SiO<sub>2</sub> kristal yapısına atfedilebileceği düşünülmektedir. Elde edilen ZnO yapının bu sıcaklık ve tavlama süresinde Si atomlarıyla kendi içindeki oksijen atomlarının bu yapıyı verecek biçimde bir etkileşime girmiş olabilecekleri düşünülmektedir.

## **BÖLÜM 4. KUARTZ ALTLIK ÜZERİNE KAPLANAN ZnO İNCE FİMLER**

### **4.1. Giriş**

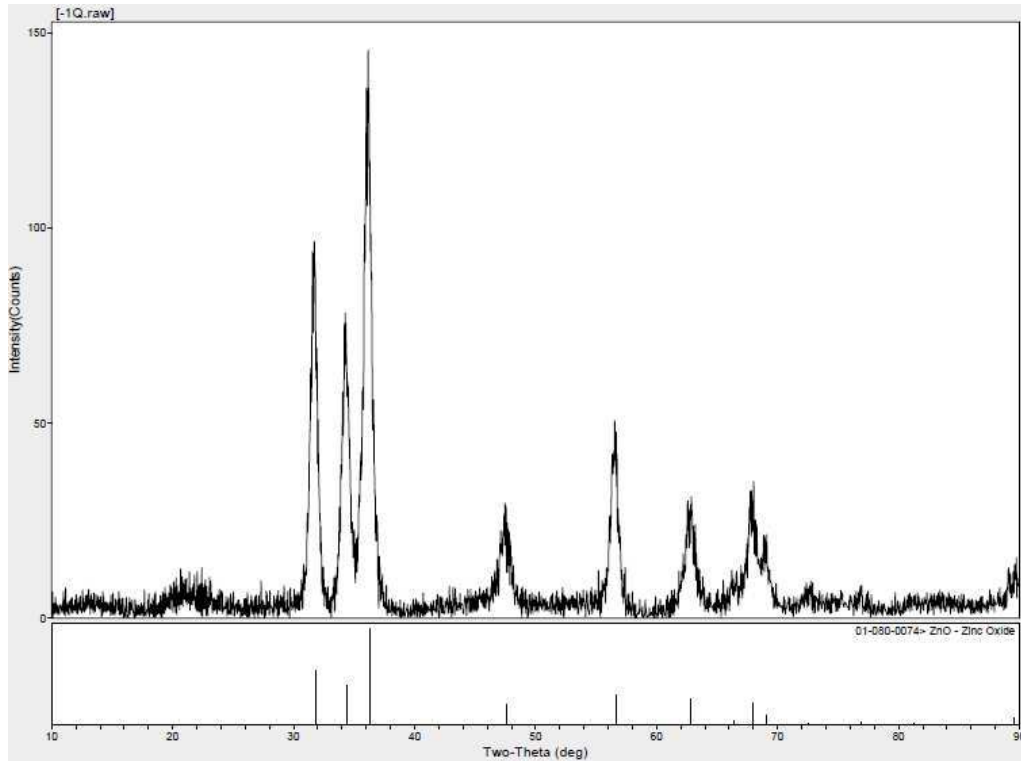
Bu bölümde kuartz kristal altlık ( $\text{SiO}_2$ ) üzerine yapılmış ZnO ince film kaplamalarına ait deneysel sonuçlar verilecek ve (yer yer) bir önceki bölümde elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalar yapılacaktır.

Kuartz altlık üzerinde ZnO ince film üretmedeki temel itici güç, bu yapının kristal olması ve özellikle yüksek sıcaklık tavlamalarında yapısını koruyacak biçimde bir davranış sergilemesidir. Temelde ince film üretme ve tavlama ile spektrum alma aşamaları bir önceki bölümde ayrıntılarıyla anlatılan süreçlerin tamamen aynıdır. Hedef özellikle yüksek sıcaklık tavlamalarının birbirine kristal-amorf olma dışında cam matrisi açısından son derece benzeyen (ki bu iki yapıda da  $\text{SiO}_2$  yapısı bulunmaktadır) iki altlığın film kalitesini etkileyip etkilemediğini, etkiliyorsa hangi yönde bunun sonuçlar doğuracağını görmektir. Şimdi kuartz altlığına ait deneysel sonuçları kısaca aşağıda ifade etmeye çalışalım.

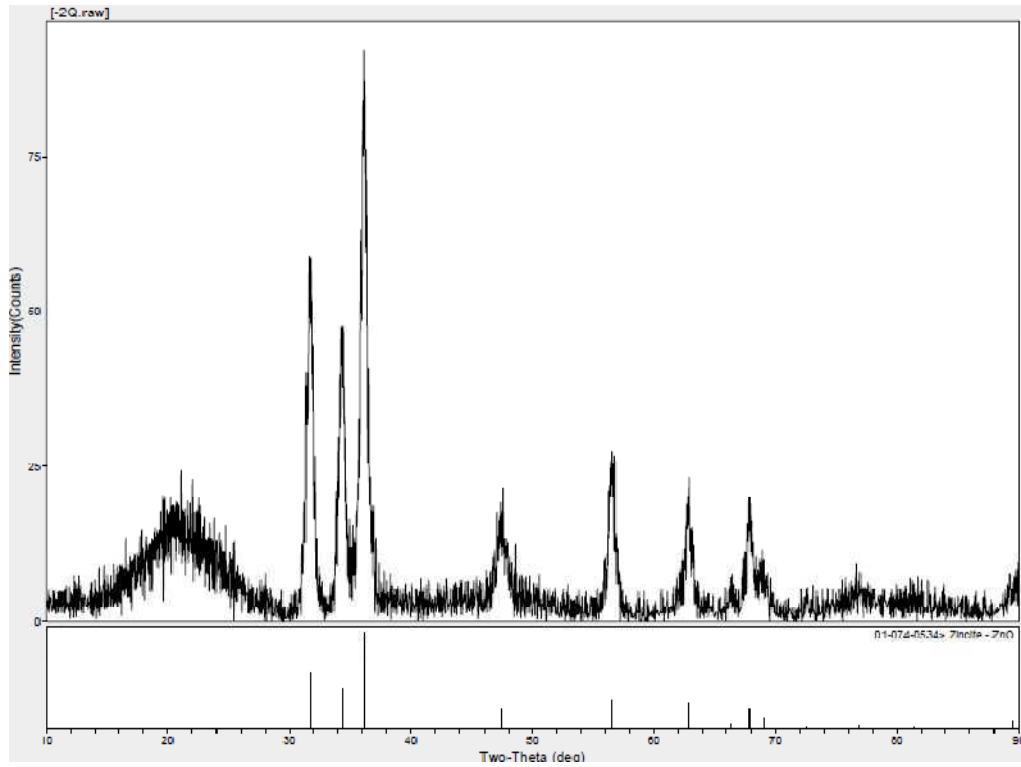
### **4.2. XRD Sonuçları**

Bir önceki bölümde anlatıldığı gibi hazırlanan numunelerin (ince filmlerin) kristalleşip kristalleşmedikleri yine ilk olarak XRD sonuçları gözlenerek değerlendirilmişlerdir. Elde edilen XRD sonuçlarımızdan hareketle genelde bütün numunelerde kristalleşme olduğu gözlenmiştir. Daha önceki bölümde sunulan sonuçlarla temel olarak karşılaştırıldığında altlığın da kristal olması sebebiyle gürültü miktarı bir miktar azalmış ve ZnO kristal ince filmine ait ikincil öneme haiz pikler de daha net bir biçimde kendilerini göstermişlerdir. Farklı sıcaklıklarda 30 dakika ve 8 saat süreyle tavllanmış filmler ait XRD sonuçları aşağıda verilmişlerdir.

