

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

**MAGNEZYUM KATKILI YARI İLETKEN İNCE  
FİLMLEİN OPTİK ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ayşe KAYA BALTA**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

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

**Mayıs 2017**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNEZYUM KATKILI YARI İLETKEN İNCE  
FİLMLEİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe KAYA BALTA

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 24/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. İbrahim OKUR  
Jüri Başkanı



Doç. Dr. Timur CANEL  
Üye



Doç. Dr. Davut AVCI  
Üye

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ayşe KAYA BALTA

24.04.2017

## TEŞEKKÜR

Bu çalıőmayı hazırlamamda yardımlarını esirgemeyen ve gerçek anlamda desteğini s¼rekli hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. İbrahim OKUR'a ve bug¼ne gelmemi sağlayan bana emeği geçmiş b¼t¼n hocalarıma teőekk¼r¼ kendime bir borç bilirim.

Ayrıca hayatım boyunca benden maddi manevi desteğini hiç esirgemeyen, sahip olduğum her Őeyin mimarı olan sevgili aileme ve değerli eőime de minnettarlığımı bildiririm. Çalıőmamın son zamanında gelerek hayatıma anlam katan canım kızım, varlığın herŐeye değer, sana da verdiğin motivasyon için sonsuz teőekk¼rler.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER KISALTMALAR LİSTESİ .....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	v
TABLolar LİSTESİ .....	ix
ÖZET .....	x
SUMMARY .....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
KRİSTAL YAPI VE KAPLAMA TÜRLERİ .....	5
2.1. Kristal Yapı .....	5
2.1.1. Kristal örgü .....	6
2.1.2. Temel örgü türleri .....	7
2.1.2.1. İki boyutlu örgü türleri .....	7
2.1.2.2. Üç boyutlu örgü türleri .....	8
2.1.3. Basit bileşiklerin kristal yapıları .....	11
2.1.3.1. Sodyum klorür (NaCl) yapı .....	11
2.1.3.2. Sezyum klorür (CsCl) yapı .....	12
2.1.3.3. Sıkı paket altıgen yapı (hcp) .....	12
2.1.3.4. Elmas yapı .....	13
2.1.3.5. Çinko oksit (ZnO) kristal yapısı .....	13
2.2. İnce Film Kaplama Yöntemleri .....	15

2.2.1. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD) .....	15
2.2.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) .....	16
2.2.3. Sol-jel yöntemi .....	16
2.3. İnce Filmlerde Karakterizasyon Ölçüm Teknikleri .....	22
2.3.1. Taramalı electron mikroskobu (SEM) .....	22
2.3.2. X-ışını kırınımı (XRD) .....	24
2.4. ZnO İle Yapılan Çalışmalar .....	24

### BÖLÜM 3.

Mg KATKILI ZnO İNCE FİMLERİN OPTİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ .....	26
3.1. Giriş .....	26
3.2. Sol-Jel Ve Numune Hazırlığı .....	26
3.3. XRD Sonuçları .....	28
3.4. SEM Sonuçları .....	36
3.5. Soğurma Spektrumları .....	52

### BÖLÜM 4.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	61
KAYNAKLAR .....	63
ÖZGEÇMİŞ .....	65

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$a, b, c$	: Temel öteleme vektörleri
$\text{Å}$	: $10^{-10}$ metre
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme yöntemi
M	: Molarite
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme yöntemi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirmeli elektron mikroskobu
$t$	: Filmin kalınlığı
UV-Vis	: Moraltı-görünür bölge
XRD	: X-ışını kırınımı
$\alpha, \beta, \gamma$	: Üç boyutlu örgü vektörleri arasındaki açılar
$\lambda$	: Dalgaboyu
$\theta$	: Bragg yansıma açısı

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kristal yapısı .....	5
Şekil 2.2.	Üç boyutlu bir kristal örgüde birim hücre ve kristalografik eksenler .....	6
Şekil 2.3.	İki boyutlu uzayda beş örgü türü .....	7
Şekil 2.4.	Üç boyutlu uzayda öteleme vektörleri aralarındaki açısı.....	8
Şekil 2.5.	Üç boyutlu uzayda 14 farklı örgü türü.....	9
Şekil 2.6.	Basit kübik yapı.....	10
Şekil 2.7.	Elmas kristal yapısı.....	13
Şekil 2.8.	ZnO hekzagonal örgüsü.....	14
Şekil 2.9.	PVD yönteminin sınıflandırılması.....	15
Şekil 2.10.	Döndürme yöntemi ile film kaplamanın şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.11.	Döndürme hızı ve süresinin film kalınlığı üzerindeki etkisi.....	19
Şekil 2.12.	Polen tanelerinin SEM görüntüsü.....	23
Şekil 3.1.	ZnO/Mg:ZnO ince filmlerin üretiminde kullanılan akış diyagramı.....	27
Şekil 3.2.	0,5 molar ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	28
Şekil 3.3.	0,5 molar MgO ince filmin XRD spektrumu.....	29
Şekil 3.4.	0,5 molar %1 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	30
Şekil 3.5.	%5 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	30
Şekil 3.6.	%15 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	31
Şekil 3.7.	%20 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	31
Şekil 3.8.	%30 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	32
Şekil 3.9.	%40 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	32



Şekil 3.10.	%50 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	33
Şekil 3.11.	%70 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	33
Şekil 3.12.	%90 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	34
Şekil 3.13.	0,5 molar katkısız 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	36
Şekil 3.14.	0,5 molar %1 Mg katkılı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 3.15.	0,5 molar %3 Mg katkılı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 3.16.	0,5 molar %5 Mg katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	38
Şekil 3.17.	0,5 molar %7 Mg katkılı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	38
Şekil 3.18.	0,5 molar %10 Mg katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	39
Şekil 3.19.	0,5 molar %15 Mg katkılı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	39
Şekil 3.20.	0,5 molar %20 Mg katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	40
Şekil 3.21.	0,5 molar %30 Mg katkılı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	40
Şekil 3.22.	0,5 molar %40 Mg katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	41
Şekil 3.23.	0,5 molar %50 Mg katkılı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	41
Şekil 3.24.	0,5 molar %70 Mg katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 3.25.	0,5 molar %90 Mg katkılı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 3.26.	0,5 molar %100 Mg katkılı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	43

Şekil 3.27.	0,5 molar katkısız 6 saat tavlanylup yavaş soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı....	44
Şekil 3.28.	0,5 molar %1 Mg katkılı 6 saat tavlanylup yavaş soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.....	45
Şekil 3.29.	0,5 molar %5 Mg katkılı 6 saat tavlanylup yavaş soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.....	46
Şekil 3.30.	0,5 molar %15 Mg katkılı 6 saat tavlanylup ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.....	47
Şekil 3.31.	0,5 molar %30 Mg katkılı 6 saat tavlanylup ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.....	48
Şekil 3.32.	0,5 molar %50 Mg katkılı 6 saat tavlanylup ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.....	49
Şekil 3.33.	0,5 molar %70 Mg katkılı 6 saat tavlanylup ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.....	50
Şekil 3.34.	0,5 molar %90 Mg katkılı 6 saat tavlanylup ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.....	51
Şekil 3.35.	0,5 molar %100 Mg katkılı 6 saat tavlanylup ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.....	52
Şekil 3.36.	0,5 molar ZnO ince filmin soğurma spektrumu.....	53
Şekil 3.37.	0,5 molar %1 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu....	53
Şekil 3.38.	%3 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.....	54
Şekil 3.39.	%5 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.....	54
Şekil 3.40.	%10 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.....	55
Şekil 3.41.	%15 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.....	55

Şekil 3.42.	%20 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.....	56
Şekil 3.43.	%30 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.....	56
Şekil 3.44.	%40 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.....	57
Şekil 3.45.	%50 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.....	57
Şekil 3.46.	%70 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.....	58
Şekil 3.47.	%90 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.....	58
Şekil 3.48.	MgO ince filmin soğurma spektrumu.....	59

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Kristal sistemleri.....	10
Tablo 2.2.	MgO kristalinin fiziksel özellikleri.....	12
Tablo 2.3.	ZnO kristalinin fiziksel özellikleri.....	14

## ÖZET

Anahtar kelimeler: İnce film, ZnO ince film kaplama, Molarite, Mg katkılama, Amorf yapı, Kristal yapı, Optik spektrum, XRD, SEM.

Bu çalışmada, farklı yüzdelerde Mg katkılanmış ZnO ince filmler mikroskop altlıklar üzerine spin kaplama yöntemiyle kaplanmış ve bu filmlerin mekanik ve optik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca bu ZnO ince filmler belli sıcaklıklarda tavlandıktan sonra, elde edilen filmlere ait fiziksel özellikler belirlenmeye çalışılmıştır.

Giriş bölümünden sonraki ikinci bölümde amorf ve kristal yapılar hakkında kısa bilgi verilip ince film kaplama teknikleri kısaca ifade edilmiş ve çalışmanın deneysel olan ilk bölümünde (Bölüm 3) farklı yüzdelerde Mg katkılanan ZnO ince filmlere ait sonuçlar ifade edilmiştir. Bu ZnO ince filmlerin XRD, SEM, UV-Vis sonuçları verilmiş ve yorumlanmıştır. Son bölümde ileri çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

# **OPTICAL PROPERTIES OF Mg DOPED SEMICONDUCTOR THIN FILMS**

## **SUMMARY**

Keywords: Thin films, ZnO coatings, molarity, Mg doped, amorphous structure, crystal structure, optical spectra, XRD, SEM.

In this study, Mg-doped ZnO thin films in different percentages were coated on microscope substrates by spin coating method and then the mechanical and optical properties of these films were investigated. Furthermore, after these ZnO thin films annealed at certain temperatures, the physical properties of the obtained films were tried to be determined.

In the second section after the introduction chapter, a brief information about amorphous and crystal structures is given, and thin film coating techniques are expressed and the results of ZnO thin films doped with Mg at different percentages are expressed in the first experimental section of the work (Chapter 3). XRD, SEM, UV-Vis results of these ZnO thin films were given and interpreted in this chapter. In the last section, suggestions were made for further studies.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Optoelektronik (optik elektroniği), elektrik/ışık; electron/foton; ışık/elektrik; foton/elektron dönüştürme işlemlerinin gerçekleştirildiği teknoloji anlamına gelmektedir. Yani ışıkla etkileşen herhangi bir katı/sıvı/gaz yapının incelenmesi ve bu inceleme sonuçlarının insanoğlunun kullanımına sokulması sürecinin adıdır. Çalışmada kullanılan elektromanyetik radyasyonla kastedilen kızılötesi, görünür bölge ve mor ötesini kapsayan bölgenin tamamıdır.

Optoelektronik teknolojisinin günümüzde önemli ve etkin bir yeri vardır. Yaygın olarak kullanılan, yarıiletken lazer, LED, fotodedektörler, optik iletişim sistemleri ve optik modülatörler gibi teknolojiler optoelektronikğin ürünleridir. Optoelektronikğin günlük hayattaki kullanım alanları ise oldukça geniştir; barkod okuyucular, savunma sanayisinde gece görüş cihazları, takip sistemleri, iletişim sektöründe optik fiberler, modülatörler, bilişim sektöründe manyetik CD, VCD, DVD-Blueray, sağlık sektöründe lazer neşterler gibi uygulama alanlarından bahsedebiliriz.

İnce film teknolojisi yoluyla elde edilen filmlerin özelliklerinin incelenmesi günümüzde fiziğin en fazla araştırma yapılan alanlarından biridir. İnce filmlerin kalınlığı 0.5 nm ile 1µm değişkenlik gösterir. İnce film çeşitlerini; organik, inorganik, polimerik, payroelektrik, ferroelektrik, şeffaf, alaşım, iletken, süperiletken ve amorf yarıiletken olarak kullanılan malzemenin cinsine göre sıralayabiliriz. İnce film teknolojisinin avantajlarından bahsedecek olursak; ince filmin tüm elemanları yüzeye yayılır ve bu sayede ölçüm yapılırken yüzey rahatlıkla incelenebilir, ayrıca optik dalga boyları mikro dalgalardan yüz kat daha küçüktür yani ince film optik aygıtlar çok küçük yapılabilirler ve tek bir taşıyıcı üzerine yerleştirilip bir diğerrinin yanında bulunabilirler. Optik sistemlerde ince filmler kullanıldığında doğal olarak daha az yer kaplarlar. Daha ekonomiktirler ve çevresel

farklılıklardan daha az etkilenirler. Sonuç olarak çok küçük hacimlerde birçok işlev görebilir, hızlı elektronik devre elemanlarının yapımını kolaylaştırırlar.

İnce filmler yaygın olarak, elektronik, otomotiv, gıda, beyaz eşya, cam ve telekomünikasyon sanayisinde kullanılmakla birlikte, optik, elektrik mühendisliği, ofis elemanları ve taşıtlarda da ince film uygulamalarına rastlanır. Koruyucu tabaka, devre elemanları, girişim filtresi, optik filtreler, tek geçişli aynalar ve kamera lensleri ince film kullanımı sonucu elde edilen malzemelerdir. Bu malzemelerin kimyasal özellikleri sıvı ve gaz sensörlerinde, optik özellikleri dalga boyu seçici filtrelerde, elektriksel özellikleri iletkenlik uygulamalarında, manyetik özellikleri CD/DVD Rom vb. manyetik depolama birimlerinde, mekanik özellikleri aşınma/korozyon süreçlerinde, ısı özellikleri ise yalıtımla ilgili uygulamalarda istihdam edilirler.

İnce film üretilmesi için istenilen film özelliklerine göre ince film kaplama teknikleri vardır. Genel olarak kaplama tekniklerini kaplama malzemesinin fiziksel yapısına göre çözültüden yapılan kaplamalar, katı halden yapılan kaplamalar, sıvı veya yarı sıvı halden yapılan kaplamalar ve buhar fazından yapılan kaplamalar olarak dört grupta inceleyebiliriz. Bu kaplama yöntemlerinden ince film elde etmek için kullanılan buhar fazından yapılan kaplamaları ise Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) ve Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) olarak ikiye ana grupta toplanabilir.

Fiziksel buhar biriktirme (PVD), katı haldeki bir elementin vakum şartlarında buharlaştırılarak yada atomize edilerek kaplanacak yüzey üzerine biriktirilmesi esasına dayanır. Buharın oluşumuna göre PVD yöntemlerini, buharlaştırma yöntemleri ve sıçratma yöntemleri olarak iki ana başlığa ayırabiliriz. Bu yöntemlerden bazıları, sıçratma biriktirme, atma lazeri biriktirme (PLD), iyon kaplama, elektron demeti, daldırma ve magnetron sıçratmadır.

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), kaplanacak yüzeyi kimyasal buhar tepkimeleri ile ince bir film tabakası olarak kaplama yöntemidir. CVD reaksiyonlarını RF enerji, ısı veya ışık ile harekete geçirebiliriz.



Bu çalışmada optoelektroniğin bir uygulaması olan ZnO ince filmler üretilmiş, optik ve yapısal özellikleri XRD, SEM, UV-Vis spektroskopileri kullanılarak incelenmeye çalışılmıştır. Bu deneylerin sonuçları dikkate alınarak, optik ve mekanik özellikleri belli bir aralıkta tutabilecek tek bir molarite (0.5 M) üzerinde odaklanılıp, farklı yüzdelerde Mg katkılanmış ZnO ince filmler ve bunların 600°C tavlama sıcaklığındaki davranışları yine XRD, SEM ve UV-Vis spektrumları aracılığıyla incelenmeye çalışılmıştır.