#### 4.2.1. 350 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spktrumu

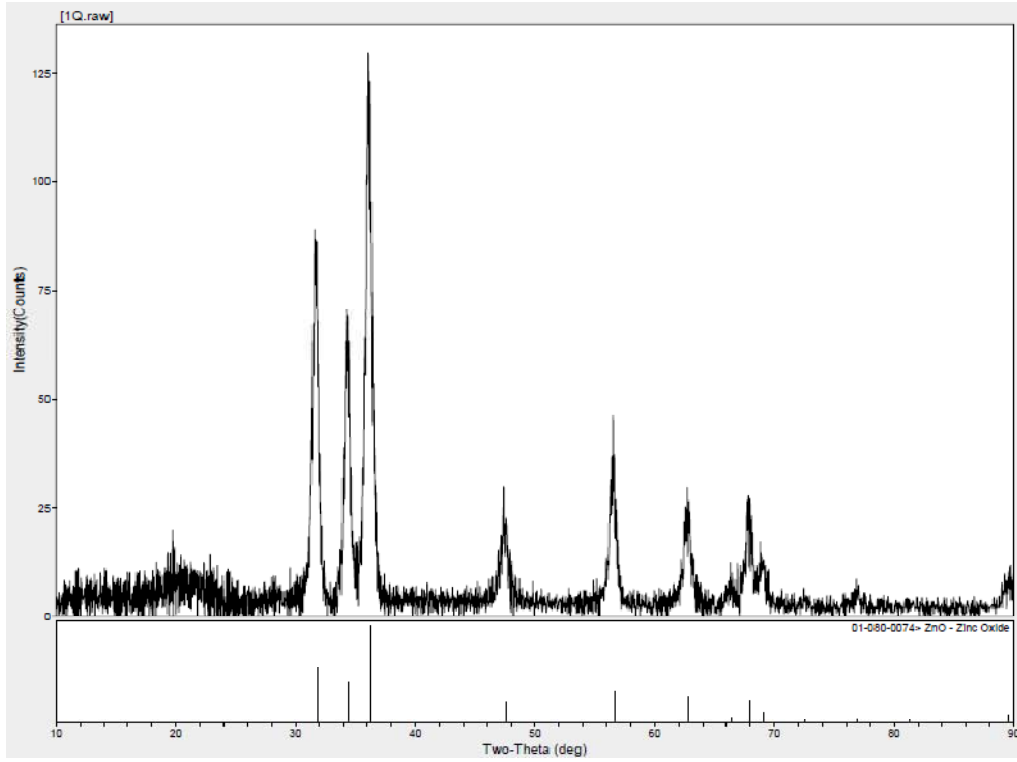


Şekil 4.1. 350 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

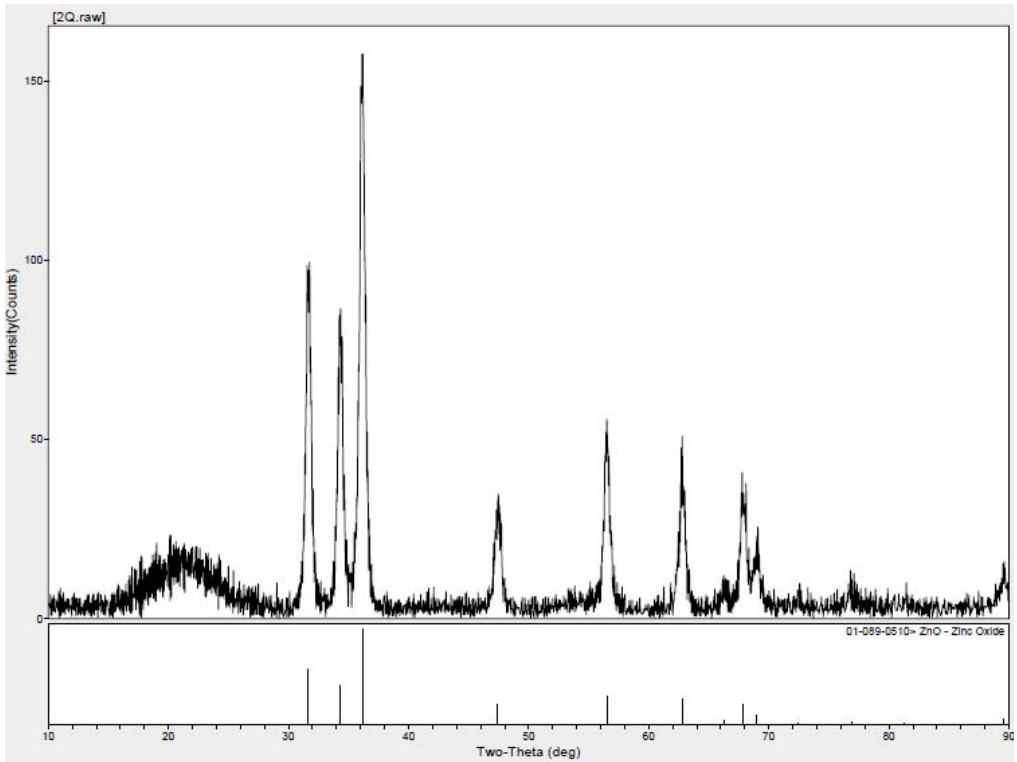


Şekil 4.2. 350 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

#### 4.2.2. 400 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

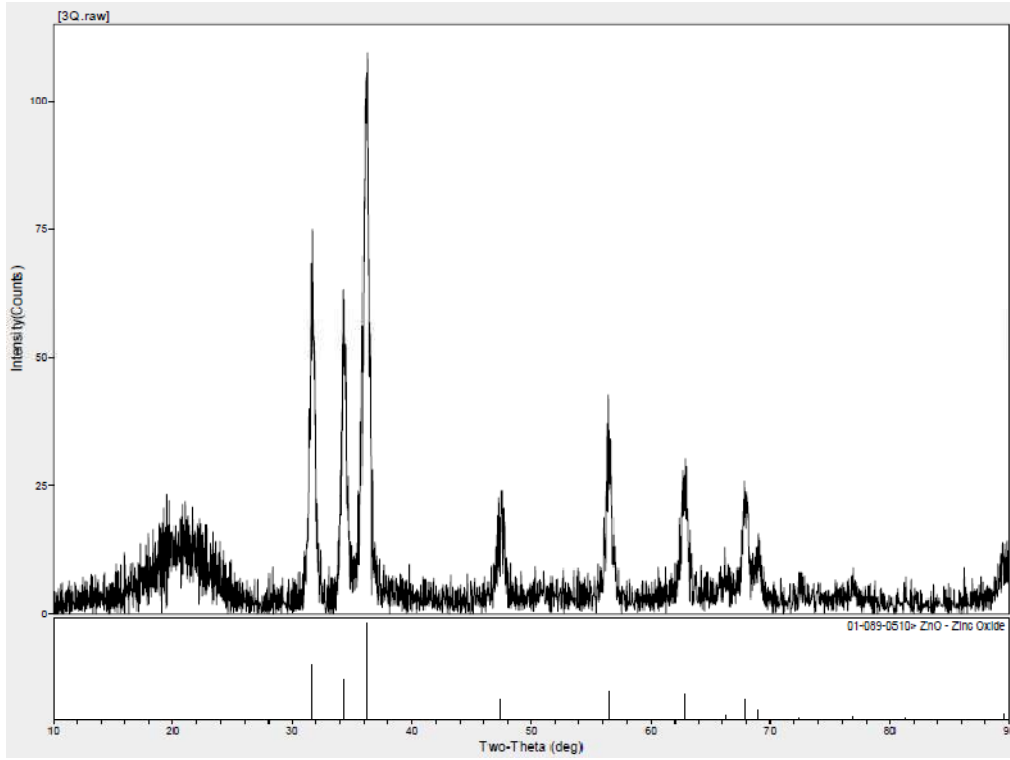


Şekil 4.3. 400 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

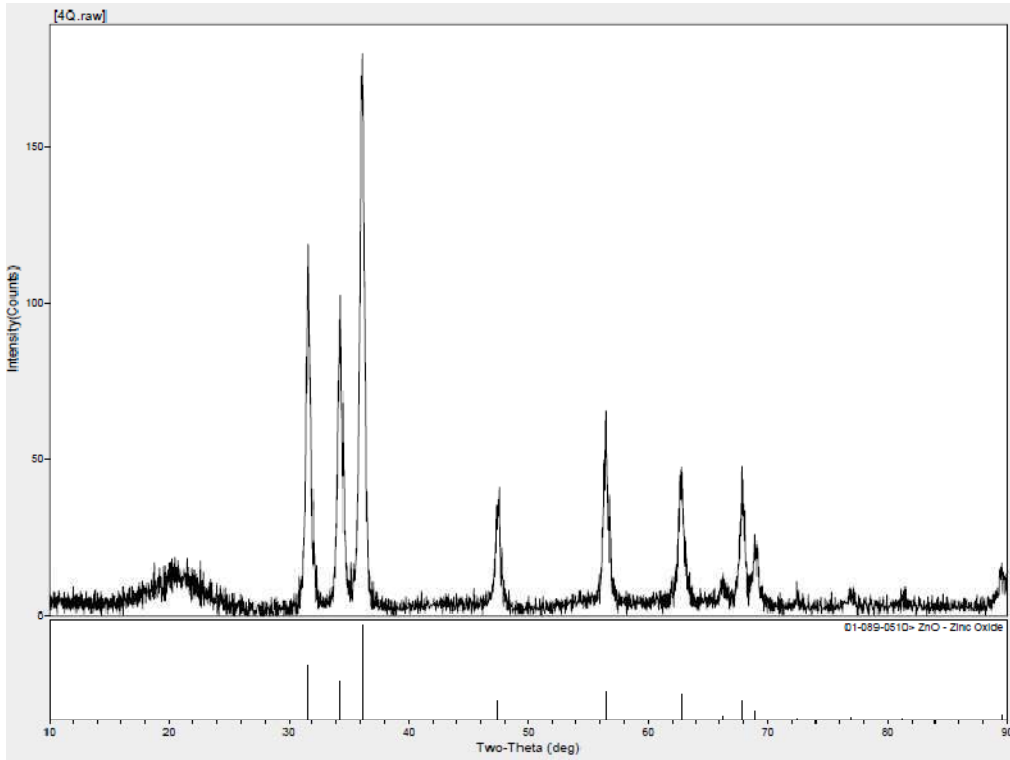


Şekil 4.4. 400 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

### 4.2.3. 450 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

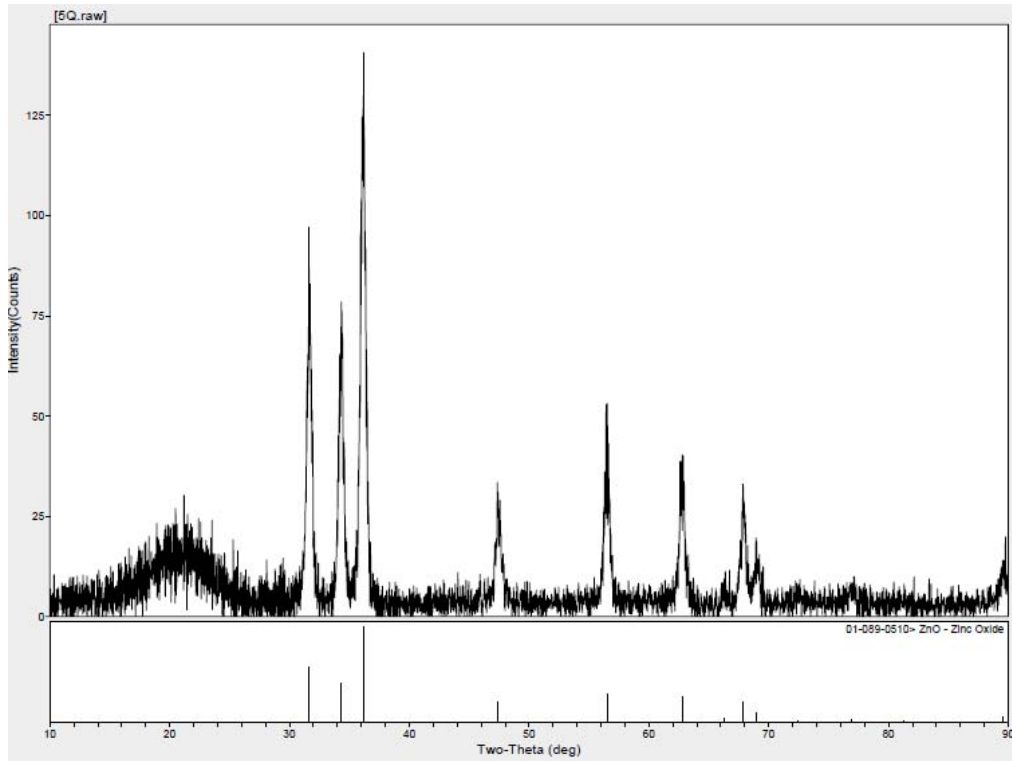


Şekil 4.5. 450 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

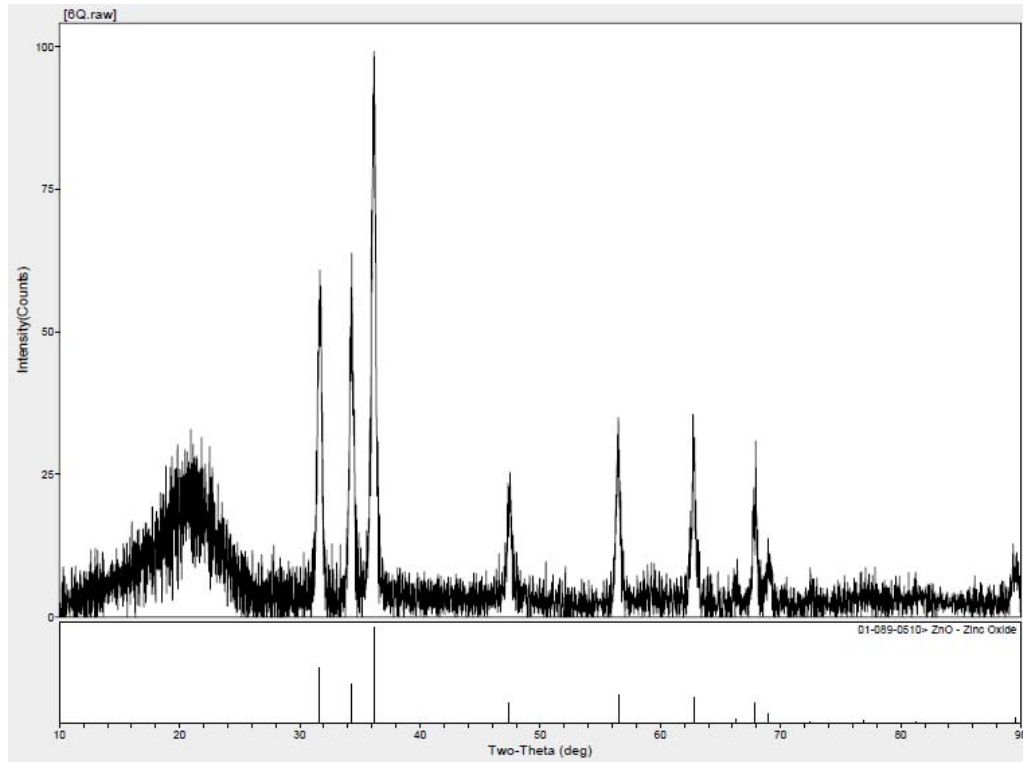


Şekil 4.6. 450 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

#### 4.2.4. 500 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

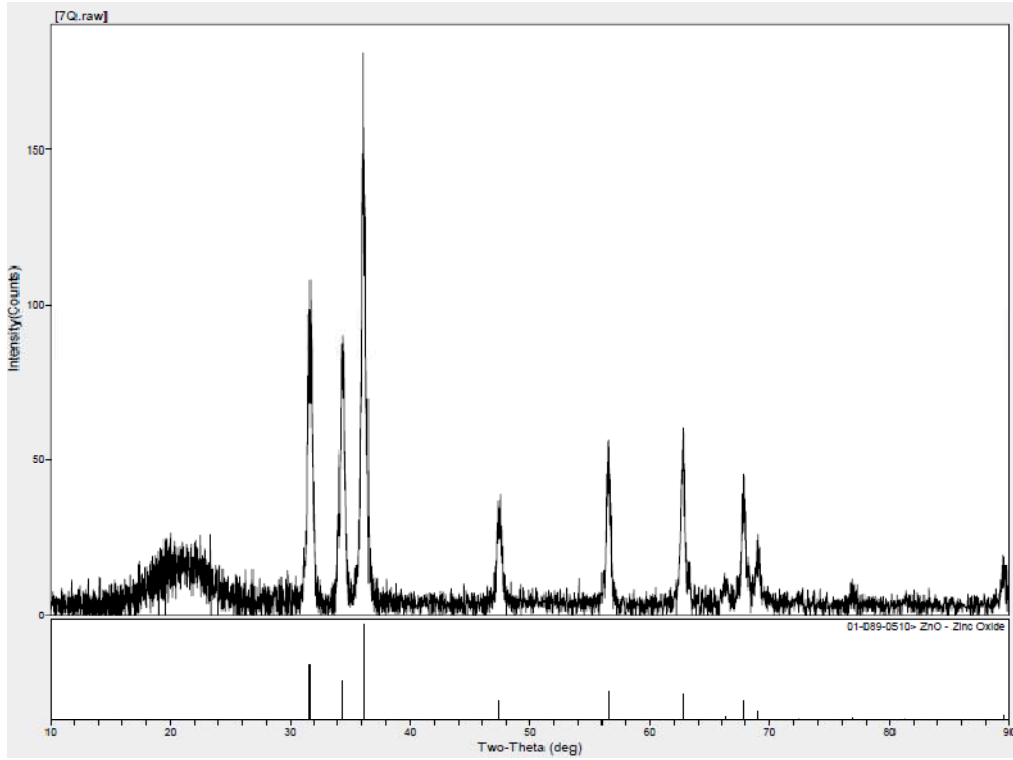


Şekil 4.7. 500 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

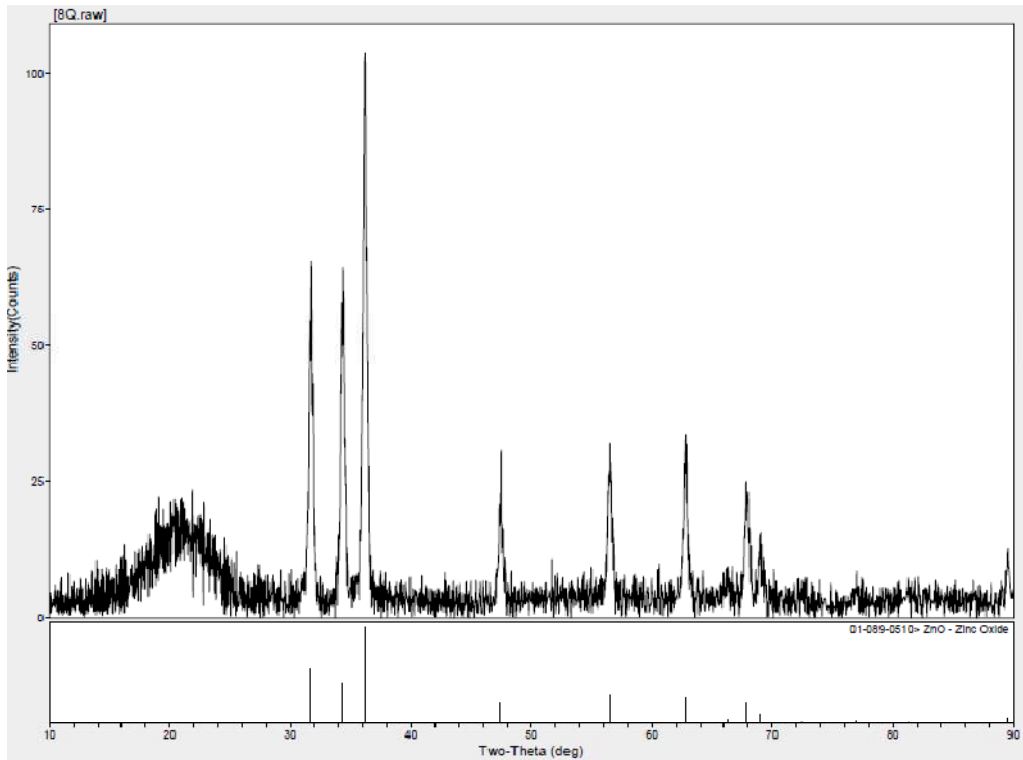


Şekil 4.8. 500 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

#### 4.2.5. 550 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

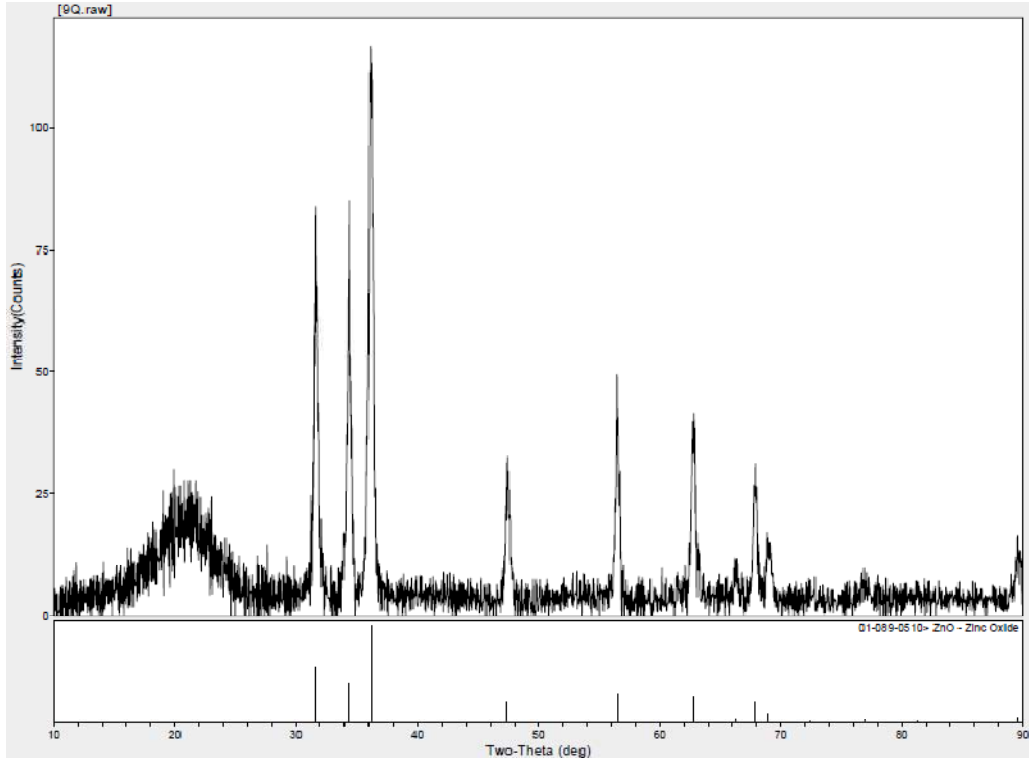


Şekil 4.9. 550 °C'de 30 dk .tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

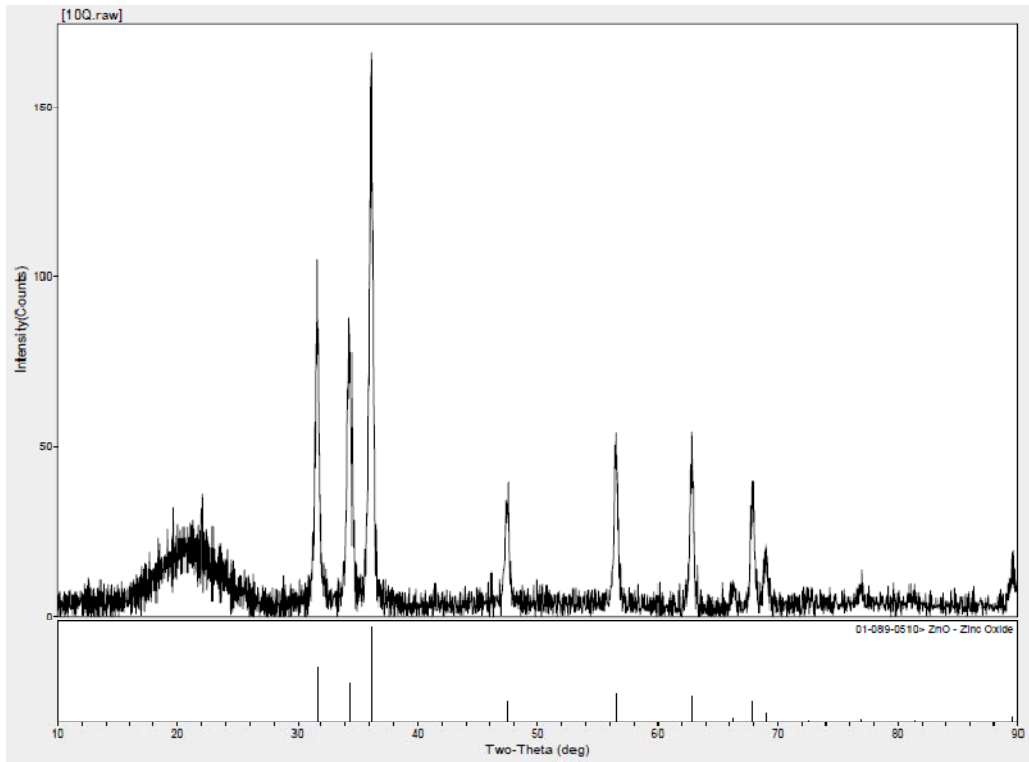


Şekil 4.10. 550 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

#### 4.2.6. 600 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu



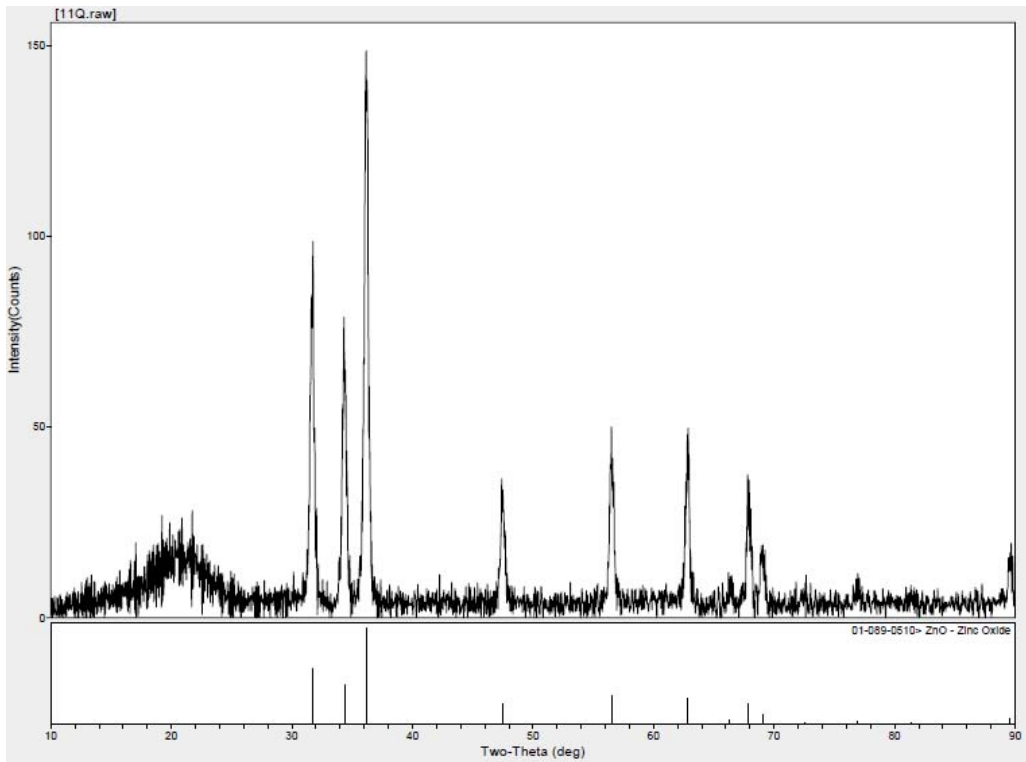
Şekil 4.11. 600 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.



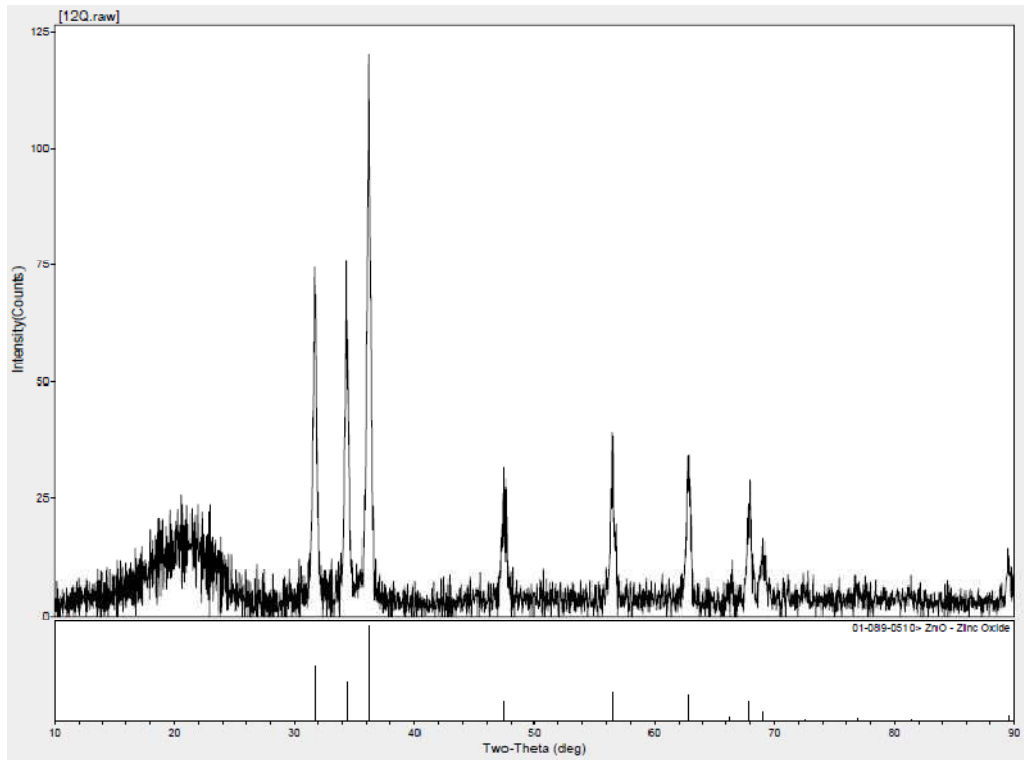
Şekil 4.12. 600 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.



#### 4.2.7. 650 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

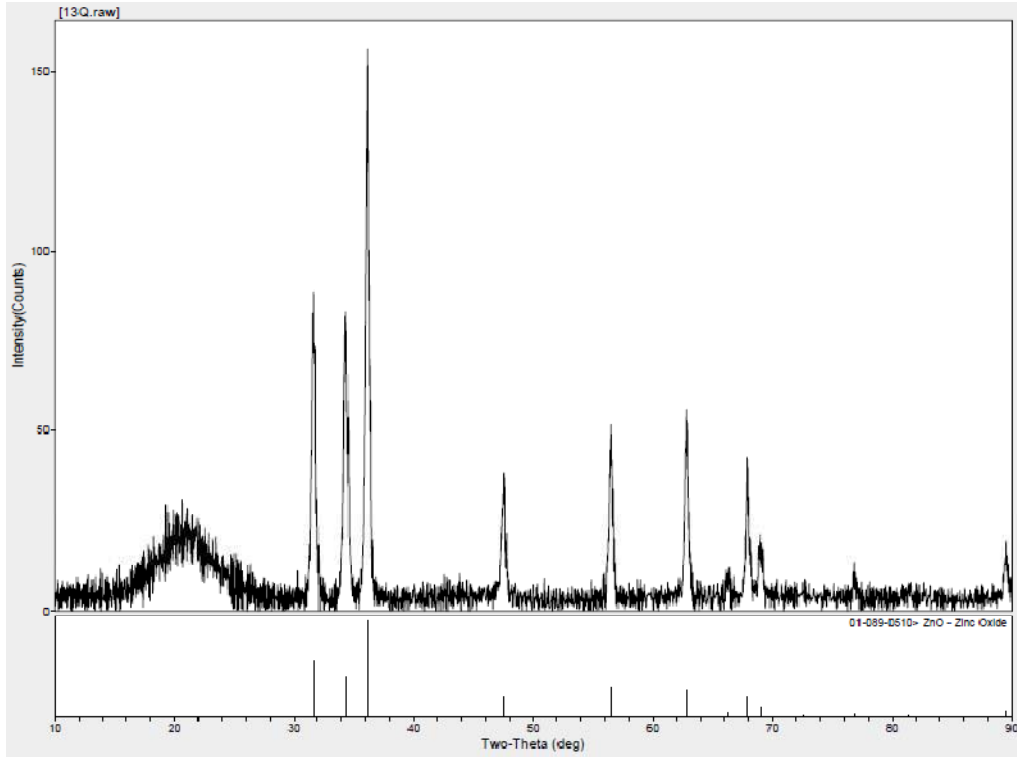


Şekil 4.13. 650 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

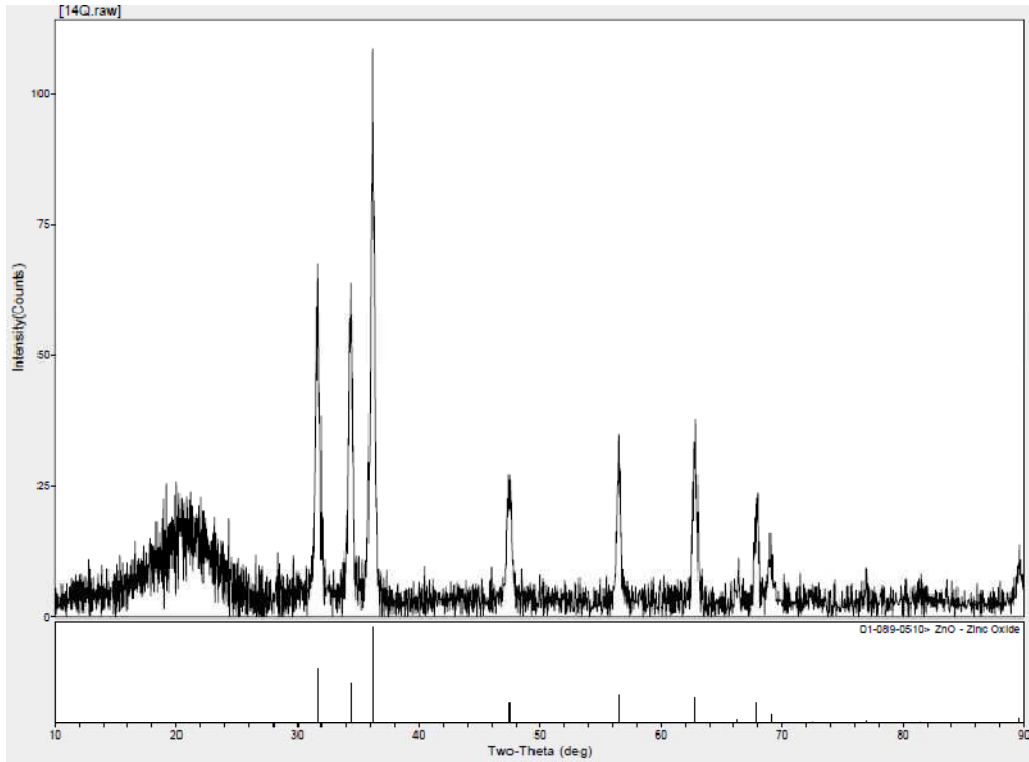


Şekil 4.14. 650 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

#### 4.2.8. 700 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

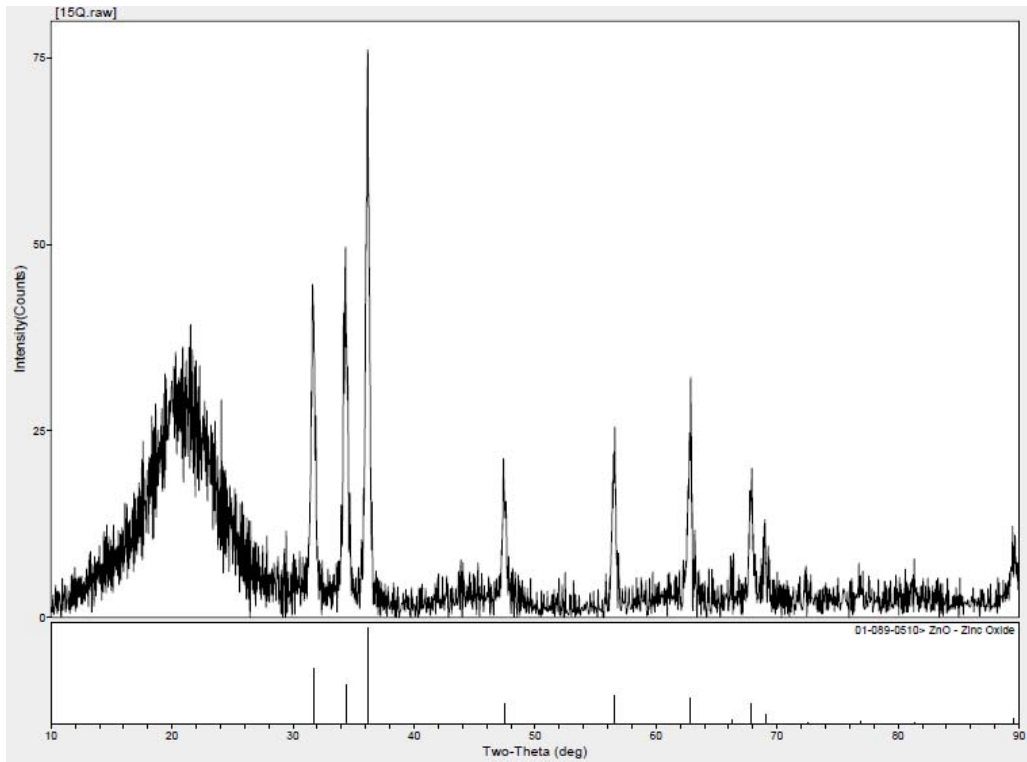


Şekil 4.15. 700 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

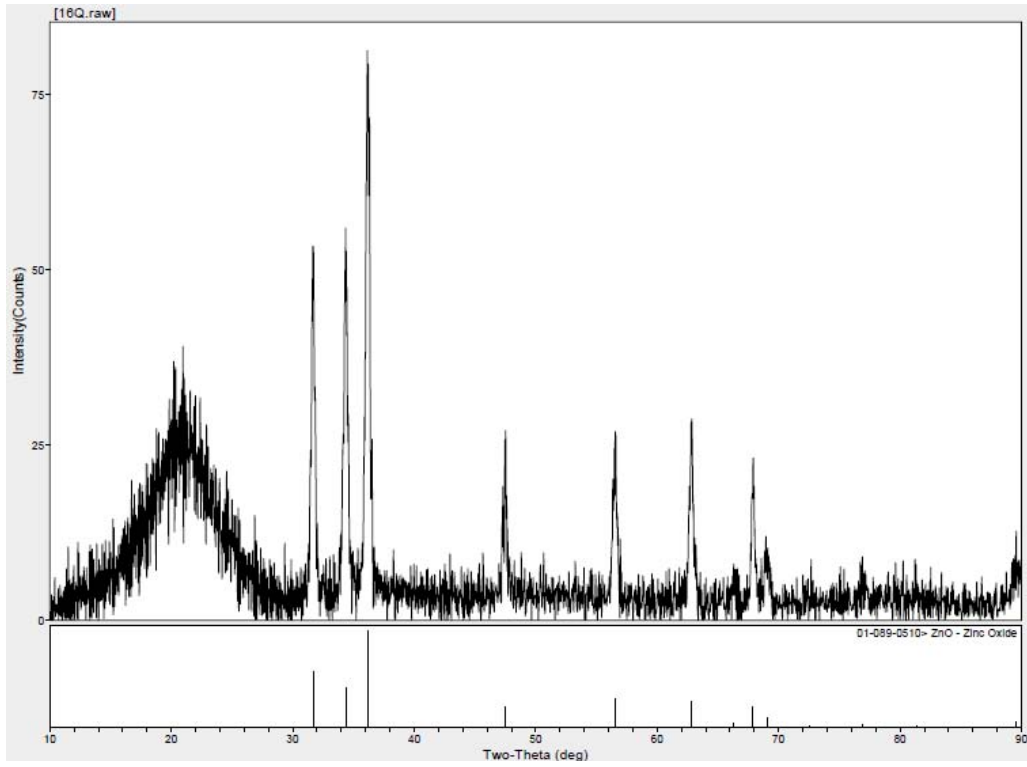


Şekil 4.16. 700 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

#### 4.2.9. 750 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

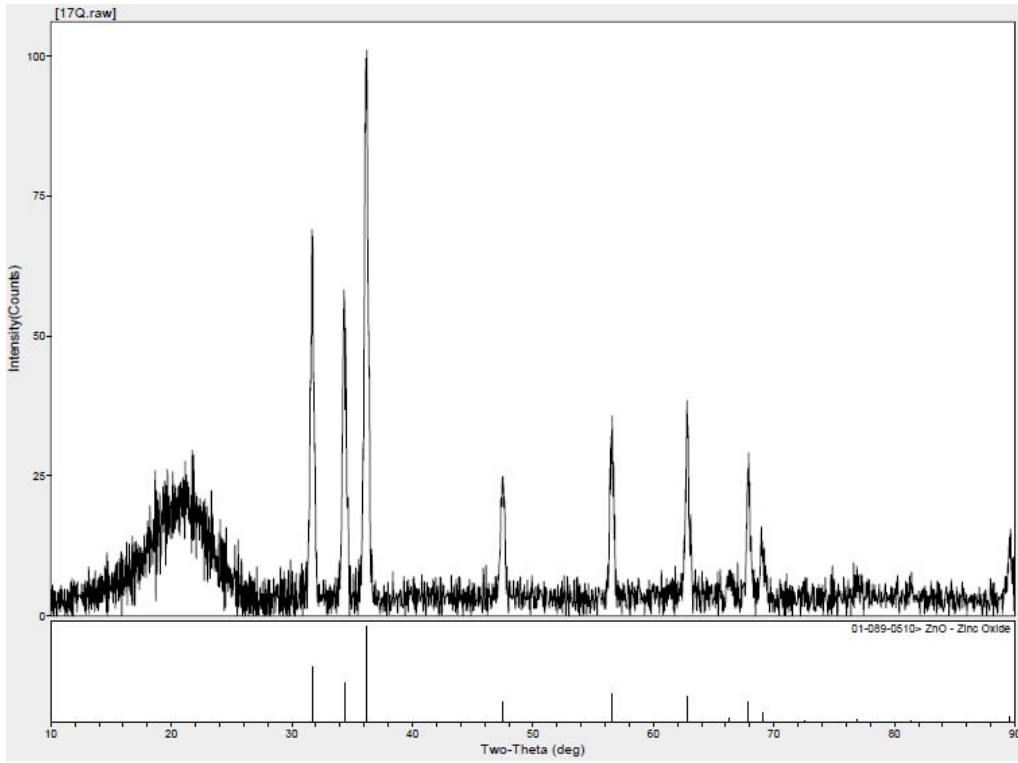


Şekil 4.17. 750 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

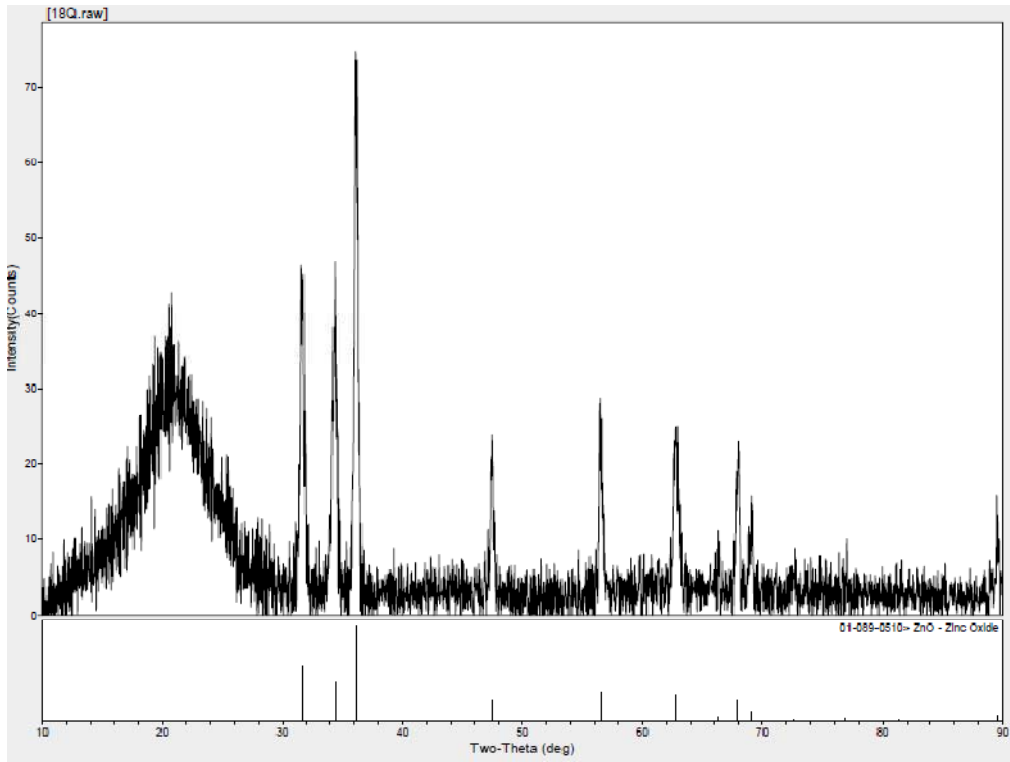


Şekil 4.18. 750 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

#### 4.2.10. 800 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

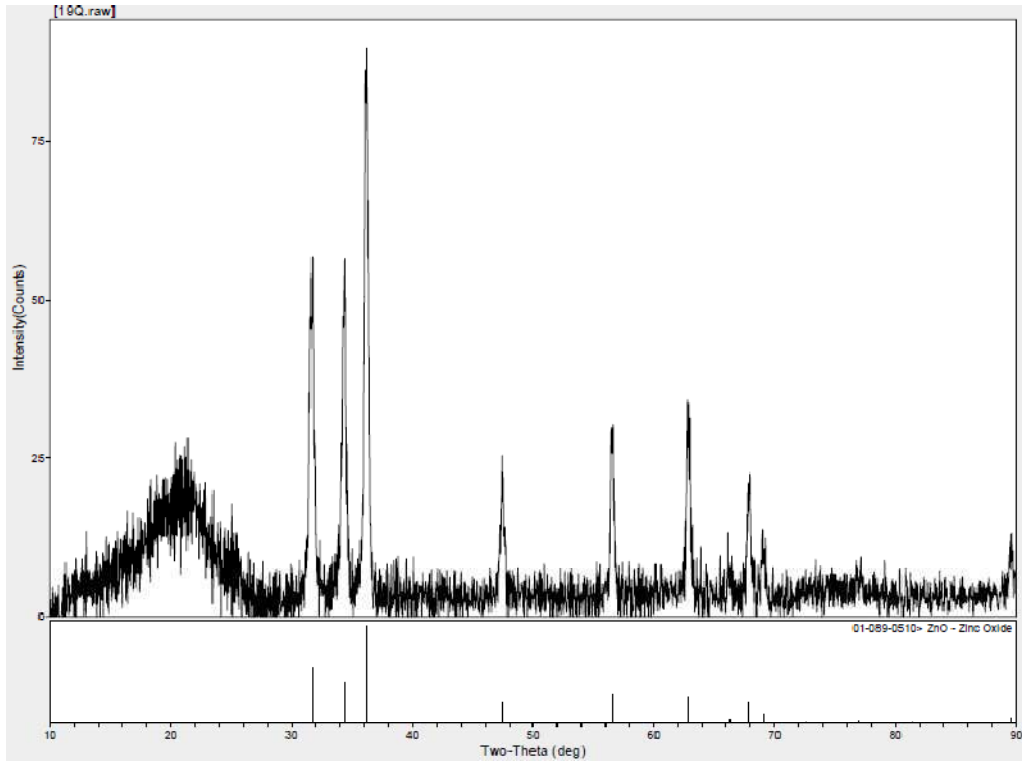


Şekil 4.19. 800 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

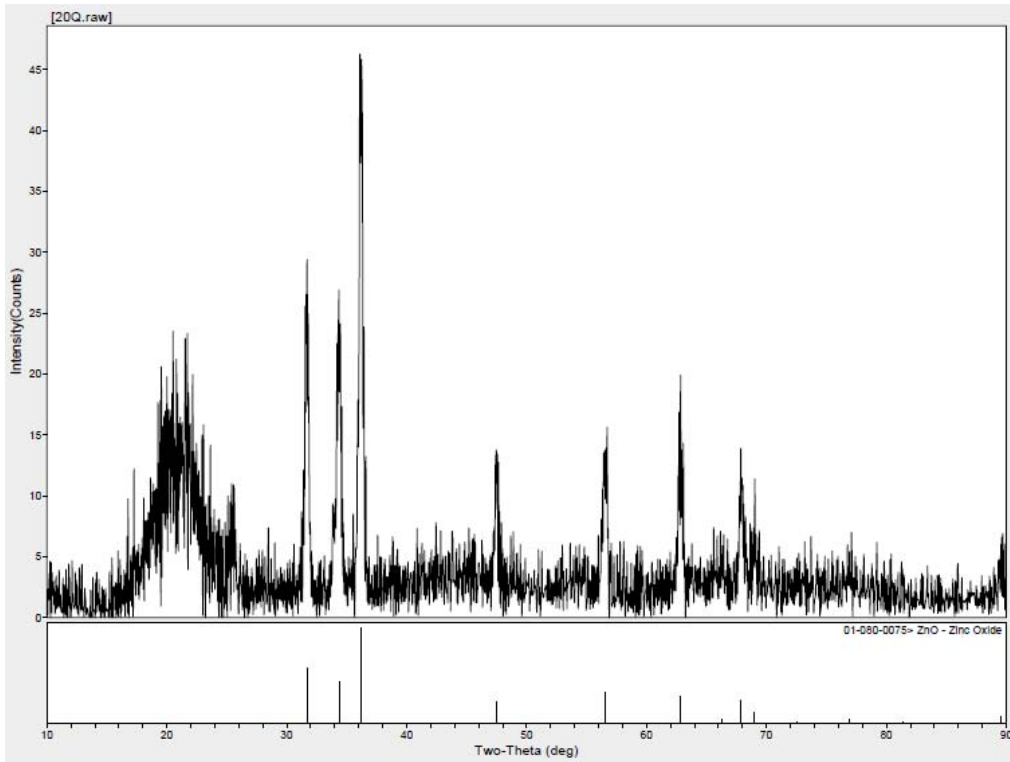


Şekil 4.20. 800 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

#### 4.2.11. 850 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

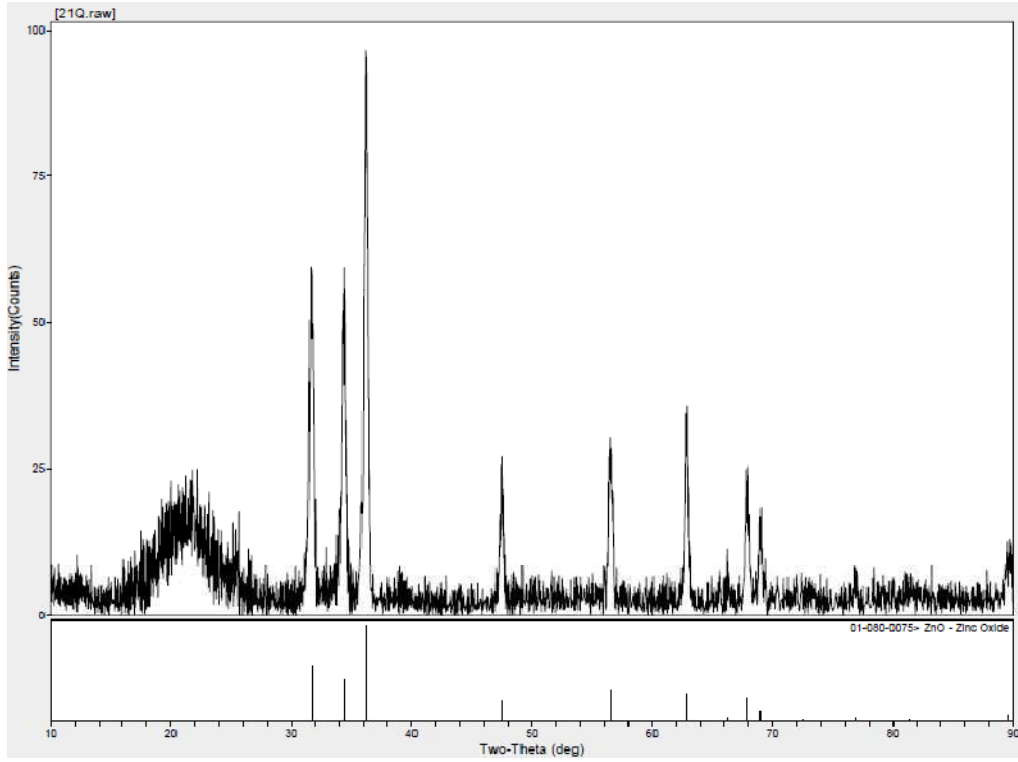


Şekil 4.21. 850 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

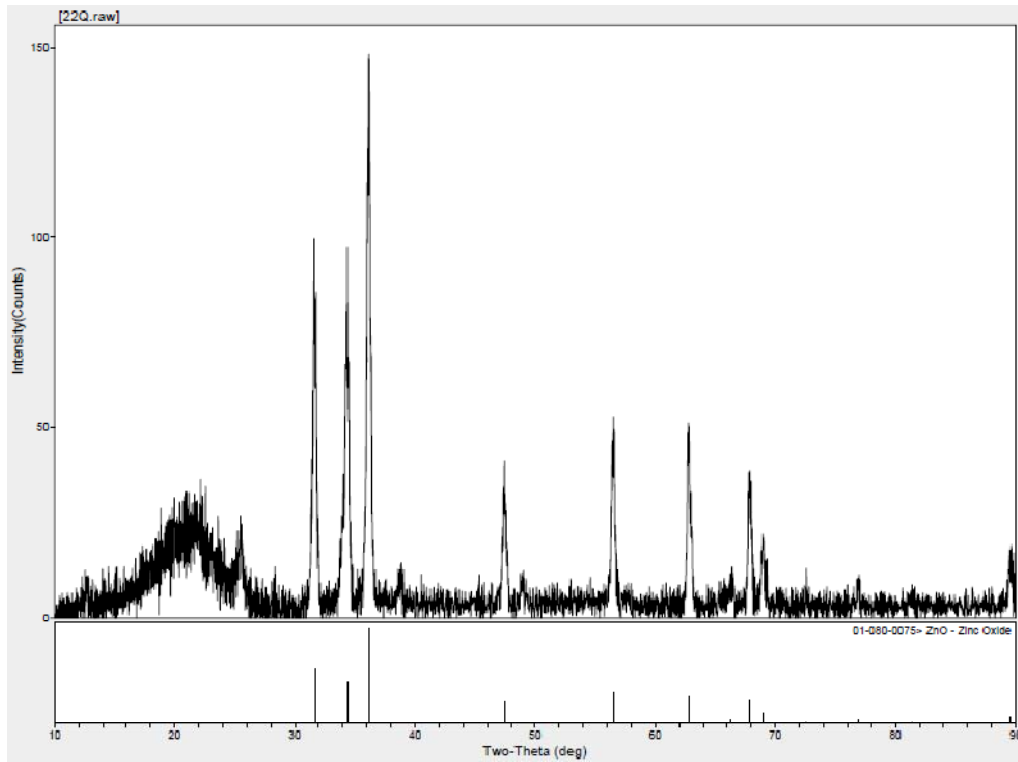


Şekil 4.22. 850 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

#### 4.2.12. 900 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

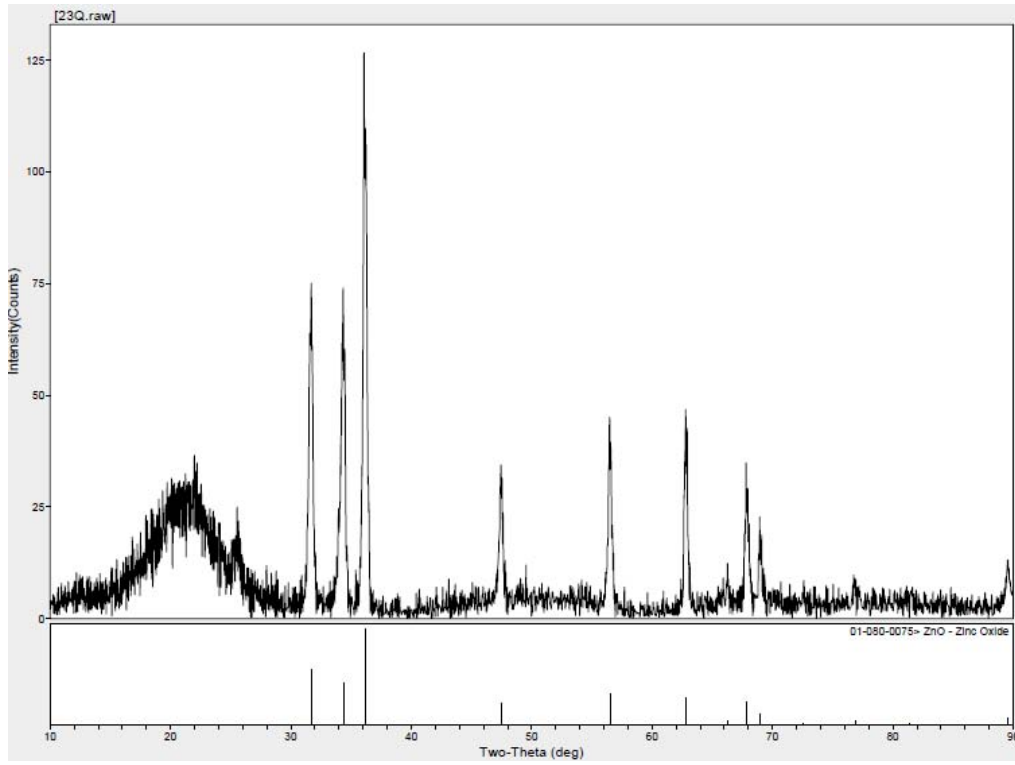


Şekil 4.23. 900 °C’de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

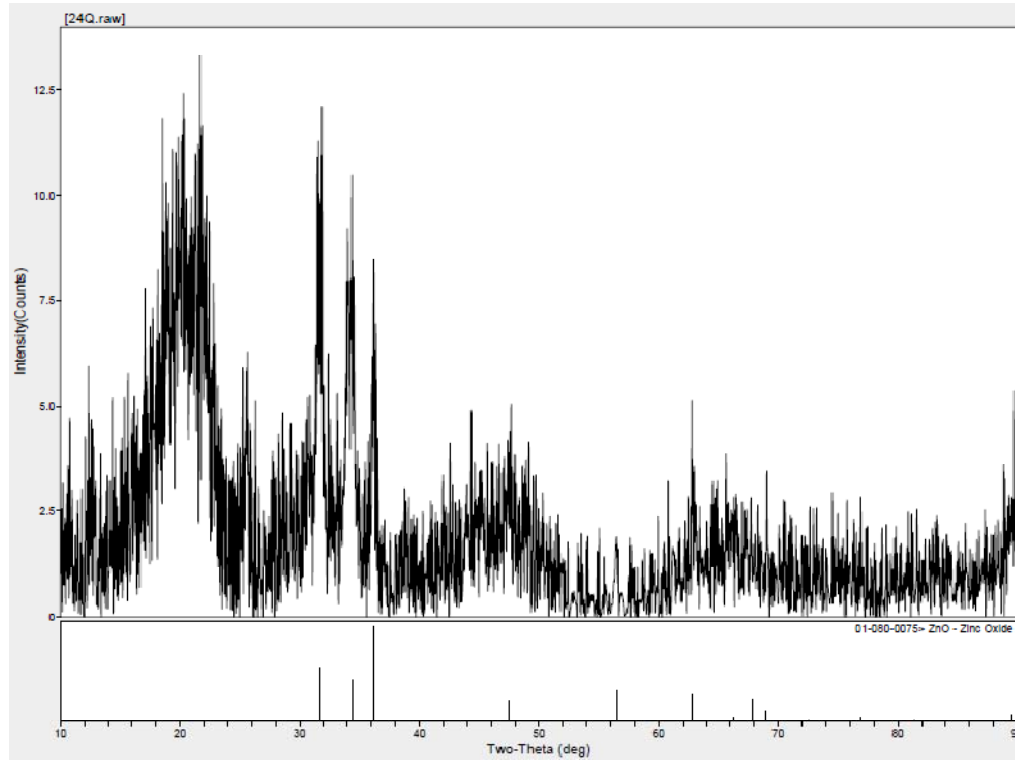


Şekil 4.24. 900 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

#### 4.2.13. 950 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu

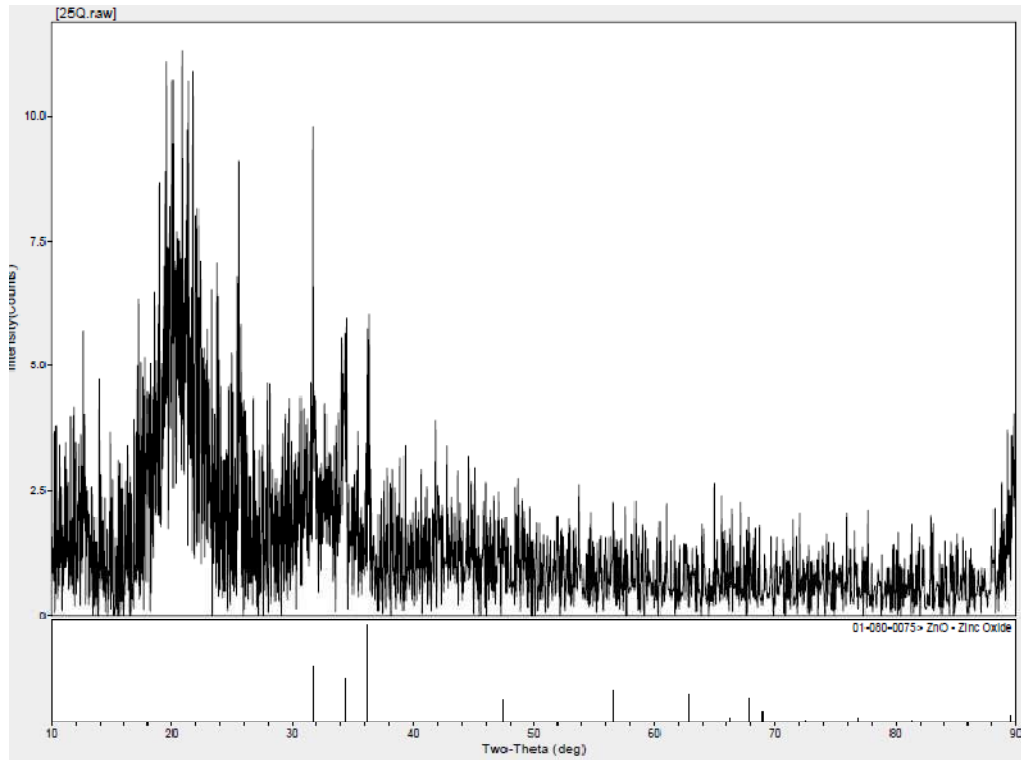


Şekil 4.25. 950 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

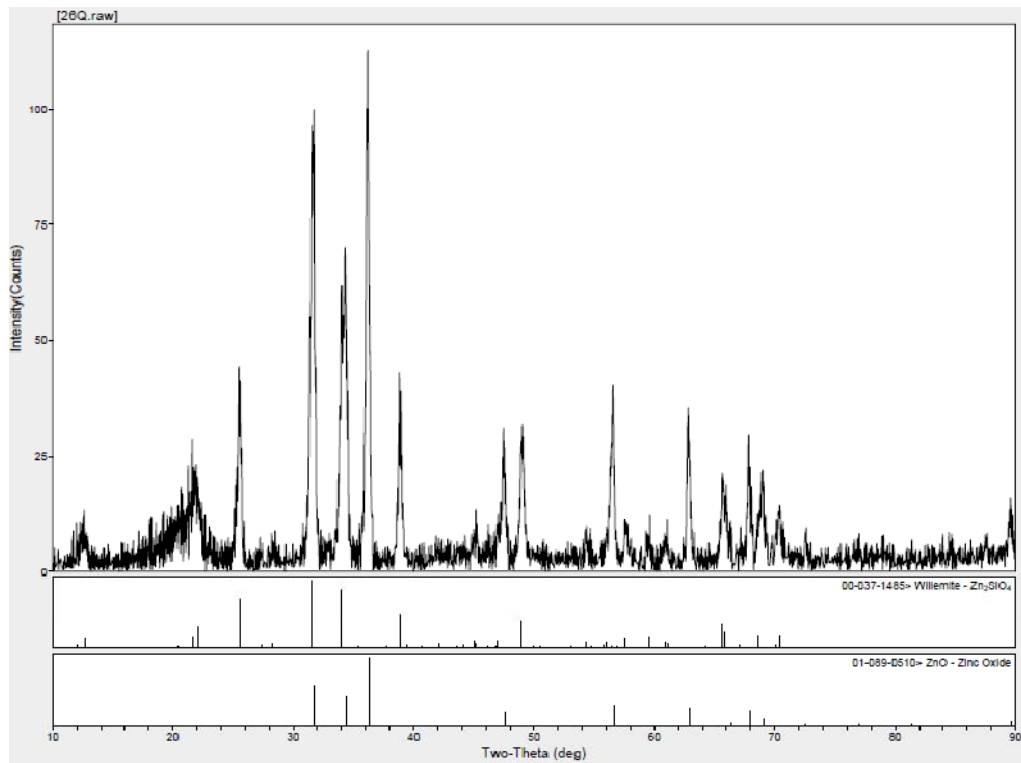


Şekil 4.26. 950 °C'de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

#### 4.2.14. 1000 °C’de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu



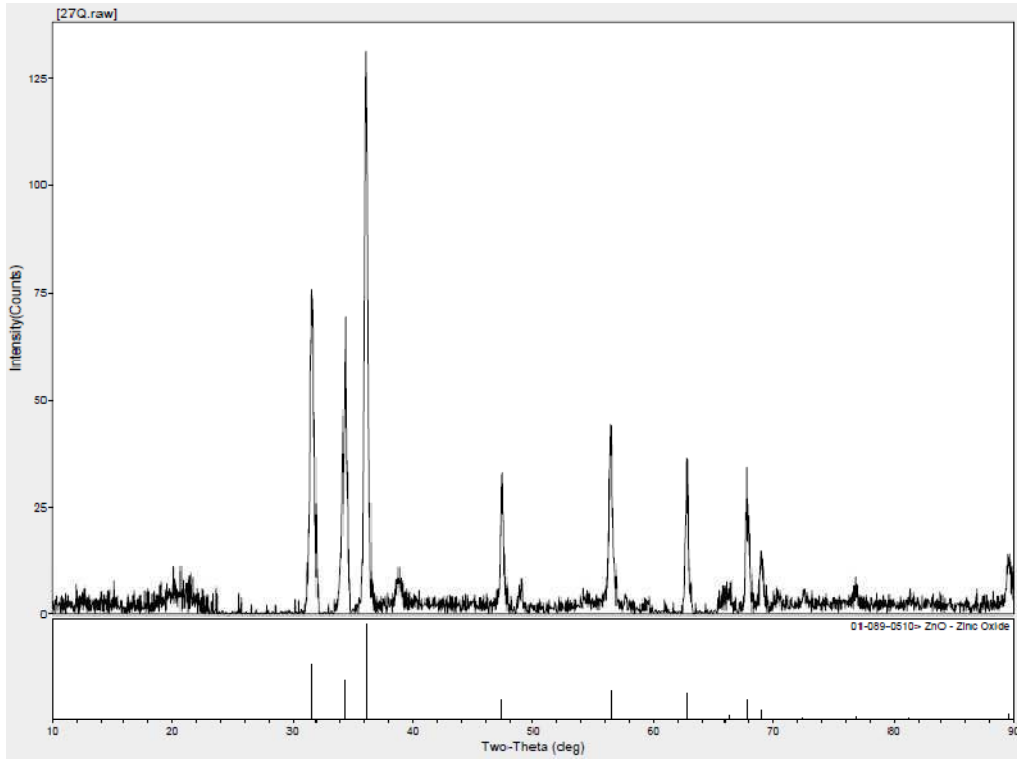
Şekil 4.27. 1000 °C’de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.



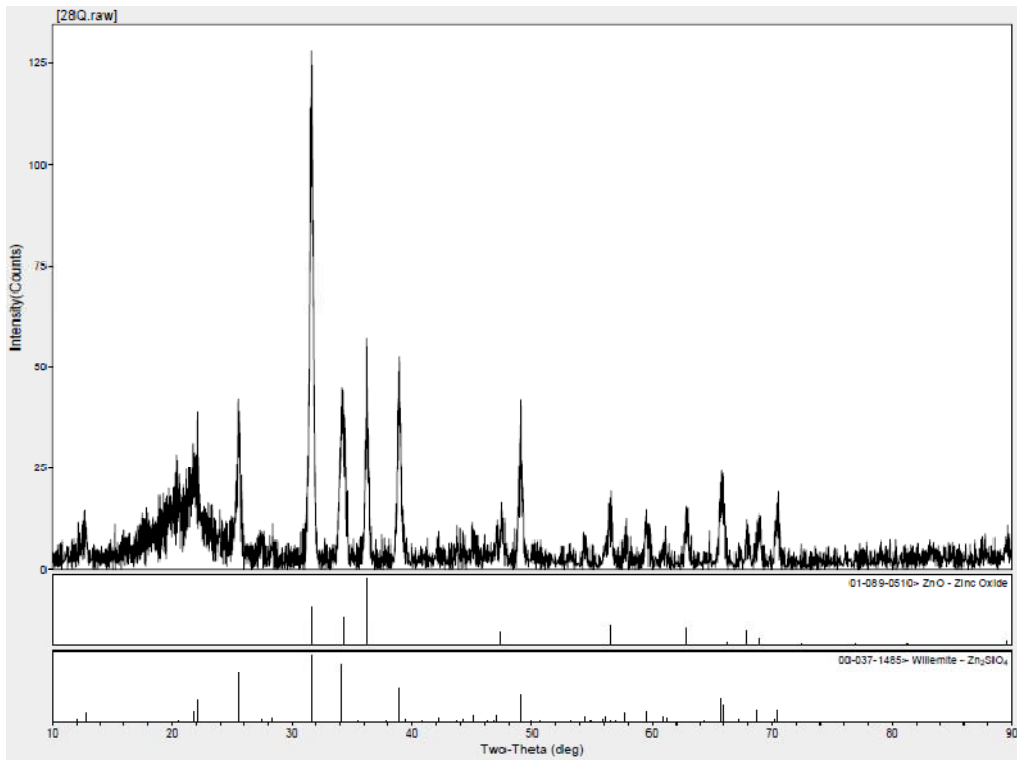
Şekil 4.28. 1000 °C’de 8 saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.