Çalışmamızda kullandığımız Spin Kaplama Yöntemi de son on yıldır özellikle mikro elektroniklerin üretiminde fotodirenç depolamada, katı yüzeyler üzerine çözeltilerden oluşan bileşiklerin ve polimerlerin kaplanmasında en çok kullanılan tekniktir. ZnO (çinko oksit) ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin iyi sonuç vermesi son yıllarda üzerinde sıklıkla çalışılan oksit materyaller olarak ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Ayrıca piezoelektrik ve görünür bölgede geçirgen bir malzemedir. ZnO ince filmler doğrudan bant aralığına (3.27 eV) sahiptir ve bundan dolayı lazer ışığı salabilmesinden optoelektronik endüstrisinde aranan bir malzeme olmaktadır. ZnO ince filmler incelenirse, oluşan filmlerin genellikle nano boyutlu oldukları ve 25 ile 30 nanometre çap, 100-150 nanometre uzunlukta geometrilerin ortaya çıktığı farkedilmiştir. Ayrıca bir, iki ve üç boyutlu yapılar için, ZnO ince filmin 370 nm (3,35 eV-yakın UV), 520 nm (~2,38 eV- yeşil), 610-640 nm (~2 eV- pembe, kırmızı) dalga boyları civarında salma yaptıkları gözlenmiştir.

Katkısız ZnO ince filmler elektronik ve optoelektronik devre aygıtlarında; güneş pili camları, gaz algılayıcıları, saydam iletkenler, yüzey ses dalga devreleri ve düz panel göstergeleri olarak, hem katkılı hem katkısız ZnO ince filmler ise ultra yüksek frekans elektro ses dönüştürücüler ve optoelektronik gösterge aygıtları olarak kullanılabilirler. ZnO aynı zamanda iyi bir iletken malzeme olup, tavlama ve katkılandırma ile bu iletkenliği rahatlıkla kontrol edilebilir. ZnO malzeme deneysel olarak gözlenebilir ve iyi sonuç verdiği için son yıllarda yaygın bir araştırma alanı vardır.

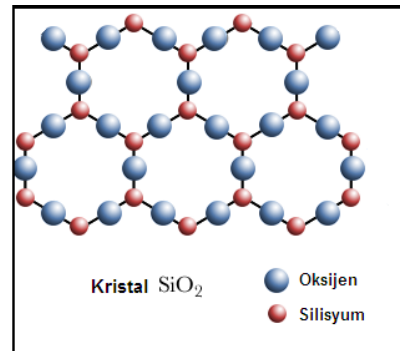
Magnezyumun öz kütlesi  $1.74g/cm^3$  olup, alüminyumun üçte ikisi, titanyumun üçte biri, demir ve çeliğin de dörtte biridir yani bu yapısal metaller arasında en düşük değerdir. Magnezyum kaplamaların; iyi sönümlene kapasitesi, yüksek spesifik mukavemet ve bükülmezliği, elektromanyetik etkenlere karşı iyi zırh özelliği, efektif ısı dışarı dağıtım özellikleri onu diğer malzemeler arasında en üst sıralara çıkarmaktadır. Ayrıca magnezyum dünya yüzeyinde en çok bulunan altıncı metal ve sekizinci elementtir, bu da yapılacak teknolojik çalışmalarda bir avantajdır. Magnezyumun bir diğer özelliği de geri dönüşüm özellikleri iyi olan bir metal olmasıdır.

## BÖLÜM 2. KRİSTAL YAPI ve KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Maddeyi oluşturan atomların aralarındaki mesafelere göre maddenin fiziksel durumu değişir. Bu fiziksel halleri katı, sıvı, gaz ve plazma olarak sıralayabiliriz. Atomlar arası mesafesi en az boşluğa sahip ve atomlar arası düzenliliği en yüksek olan maddeler *katılardır*. Bu düzenliliğin sınırlarını belirlemek için katıları amorf veya kristal yapı olmak üzere ayırabiliriz. Katılardaki atomların rastgele yerleşmiş oldukları yapıya *amorf yapı* diyebiliriz. Oda sıcaklığında altın, demir, cam gibi maddeleri katılara örnek olarak verebiliriz [1].

### 2.1. Kristal Yapı

Bir maddenin yapısını oluşturan atomlar, moleküller veya iyonlar üç boyutta, belirli bir periyotta ve düzenli bir şekilde dizilmişse bu yapı *kristal yapıdır*. Metallerin tümü, seramiklerin çoğunluğu ve bazı polimerler kısmen kristal yapıdadırlar. Kristal yapıları birim hücre adı verilen küçük, düzenli yapılar meydana getirirler. Bu birim hücreler bir kristalden diğerine farklılık gösterebilir ve oluşturdukları kristal yapının özelliklerini belirlerler. Kristal yapıyı tanımlayabilmek için birim hücrelerini bilmek gerekir (Şekil 2.1.).

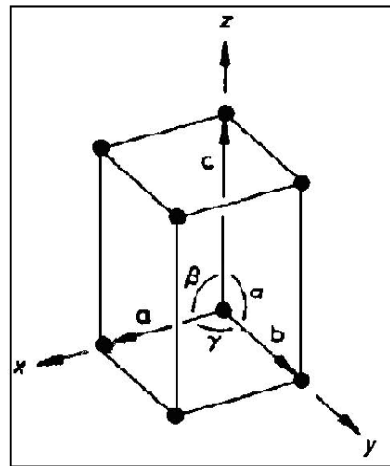


Şekil 2.1. Kristal yapısı.

Kristal yapıda amorf yapının aksine maddelerin erime sıcaklıkları bellidir. Erime sıcaklığında maddeler faz değiştirirler.

### 2.1.1. Kristal örgü

Kristalin geometrik özelliklerini inceleyebilmek için, her atom, merkezine yerleştirilen bir nokta ile temsil edilir ve bu şekilde kristalinki ile benzer geometrik özellikler sergileyen bu noktaların bir desenine ulaşılır. Bu geometrik desen de *kristal örgü* olarak adlandırılır. Kristal örgüyü, periyodik bir biçimde geometrik olarak düzenli ve üç boyutlu olarak dizilen tanecikler oluşturur. Örgü yapısı bir kristalin özellikleri hakkında bilgi verir. Bu sebeple kristalografi, kristali oluşturan atomlardan ziyade kristalin geometrik özellikleriyle ilgilenir. Bu sayede geometrik örgü yapısı elde edilen bir kristal hakkında birçok bilgiye sahip olunabilir. Kristalografide bu geometrik düzeni belirleyebilmek için  $x$ ,  $y$  ve  $z$  eksenleri doğrultusunda en yakın örgü noktalarının uzaklıkları ve doğrultuları  $a$ ,  $b$  ve  $c$  örgü vektörleri ile belirlenir. Örgü vektörleri birim hücreyi oluşturan vektörlerdir.  $a$ ,  $b$  ve  $c$ 'nin uzunlukları ile aralarındaki  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  açıları göz önüne alınarak bir örgünün yapısı tümüyle belirlenir (Şekil 2.2.) [2].

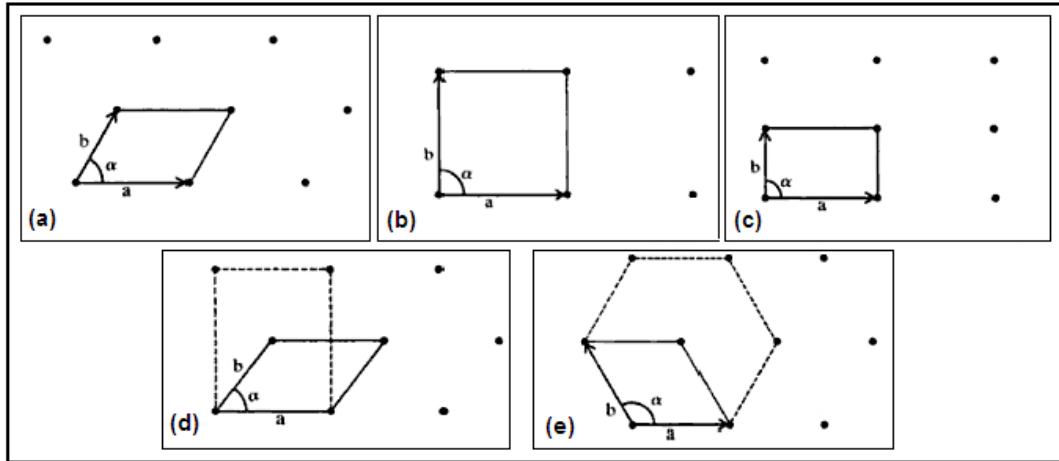


Şekil 2.2. Üç boyutlu bir kristal örgüde birim hücre ve kristalografik eksenler.

## 2.1.2. Temel örgü türleri

### 2.1.2.1. İki boyutlu örgü türleri

Örgü öteleme vektörlerinin boyları veya aralarındaki açının değerinde herhangi bir sınırlama olmadığından elde edilebilecek örgü türü sayısı sonsuzdur. Fakat eğik türden bazı özel örgülerin  $2\pi/n$  ( $n = 2, 3, 6, 12$  vs.) dönme ya da ayna simetrisine sahip olma olasılığı vardır. Böyle işlemler sonucunda değişmeden kalan bir örgü kurmak azrulanırsa vektörlere bir kısıtlama getirilir ve böylece iki boyutta beş temel örgü türü elde edilir. Genel olarak iki boyutlu bir örgü için birim hücre öteleme vektörleri  $a$ ,  $b$  ve  $a$  ile  $b$  arasındaki  $\alpha$  açısıyla belirlenir. Bu örgüler genel anlamda *eğik örgü* (Şekil 2.3.a.) olarak adlandırılır. Aradaki açının veya örgü vektörlerinin uzunluklarının değişmesiyle diğer dört örgü türü elde edilebilir.  $\alpha = 90^\circ$  ve  $|a| = |b|$  iken *kare örgü* (Şekil 2.3.b.),  $\alpha=90^\circ$  açısında  $|a| \neq |b|$  iken *dikdörtgen örgü* (Şekil 2.3.c.),  $\alpha \neq 90^\circ$  ve  $|a| \neq |b|$  iken *merkezli dikdörtgen örgü* (Şekil 2.3.d.),  $\alpha = 120^\circ$  ve  $|a| = |b|$  iken *hekzagonal örgü* (Şekil 2.3.e.) elde edilir.

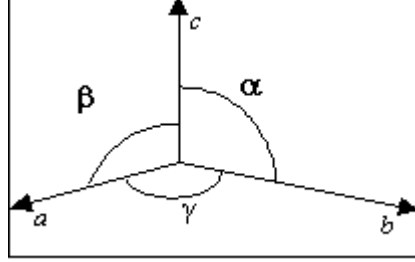


Şekil 2.3. İki boyutlu uzayda beş örgü türü.

Tüm kısaltmalar sonucunda elde edilen örgü türlerine Bravais örgüleri denir ve iki boyutta beş adet Bravais örgüsü vardır. Bravais örgüde tüm örgü noktaları eşdeğerdir ve bunun sonucunda kristaldeki bütün atomların aynı cins olması gerekir.

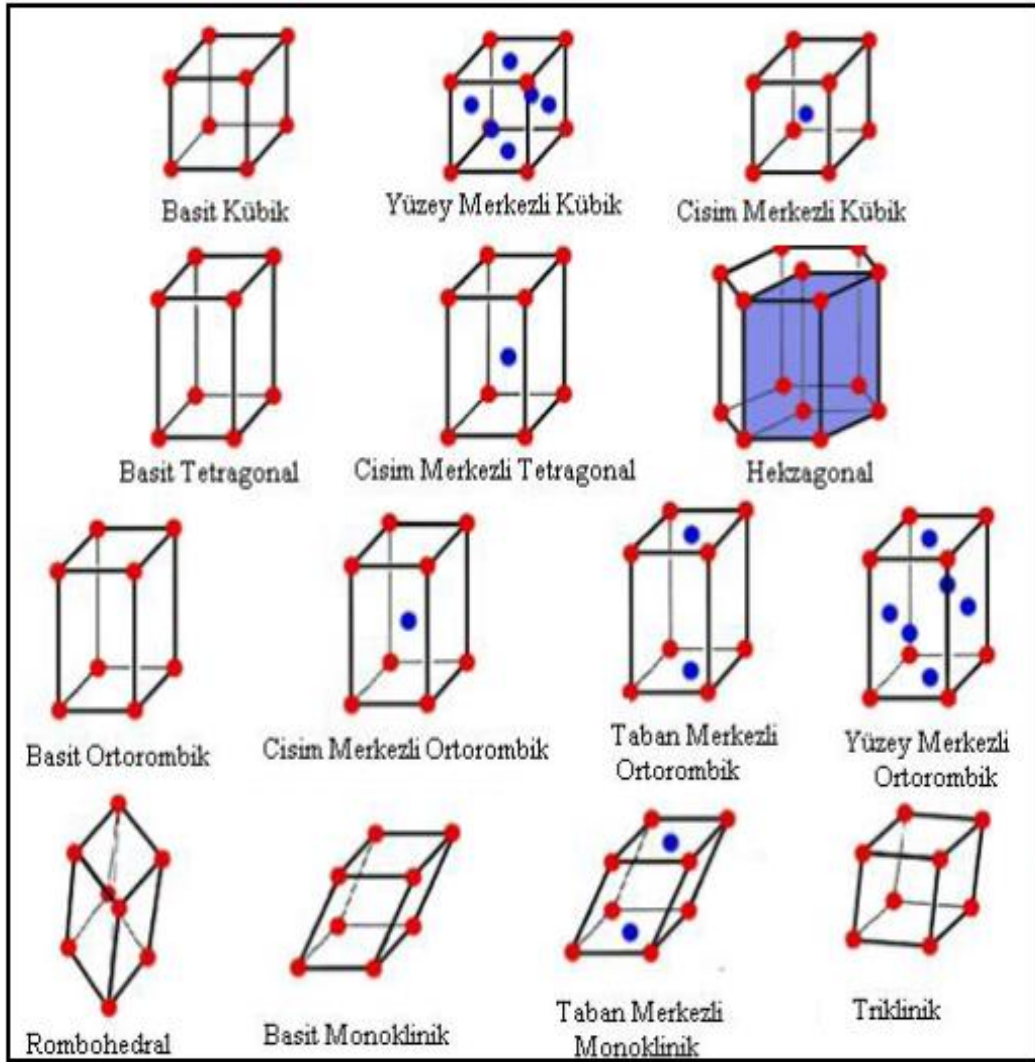
### 2.1.2.2. Üç boyutlu örgü türleri

Üç boyutlu uzayda genel olarak bir birim hücre, aralarındaki açılar  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  olan  $a$ ,  $b$  ve  $c$  temel öteleme vektörlerinden oluşur (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Üç boyutlu uzayda öteleme vektörleri aralarındaki açılar.

Üç boyutlu uzayda örgü öteleme vektörlerinin sahip olduğu öteleme simetrisi ve kristal örgünün haiz olduğu dönme simetrisi beraberce değerlendirilip, sadece yedi kristal sistemi elde edilebilir: *triklinik*, *monoklinik*, *ortorombik*, *tetragonal*, *kübik*, *trigonal* ve *hekzagonal* kristal sistemleri. Yedi kristal sistemin her birinde örgü noktaları yalnızca birim hücrelerinin köşelerinde bulunur ve bu biçimde elde edilen örgü *basit örgü* olarak adlandırılır. Basit örgü aynı zamanda *ilkel örgü* özelliklerini de taşımaktadır. Basit örgüler dışında, bu yedi kristal sistemindeki birim hücrelerin bazılarının *cisim merkezlerinde*, bazılarının *yüzey merkezlerinde* ya da *taban merkezlerinde* örgü noktası bulunabilir. Ancak bu, kristal sistemin simetri özelliklerini değiştirmez. Sonuç olarak, 14 farklı Bravais örgü elde edilir. Bu örgü türlerinin kullanılmasıyla oluşan kristallerin Şekil 2.5.'te gösterilen birim hücreleri Bravais hücreleridir. Bu örgülerden yedi tanesi ilkel, diğer yedi tanesi ilkel olmayan hücreleri içerir. Kristal sistemlerin birim hücre özellikleri Tablo 2.1.'de verilmiştir.  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 'lara birim hücre parametreleri denir. Bu 14 çeşit Bravais örgüden yedi tanesi kristal sistemin isimlerini içerir.