#### 4.2.15. 1050 °C'de tavllanmış numunelerin XRD spektrumu



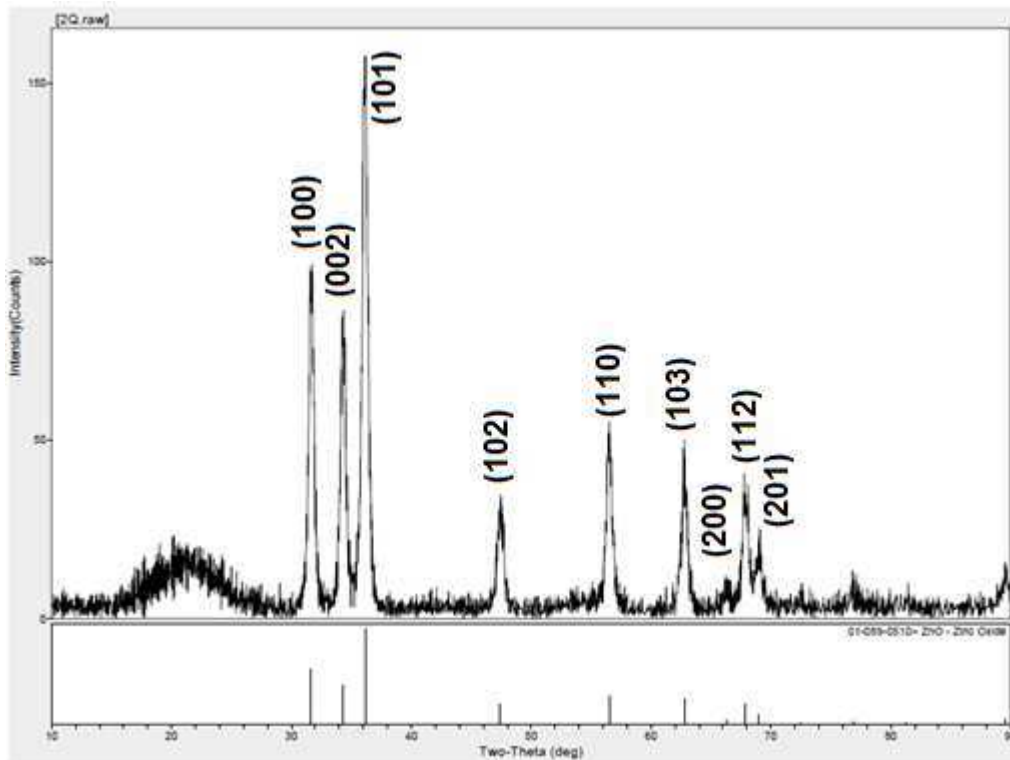
Şekil 4.29. 1050 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.



Şekil 4.30. 1050 °C'de 8saat tavlanan ZnO ince filmin XRD spektrumu.

#### 4.2.16. Sonuç

350 °C'den 900 °C'ye kadar 30 dakika ve 8 saat süreyle tavllanmış numunelerin tamamında ZnO ince filmine ait büyüme yönlerini ifade eden, literatürle de son derece uyum içerisinde olan (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) düzlemlerinde pikler elde edilmiştir. Genel itibariyle piklerin yerleri aynı olduğundan dolayı Şekil 4.31'de 400 °C'de 8 saat tavllanmış numunenin üzerinde büyüme düzlemleri temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.31. 400 °C'de 8 saat süreyle tavllanmış ince filmin büyüme yönleri.

950 °C'de tavlanan kuartz altlık üzerine üretilmiş ZnO ince filmlerin, 30dk tavlama süresi olanda piklerin yönünde herhangi bir değişikliğe rastlanmazken (bkz. Şekil 4.25) aynı sıcaklık ve fakat 8 saat süreli tavllanmış numunelerde kristalleşmede amorf yapı gözlenmiştir (bkz. Şekil 4.26). 1000 °C'de 30 dk tavllanmış numunede ise yine amorf yapı gözlenmekle birlikte (bkz. Şekil 4.27), 8 saat süreyle tavlama süresi olan numunede son derece ilginç olarak kristal yapı tekrar kendini göstermiş ancak bunun yanı sıra willemite ( $Zn_2SiO_4$ ) adı verilen başka bir kristal faz da gözlenmiştir (bkz. Şekil 4.28). 1050 °C'de ise 30 dk tavlama süresi olan ZnO ince filmde klasik ZnO pikleri kendisini göstermiş ve willemite fazına rastlanmamıştır ancak aynı sıcaklıkta 8 saat süreyle tavlama süresi olan numunede tekrar bu faz tespit edilmiştir (bkz.

Şekil 4.30). Bunun sebebinin bu fazın oluşabilmesi için kritik bir tavlama süresi ve sıcaklığa ihtiyaç duyulması olabileceği düşünülmektedir [16]. Willemite faz için Şekil 4.32'ye bakılabilir.



Şekil 4.32.  $\alpha$  fazındaki  $Zn_2SiO_4$  (willemite) kristal yapısı.

Üretilen ZnO yarıiletken ince filmlerin tane boyutları teorik olarak X-ışını kırınımı spektrumu piklerinden hareketle elde edilmeye çalışılmıştır.  $SiO_2$  kuartz kristal cam altlık üzerine üretilmiş ZnO ince filmlerinin tane boyutları bir önceki bölümde de bahsi geçen

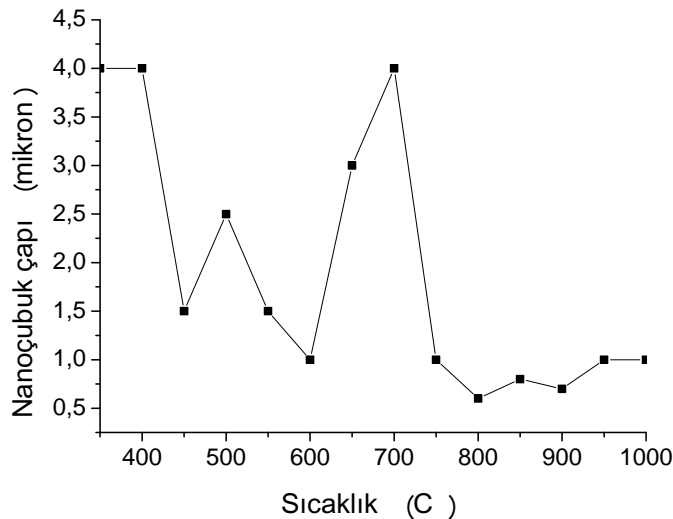
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Scherrer formülü kullanılarak 15.8 nm - 47 nm aralığında belirlenmiştir. Bu değerler amorf silika taban üzerinde üretilmiş filmlerin tane boyutları mertebesinde kalmışlardır. Tane boyutlarının sınır değerlerindeki farklılık çok anlamlı bulunmamıştır.

### 4.3. SEM Sonuçları

350-1050 °C aralığında kuartz taban üzerinde elde edilmiş; 30dk ve 8 saat süreyle tavllanmış ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları elde edilmiş ve bu numunelere ait SEM mikrosesimlerinden bazıları aşağıda gösterilmiştir (Şekil 4.34- Şekil 4.64). Bu görüntülerden de anlaşılacağı üzere filmlerin tavlama sıcaklığı arttıkça üretilen ZnO nano yapıların (nanoçubuk, nanonokta, nanotetrapod vs.) çaplarında ve boylarında genel manada bir değişim olduğu gözlenmiştir.

350 °C'den başlayarak 600 °C'ye kadar 30 dakika süreyle tavllanmış numunelerin SEM mikrosesimlerinden elde edilen çubuklu yapıların çaplarının 4 mikrondan başlayarak 1 mikrona kadar daralma gösterdikleri; 650-700 °C'de 30 dakika süreyle tavllanmış numunelerin nanoçubuklarının çaplarının tekrar artış gösterdikleri ve bu seyrin 750 °C'den sonra tekrar küçülmeye doğru gittiği (0.6 mikron) ve sonra tekrar bu çapın (1050 °C'ye doğru gidildiğinde) yavaş bir artışla 1 mikrona kadar çıktığı ve 1050 °C'de çubuklu yapıların kayboldukları gözlenmiştir. Tam aynı olmamakla beraber benzer duruma 8 saat süreyle tavllanmış numunelerde de rastlanmıştır (Şekil 4.33).



Şekil 4.33. 30 dakika süreyle farklı sıcaklıklarda tavllanmış ZnO ince filmlerindeki çubuk çapları.

Numunelerin 450 °C'de 8 saat süreyle tavlananında nanoboyutlu çubuklar oluşmamış ve son derece düzdün bir film elde edilmiştir. 650 °C'de özellikle sekiz saat süreyle

tavlanmış numunelerin SEM resimlerinde birbirine oldukça yakın konuşlanmış (0.3 mikron aralıklı) eşdeğer iki nanoçubuğun oluştuğu gözlenmiştir (bkz. Şekil 4.46). 1000 °C'de 8 saat süreyle tavlanmış numunenin çubuklu yapısı yok olmuştur. Aynı durum yaklaşık olarak 1050 °C'de tavlanmış numunede de gözlenmiştir. Tane boyutları XRD sonuçlarında hesaplamayla bulunan değerlere yakın olacak şekilde 50 nm civarında gözlenmiş, ancak yüksek sıcaklığa doğru gidildiğinde tane boyutları da 250 nm'ye doğru büyümüştür. Özeti verilen bu sonuçlar ayrıntılı olarak ele alındığında elde edilen nanoçubukların çap, boy, genel şekilleriyle ZnO kristalciklerinin tane boyutlarıyla ilgili olarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmaktadır:

**i.** 350 °C'de, 30 dk süreyle tavlanmış numunede ortalama 4 mikron çapında ve 50 mikron uzunluğunda düzgün olmayan nanoçubuklu bir yapı elde edilirken 8 saat süreyle tavlanmış numunede yine düzgün olmayan nanoçubukların çapları değişmemiş, uzunluklar ise 50-100 mikron olarak ölçülmüştür.

**ii.** 400 °C'de, 30 dk süreyle tavlanmış numunede düzgün olmayan 4 mikron çaplı 50-100 mikron uzunluğunda çubuklar elde edilirken 8 saat süreyle tavlanmış numunede 350 °C'ye göre daha düzgün olan 1,5 mikron çapında 100 mikron uzunluğunda yapılar elde edildiği gözlenmiştir.

**iii.** 450 °C'de, 30 dk süreyle tavlanmış numunede düzgün olmayan 1-1.5 mikron çapında 50-100 mikron uzunluğunda nanoçubuklar elde edilirken; 8 saat süreyle tavlanmış numunelerde ise farklı olarak damarlı yapı oluşmamış, daha çok homojen bir görüntü elde edilmiştir.

**iv.** 500 °C'de, 30 dk süreyle tavlanmış numunede (genel manada sıcaklık artışıyla çubuklar düzgünleşiyor) 2-2.5 mikron çapında 300-500 mikron uzunluğunda çubuklar bulunmaktadır. 8 saat süreyle tavlanmış numunede ise çapları 4 mikron olan 500-700 mikron uzunluğunda ancak çok kıvrımlı hale gelmiş yapılar görülmüştür.

**v.** 550 °C'de, 30 dk süreyle tavlanmış numunede 1.5-2 mikron çapında düzgün ve kıvrımlı karışımı yapılar bir arada ve en az 500 mikron uzunluğunda olacak şekilde

görülürlerken, 8 saat süreyle tavllanmış numunede ise 2 mikron çapında iskelet biçimli 200 mikron uzunluğunda (ana gövdede uzunluğun 500 mikron civarında olabildiği) yapılar tespit edilmiştir.

**vi.** 600 °C’de, 30 dk süreyle tavllanmış numunede 1 mikron çapında ve 100 mikron uzunluğunda karışık iç içe girmiş çubuklu bir yapı oluşurken (bkz. Şekil 4.44c,d) 8 saat süreyle tavllanmış numunede ise 2 mikron çapında karışık olmayan ancak kıvrımlı 200 mikron uzunluğunda yapılar oluştuğu gözlenmiştir.

**vii.** 650 °C’de, 30 dk süreyle tavllanmış numunede 2-4 mikron çaplı nadiren ikili olarak oluşan (tepeden çok homojen bir film yüzeyi oluşmuş görünümlü) 100 mikron boylu çubuklar gözlenirken 8 saat süreyle tavllanmış numunede düze yakın, ikili yapıları 0.4-0.5 mikron çap 500 mikron uzunluğunda çubuklar oluştuğu gözlenmiştir.

**viii.** 700 °C’de, 30 dk süreyle tavllanmış numunede 3-4 mikron çapında ortalama 100 mikron uzunluğunda iskeletvari (nanoörümcek) bir yapı görülmektedir ve tanecik boyutu yaklaşık olarak 50 nm civarındadır. Bu tane boyutu, XRD sonuçlarında hareketle hesaplanan sonuçlarla iyi bir uyum içindedir (bkz. 4.48d). 8 saat süreyle tavllanmış numunede ise tane boyutları ortalama 50 nm civarında olan, 1.5 mikron çap ve 400 mikron uzunluğunda son derece düzgün nanoçubuklar gözlenmiştir.

**ix.** 750 °C’de, 30 dk süreyle tavllanmış numunede yine 50 nm tane boyutunda, 1 mikron genişlikli 100 mikron uzunluğunda karmaşık yapıları nanoçubuklar gözlenirken 8 saat süreyle tavllanmış numunede ise 1 mikron genişliğinde 100 mikron uzunluğunda yine karmaşık biçimli yapılar gözlenmiştir.

**x.** 800 °C’de, 30 dk süreyle tavllanmış numunede ortalama 50 nm civarında tane boyutlu (bkz. Şekil 4.52d) 0.6 mikron (600 nm) çaplı minimum 500 mikron uzunluğunda son derece düzgün ve hafif kıvrımlı yapılar mevcutken 8 saat süreyle tavllanmış numunede ise tane boyutu ortalama 90 nm civarında (bkz. Şekil 4.53), 1.5 mikron çapında ve yaklaşık 200-300 mikron uzunluğa sahip olan nanoçubuklar oluştuğu görülmüştür. Çubukların genişliğindeki artış tanelerin boyutundaki artış ile

orantılı gözükmemektedir. Bu artışın sebebinin 30 dk'lık ilk tavlama süresinin 8 saat süreye çıkarılması ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

**xi.** 850 °C'de, 30 dk süreyle tavllanmış numunede yaklaşık 0,8 mikron çapında ve 100 mikron uzunluğunda yapılar gözlenirken 8 saat süreyle tavllanmış numunede ise 1 mikron çapında yaklaşık 200-300 mikron boyutlarında düze yakın kıvrımlı nanoçubuklar oluşmuş ve tane boyutunun da büyümeye başlamıştır (bkz. Şekil 4.55).

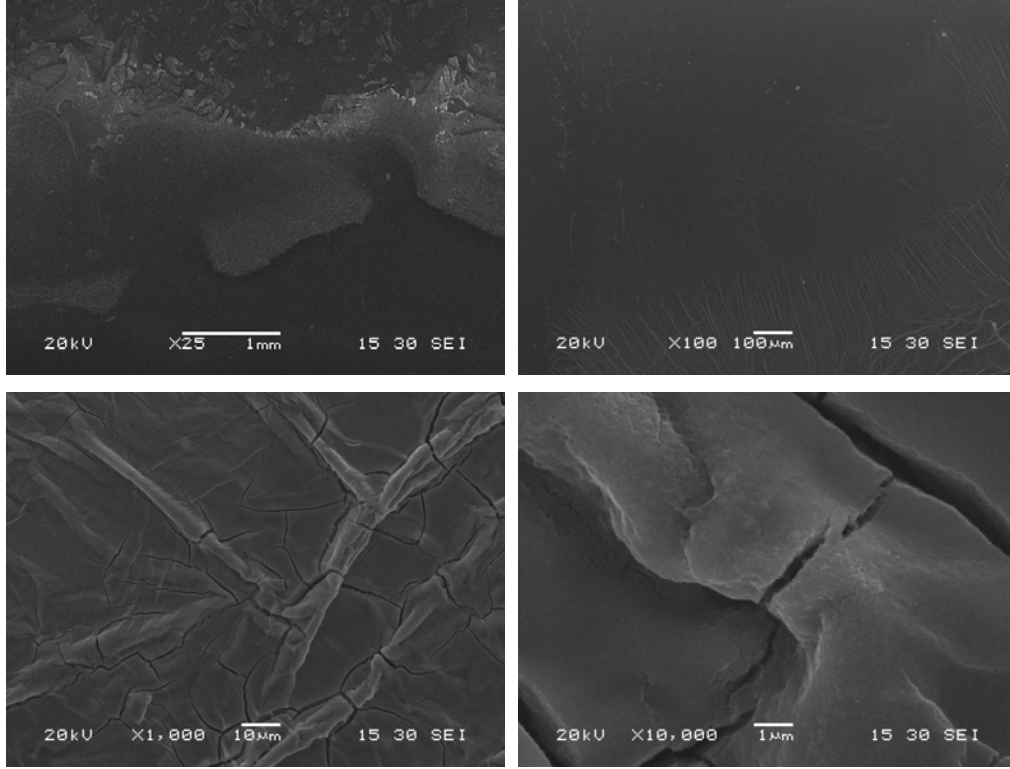
**xii.** 900 °C'de, 30 dk süreyle tavllanmış numunede ortalama 0.7 mikron çaplı 100 mikron uzunluğunda, bir merkezli homojen düzlemsel dağılım gösteren nanoçubuklar mevcutken; 8 saat süreyle tavllanmış numunede ise 1.5 mikron çaplı her bir kıvrımı yaklaşık 20 mikron olan parçalı kıvrımlı bir şekilde hemen hemen 100 mikron uzunluğa sahip yapıların oluştuğu görülmüştür.

**xiii.** 950 °C'de, 30 dk süreyle tavllanmış numunede 1 mikron çapında 100 mikron uzunluğunda homojen yapıya doğru (tepelerin platolara dönüştüğü) düzgün çubuklar oluşmuştur. Tane boyutu ortalama 150 nm civarına yükselmiştir (bkz. Şekil 4.58d). 8 saat süreyle tavllanmış numunede ise çubuklar (tepeler) homojen bir yapıya (platoya) dönüşmeye başlamış, en geniş 3 mikron olmak üzere yaklaşık 1 mikron çaplı en az 100 mikron boylu nanoyapılar oluşmuştur. Tane boyutunun bu numunede 200-250 nm civarına ulaştığı görülmektedir (bkz. Şekil 4.59d).

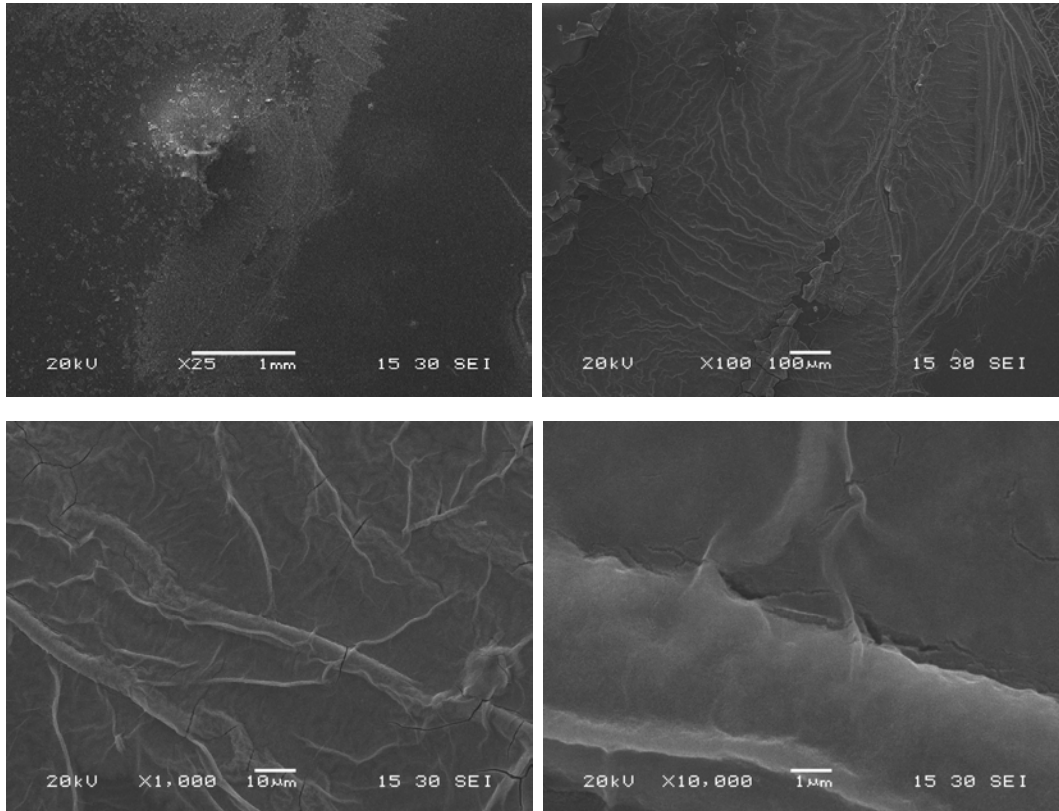
**xiv.** 1000 °C'de, 30 dk süreyle tavllanmış numunede yaklaşık 1 mikron çapındaki ve minimum 100 mikron uzunluğundaki tepelerin vadilere doğru kaymaya devam ettiği gözlenirken, tane boyutlarının yaklaşık 100-150 nm civarında olduğu görülmüştür. 8 saat süreyle tavllanmış numunede ise homojen bir yapıya doğru geçiş görülmektedir. Nanoçubuklar yok olarak 200 nm boyutlu tanelerin şekillenmeye başladıkları anlaşılmaktadır.

**xv.** 1050 °C'de, 30 dk ve 8 saat süreyle tavllanmış numuneler homojene yakın platolar oluşturmuş ve tane boyutlarının 200-250 nm civarında olduğu görülmüştür.

#### 4.3.1. 350 °C de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri



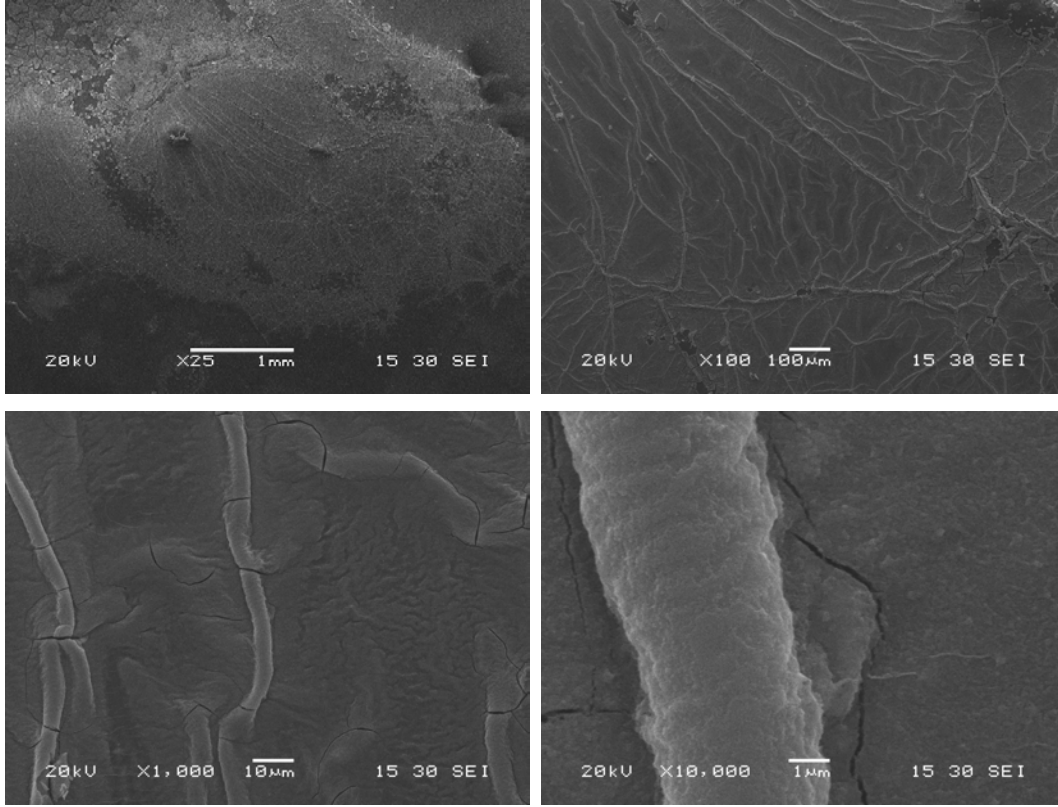
Şekil 4.34. 350 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.



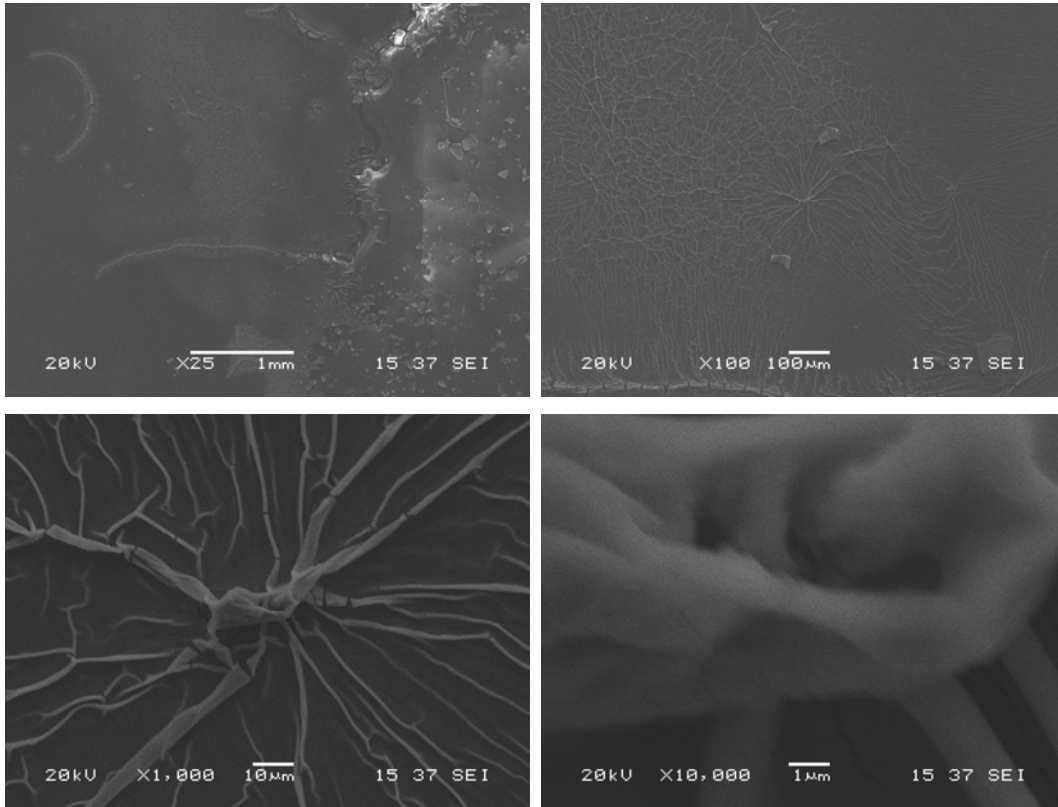
Şekil 4.35. 350 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.



#### 4.3.2. 400 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

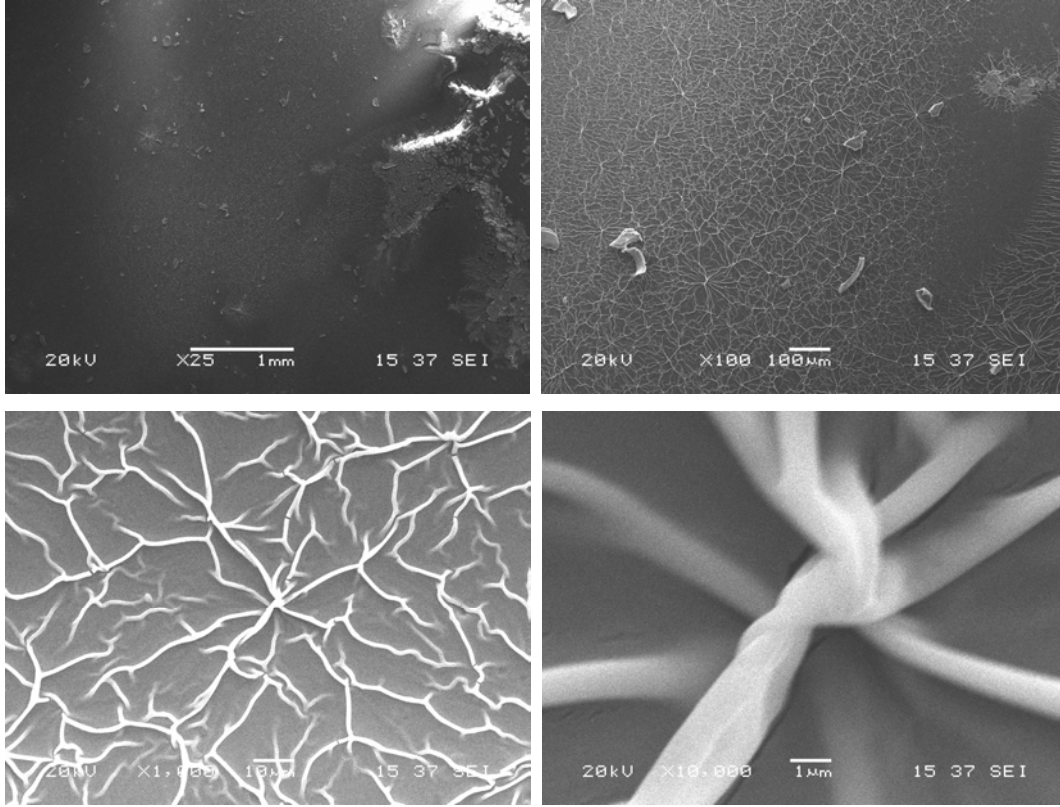


Şekil 4.36. 400 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

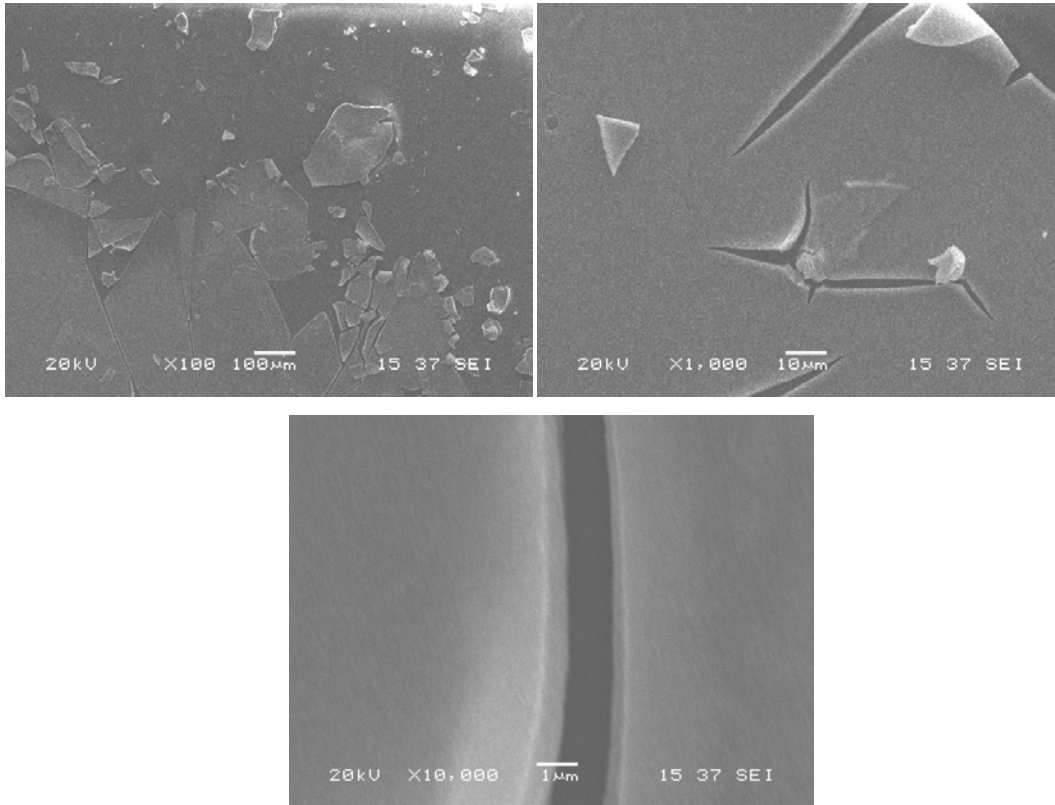


Şekil 4.37. 400 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

### 4.3.3. 450 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

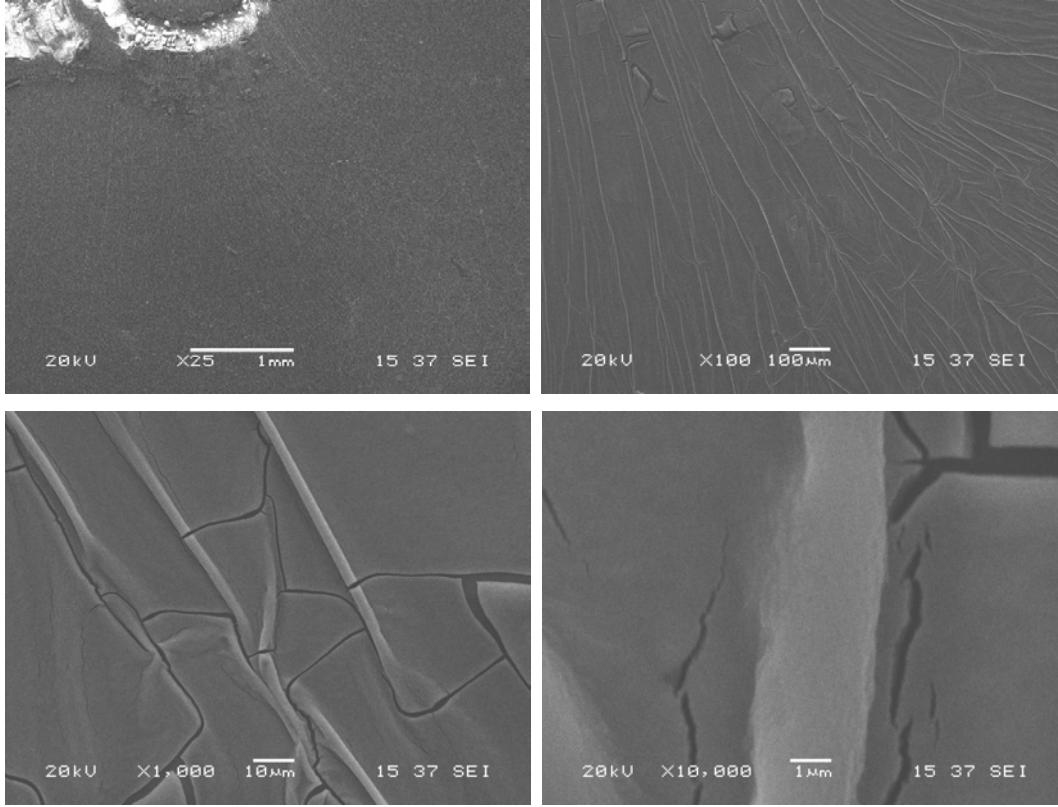


Şekil 4.38. 450 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

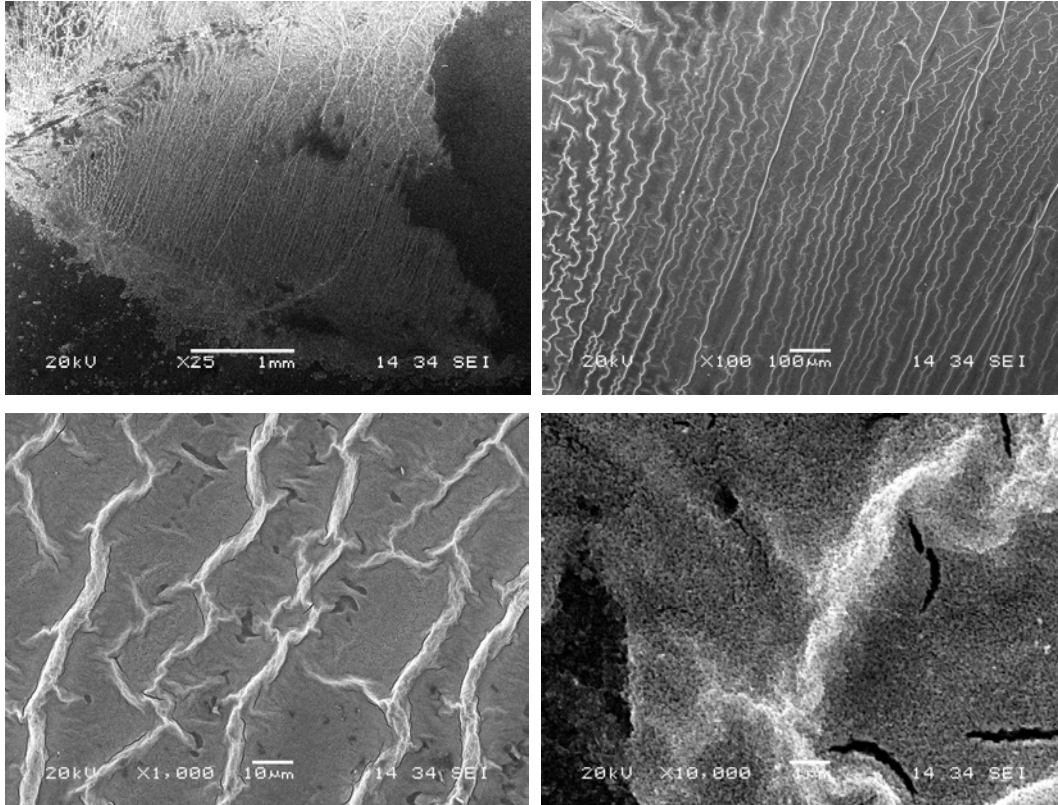


Şekil 4.39. 450 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

#### 4.3.4. 500 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

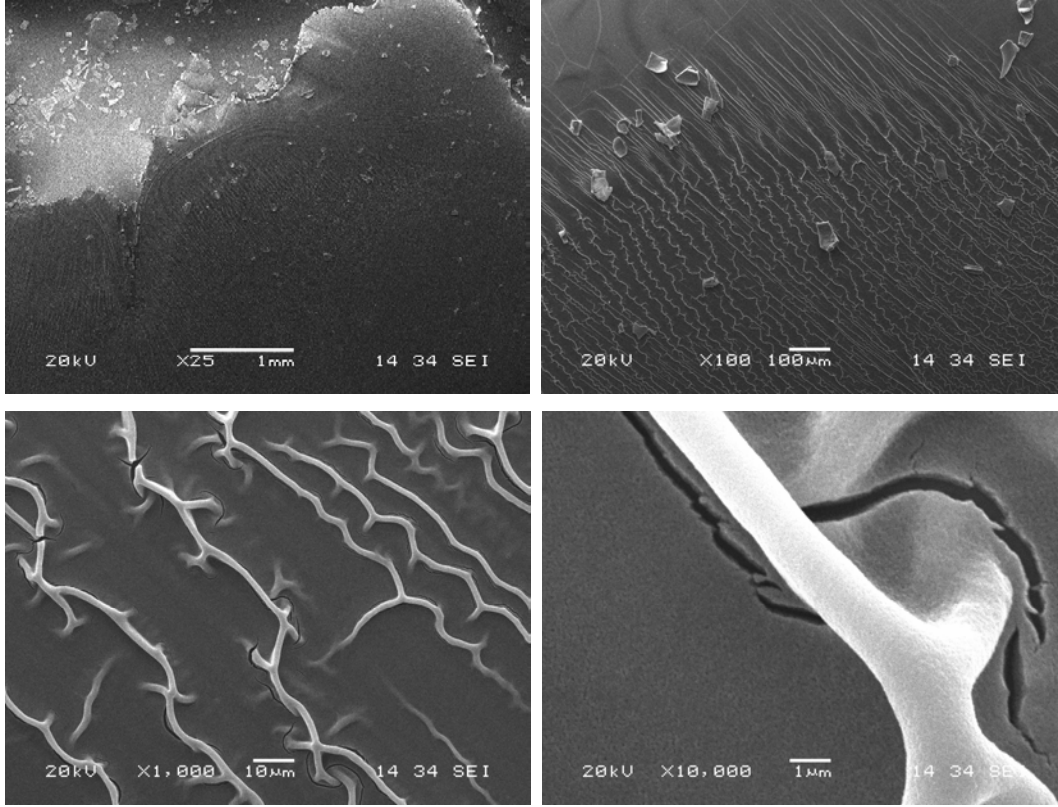


Şekil 4.40. 500 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

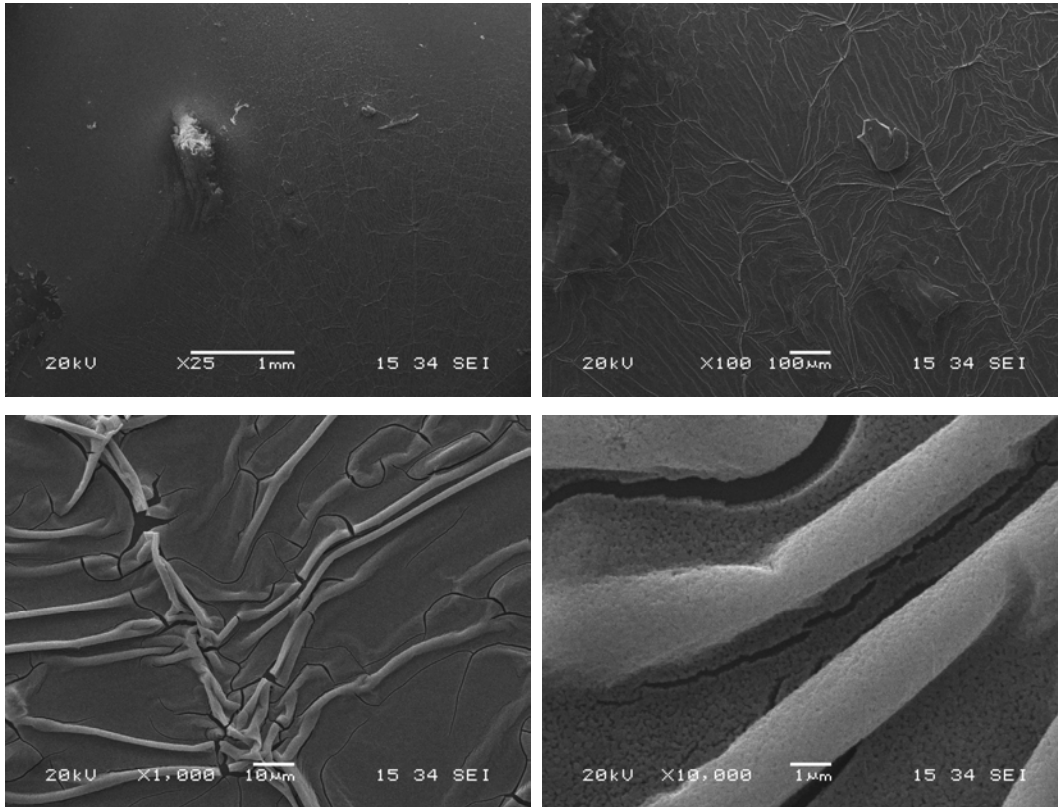


Şekil 4.41. 500 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

#### 4.3.5. 550 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

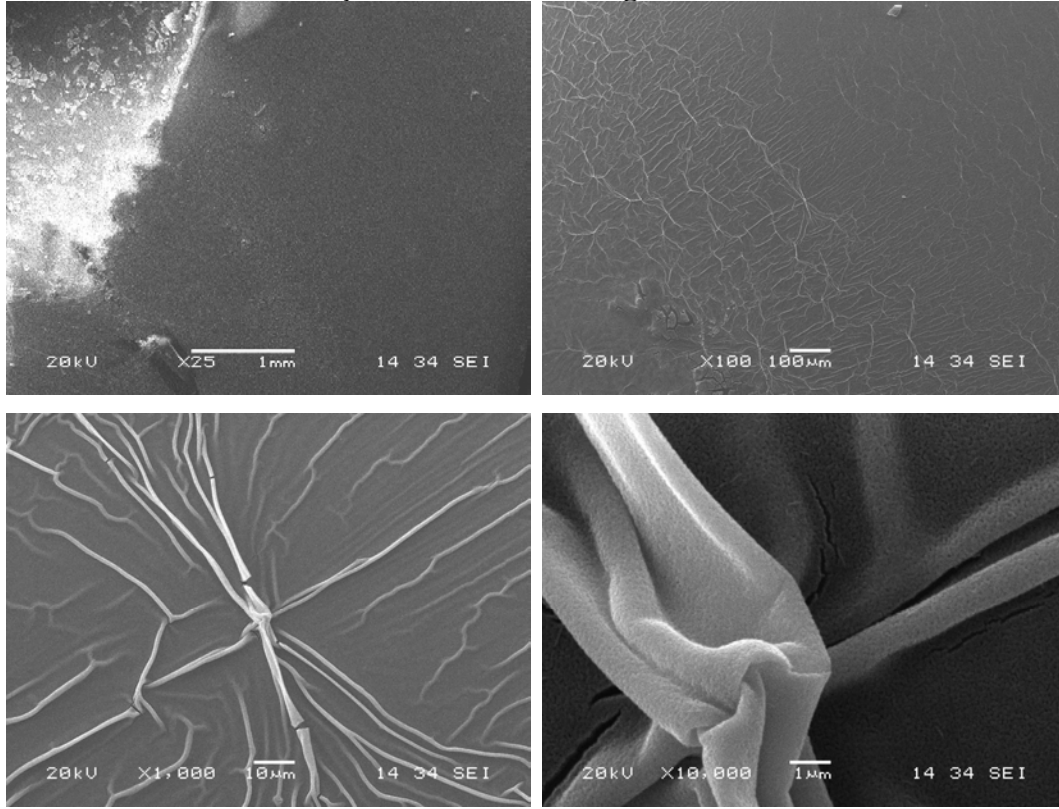


Şekil 4.42. 550 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

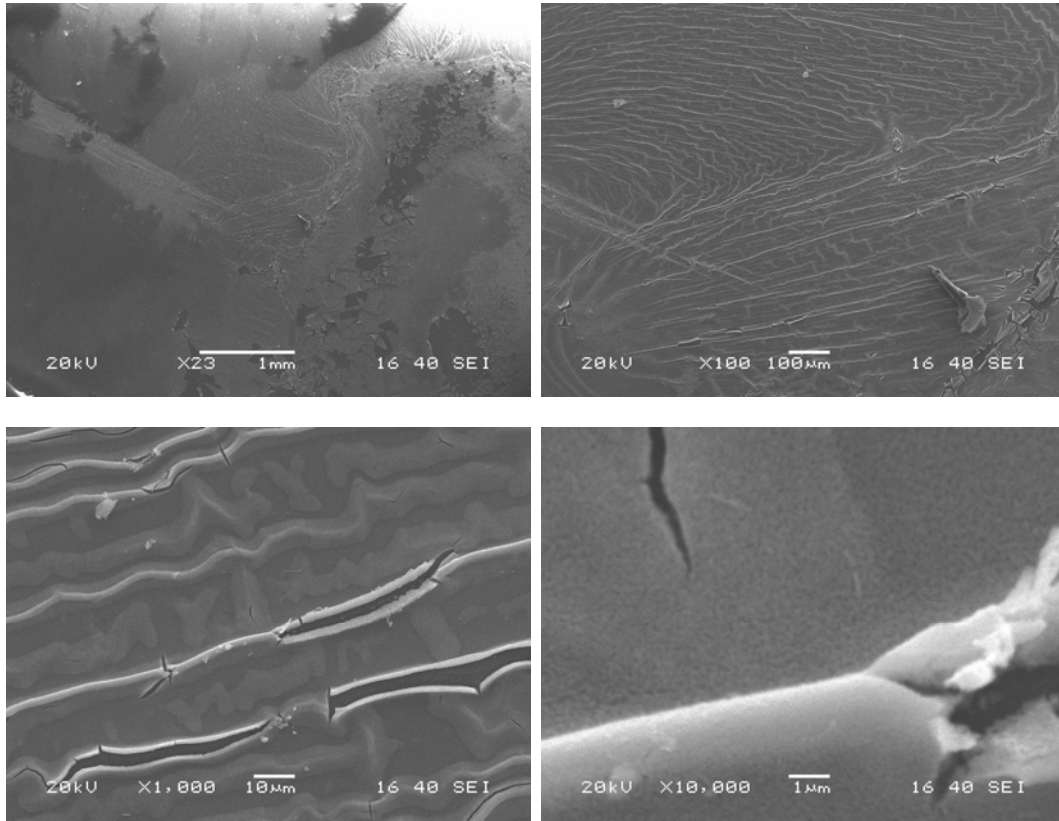


Şekil 4.43. 550 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