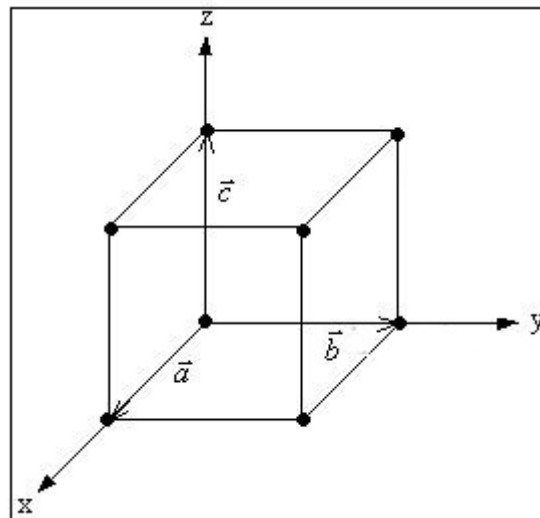


Şekil 2.5. Üç boyutlu uzayda 14 farklı örgü türü.

*Basit kübik yapı*, Bravais örgüsü en basit yapıya sahip olan örgüdür. Küpün her bir noktasında bulunan sekiz adet örgü noktasından oluşur. Her köşedeki örgü noktasının sekiz birim hücre tarafından paylaşıldığını düşünürsek basit kübik örgüde birim hücrede 1 örgü noktası bulunur [ $8 \times (1/8) = 1$ ] (bkz. Şekil 2.6.).

Tablo 2.1. Kristal sistemleri.

Kristal Sistemi	Bravais Örgüsü	Birim Hücre Özellikleri	Simetri Elemanları	Örnekler
<i>Triklirik</i>	Basit	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Yok	$K_2CrO_7$
<i>Monoklinik</i>	Basit Taban merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	Bir adet 2-kat dönme eksenli	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
<i>Ortorombik</i>	Basit Taban merkezli Cisim merkezli Yüzey merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Üç adet karşılıklı dik 2-kat dönme eksenli	$Fe_3C$ , Ga
<i>Tetragonal</i>	Basit Cisim merkezli	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Bir adet 4-kat dönme eksenli	$TiO_2$
<i>Kübik</i>	Basit Cisim merkezli Yüzey merkezli	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Köşeler boyunca uzanan dört adet 3-kat dönme eksenli	Fe, NaCl, Cu, Au
<i>Trigonal</i>	Basit	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Bir adet 3-kat dönme eksenli	As, Sb, Bi
<i>Hekzagonal</i>	Basit	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Bir adet 3-kat dönme eksenli	Zn, Cd



Şekil 2.6. Basit kübik yapı.



Hacim (cisim) merkezli kübik yapı, hacim merkezli kübik yapıda, basit küpün 8 köşesi yanı sıra küpün merkezine de bir atom yerleştirilmiştir. Küpün köşelerindeki atomlar komşu sekiz tane farklı örgü tarafından ortaklaşa kullanılır. Bu durumda küplerin uç noktalarında  $1/8$  atom ve sekiz köşe bulunduğundan dolayı gelen katkı 1 atom olur. Hacim merkezinde de bir atom bulunduğundan bu yapının birim hücresinde 2 atom vardır.

Li (lityum), Na (sodyum), Ba (baryum), Cr (krom) ve tungsten metalleri hacim merkezli yapıda kristalleşirler.

Yüzey merkezli kübik yapı, yüzey merkezli kübik yapıda (fcc) atomlar birim hücrenin köşelerine ve yüzeylerin merkezine yerleşmişlerdir. Birim hücre için köşelerden gelen atom katkısı 1, yüzeylerden gelen katkı ise 3 atomdur. Yani yüzey merkezli bir kübik yapının birim hücresi 4 atom içerir.

Ag (Gümüş), Al (Alüminyum), Au (Altın), Pb (Kurşun), Ni (Nikel) yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşen elementlerdir [3].

### **2.1.3. Basit bileşiklerin kristal yapıları**

#### **2.1.3.1. Sodyum klorür (NaCl) yapı**

Sodyum klorür (NaCl) yapısı yüzey merkezli kübik yapıdadır. Bravais örgü noktalarında bulunan Na atomları kendi başlarına bir yüzey merkezli yapı ve Cl atomları ise başka bir yüzey merkezli yapıyı meydana getirirler. Na ve Cl atomları sıralı bir düzen içinde art arda gelecek şekilde bu iki yüzey merkezli yapıdan biri ötekine içine yerleşerek NaCl kristal yapısını oluşturur. Bu iki yapıdan birinin başlangıcı (0,0,0) konumundaysa diğerkinin başlangıcı  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  noktasındadır (ya da tersi). NaCl'nin birim hücresinde 4 tane molekül 8 adet de atom bulunur. Bu tez çalışmasında katkılama sonucu elde edeceğimiz MgO yarıiletkeni de bu kristal yapısına sahiptir (bkz. Tablo 2.2.).

Tablo 2.2. MgO kristalinin fiziksel özellikleri.

Özellikler	Değerler
Kristal sistemi	Sodyum Klorür (NaCl) (fcc) yapı
Örgü sabiti	a=3.253 Å c=5.211 Å
Kırılma indisi	$n_o=1.736$
Yoğunluğu	3.58 g/cm <sup>3</sup>
Moleküler ağırlığı	40.3044 g/mol
Erime noktası	2852 °C – 3125 K
Kaynama noktası	3600 °C – 3870 K
Enerji bant aralığı	7.8 eV
Suda çözünürlüğü	0.0086 mg / 100 ml (30 °C)

### 2.1.3.2. Sezyum klorür (CsCl) yapı

Sezyum klorür (CsCl) yapısı, Cs ve Cl atomlarının birbiri içerisine geçmiş iki basit kübik örgüsünden oluşur. Bu yapıda Cl tesadüfi olarak merkezde bulunmaktadır. Bu iki yapıdan birinin başlangıcı diğerinin merkezine yerleşir. CsCl yapı (0,0,0) noktasındaki Cs ve  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  noktasındaki Cl atomunun meydana getirdiği basit kübik yapıdır ve ilkel hücre başına bir CsCl molekülü düşmektedir.

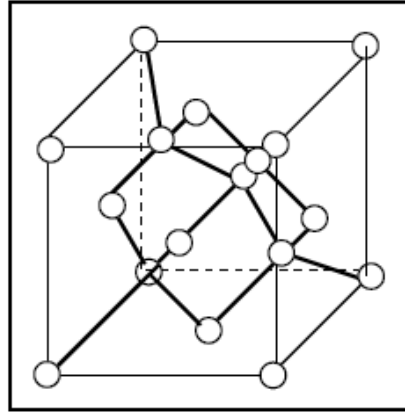
### 2.1.3.3. Sıkı paket altıgen yapı (hcp)

Özdeş atomları uzayda yerleştirirken en yüksek paketleme oranı eldesinde birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan birincisi yüzey merkezli kübik, diğeri ise sıkı paket altıgen yapıdır. İki yapının da doluluk oranı 0.74'tür. Düzlemde, her küre altı küreyle yan yana olacak şekilde dizilirler. Bu tabaka sıkı paket yapının taban düzlemi ya da yüzey merkezli kübik yapının (111) düzlemi olur. İlk tabakanın üzerine, ikinci bir tabaka ve ikinci tabakadaki her küre ilk tabakadaki üç küreye degecek şekilde yerleşir. Bu adımdan sonra, üçüncü tabakadaki küreler (atomlar), birinci tabakadakilerin üzerine yerleştirilir ve sıkı paket birim hücreler oluşur. Eğer üçüncü tabakanın atomları, en alttaki tabakanın terk ettiği boşluklara ve birinci tabakadaki

boş bırakılan konumlara geliyorsa fcc yapı elde edilir. hcp ve fcc yapıların ikisi için de en yakın komşu sayısı 12'dir.

#### 2.1.3.4. Elmas yapı

Uzay örgüsü fcc'dir. Karbon atomlarının oluşturduğu elmas yapıda, birisi (0,0,0) konumunda, diğerinin başlangıcı  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  konumunda olan iç içe geçmiş iki fcc örgü vardır (Şekil 2.7.). Her atomun en yakın komşu sayısı dört, ikinci en yakın komşu sayısı on ikidir. Karbon(C), silisyum(Si), germanyum(Ge) elmas yapıda kristalleşir. Bu tip elementlerin atomları kendi aralarında ortaklaşa bağ (kovalent bağ) oluşturarak kararlı bir bileşik yapı oluştururlar [4].



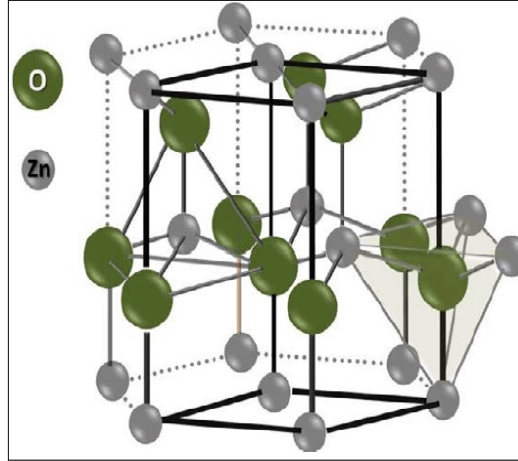
Şekil 2.7. Elmas kristal yapı

#### 2.1.3.5. Çinko Oksitin (ZnO) kristal yapısı

Çinko oksitin iki farklı kristal örgü yapısı vardır; birincisi ince film endüstrisinde iletken malzeme olarak kullanılan hekzagonal örgü (wurtzite), diğeri de yüksek basınçta jeologlar tarafından daha çok bilinen kaya tuzu (rocksalt) yapısıdır. Kristalografik yapı ZnO ince filmlerin yönelimlerinin tanımlanmasında önemlidir.

ZnO kristal yapısının birim hücresi iki çinko (Zn) ve iki oksijen (O) içerir. Örgüde ikinci en yakın komşu uzaklığı  $a = 3.253 \text{ \AA}$  ve örgü parametreleri oranı  $c/a =$

1.602'dir (Şekil 2.8.). Bu yapıda elektromekaniksel çiftlenim faktörü büyük, dielektrik sabiti düşük özelliklerle birlikte, iyi bir piezoelektrik malzeme olarak bilinmektedir ve kristal yapısı depolama parametrelerine son derece sıkı bir biçimde bağlıdır. Çinko oksit kristalinin fiziksel özellikleri Tablo 2.3.'te verilmiştir [5].



Şekil 2.8. ZnO hekzagonal örgüsü.

Tablo 2.3. ZnO kristalinin fiziksel özellikleri.

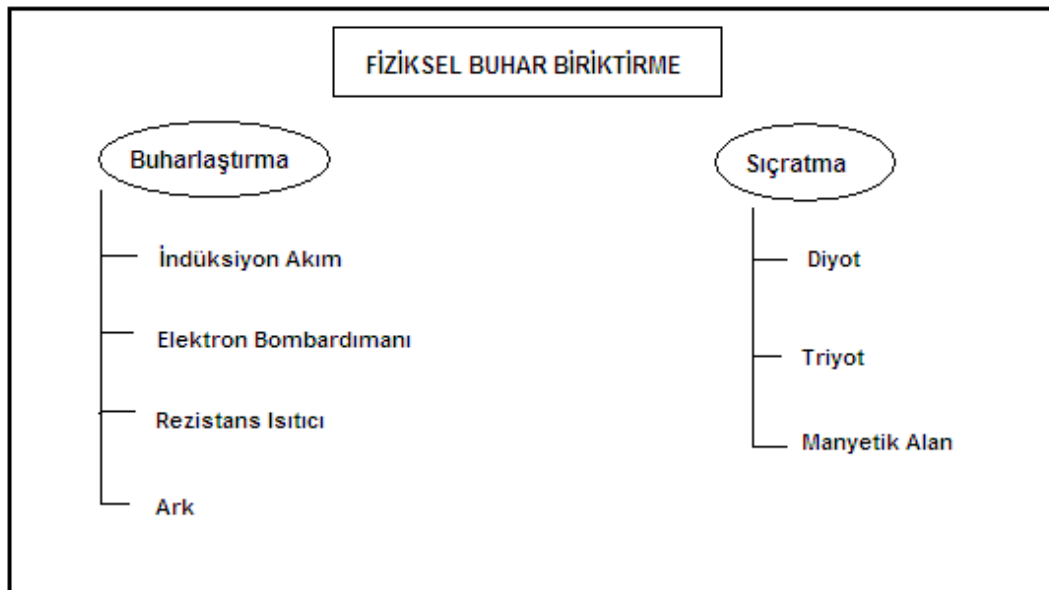
Özellikler	Değerler
Kristal sistemi (normal basınç altında)	Sıkı paket altıgen yapı (hcp)
Kristal sistemi (yüksek basınç altında)	Sodyum Klorür (NaCl) (fcc) yapı
Örgü sabiti	$a=3.253 \text{ \AA}$ $c=5.211 \text{ \AA}$
Kırılma indisi	$n_o=1.9985$ $n_c=2.0147$ ( $\lambda=632\text{nm}$ )
Yoğunluğu	$5.67 \text{ g/cm}^3$
Moleküler ağırlığı	81.38 u
Erime noktası	1925 °C
Kaynama noktası	2360 °C
Enerji bant aralığı	3.27eV (300K), 3.44eV (6K)
Suda çözünürlüğü	0.16 mg / 100 ml (30 °C)

## 2.2. İnce Film Kaplama Yöntemleri

İnce film üretebilmek için, filmin istenilen özelliklerine göre kaplama tekniklerini dört ana grupta inceleyebiliriz. Kaplama yöntemleri kaplama malzemesinin ve altlığın bulunduğu fiziksel duruma göre; çözüldüden yapılan kaplamalar, sıvı veya yarı sıvı halden yapılan kaplamalar, katı halden yapılan kaplamalar, buhar fazından yapılan kaplamalardır. Buhar fazından yapılan kaplamalar ise *fiziksel buhar biriktirme (PVD)*, *kimyasal buhar biriktirme (CVD)* olarak ikiye ayrılır.

### 2.2.1 Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD)

Bu yöntem ilk olarak 19. yüzyıl sonlarında başlamış ve ilerleyen zamanda vakum teknolojisindeki gelişmelerle çalışmalar hızlanmıştır. Fiziksel buhar biriktirme yönteminin temel prensibi kaplayacağımız metali buharlaştırarak, kaplanacak yüzey üzerine biriktirmektir. Kaplama 200-300 °C aralığında gerçekleşebilir ve bu sıcaklık aralığı kullanılan altlıkların özelliğini etkilemez. Buharın oluşturulmasına göre sınıflandırılması (Şekil 2.9.) [6].



Şekil 2.9. PVD yönteminin sınıflandırılması.

### 2.2.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Bu yöntemde, kapalı bir sistemde ısıtılan malzeme yüzeyi, bir gazın kimyasal reaksiyonu sonucu elde edilen katı bir tabaka ile kaplanır. Yani, buhar fazından basıncı istenilen değerlere göre düzenlenmiş bir ortamda kimyasal süreçlerle katı kaplama malzemesi üretilmesidir. Uygulama sıcaklığı 850-1000 °C arasındadır ve bu sıcaklık aralığı çeliklerin temperlenme sıcaklıklarının üzerindedir. Bu yüzden takım çeliklerinde bu yöntem kullanılamaz. Arzulanan tabaka kalınlığına bağlı olarak kaplama süresi genelde 2 ile 4 saat arasındadır. CVD yöntemi ile yapılan kaplamalar; oksitler, borürler, nitrürler, karbürler, karbonitrürlerdir [7].