#### 4.3.6. 600 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

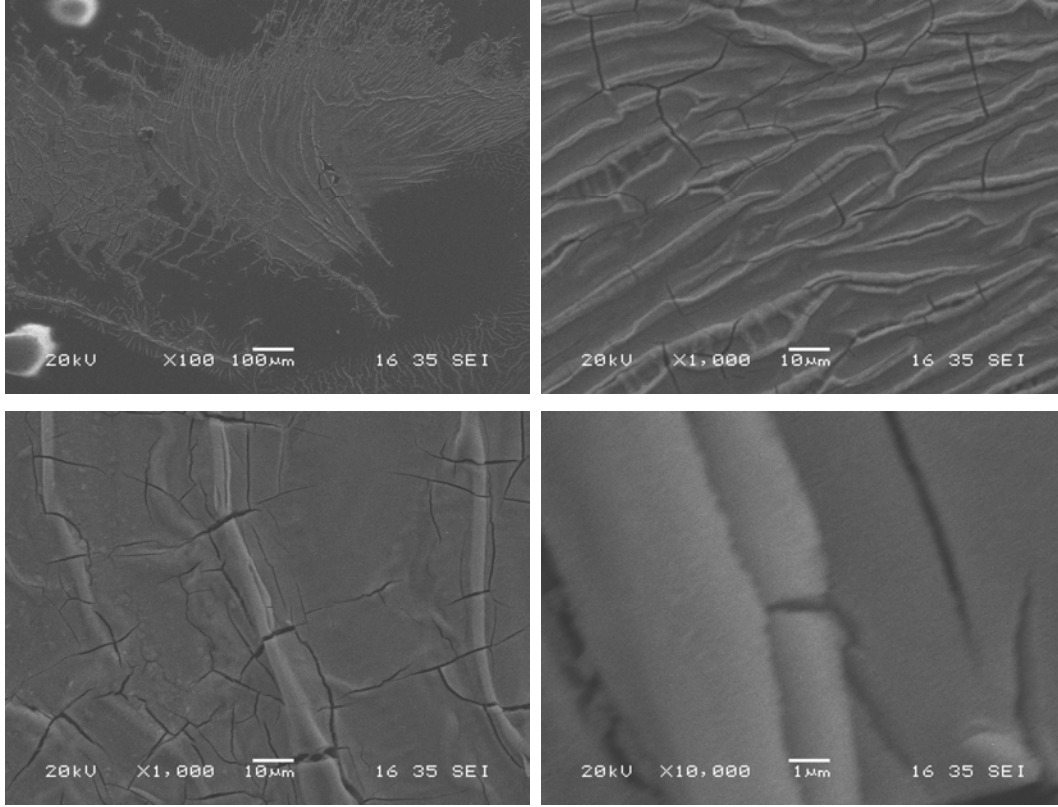


Şekil 4.44. 600 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

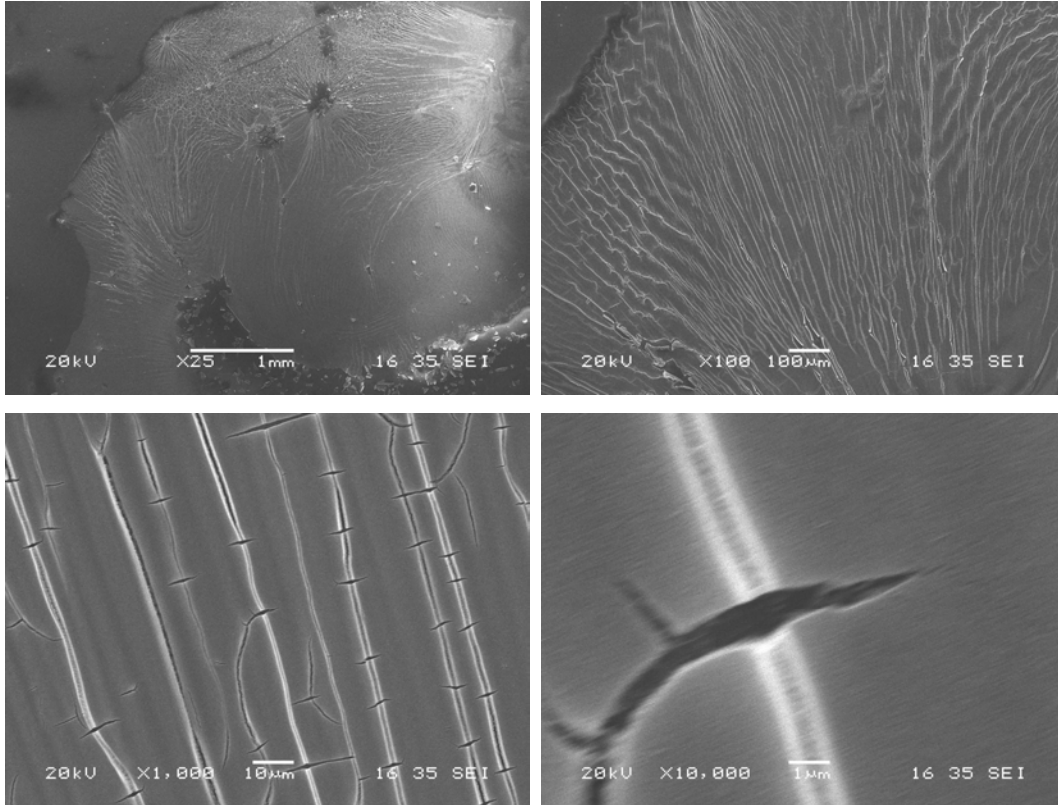


Şekil 4.45. 600 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

#### 4.3.7. 650 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

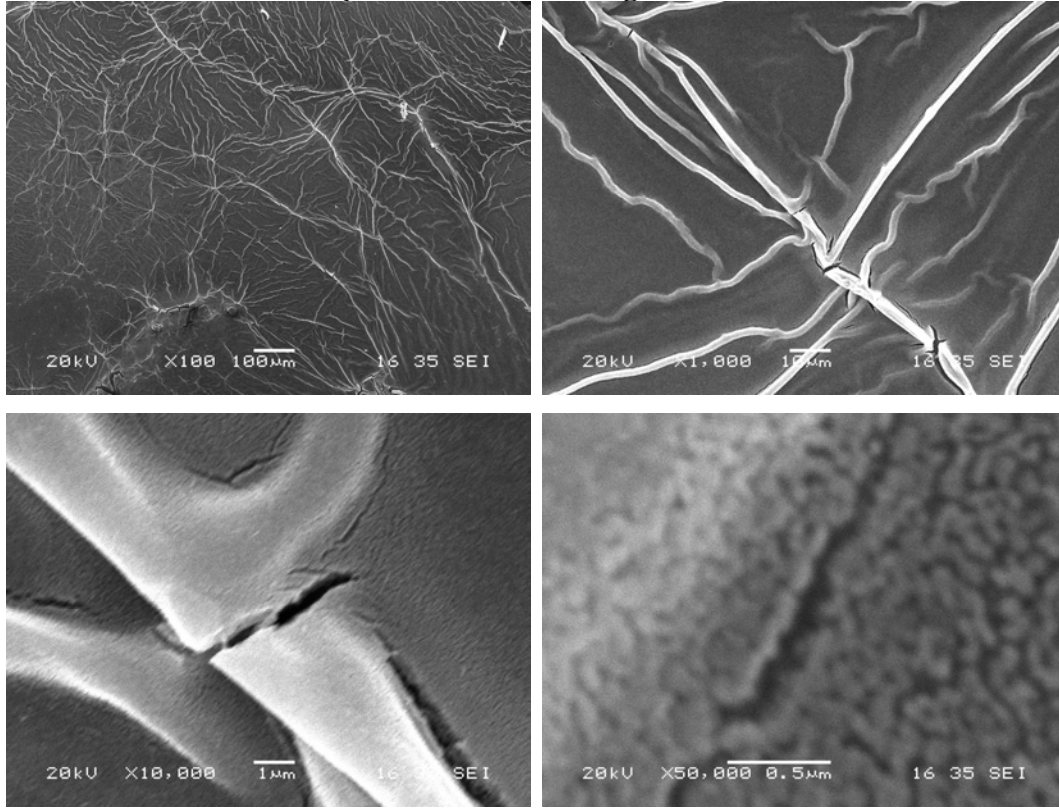


Şekil 4.46. 650 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

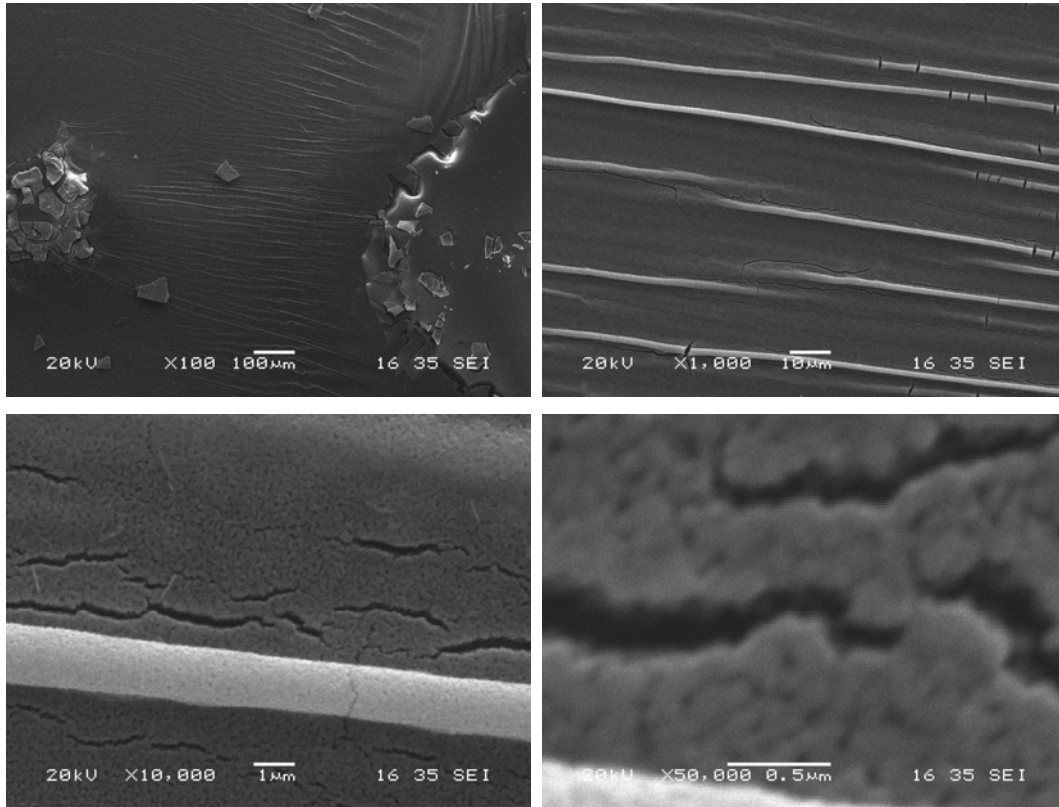


Şekil 4.47. 650 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

#### 4.3.8. 700 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

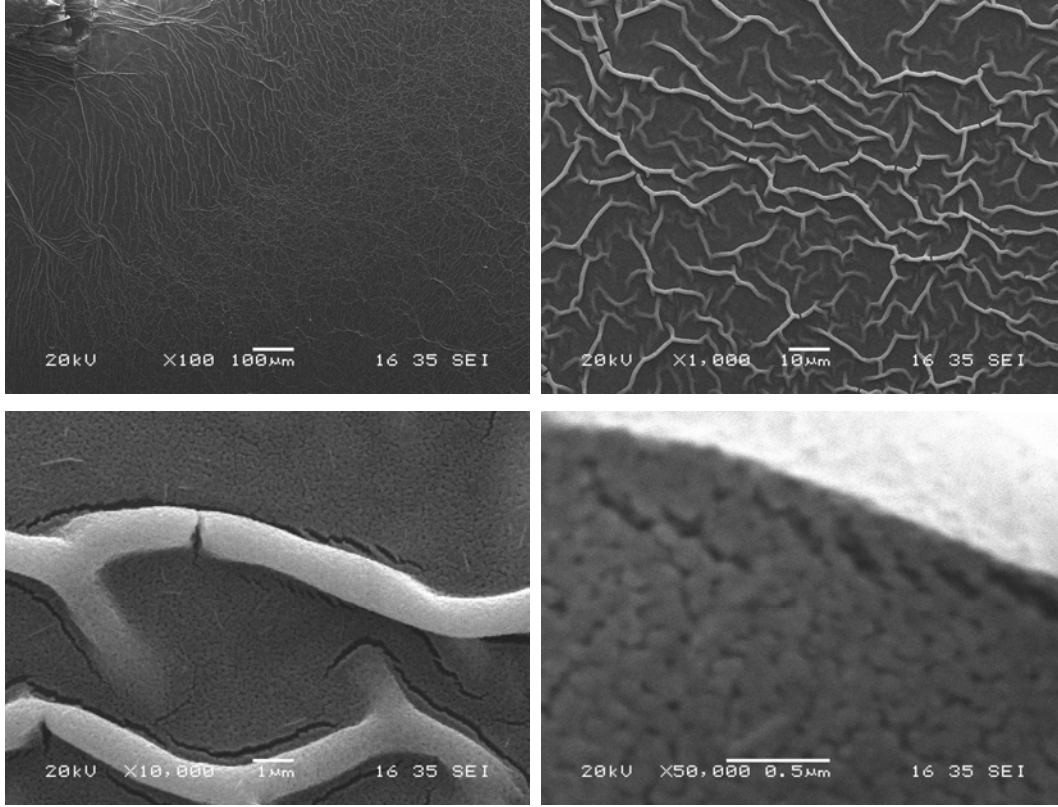


Şekil 4.48. 700 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

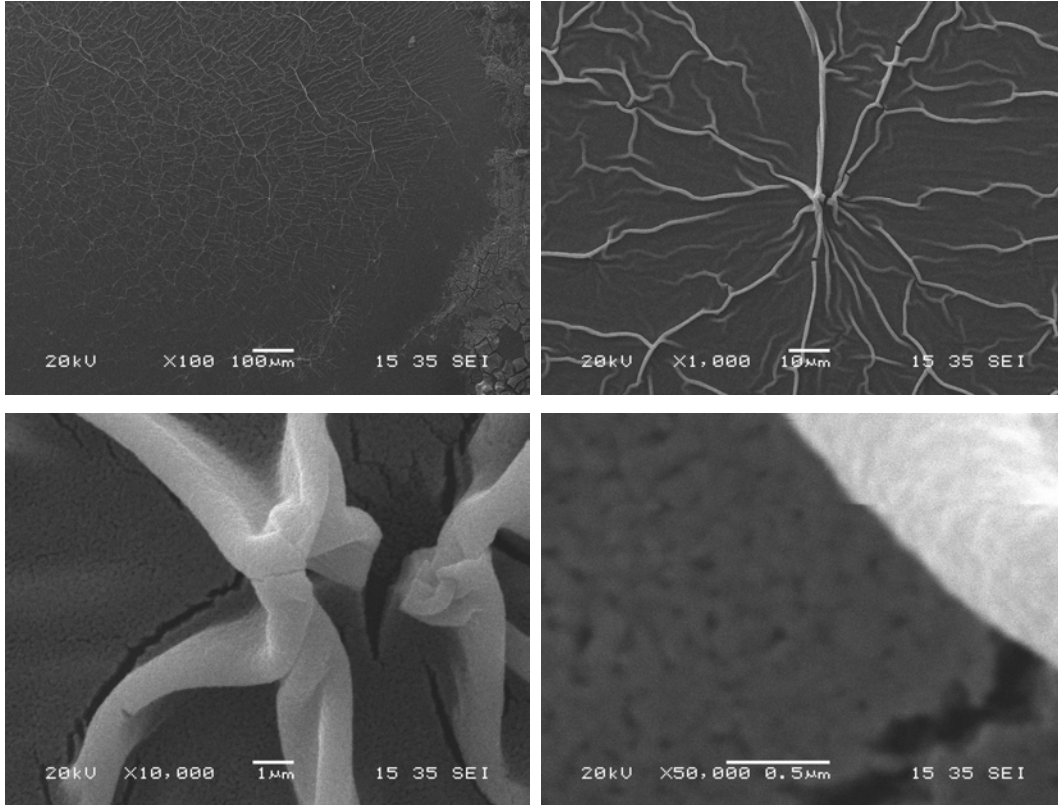


Şekil 4.49. 700 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

#### 4.3.9. 750 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri



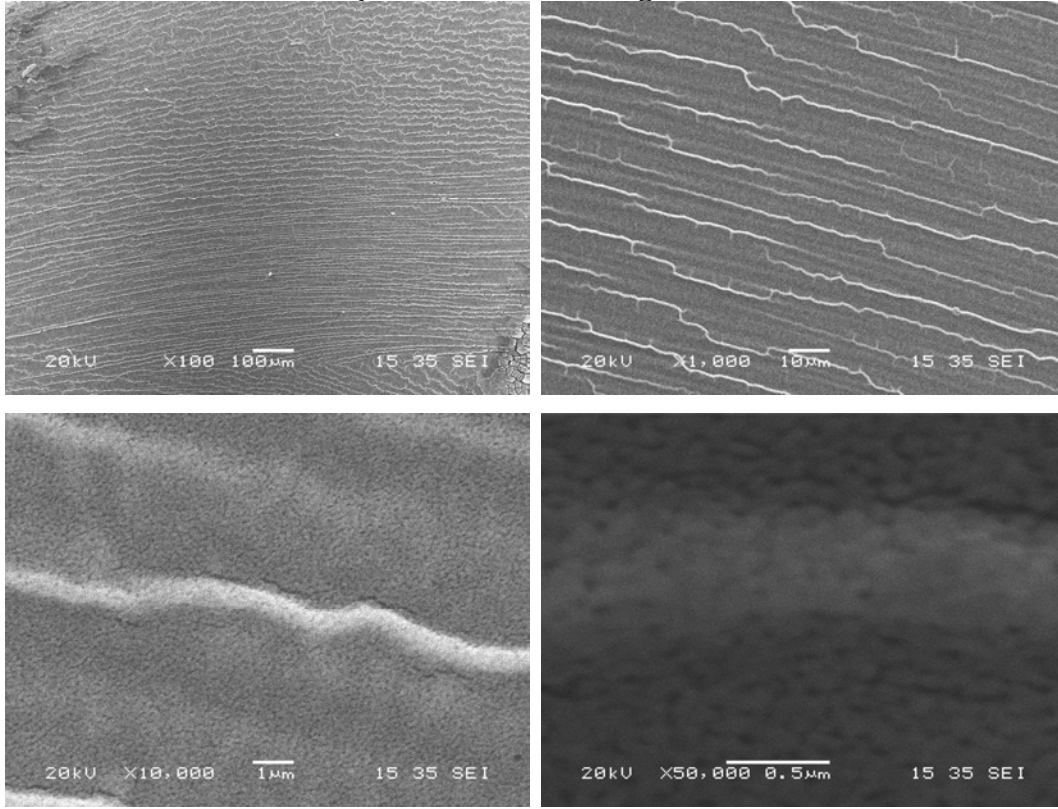
Şekil 4.50. 750 °C de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.



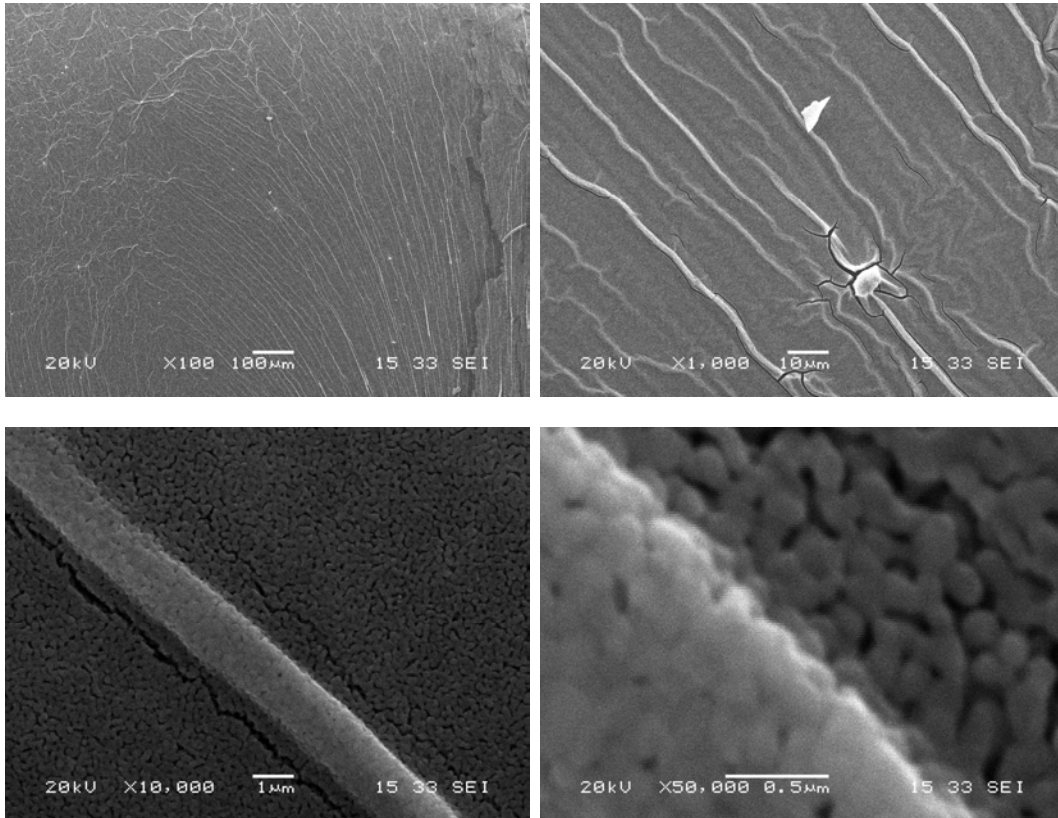
Şekil 4.51. 750 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.



#### 4.3.10. 800 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

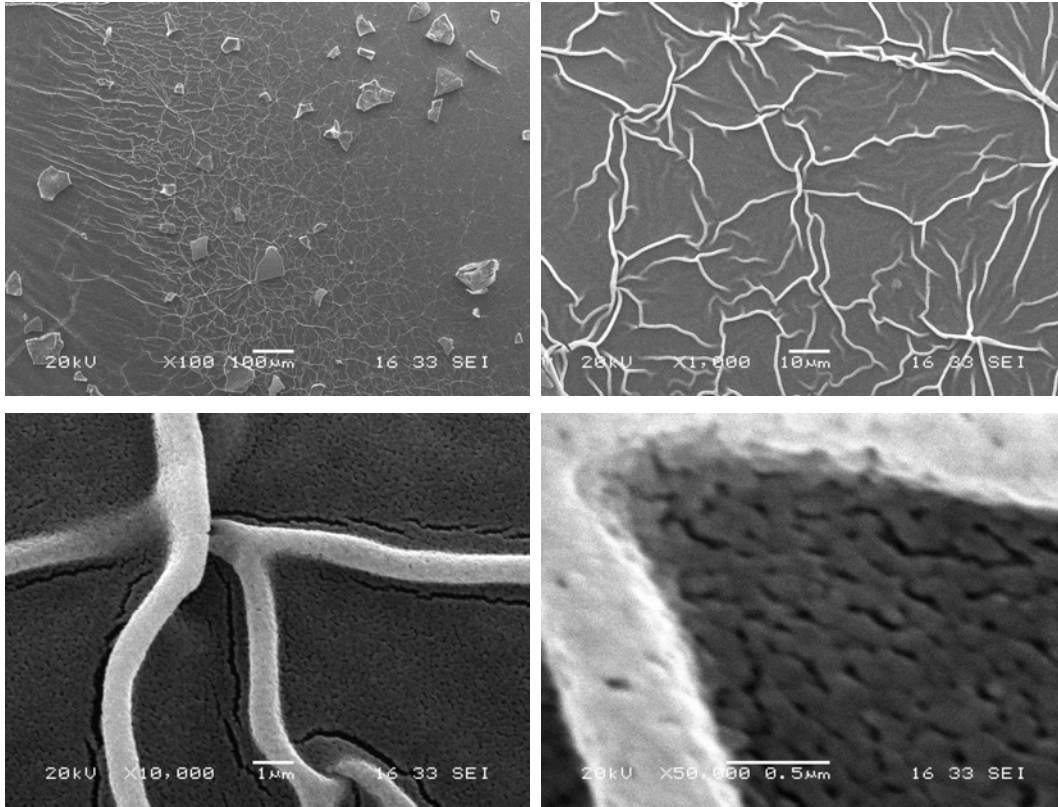


Şekil 4.52. 800 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

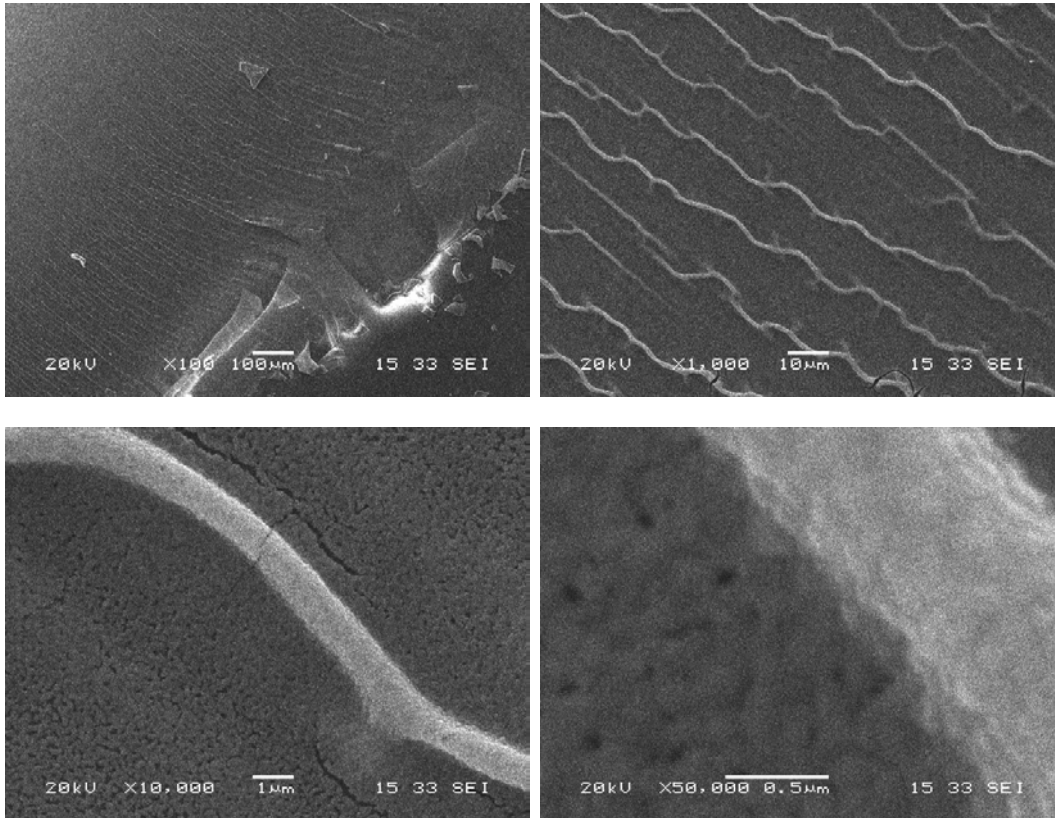


Şekil 4.53. 800 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

#### 4.3.11. 850 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

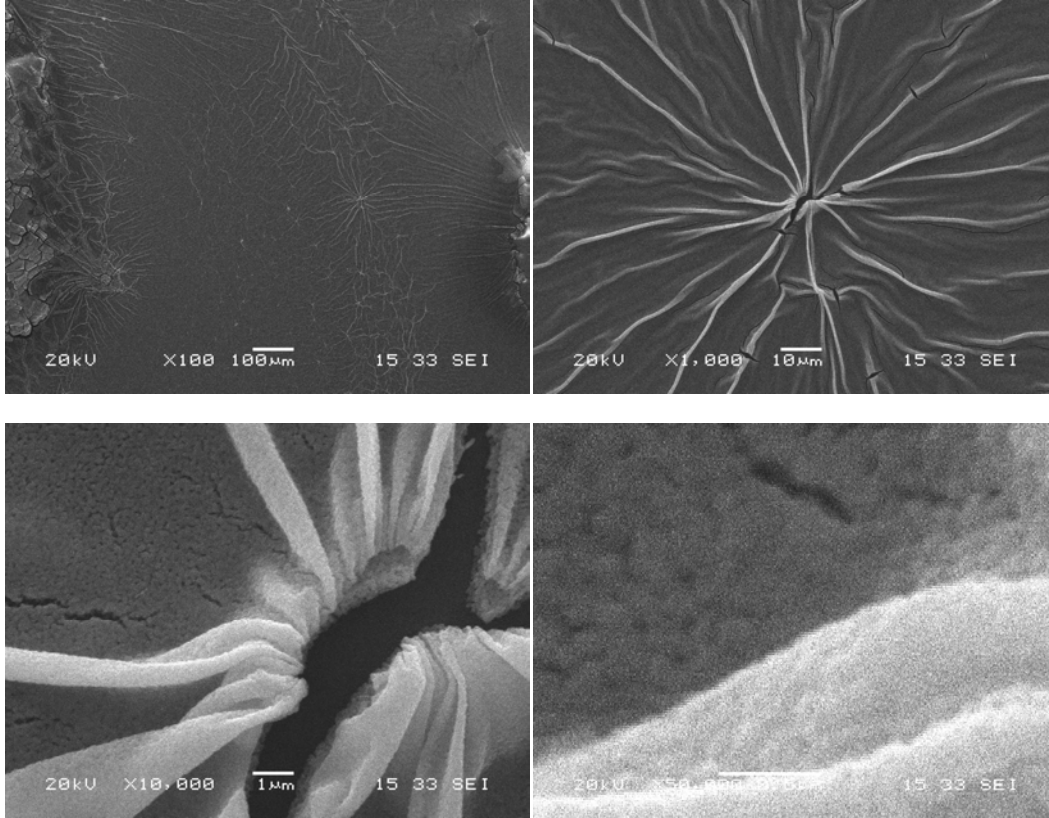


Şekil 4.54. 850 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

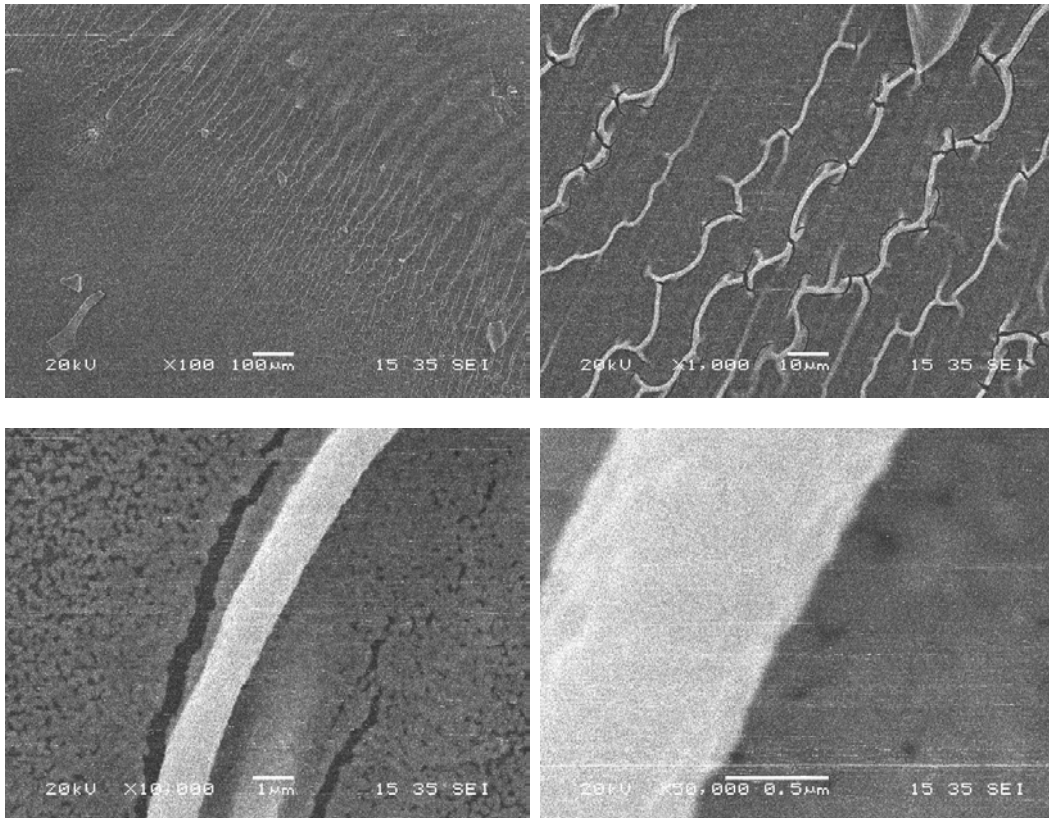


Şekil 4.55. 850 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

#### 4.3.12. 900 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

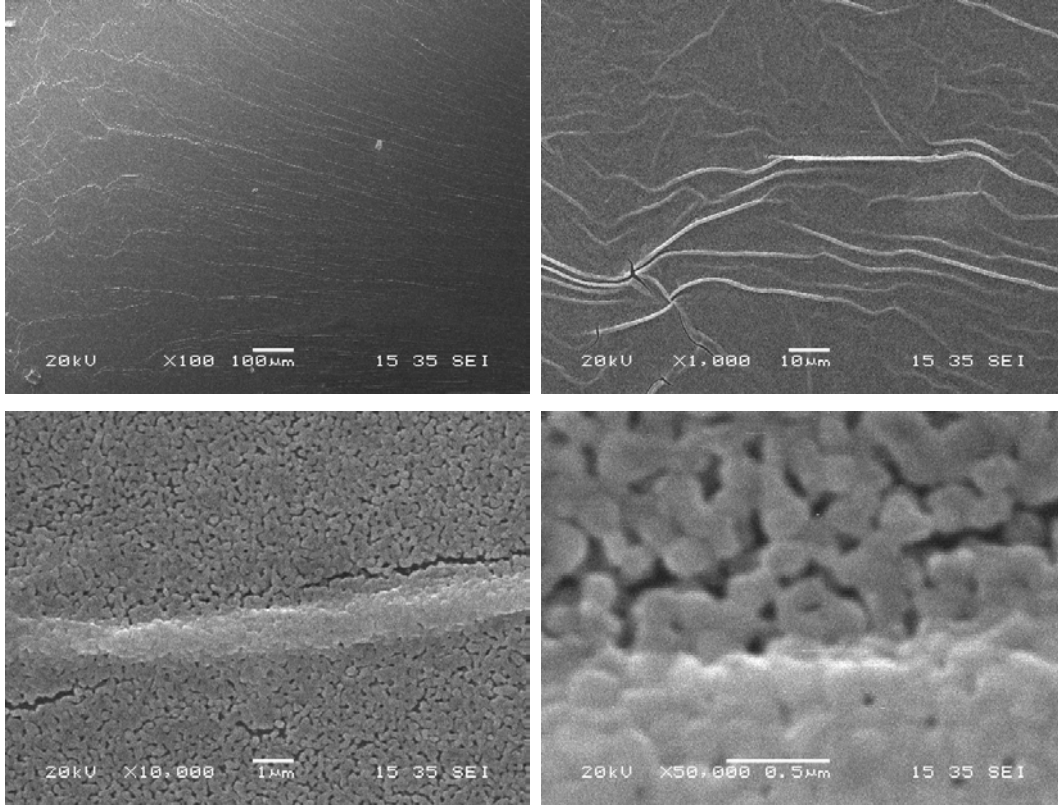


Şekil 4.56. 900 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

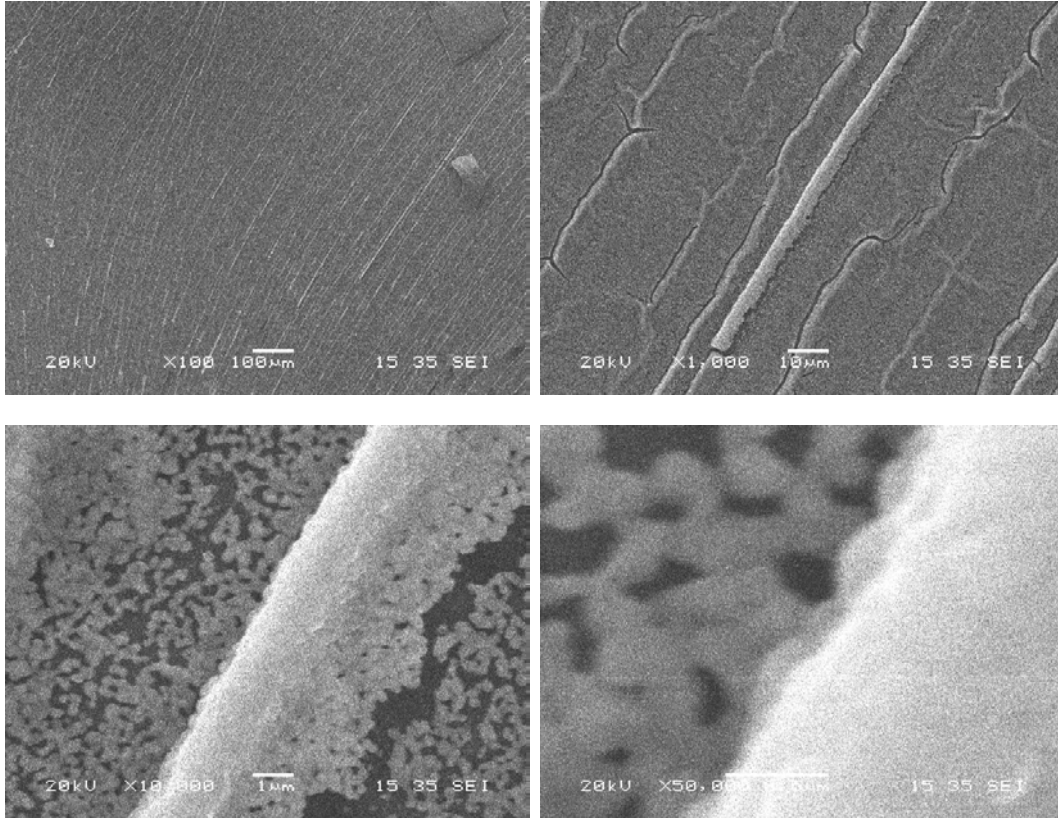


Şekil 4.57. 900 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

#### 4.3.13. 950 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

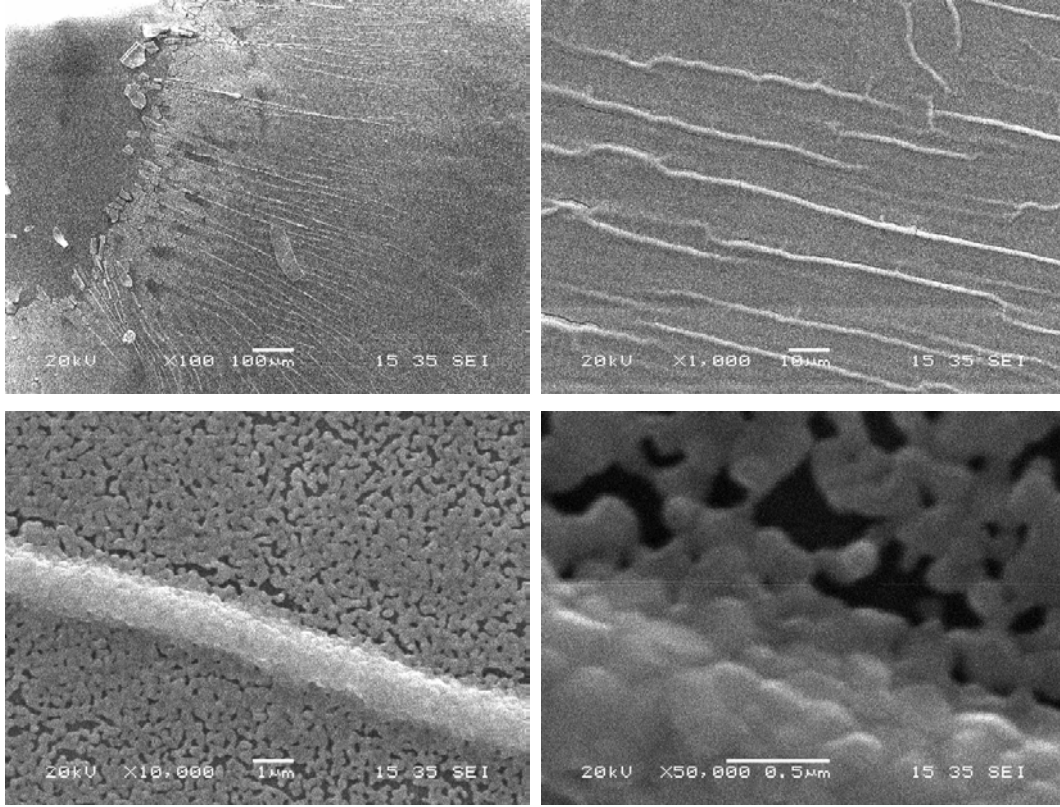


Şekil 4.58. 950 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

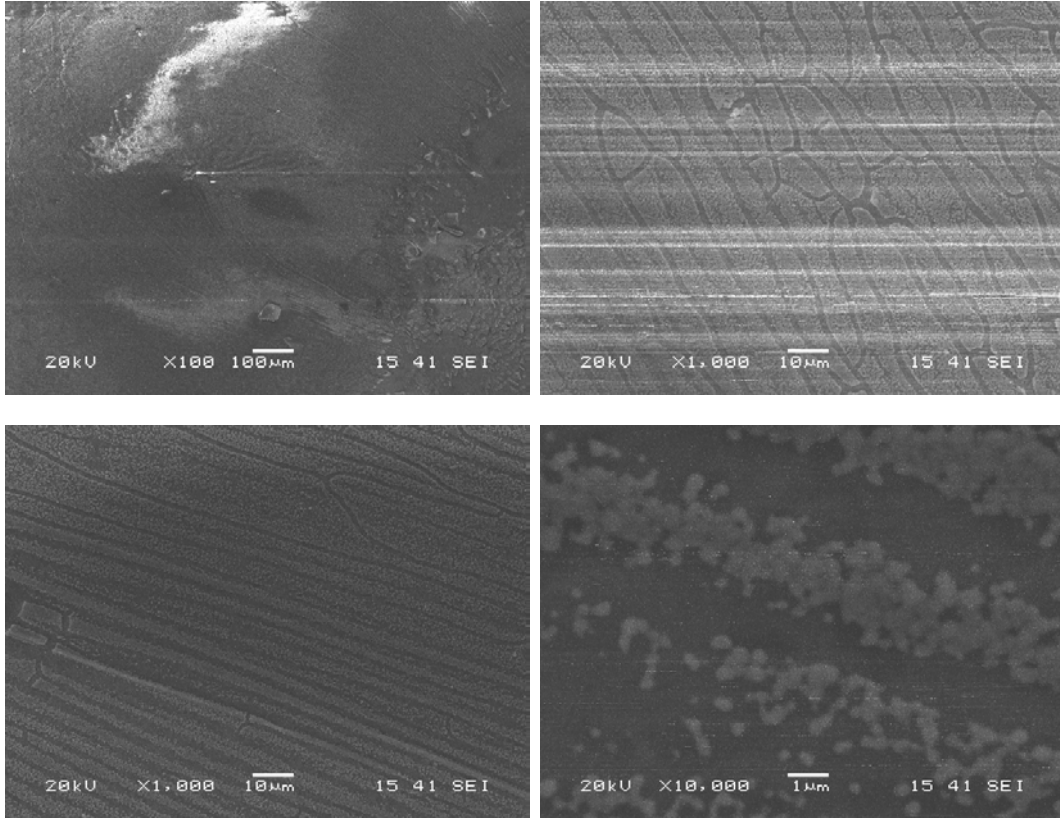


Şekil 4.59. 950 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

#### 4.3.14. 1000 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

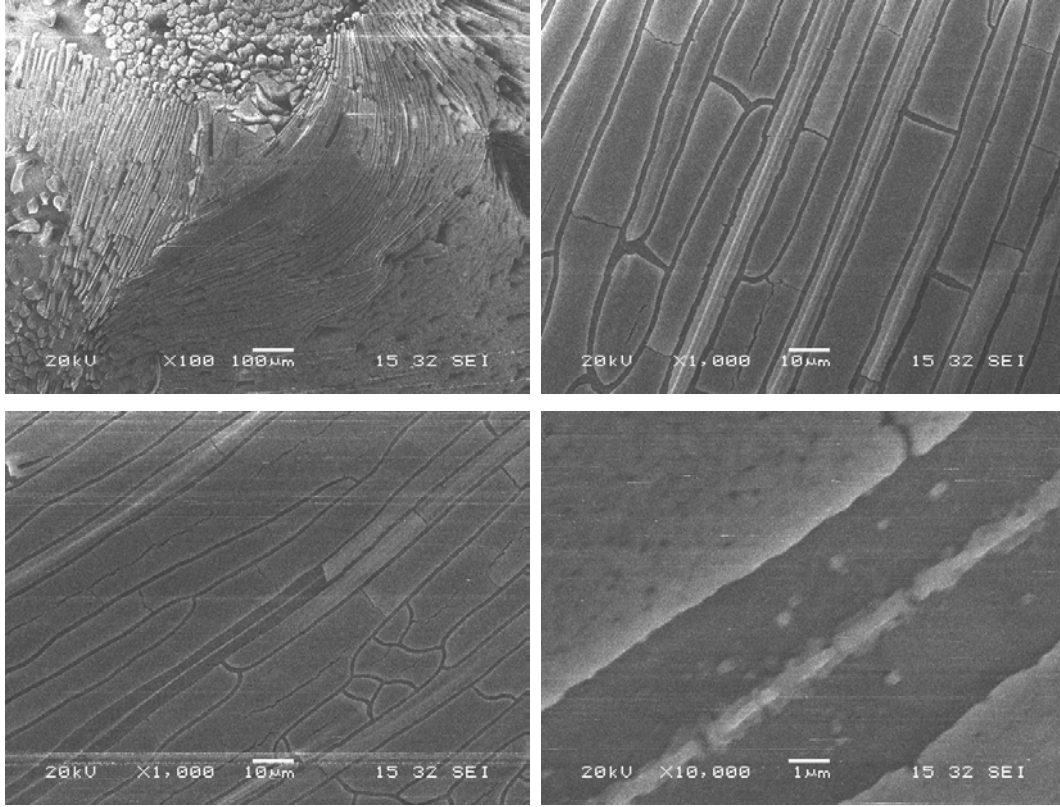


Şekil 4.60. 1000 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

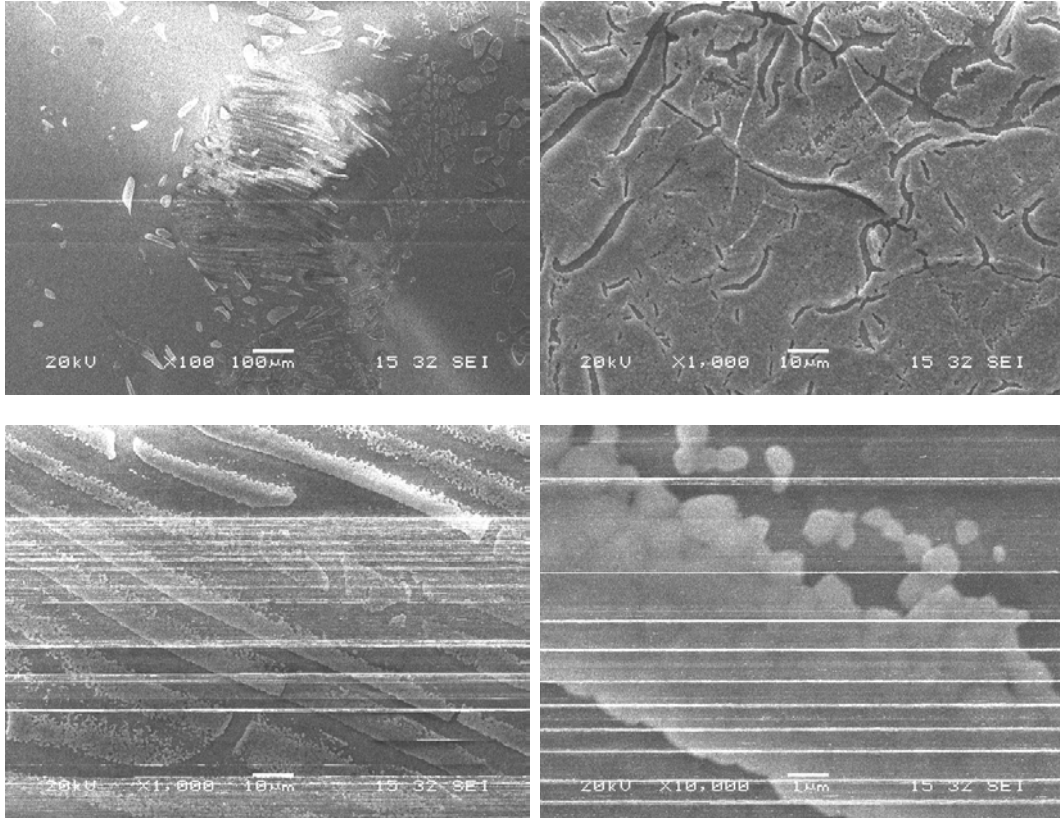


Şekil 4.61. 1000 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

#### 4.3.15. 1050 °C'de tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri

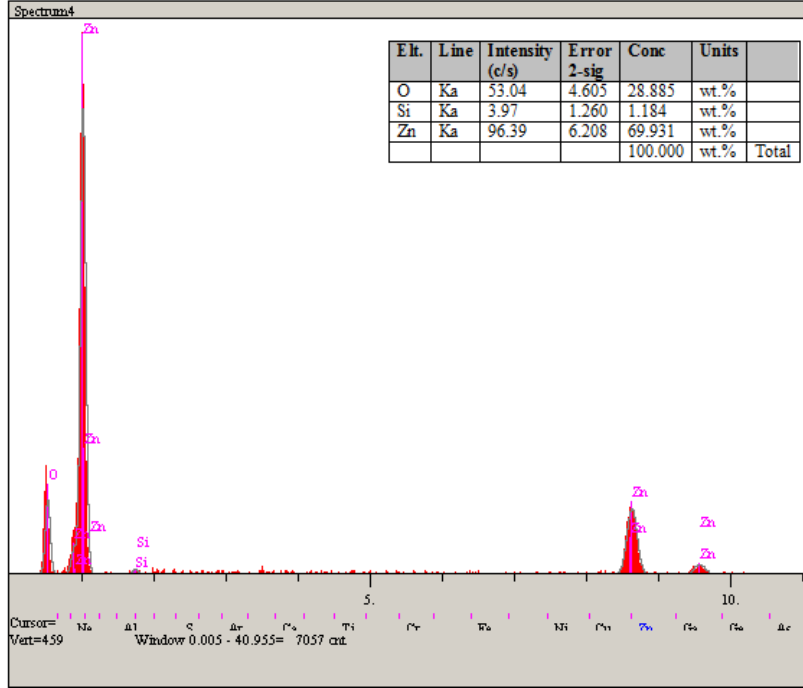


Şekil 4.62. 1050 °C'de 30 dk tavlanan numunenin SEM görüntüsü.



Şekil 4.63. 1050 °C'de 8 saat tavlanan numunenin SEM görüntüsü.

Numunelerdeki çinko oksit yapının doğrulanması amacıyla EDS (Energy Dispersive X-ray Analysis) spektrumuna da bakılmış (bu spektrumlar SEM analizlerinden elde edilebilmektedir) ve ilgili pikler gözlenerek yapının oluştuğu kanaatine ulaşılmıştır. Numunelerden bir tanesine ait EDS spektrumu Şekil 4. 64'te gösterilmiştir.

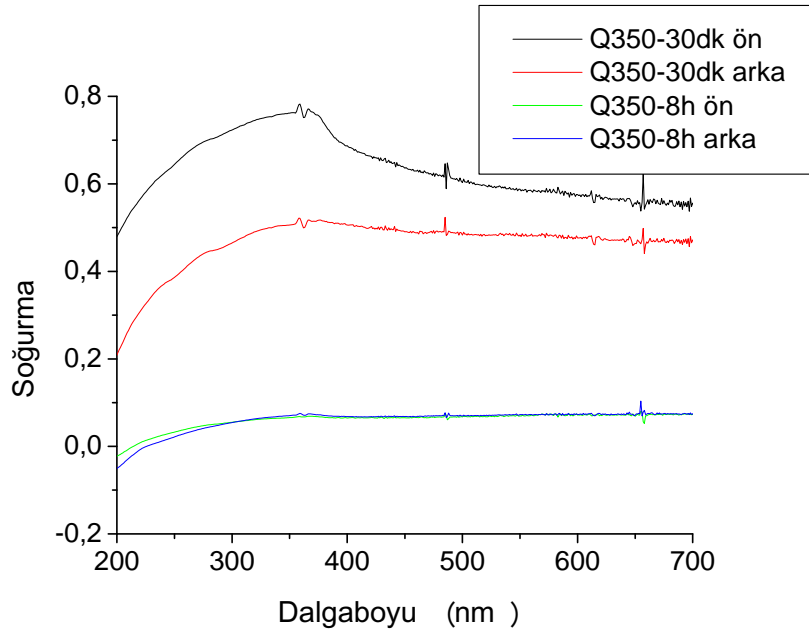


Şekil 4.64. 850 °C'de 30 dk tavlanan numunenin EDS görüntüsü.

#### 4.4. Soğurma Spektrumları

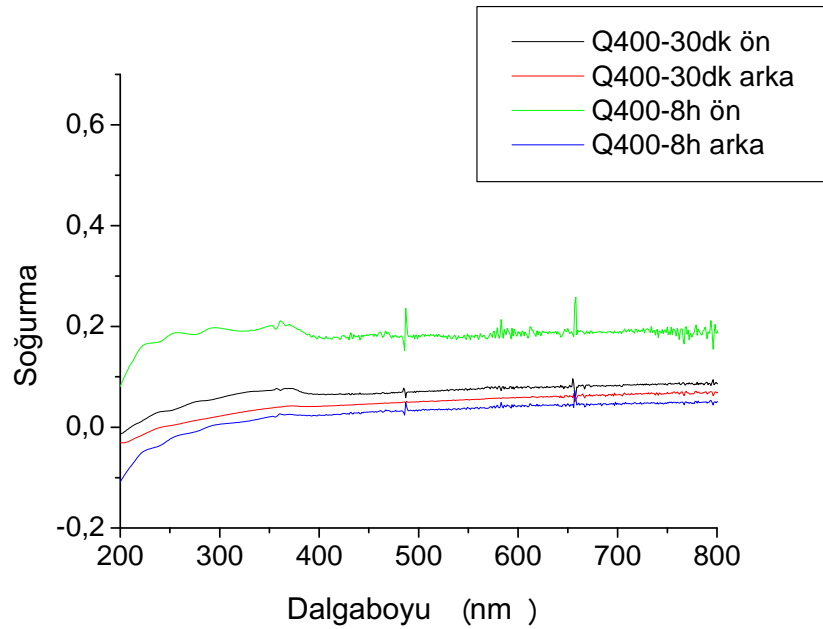
Kuartz kristal altlık üzerine kaplanmış (350-1050; 30 dk-8 saat) ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları, bir önceki bölümde bahsedilen Agilent 8453 UV-VIS spektrometrisiyle alınmıştır. Spektrumlar 200-1100 nm dalga boyu aralığında elde edilmişlerdir. Spektrumların sonuçları 200-700 nm aralığında resmedilmişlerdir (Şekil 4.65-78). Genelde üretilen ZnO ince filmlerin temel soğurma piki 360-370 nm aralığında olmakla birlikte 220, 245 ve 290 nm civarında da düşük şiddetli soğurma piklerine rastlanmıştır. 1000 ve 1050 °C'de 8 saat süreyle tavllanmış numunelerin willemite fazına geçmeleri sebebiyle anılan bu pikleri yok olmuşlardır. Bu yok oluş willemite fazının bir delili olarak değerlendirilmektedir (bkz Şekil 4.77-78).