### 2.2.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel tekniğinde öncelikle çözelti oluşturulur. Çözelti çeşitli maddeleri uygun çözücülerle reaksiyonu neticesinde hazırlanır. Bu işlem bir sıvı faz içerisinde var olan katı taneciklerden kolloit biçimli asılı parçacıkların (sol) ve ardından bir sıvı form içerisinde katı ve üç boyutlu inorganik yapıların (jel) oluşmasını ihtiva eder. Bu teknoloji çözültiden yola çıkarak çeşitli uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, kompozit ve cam malzemeler üretim tekniğine verilmiş bir addır.

Çözeltiyi meydana getiren malzemeler dibe çökmezler; çünkü moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi gravitasyon kuvvetinden daha büyüktür. Bu molekül çözelti içerisinde genişleyip büyürse bu yapıya *jel* denir ve katı yapının devamlılığı jele elastikiyet kazandırır. Kolloidal olarak kullanılan tanecikler, yaklaşık 500nm ve daha küçük boyutlarda oldukları için (en büyükleri ışığın dalga boyuna eşit) optik mikroskopla görülemezler.

Sol-jel yönteminin birçok avantajı vardır, en önemli avantajlarından biri molekül bazında karıştırılmasından dolayı çok saf ve temiz numuneler, düşük sıcaklıklarda hazırlanabilmektedir ve bu sayede enerji tasarrufu sağlanmış olur. Ayrıca küresel yapı üretmek için kullanılır ve oluşan küresel yapılar daha iyi paketlenir, temas

yüzeyi diğer çeşitlere göre daha yüksek ve boşluksuzdur, değişik geometrilere sahip cisimler bu yöntemle izotropik olarak kaplanabilir ve bu herhangi bir kontaminasyona sebep olmaz. Bir diğer avantajı da kimyasallarla ilgili bir problem olmadığı takdirde sol-jel tekniği bir tehlike içermez ve malzemeler de rahatlıkla bulunabilir. Bu yöntemde kaplanan filmin mikro yapısı kolaylıkla incelenebilir ve delikli (porous) yapı elde edildiğinden küçük kırma indisine sahip film yapmak olasıdır. Bunlardan başka çok katmanlı kaplama yapılabilir ve bu teknik cismin geometrisiyle sınırlı değildir. Bu yöntemin bazı olumsuz yanları da vardır, örneğin kaplama sürecinde epeyce miktar malzeme kaybı olur ve bu kimyasallar pahalı iseler maliyetin yükselmesine sebep olabilir. İnce film kaplamalarında sol-jel yöntemi yaygın olarak kullanılır ve birçok kaplama şekli vardır. Bunları;

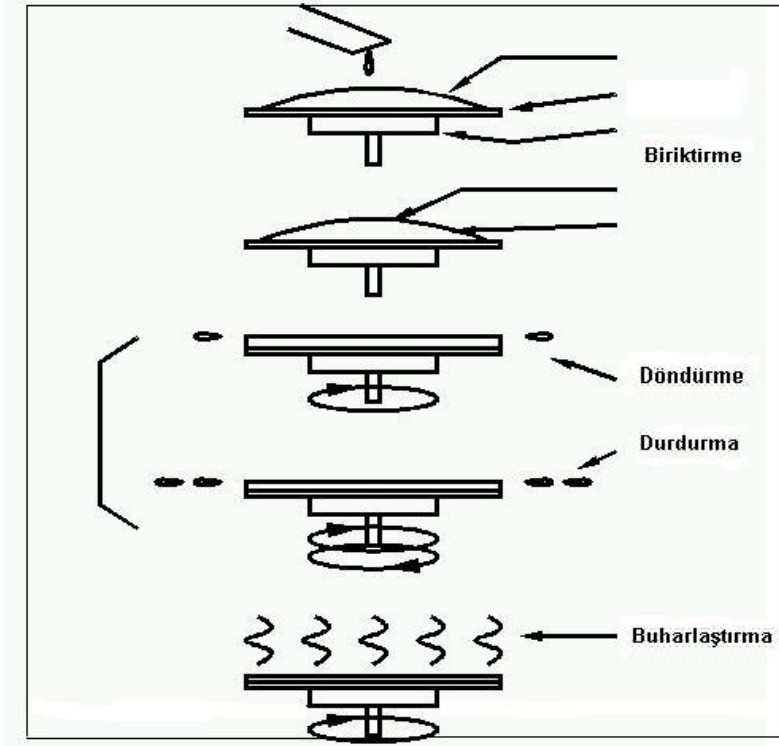
- a) Döndürme (Spin Coating)
- b) Daldırma (Dip Coating)
- c) Püskürtme (Spray Coating)
- d) Akış kaplama (Flow Coating)
- e) Lamine kaplama (Laminar Coating)
- f) Merdaneli kaplama (Roll Coating)
- g) Baskı kaplama (Print Coating)

yöntemleri şeklinde sıralayabiliriz [8].

Döndürme yöntemi ile kaplama (Spin Coating), ince filmlerin üretiminde son yıllarda kullanılan bu yöntem, taşıyıcının yatay olarak bir eksen etrafında yüksek hızlarda döndürülmesi ve üzerine sol damlatıldığında bu solün merkezkaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması esasına dayanır. Film kalınlığı, viskozite, kuruma hızı, katı oranı ve yüzey gerilimleri gibi özellikler dönme devrine ve hızlandırılmasına bağlıdır (Şekil 2.10.).

Tipik olarak kaplama işlemi 4 aşamadan oluşur:

1. Biriktirme (Deposition)
2. Döndürme (Spin-Up)
3. Durdurma (Spin-Off)
4. Buharlaştırma (Evaporation)



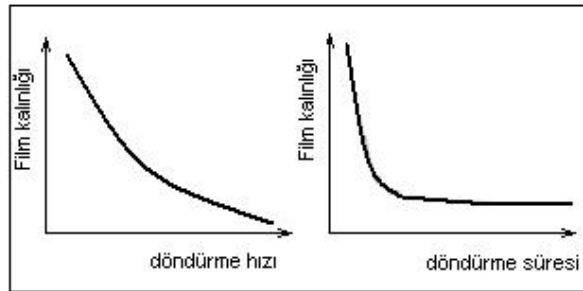
Şekil 2.10. Döndürme yöntemi ile film kaplamanın şematik gösterimi.

Biriktirme işlemi, başlangıçta durmakta olan taşıyıcının döndürülüp üzerine sol damlatılması ile başlar. Filmin kalınlığının düzgün olması dönme hızının sabit olmasına bağlı olduğundan taşıyıcı kısa sürede istenilen dönme hızına ulaşmalıdır. Dönme esnasında, altlık üzerine damlatılan çözelti merkezkaç kuvveti etkisiyle tüm yüzeye yayılır. Dönme işlemi bittiğinde film kalınlığı taşıyıcı yüzeyinin her yerinde homojen olur. Bu yöntemin üstün yanı, yavaşlatma aşamasında sıvı film kalınlığının homojen olması ve süreç bitene kadar bu eğilimde kalmasıdır. Merkezden dışa doğru olan bu kuvvet, içeri yönelimli viskozluğun doğurduğu sürtünme kuvvetiyle dengelenmektedir. Daha sonra buharlaşma süreci bulunmaktadır ve taşıyıcı bu işlemde sonra fırınlanır.



Sol'un dağıtılmasında statik ve dinamik olmak üzere iki farklı yöntem bulunmaktadır. Statik durumda, sol maddesi taşıyıcının merkezine ya da merkezine yakın bölgeye damlatılmaktadır. Taşıyıcının boyutları ile solün viskozluğuna bağlı olarak ihtiyacı duyulan çözelti miktarı 1-10 mikron aralığında olabilmektedir. Yüksek viskozite değerlerinde ya da büyük taşıyıcı yüzeyinin tamamen kaplanması için daha fazla sol damlatılması ve taşıyıcıların dönme hızlarının artırılması gerekir. Dinamik süreçte ise taşıyıcı düşük hızlarda dönerken sol damlatılır. Bu süreçte dakikada yaklaşık 600 devir/dönme sağlanır. Bu hızlar sıvının altlık üzerine düzgün bir biçimde dağılmasını ve böylece küçük miktarlarda sol kullanılmasını sağlar. Taşıyıcı veya çözelti zayıf yapışma özelliğine sahipse bu da bir olumlu durum olarak görülebilir ki bu sonuçta filmde herhangi bir boşluk oluşmasını engeller. Bundan sonra yapılabilecek bir işlem, istenilen kalınlıkta film üretmek için çözeltiyi taşıyıcı üzerine yüksek hızda dökmektir. Bahsedilen bu aşama için çözeltinin özelliklerine göre 600-5000 dev/dak gibi bir döndürme hızı aralığı seçilebilir. Bu adım beş-on saniye ile 10-30 dakika gibi bir süre için yapılabilmektedir.

Döndürme hızı ve zamanının ayarlanması, bu adımda film kalınlığını tanımlamak için seçilecek en önemli parametrelerdendir. Genelde, büyük döndürme süreleri ve yüksek dönme hızı daha ince film oluşmasını sağlar (Şekil 2.11.). Büyük hızlarda kurutma işlemi ise daha sonra uygulanır ve bu süreçte çok büyük bir incelme beklenmez. Ancak bu süreç kalın (thick) film eldesinde kullanılabilir. Büyük kurutma süreleri, başka süreçlerde kullanmadan önce filmin fiziksel yapısının korunması amacıyla önem arz etmektedir. Kurutma sürecinde herhangi bir problem olmasa da, sonraki aşamalarda sistemden alınan maddenin çevreye dökülmesi (kirlilik gibi) sorunlara yol açabilir [9].



Şekil 2.11. Döndürme hızı ve süresinin film kalınlığı üzerindeki etkisi.

Döndürme yönteminin avantajları;

- a) Hızlı bir yöntemdir, zamandan ve enerjiden tasarruf sağlar.
- b) Çok katlı uygulamalar yapılabilir.
- c) Ürünler yüksek saflıkta elde edilir, bu özellik optik ürünlerde önemli avantajlar sağlar.
- d) Kaplama için diğer yöntemlere göre daha az çözelti harcar.
- e) Çok çeşitli elementlerin katılımıyla yeni ve değişik türde seramik/cam üretilir.

Döndürme yönteminin dezavantajları;

- a) Yürüyen hat üzerinde kaplama yapmak mümkün değildir ve yalnızca dairesel taşıyıcılar için uygun bir yöntemdir.
- b) Kullanılan organik maddelerin sağlığa zararlı olması sebebiyle uygulamalarda özel koruyucu tedbirler alınmaktadır ve bu da maliyeti artırır.
- c) Büyük taşıyıcıların homojen kaplanması zordur.
- d) Jel içerisinde kalan delikler, hidroksil iyonları ve karbon atomları bazı özel amaçlı seramik malzemelerde hataya sebep olur [10].

Daldırma yöntemi ile kaplama (Dip coating), sol-jel kaplama yöntemlerinin en önemlilerinden biri daldırma yöntemidir. Bu yöntemde, bir lamelin solün içine belli bir hızla daldırılması ve hemen hemen aynı hızla geri çekilmesi tekniği kullanılır. Filmin kalınlığı, taşıyıcı sole daldırılıp çıkarıldığında zamanla bir değişim göstermez. Daldırma yöntemi ile kaplama beş aşamada gerçekleşir: Daldırma, çıkarma, kaplama, süzülme ve buharlaştırma.

Püskürtme yöntemi ile kaplama (Spray coating), bu yöntemde çözelti nozülünden püskürtülür ve atomizasyona benzer şekilde ince damlacıklar üretilir. Damlacıklar, sıcak veya soğuk olan taşıyıcı yüzeyine püskürtülerek kaplama işlemi yapılır. Bu tür kaplama sürecinde taşıyıcı yüzeyine sıvı damlalar olarak değil, nanometre boyutundaki kuru tanecikler gönderilir. Bu kaplama yöntemi yüksek hızlı üretime

olanak sağlar. Kompleks kaplama biçimlerinin bu yöntemle kaplanabilmesi, ucuz maliyetler, gerekli cihazların düşük ücretleri ve sürekli işlem yapabilme ayrıcalığı bu yöntemin olumlu yanlarından bazılarıdır. Bunun yanı sıra kalınlığının düzgün tutulamaması ve aynı kalınlığı bir başka denemede elde edemeyebilme gibi bir takım problemler de bulunmaktadır.

Akış yöntemi ile kaplama (Flow coating) tekniğinde kaplanmak istenen parça askıya konur ve bu sistem üzerine ve kaplanacak çözeltisi istenen hızda dökülür. Sistemden arta kalan (damlayan) malzemeler bir depoya alınıp tekrar kullanılabilir. Kaplama kalınlığı sistemde kullanılan kaplama malzemesinin sistemde tutulma eğimine, solün viskozluğuna ve buharlaşma miktarına sıkıca bağlıdır. Bu teknik büyükçe yüzey alanına sahip parçalarda oldukça avantajlıdır ve kaplanacak maddeler döndürülmediklerinden düzgün bir kaplama kalınlığı elde etmek her zaman imkanı olmayabilmektedir. Film (kaplama) kalınlıkları üst noktadan alt noktaya doğru genelde artış eğilimindedir ve dışarıdan bakıldığından kaplama kalitesi aşağıya doğru gittikçe küçülür. Minimumlarda tutulabilecek yatırım, işçilik ve bakım maliyetleri bu tekniğin olumlu yanlarındanır.

Laminer yöntemi ile yapılan kaplamada, döndürme ve püskürtme yöntemlerine göre nispeten daha çok kaplama malzemesine ihtiyaç duyulmaktadır. Daldırma/akış kaplama yöntemleri genelde kaplanacak maddenin rafta kalma süresine bağlıdır; optik süreçlerde ise daldırma kaplama metodunda kaplama sıvısının sadece % 10-15'lik az bir miktarı üretimde işe yaramaktadır. Bahsedilen sıkıntıların aşılabilmesi adına laminar yöntem bulunmuştur. Boru biçimli dağıtım ünitesi taşıyıcının yüzeyi altında fiziksel kontak olmadan harekete geçirilir. Delikli silindir merdane ve taşıyıcı yüzeyi arasındaki çözelti kendiliğinden meydana gelen bir menisküs meydana getirilir ve laminar büyütme koşulları oluşturulduğunda oldukça homojen bir kaplama oluşturulur.

Merdane yöntemi ile kaplama, sürekli dönen bir ya da daha fazla sayıdaki merdane kullanarak sürekli hareketli bir taşıyıcı ya da ağ üzerine ince ve genelde sıvı formda film kaplama işlemidir. Bu işlem sıklıkla gravür kaplamalarda da kullanılır. Gravür

kaplama yaygın olarak düşük viskoziteli sıvılar kullanılarak yüksek hızlarda ince kaplamalar uygulanmasını içerir..

Baskı yöntemi ile kaplama (Print coating), genelde vitray camlarda kullanılan bir yöntemdir.. Bu yöntemde, belirli bir yapıya sahip ipek tabanlı bir tabakaya çözelti emdirildikten sonra malzeme yüzeyine baskı uygulanması ile kaplama tamamlanır. Tipik film kalınlıkları 10-100 µm civarındadır. Bu teknikte genelde kaplama malzemesi olarak organik polimerler kullanılır. Bu süreçte seramik boyalı emaye kaplamalar ve bazı flitler de istihdam edilebilmektedir. Bu tipte kaplamalarda düşük sıcaklık pirolizi veya UV (ultraviyole) pirolizi tavsiye edilmektedir. Otomobil endüstrisinde, vitray cam imalatında, gösterge (display) panellerinin içkısımlarıyla fırın camlarında da sıklıkla bu kaplama yöntemi tercih edilmektedir [11].