#### 4.4.1. 350 °C'de soğurma spektrumu



Şekil 4.64. 350 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

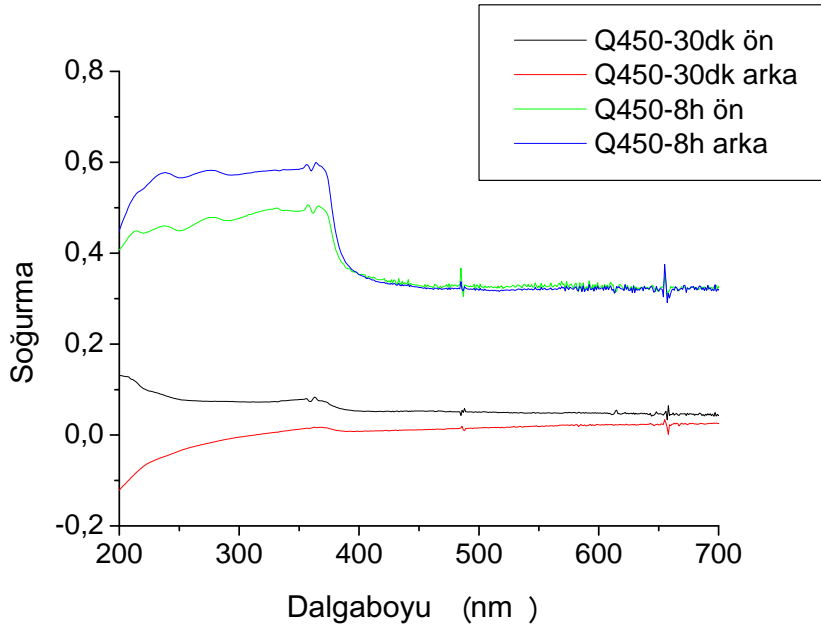
#### 4.4.2. 400 °C de soğurma spektrumu



Şekil 4.65. 400 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

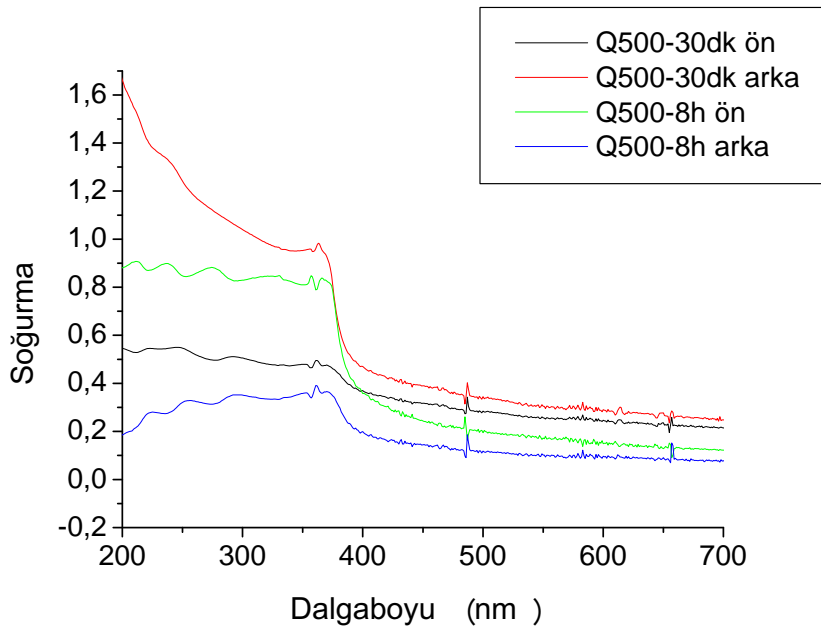


#### 4.4.3. 450 °C'de soğurma spektrumu



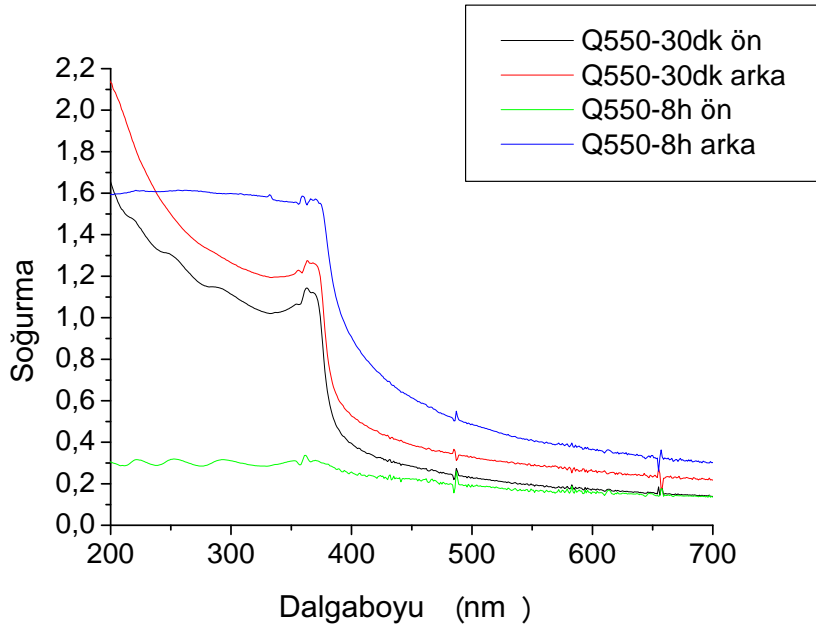
Şekil 4.66. 450 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.4.4. 500 °C'de soğurma spektrumu



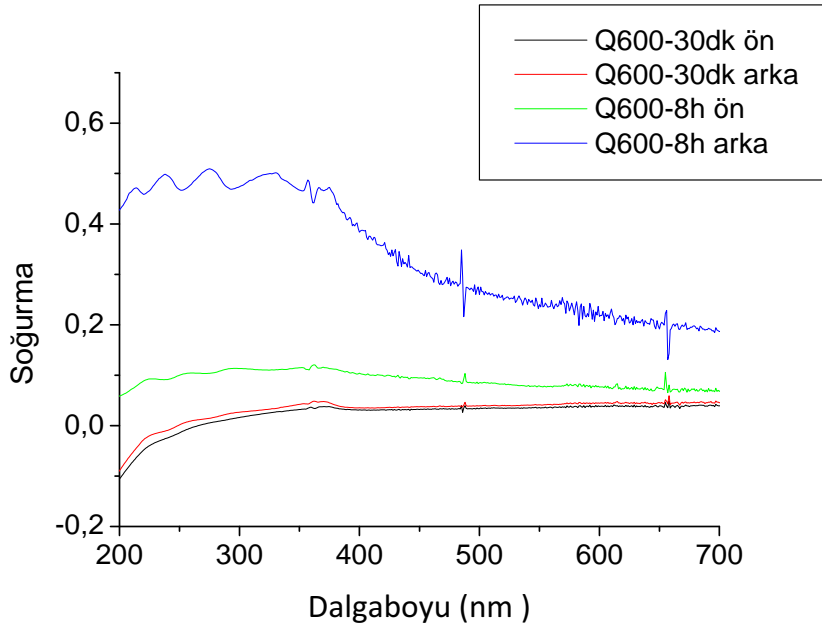
Şekil 4.67. 500 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.4.5. 550 °C'de soğurma spektrumu



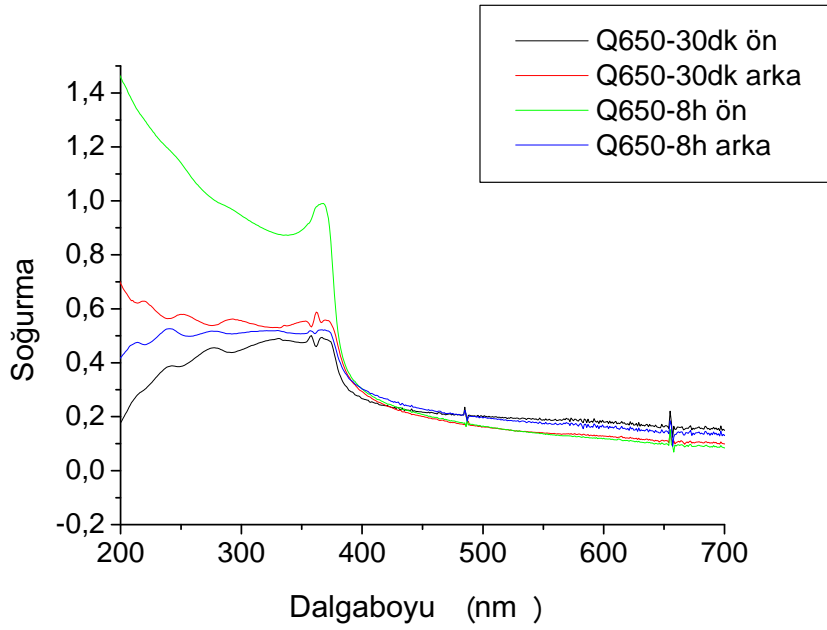
Şekil 4.68. 550 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.4.6. 600 °C'de soğurma spektrumu



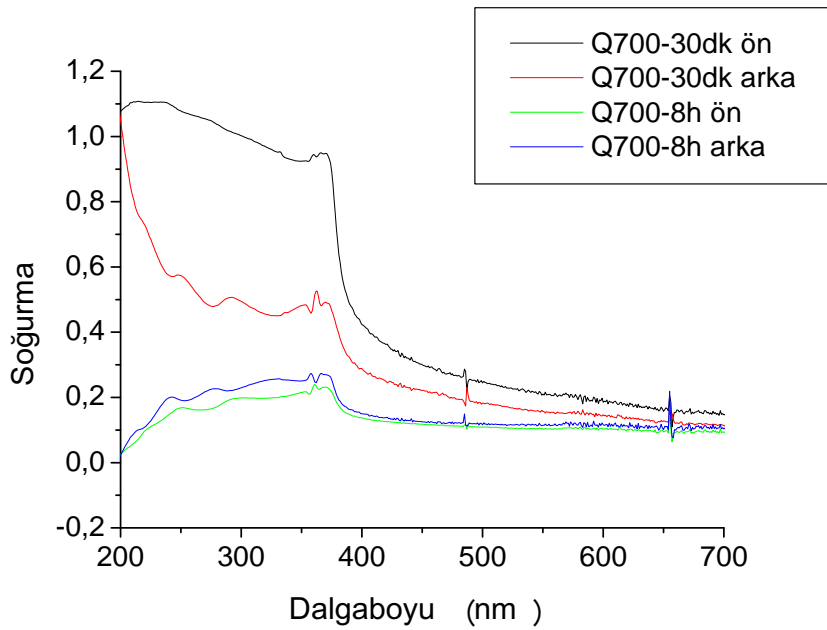
Şekil 4.69. 600 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.4.7. 650 °C'de soğurma spektrumu



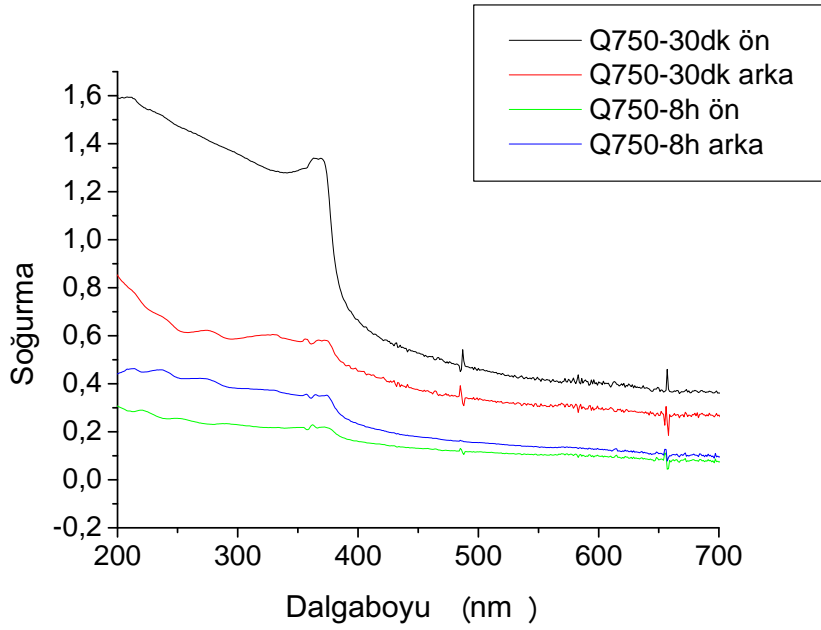
Şekil 4.70. 650 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.4.8. 700 °C'de soğurma spektrumu



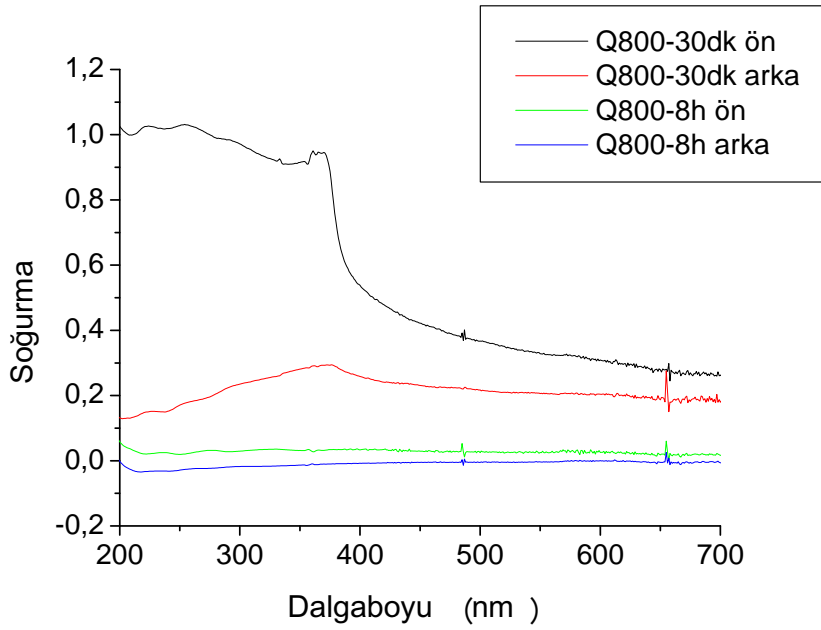
Şekil 4.71. 700 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.4.9. 750 °C’de soğurma spektrumu



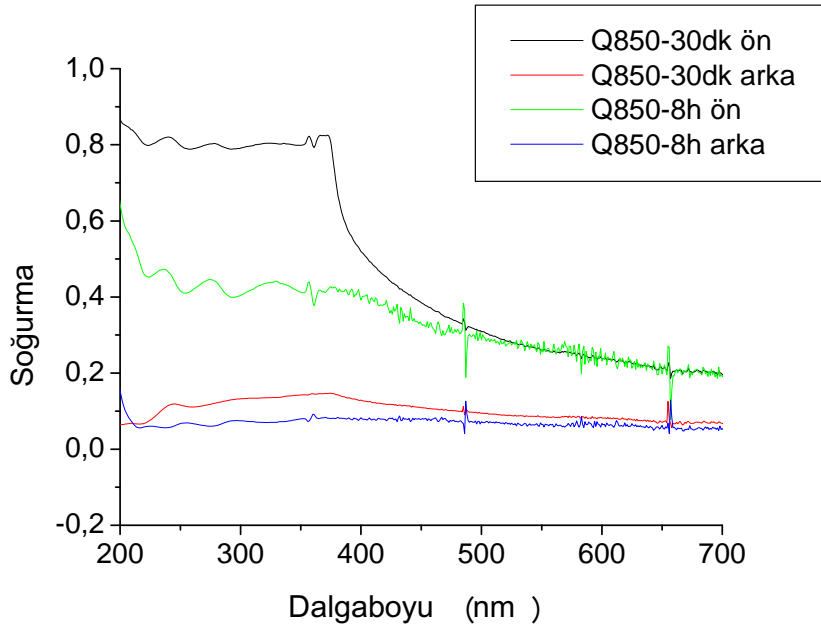
Şekil 4.72. 750 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.4.10. 800 °C’de soğurma spektrumu



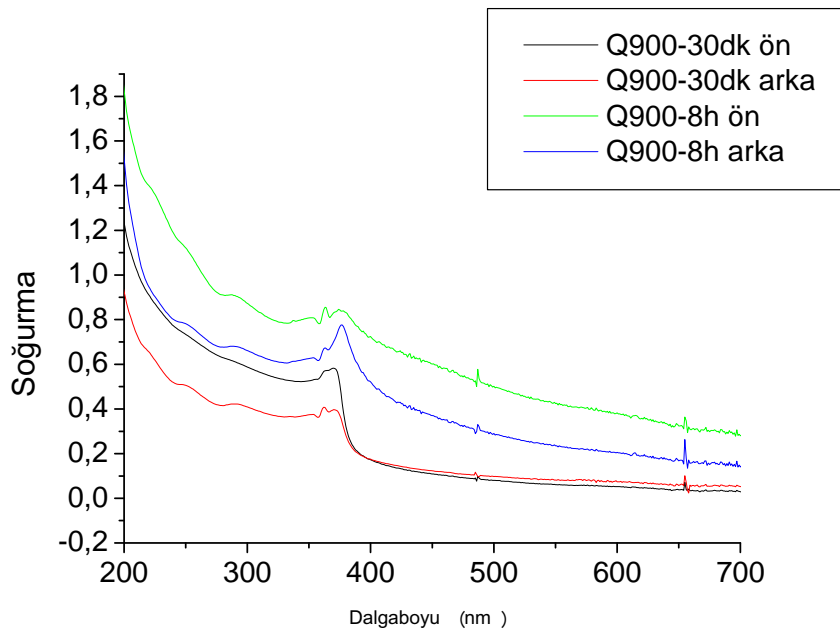
Şekil 4.73. 800 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.4.11. 850 °C’de soğurma spektrumu



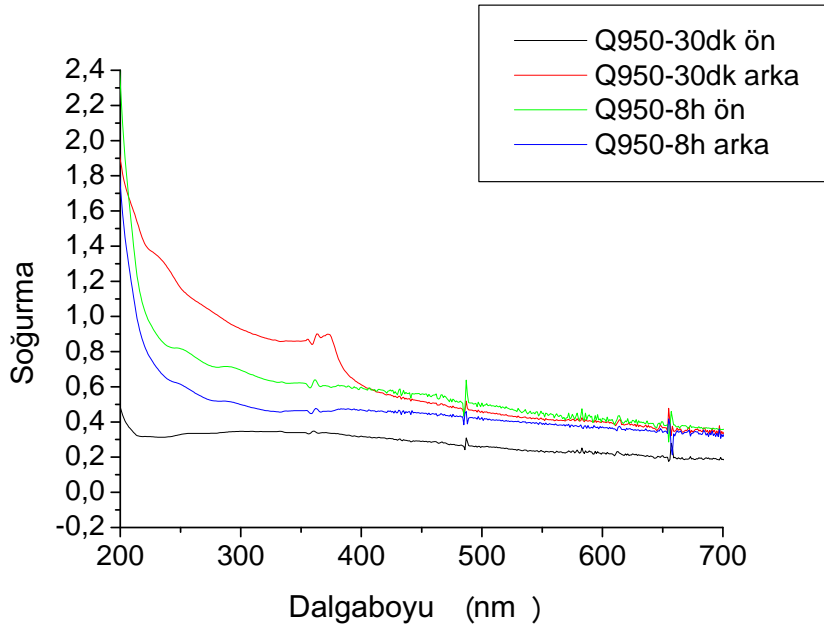
Şekil 4.74. 850 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.4.12. 900 °C’de soğurma spektrumu



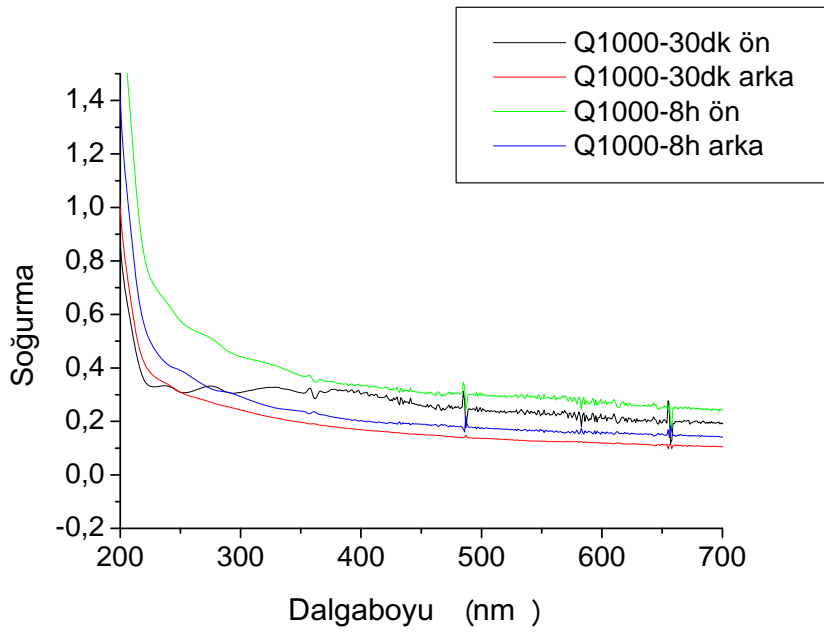
Şekil 4.75. 900 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.4.13. 950 °C’de soğurma spektrumu



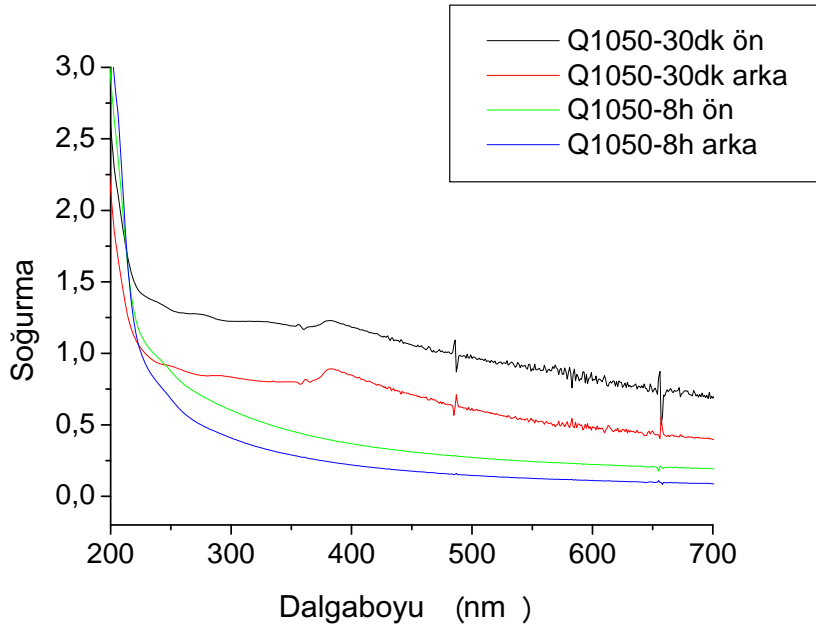
Şekil 4.76. 950 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.4.14. 1000 °C’de soğurma spektrumu



Şekil 4.77. 1000 °C’de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.4.15. 1050 °C'de soğurma spektrumu



Şekil 4.78. 1050 °C'de 30 dk-8 saat ön ve arkadan alınan grafikler.

#### 4.5. İleri Çalışmalar

Silika ve kuartz tabanlı malzemeler üzerine ZnO ince film kaplanması ve bu filmlerin tavlama sıcaklıklarının film kalitesi ve özelliklerine etkilerinin araştırıldığı bu çalışmanın devamında kristallenmenin tam olarak kaç derecede gerçekleştiğini anlama adına elde edilen filmlerin DTA analizi yapılabilir. Elde edilen numunelerin, ZnO floresans özelliği gösterdiği için, floresans özelliklerine bakılabilir ve bu numunelerden soğurma spektrumlarında ve XRD analizlerinde ilginç sonuç verenleri TEM analizine tabi tutulabilirler. Dedektör malzemesi ve dozimetre olarak da kullanılabilme potansiyellerinden ötürü numunelerin radyo ve termoluminesans özelliklerinin de araştırılması söz konusu olabilir. Ayrıca farklı, yüksek sıcaklığa dayanabilen taban maddeler üzerinde tüm bu çalışmalar tekrar edilebilir. Farklı yarıiletken ince filmleri düşünülerek çok katmanlı ince film üretimi yapılarak bu filmlerin fiziksel özellikleri de araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] GEZCİ, S., Katıhal Fiziği, İTÜ Yayınları, İstanbul, 1991.
- [2] DURLU, Tahsin Nuri, Katıhal Fiziğine Giriş, İstanbul, 1996.
- [3] KEER, H. V., Principles of the Solid State, Nisha Printers, New Delhi, India, 2005.
- [4] KARAOĞLU, B., Katıhal Fiziğine Giriş, Güven Yayınları, İstanbul, 1996.
- [5] 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.
- [6] S. O'Brien et al. / Thin Solid Films 516 (2008) 1391–1395.
- [7] Brinker, C.J. and Scherer, G.W., 1990. Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc., San Diego.
- [8] Bronside, D.E., Macosko, C.W., and Scriven, L.E., J. Imaging Tech., Vol. 13, pp. 122-129, (1987)
- [9] Higgins, B., Phys. Fluids, Vol. 29, pp. 3522-3529 (1986).
- [10] Dislich, H., and Hussmann, E., Thin Solid Films, Vol. 98, pp. 129 (1981).
- [11] COMBA, B. Sol-gel Yöntemi ile ZnO Kuantum Noktalarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] V. Günay, Ş. Yılmaz, “Cam Seramikler Bilim ve Teknolojisi”, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, ISBN 978-975-402-535-3, 2010.



- [16] M.Takesue, H.Hayashi, R.R.Smith Jr, Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A Review, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55 (2009), 98-124.
- [17] N. Canikoğlu, N. Toplan, K. Yıldız, H. Ö. Toplan, “Densification and grain growth of SiO<sub>2</sub>-doped ZnO”, *Ceramics International* 32 (2006) 127-132.

## ÖZGEÇMİŞ

Özlem ERTEK, 25.01.1985' de Kocaeli' nin Gölcük ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini İhsaniye Denizevler İlköğretim Okulu'nda tamamladı. Orta öğrenimini Gölcük İmam Hatip Lisesinde ve lise öğrenimini ise Gölcük Anadolu İmam Hatip Lisesinde bitirdi. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde okumaya başladı. 2005 yılında aynı fakültenin Matematik Bölümü'nde çift anadal programına (ÇAP) kayıt oldu. 2008 yılında Fizik ve Matematik Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik EABD'de Yüksek Lisans Eğitimi yapmaya başladı.