### **2.3. İnce Filmlerde Karakterizasyon Ölçüm Teknikleri**

#### **2.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

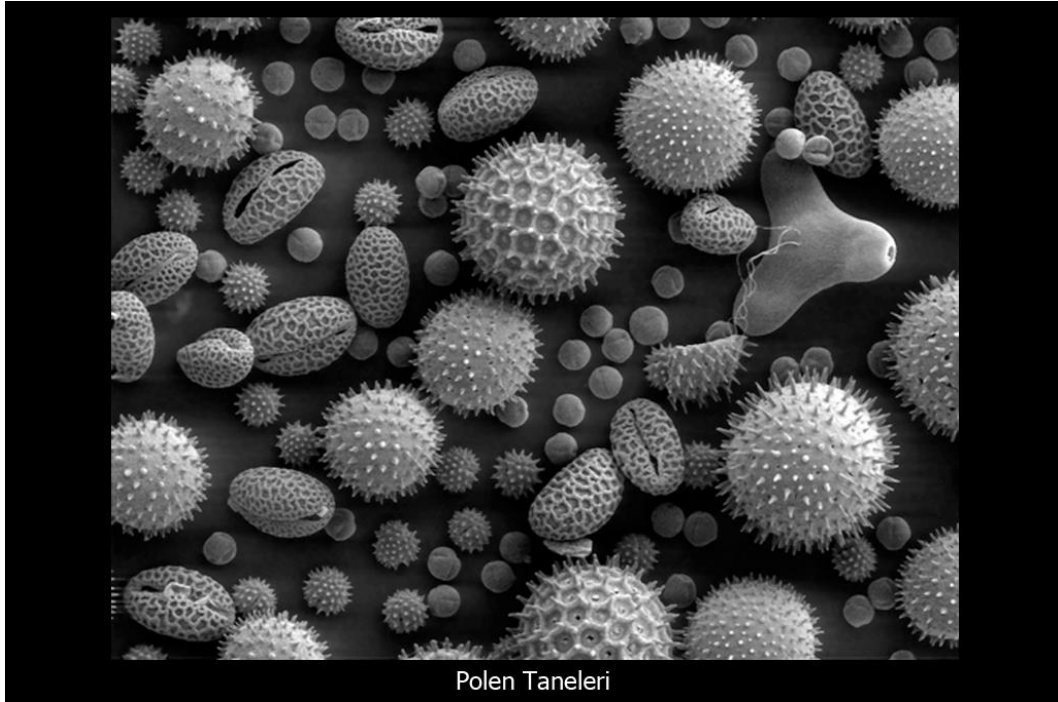
Büyük gerilim değerlerinde hızlandırılan elektronların numuneye odaklandıktan ve yüksek hızlı elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin sensörlerde algılanması sonrasında bu etkiler sinyal büyütücülerinden sonra CRT ekrana düşürülüp görüntü elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilir ve akabinde bilgisayar ekranına aktarılır (Şekil 2.12.).

Optik görüntüleme sistemlerinin yetersiz olduğu durumda elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanılması prensibine dayanan çok yüksek büyütme değerlerine sahip cihazlar olarak geliştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu;

- a) Optik Kolon,
- b) Numune Hücresi
- c) Görüntüleme Sistemi

olmak üzere üç parçadan oluşur. Optik kolon kısmında, elektron tabancası, anot plakası, odaklayıcı mercekleri, objektif merceği ve bu merceğe bağlı çeşitli boyutlarda holler ve elektron demetinin numune yüzeyini taramasında kullanılan tarama bobinleri vardır. Mercek sistemleri e.m alan yardımıyla elektron demetini daraltmakta ve böylece numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik sistem ve numune  $10^{-4}$  Pa büyüklüğünde bir vakumda tutulmaktadır [12].



Şekil 2.12. Polen tanelerinin örnek SEM görüntüsü.

*Enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS)*, genellikle SEM analizleri ile birlikte yapılan bu analiz, 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.

### 2.3.2. X-Işını kırınımı (XRD)

XRD, kristal numune yüzeyine gönderilen ve alt atom tabakalarından yansıyan ışınların aldıkları yol, gelen X-ışınının dalga boyunun tam katlarına eşit olduğunda n gerçekleşir. Eğer bu yol dalga boyunun tam katları olmazsa ışın demetleri birbirlerini sönmüleyecek ve yıkıcı kırınım gerçekleşecektir. Kırınım demetlerinin şiddeti birim hücre içindeki atomların yerleri hakkında bilgi taşıırken kırınım doğrultuları yalnız birim hücrenin şekli ve büyüklüğü ile tayin edilir.

Kristal bir numuneden elde edilen X-ışını kırınım demeti, gelen demetin yolu üzerinde bulunan kristal atomlarının saçtığı ışıklardan oluşmaktadır. Kırınmış X-ışını demetinin şiddeti, gelen demetin şiddetine göre oldukça zayıftır. Görünür bölge ışığının yansımaları herhangi bir geliş açısında olabilmekle birlikte tek dalga boylu X-ışını kırınımı sadece  $2d\sin\theta=n\lambda$  Bragg yasasına uyan özel açılarda meydana gelebilmektedir [13].

### 2.4. ZnO ile Yapılan Çalışmalar

ZnO ile ilgili günümüze kadar yapılan bilimsel çalışmalar 4 ana grupta ele alınmıştır. Bu ana gruplar; ZnO ince film üretimi, katkılı ZnO çalışmaları, ZnO ince filmin altlık olarak kullanılması ve farklı çalışmalar olarak birbirlerinden ayrılmışlardır. ZnO ince film üretimi ile ilgili yapılan çalışmalarda bir, iki ve üç boyutta (nanometreden mikrometre boyuta kadar) farklı geometrik şekillere sahip 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 veya 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 yarı iletkeninin temel fiziksel özelliklerinin teorik olarak incelendiği farklı çalışmalara yer verilmiştir. Uluslararası literatür dikkatle incelendiğinde ZnO ile ilgili yapılan çalışmaların artan bir ilgiye sahip olduğu ve yıllık ortalama 5000 ve üzerinde sayıda bilimsel çalışmanın gerçekleştirildiği görülmektedir.

ZnO ince filmler incelenirse, oluşan filmlerin genellikle nano boyutlu oldukları ve 25 ile 30 nanometre çap, 100-150 nanometre uzunlukta geometrilerin ortaya çıktığı farkedilmiştir. Ayrıca bir, iki ve üç boyutlu yapılar için, ZnO ince filmin 370 nm (3,35 eV-yakın UV), 520 nm (~2,38 eV- yeşil), 610-640 nm (~2 eV- pembe, kırmızı) dalga boyları civarında salma yaptıkları gözlenmiştir.

Bir, iki ve üç-boyutlu ZnO yarı iletken ince film veya 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.

Mg katkılı ZnO ince filmlerle ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, genellikle, elektro üretim yöntemi ile üretilen filmler ve onların optik özelliklerinden ziyade termal, elektriksel özelliklerinin araştırıldığı görülmüştür. Ayrıca birçok araştırmada MgO gibi dotasyon malzemesinin seçilmesinin sebebi MgO' nun farklı konsantrasyonları ile katkılamada ZnO bant boşluğu artımını göstermektir. Dotasyon (dopant), bir katkılama maddesi olarak adlandırılır ve maddenin elektriksel ve optik özelliklerini değiştirmek için çok düşük konsantrasyonlarda eklenir. Bu zamana kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde daha önce spin kaplama yöntemi kullanılarak %0 - %100 arası Mg katkılama yapılarak ZnO ince filmler üretilmediği görülmüştür [14].

## **BÖLÜM 3. Mg KATKILI ZnO İNCE FİMLERİN OPTİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ**

### **3.1. Giriş**

Tez çalışmamızın bu bölümünde, amorf özellik taşıyan mikroskop camı üzerine saf ve farklı yüzdelerde Mg katkılı ZnO ince film kaplanması ve bu filmlerin optik ve mekanik özelliklerinin incelenmesi hedef alınmıştır. Bu bölümde mikroskop camı taban maddesi üzerine 0.5M sabit molariteli, %1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70, 90 ve 100 Mg katkılı ZnO ince filmler üretilmiş ve bu ince filmler 6 saat süreyle aynı sıcaklıkta (600 °C'de) tavlama yapılmış, optik ve mekanik özelliklerine ait deneysel hazırlık ve uygulama süreçleriyle, bunlardan elde edilen XRD, SEM ve UV-vis spektrum sonuçları sunulmuştur.

### **3.2. Sol-jel ve Numune Hazırlığı**

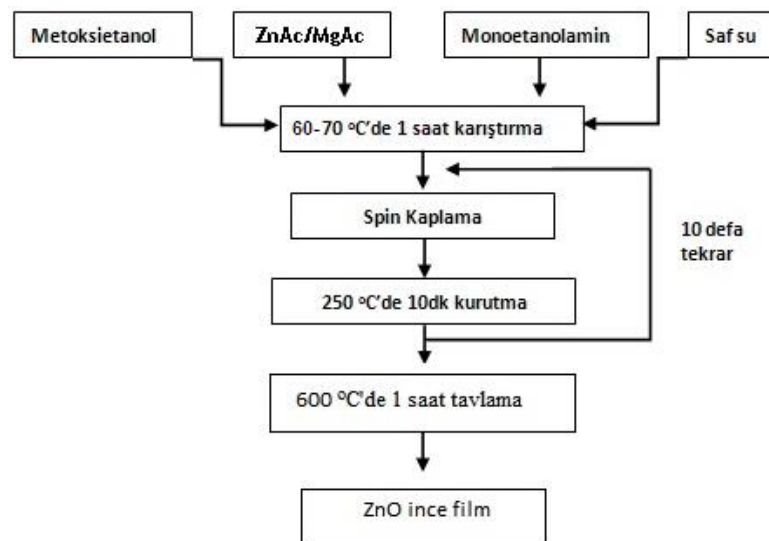
Öncelikle üretimi planlanan ZnO ince filmler için 15 ml hacimli çözeltiler hazırlanması kararlaştırılmıştır. Tartma işlemleri Ohaus Pioneer TM marka hassas terazide gerçekleştirilmiştir. Bu çerçevede, manyetik karıştırıcıda (Wisestir, MSH-20A), 0,5 molarlık çözelti için; 1,6463 gr çinkoasetatın ( $C_4H_{10}O_6Zn$ ), 4,9 gr metaksietanol ( $C_3H_8O_2$ ) içerisinde çözünmesi sağlanıp, çözünürlüğü yüksek tutmak adına içine 4,9 gr monoetanolamin ve 4.9 gr saf su ilave edilmiş ve homojenliğin sağlanması için 60 - 70 °C arasında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir.

Mg katkılı ZnO ince filmler için yine hacmi 15 ml olan çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çerçevede, manyetik karıştırıcıda, 0,5 molarlık çözelti için; 1,6084 gr magnezyumasetatın  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , 4,9 gr metaksietanol ( $C_3H_8O_2$ ) içerisinde



çözünmesi sağlanıp, çözünürlüğü artırmak için içine 4,9 gr monoetanolamin ve 4.9 gr saf su ilave edilmiş ve homojenliğin sağlanması için 60 - 70 °C arasında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi beklenmiş ve planlanan yüzde katkıya göre, örneğin %5 katkı için 5:95 oranında magnezyum asetatlı ve çinko asetatlı çözeltiler başka bir beherde bir araya getirilip bu yeni çözelti tekrar homojenliğin sağlanması için 1 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmışlardır.

Sonica Mod.1200M markalı ultrasonik temizleyicide aseton içerisinde 10 dk süre ile temizliği sağlanmış olan mikroskop camları spin kaplama cihazına yerleştirilmiştir. Altlık üzerine belli kalınlıkta film oluşturmak üzere 1000 mikrolitre hacimlerde çözelti damlatılarak 500 tur/dk' da (rpm) çalışan spin kaplama aygıtının (1.aşama 30s, 2.aşama 10s, 3. aşama 10s alınarak) kullanılmasıyla proses tamamlanmıştır. Her bir katmanın ardından bu katmanın kurutulması ve kimyasal atıkların yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla fırında 250 °C' de 10 dk tutulmuşlardır. 10 kat film tamamlandıktan sonra hazırlanan ince film, 600 °C' de yarım saat ve 6 saat sürelerinde Nabertherm B170 marka fırında tavllanmış olup her bir numune ani ve yavaş soğutma olmak üzere iki biçimde fırından alınmıştır. İşlemin basamakları Şekil 3.1.'deki akış diyagramında verilmiştir. Bu işlemler her bir yüzde katkı için tekrar edilmiştir.

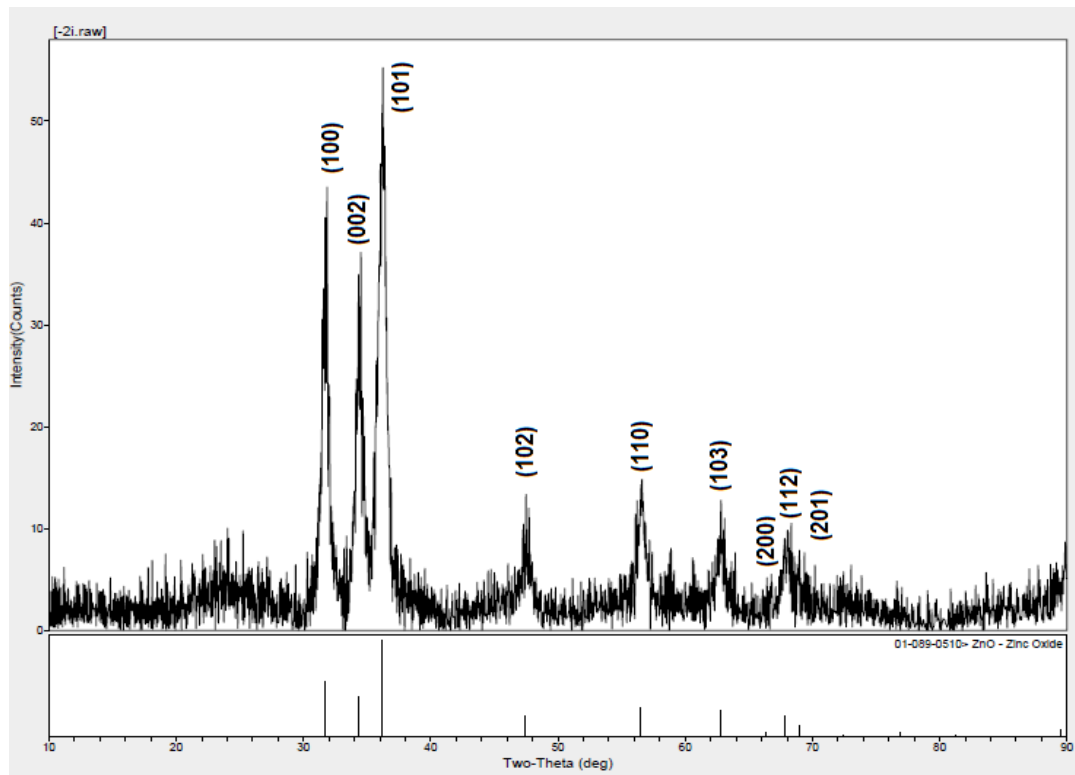


Şekil 3.1. ZnO/Mg:ZnO ince filmlerin üretiminde kullanılan akış diyagramı.

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

### 3.3. XRD Sonuçları

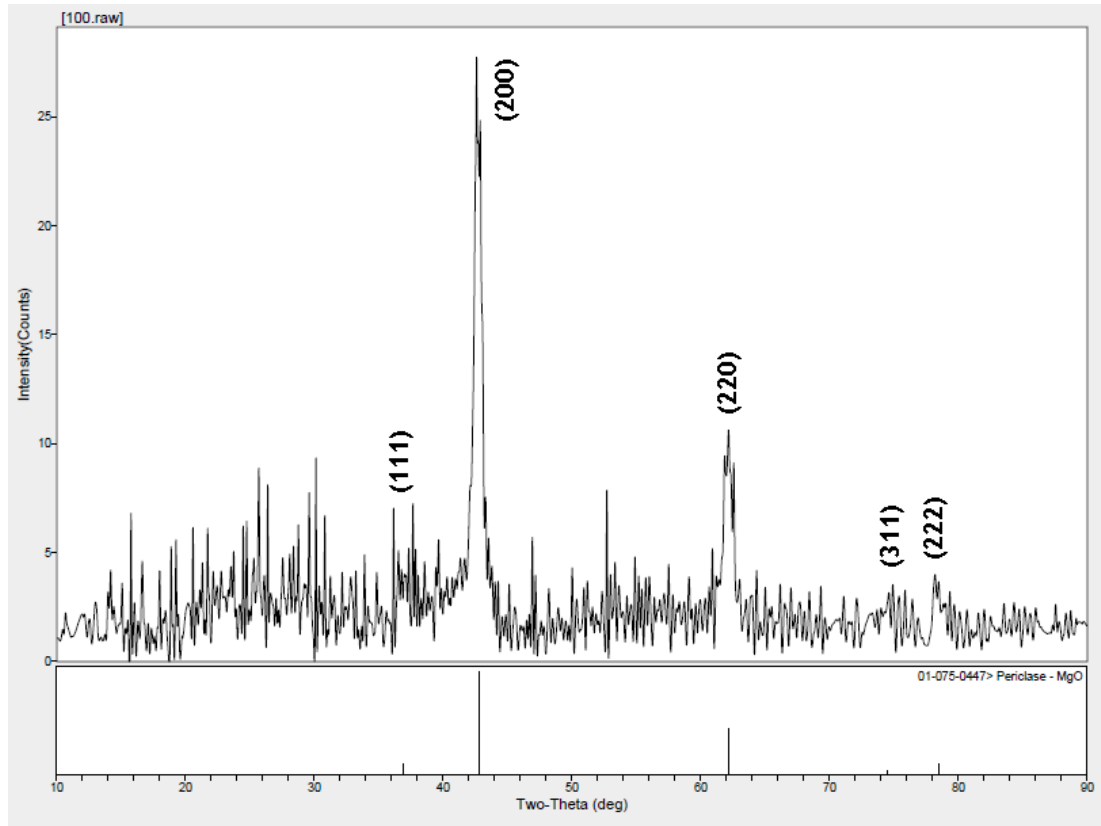
Numunelerin (ince filmlerin) kristalleşme durumları ilk olarak XRD sonuçları gözlenerek değerlendirilmiştir. Bu çerçevede Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümündeki araştırma laboratuvarında RIGAKU D/Max 2200 PC markalı XRD spektrometrede Cu  $K_{\alpha}$  bandı kullanılarak ince filmlerin XRD spektrumuna bakılmıştır (Şekil 3.2.-12.). Yavaş ve hızlı olarak soğutma sürecinden çıkarılan filmlerin XRD spektrumlarında bir farklılığa rastlanmamıştır.



Şekil 3.2. 0,5 molar ZnO ince filmin XRD spektrumu.

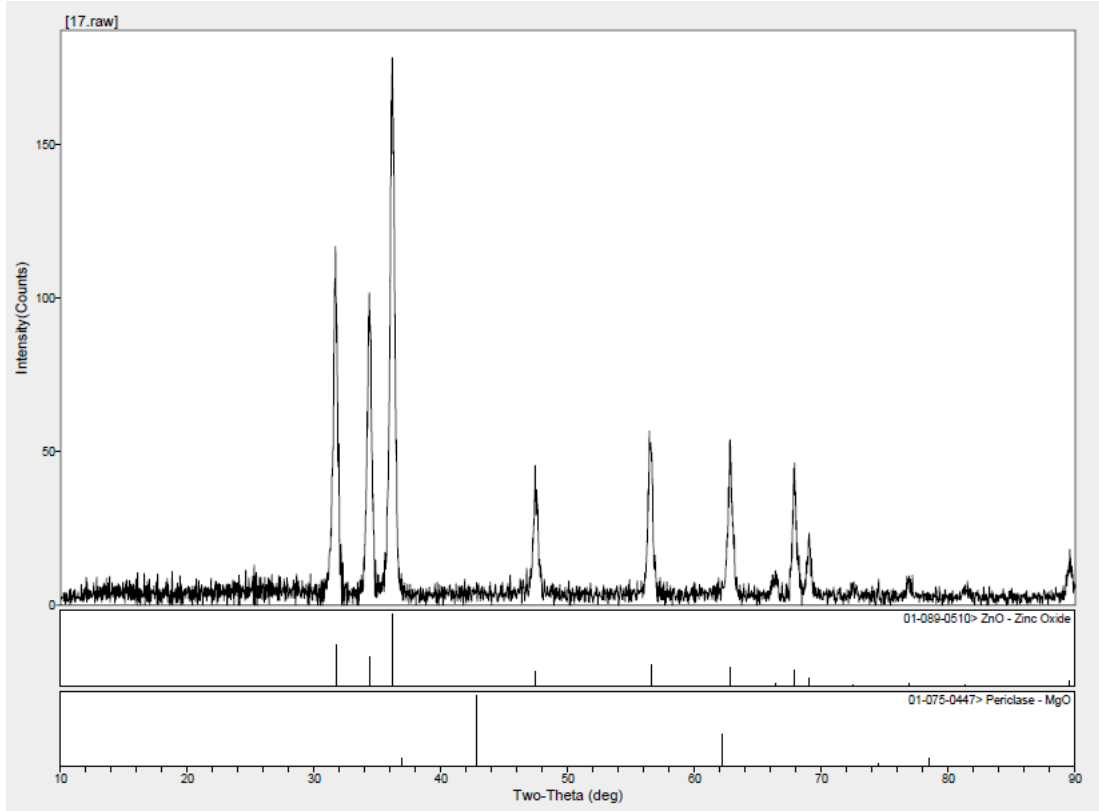
Şekil 3.2. ve 3.3. incelendiğinde; saf ZnO ince filmlerin klasik (100), (002)), (101), (102), (110), (103) gibi yönlerde büyüdükleri, saf MgO kaya tuzu fazındaki

kristallenin ince filmlerin de (111), (200), (220), (311) ve (222) yönlerinde büyümüş oldukları görülmektedir.

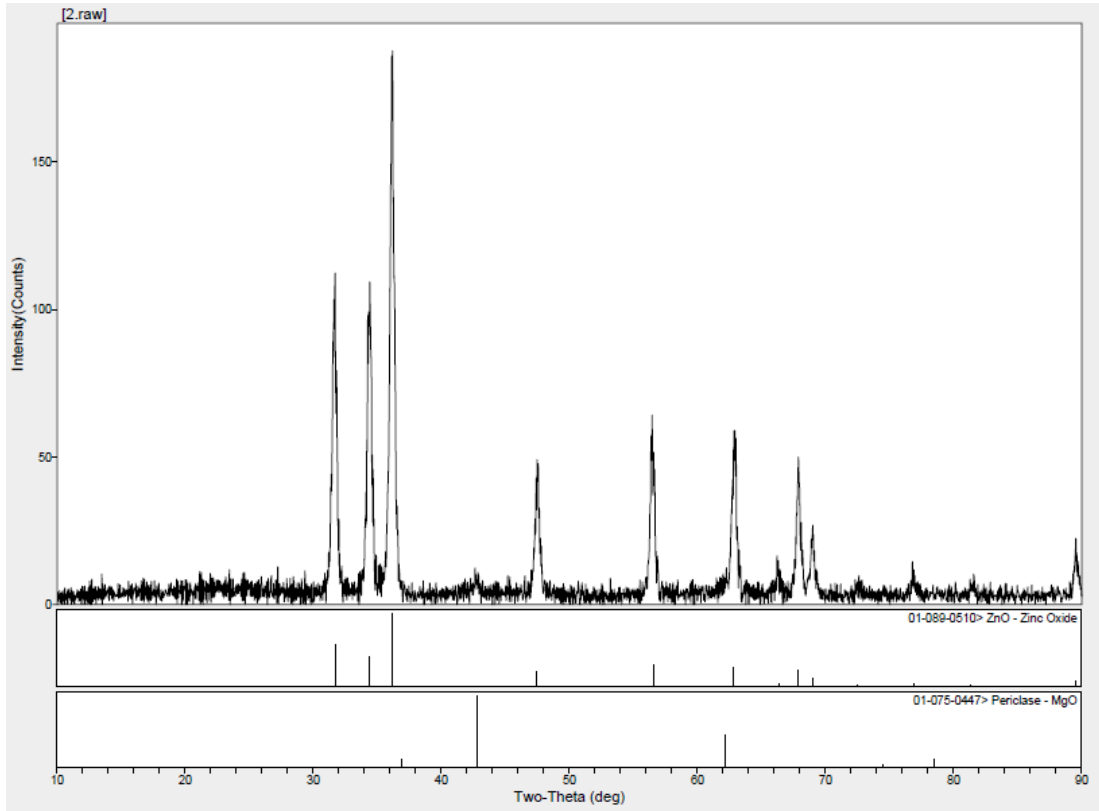


Şekil 3.3. 0,5 molar MgO ince filmin XRD spektrumu.

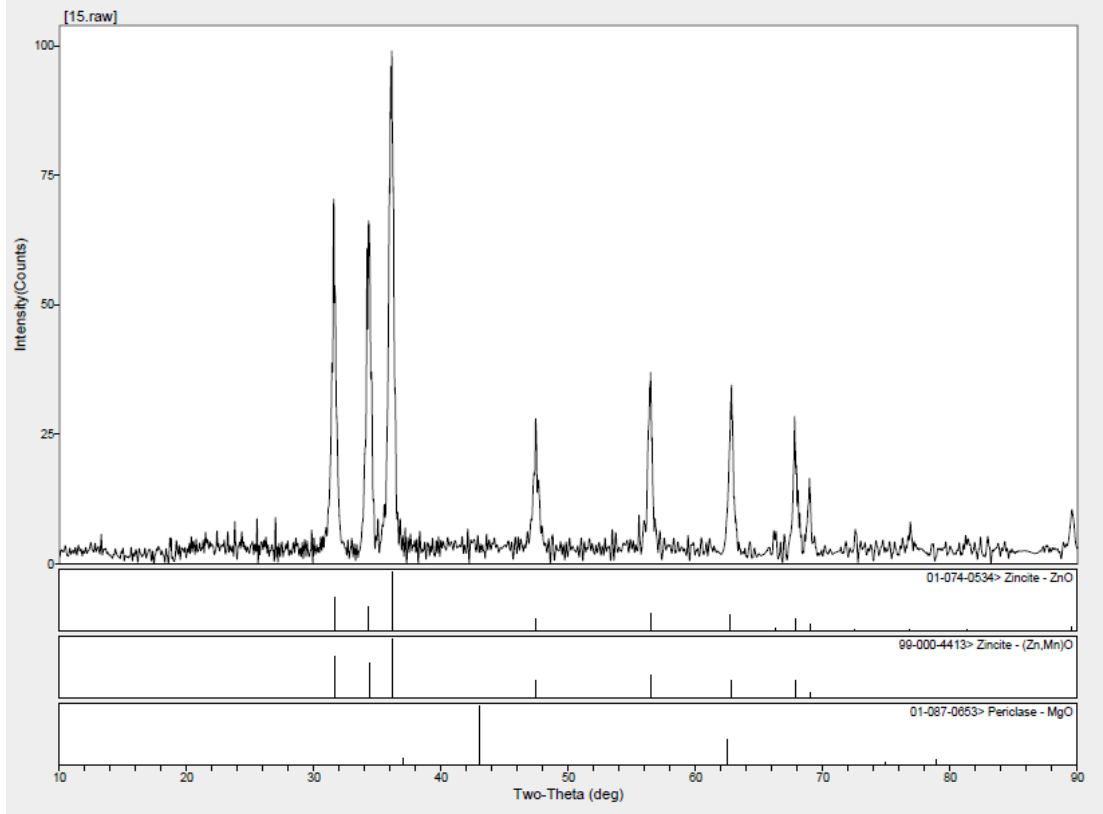
%1 ile 90 arasında Mg katkılı filmlerde katkı oranı arttıkça MgO fazına ait kristal piklerinin XRD spektrumlarında kendilerini gösterdikleri ve magnezyum oksit (periclase) ile çinko oksitin (ZnO) beraberce yapı içerisinde varlıklarını korudukları sonucuna varılmıştır (bkz. Şekil 3.4.-11.). %5'in üzerindeki katkılmalarda magnezyum oksidin pikleri kendisini göstermeye başlamıştır (Şekil 3.5.'te (200) piki). %15 katkılı ZnO ince filmlerde MgO pikleri kendilerini gösterememiş (kristallenme genelde bu yüzdelerde amorflaşmaya dönüşmektedir (bkz. Özlem Ertek, Nail Eker) Şekil 3.6.) ve artan yüzdeyle birlikte bu pikler ZnO pikleri ile yarışacak ve onları (% şiddet açısından) geçecek biçimde karşımıza çıkmışlardır (Şekil 3.7.-12.). Artan katkı yüzdesiyle MgO ve ZnO'nun 100'lük piklerinin katkı oranına yakın oranlarda şiddetlenip zayıfladıkları açıkça bu şekillerde gözükmemektedir [15].



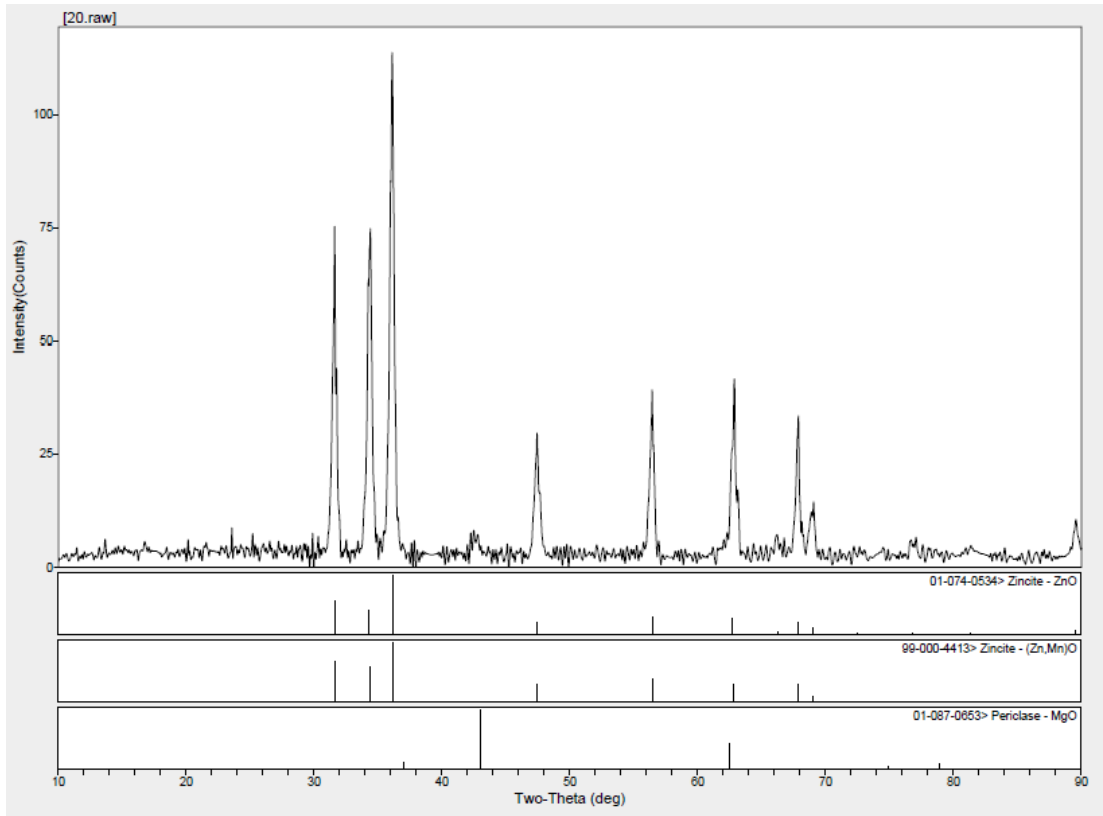
Şekil 3.4. 0,5 molar %1 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.



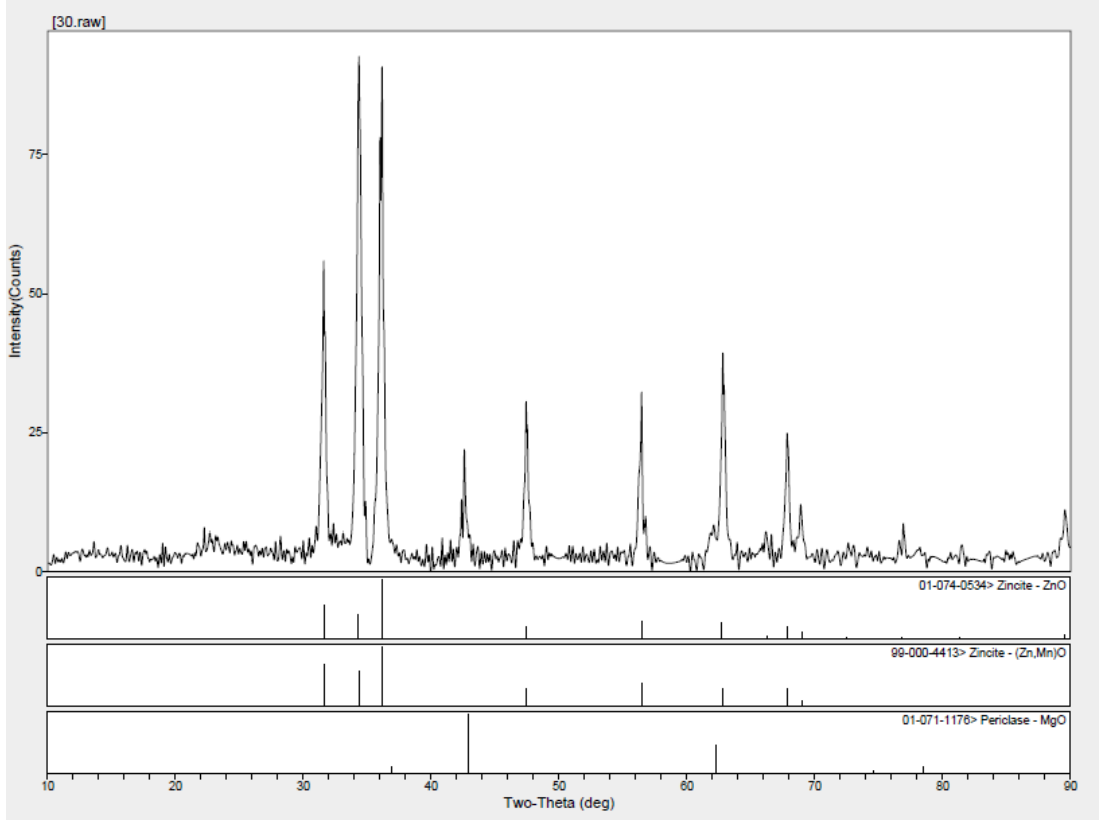
Şekil 3.5. %5 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.



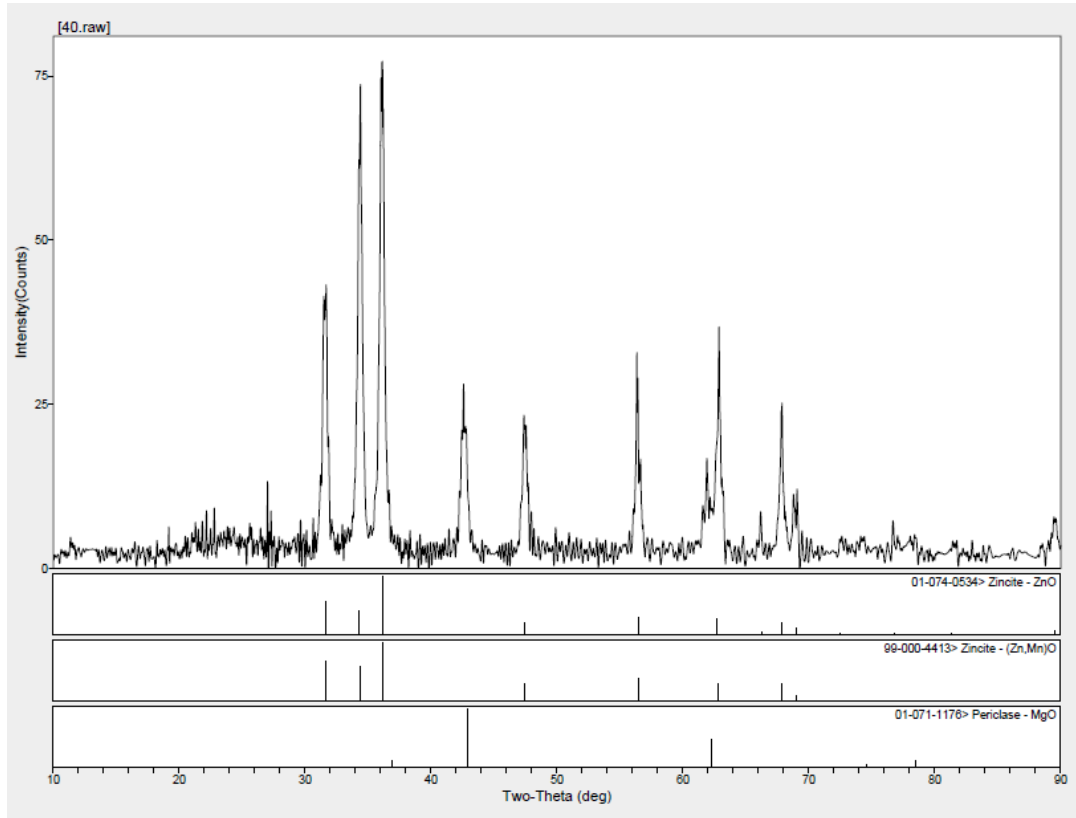
Şekil 3.6. %15 Mg katkı ZnO ince filmin XRD spektrumu.



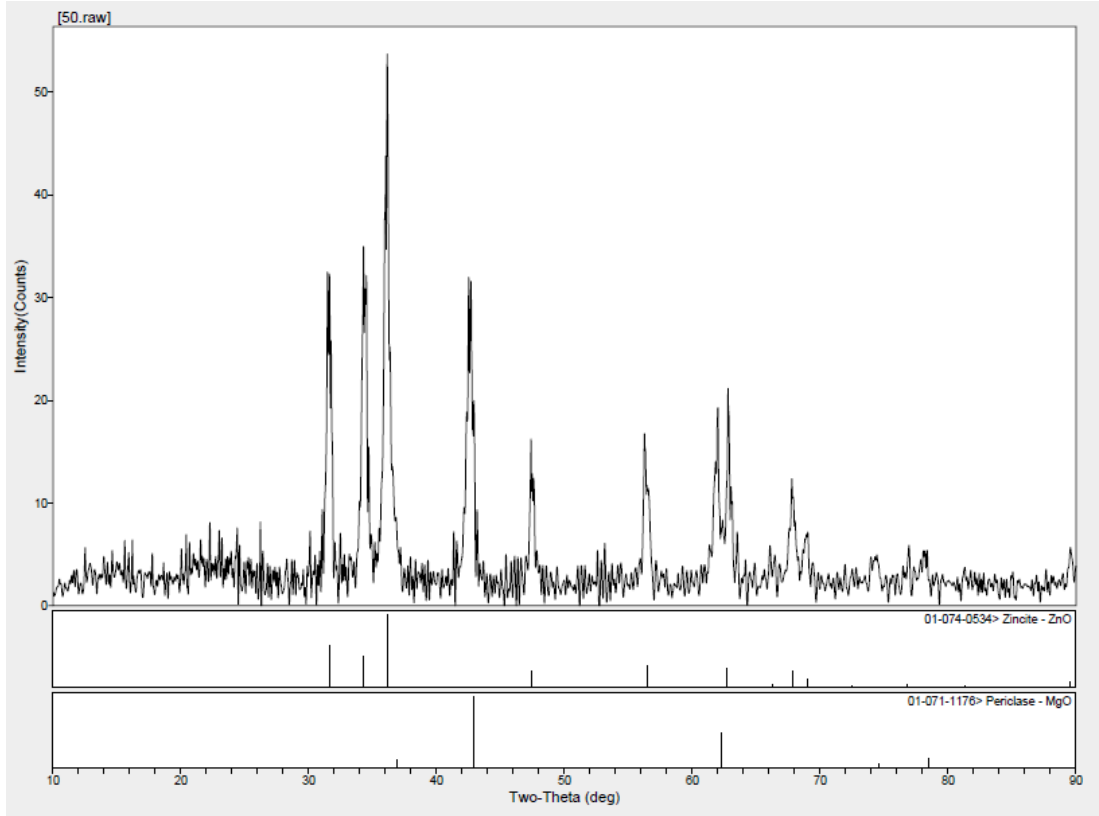
Şekil 3.7. %20 Mg katkı ZnO ince filmin XRD spektrumu.



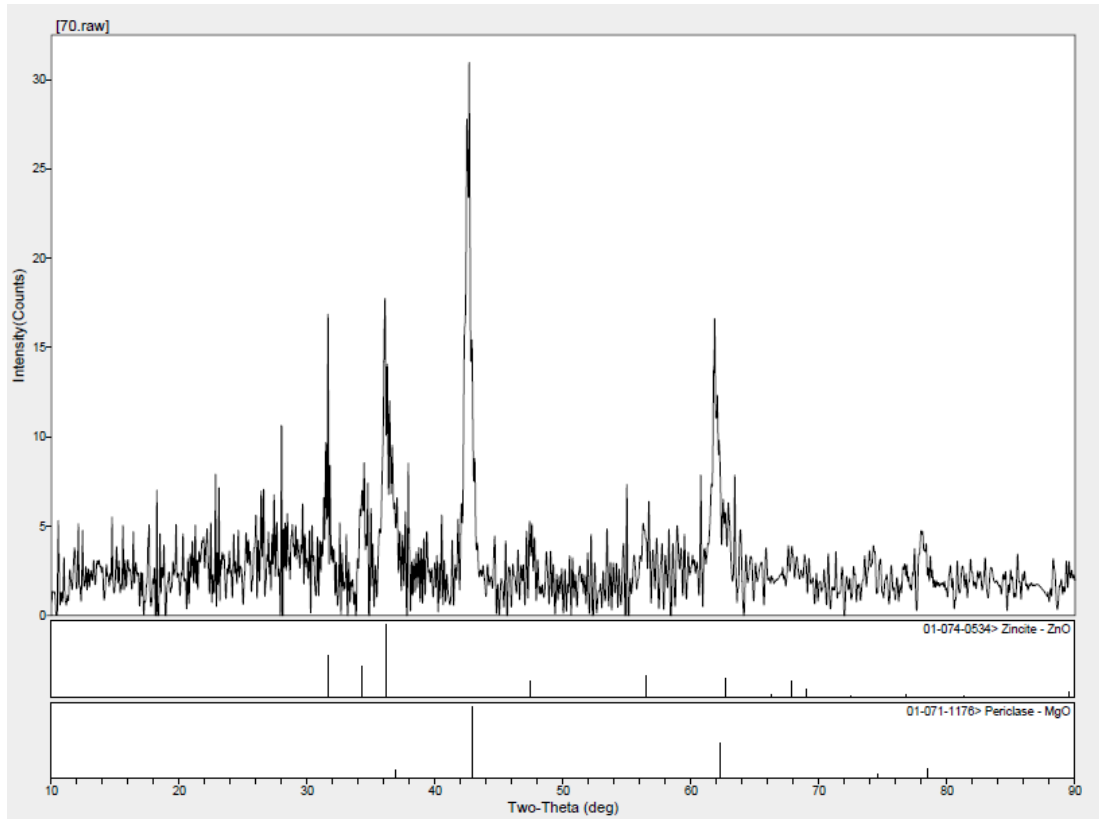
Şekil 3.8. %30 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.



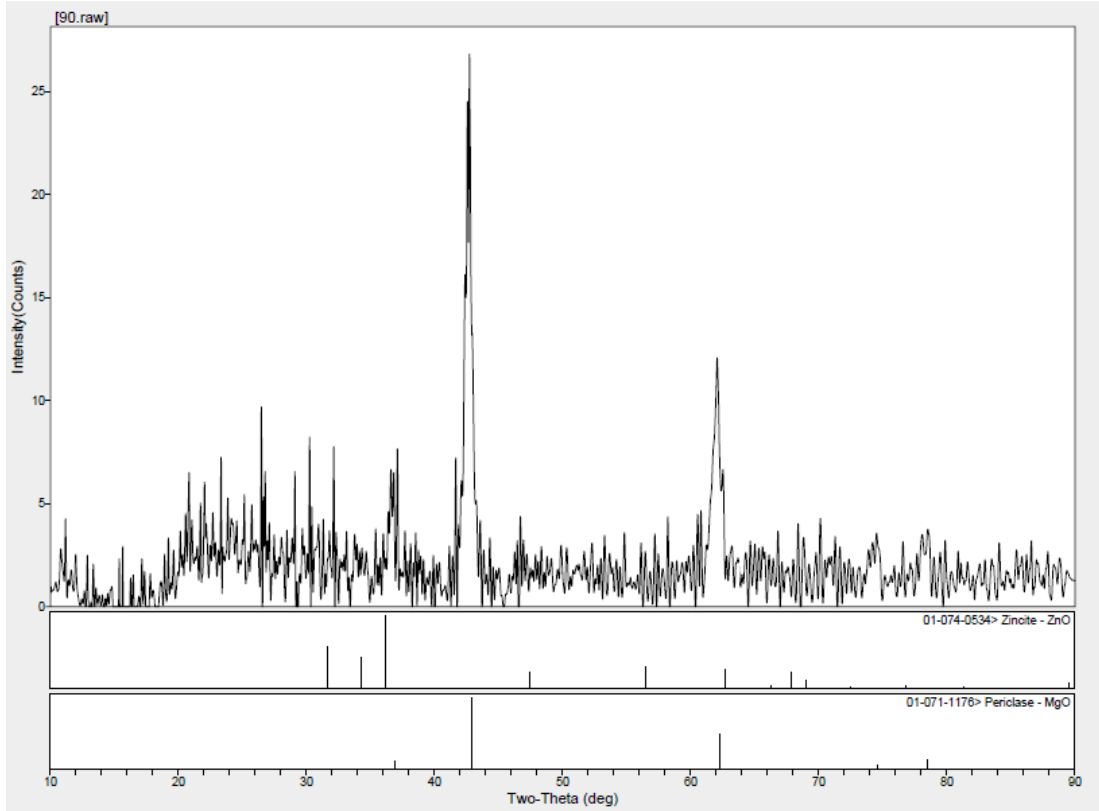
Şekil 3.9. %40 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.



Şekil 3.10. %50 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.



Şekil 3.11. %70 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.



Şekil 3.12. %90 Mg katkılı ZnO ince filmin XRD spektrumu.

XRD spektrumu kullanılarak elde edilen kristal MgO/ZnO saf ve katkılı filmlerin tane boyutlarının incelenmesinde Scherrer formülü

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

kullanılabilmektedir. 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. 0.5 M'lık saf ZnO ince film numunesinde X-ışını piklerinin (101) yarı yüksekliğindeki tam genişlik değeri (FWHM)  $0.374^\circ$  yada 0.00652 rad olduğundan,  $2\theta$  değeri ( $36.10^\circ$ ) de istihdam edildiğinde ZnO öbeklerinin çapları yaklaşık olarak 23 nm ( $230 \text{ \AA}$ ) olarak elde edilmiştir. %100 Mg katkılı filmin XRD spektrumu ele alınarak (100) piki olan



(200) pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişlik değeri (FWHM) 0.5600 yada 0.00977 rad olduğundan,  $2\theta$  değeri (42.590) de istihdam edildiğinde MgO öbeklerinin çapları yaklaşık olarak 16 nm (160 Å) olarak elde edilmiştir. %7 ve 50 Mg katkılı ZnO ince filmleri için yapılan hesaplamalarda tane boyutları sırayla, 22 nm (ZnO) ve 35 nm (MgO) toplamda 57 nm; 21 nm (ZnO) ve 16 nm (MgO) toplamda (birarada buldukları varsayımıyla) 37 nm olarak elde edilmişlerdir.

XRD spektrumları incelendiğinde, farklı yüzdelerde Mg katkıya sahip çözeltilerden yola çıkılarak hazırlanmış ZnO ince filmlerin %15 MgO katkılama dışında tamamının kristalleştikleri görülüp, klasik MgO ve ZnO piklerini sergiledikleri gözlenmiştir. Bu yüzde %15 MgO katkılı ince filmlerde klasik MgO pikleri ortadan kaybolmakta ancak ZnO'ya ait pikler varlığını sürdürmektedirler (bkz. Şekil 3.6). Bu katkılama oranının iki kristal yapının aynı matris içinde bir arada yaşamaya izin vermeyen bir 'kötü' oran olduğu düşünülebilir. Literatürde bu yüzdelerde farklı metal katkılarının amorflaşmayı sağladığı kayıt altına alınmıştır. Ancak daha büyük oranlarda katkılamanın tekrar MgO fazını açığa çıkarması bu çalışmanın orijinal yanlarından birisidir.

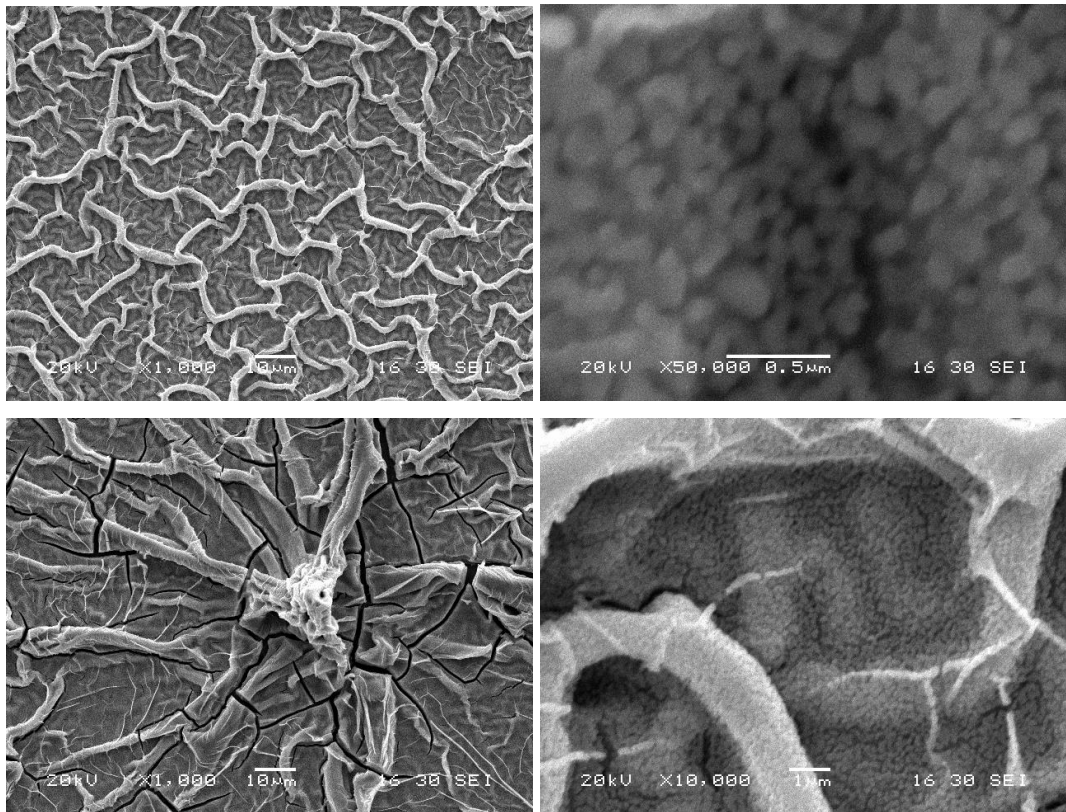
MgO (periclase) piklerinin artan katkı yüzdesiyle beraber numunelerde yavaş yavaş kendini göstermeye başladıkları, %50'lere varıldığında ise klasik ZnO piklerinin yanında kırınım pik şiddeti bu piklere hemen hemen eşit MgO'ya ait kırınım piklerinin net bir şekilde kendilerini gösterdikleri ve daha da artan Mg (%70-100) katkı durumunda MgO kırınım pikinin bu artan oranla orantılı olacak şekilde baskın hale geldikleri ve sonuçta %100 Mg katkılı durumda saf MgO filmi elde edildiğini gösteren saf MgO XRD kırınım deseninin oluştuğu gözlenmiştir.

Yapılan bu seri deneylerle ZnO ve MgO' nun aynı matris yapı içinde (%15'lik Mg katkılı durum hariç) kristal fazda bir arada yaşayabilecekleri gösterilmiştir. Bu deneyler bize farklı yapıya sahip olsalar dahi tek bir altlık üzerinde varlıklarını sürdürebildiklerini de ispatlamıştır. Bu iki yapının bağımsız olarak sistemde var oldukları düşünülmektedir.

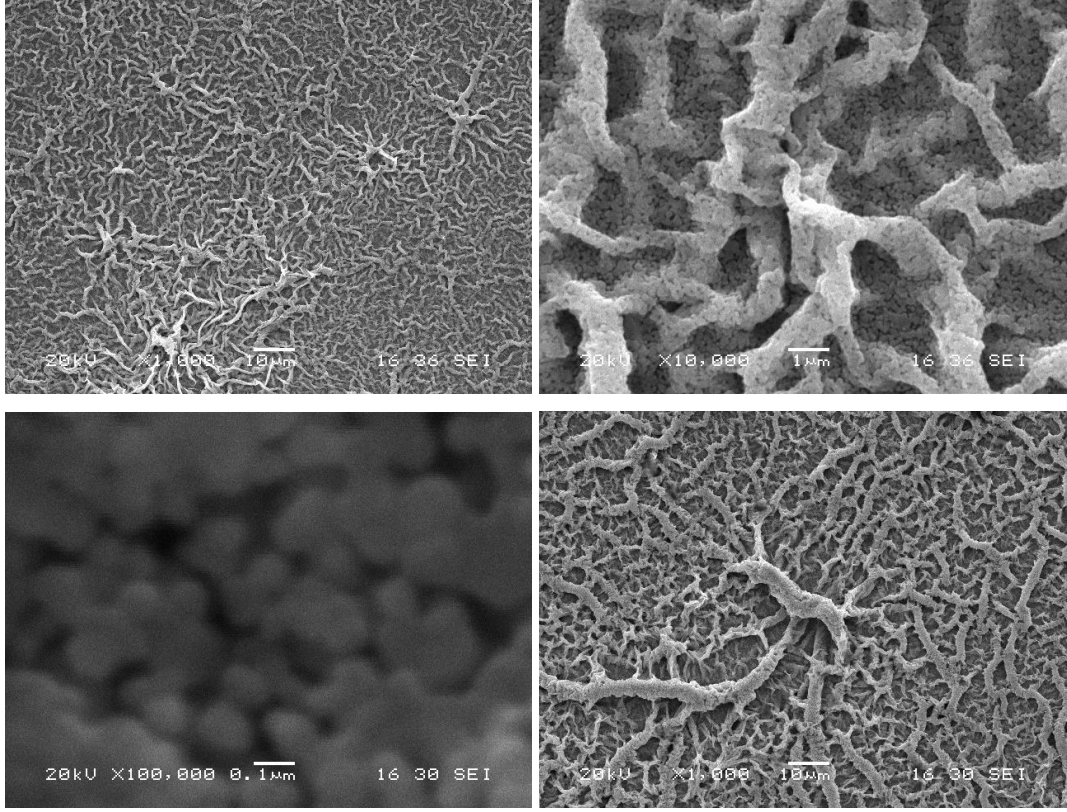
### 3.4. SEM Sonuçları

600°C sıcaklığında 30 dk ve 6 saat süre ile tavllanmış farklı yüzdelerde Mg katkılı ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları JEOL 6060 LV model cihaz ile alınmıştır. Bu numunelere ait SEM mikrosesimlerinden bazıları aşağıda gösterilmiştir (Şekil 3.13.-26.).

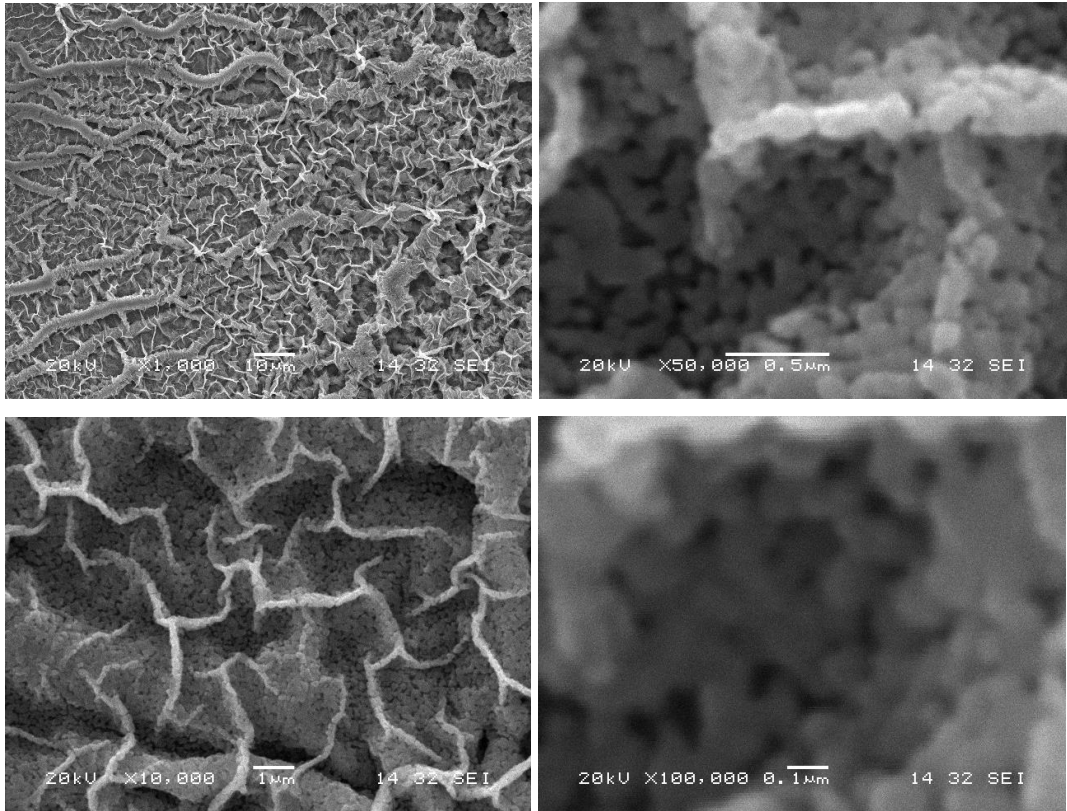
Bu resimlerden tavlama süresinin yapının şeklini kayda değer bir biçimde değiştirmedeği görülmüştür. Ayrıca bu görüntülerden katkısız ince filmlerde tane boyutlu yapıların elde edildiği ve Mg katkılama yüzdesi arttıkça küresel tane yapılardan, düzensiz yapılara geçildiği görülmüştür. Katkılama %0' dan başlayarak %100' e kadar çıkarılmış ve EDS analizlerinden hareketle de katkılamanın bu oranda yapıldığı doğrulanmıştır (Şekil 3.27.-35.).



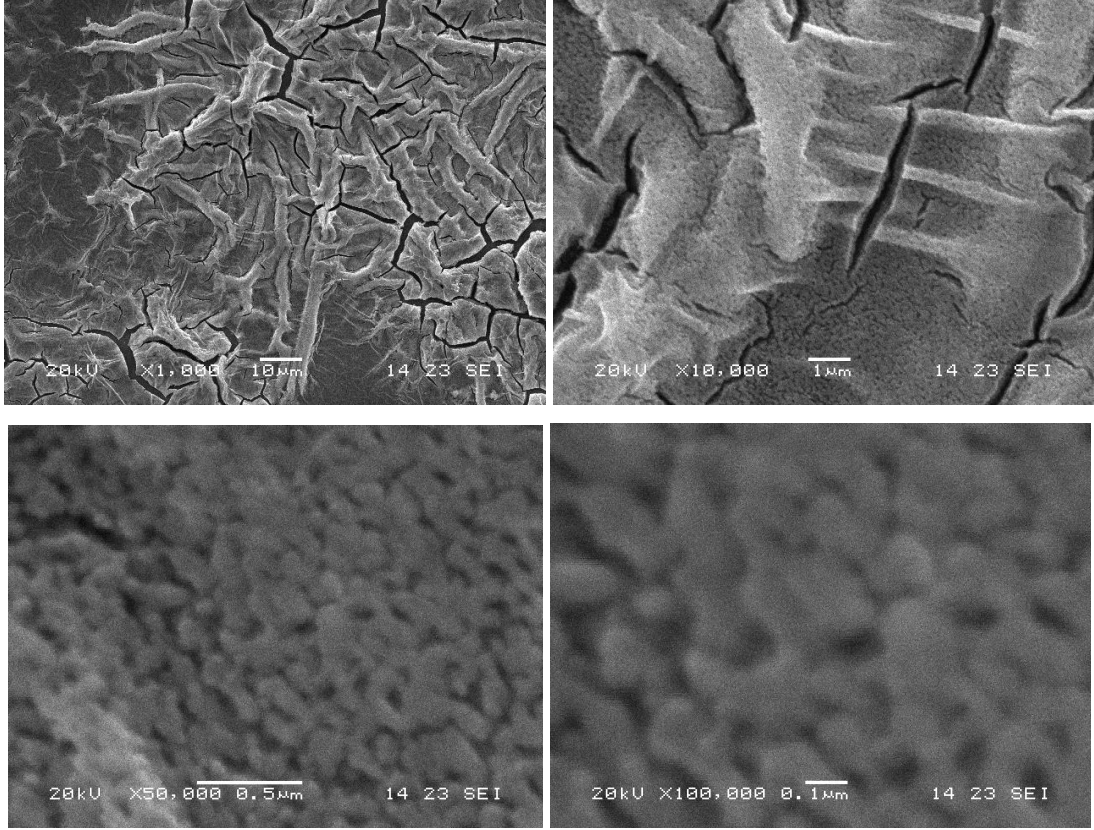
Şekil 3.13. 0,5 molar katkısız 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



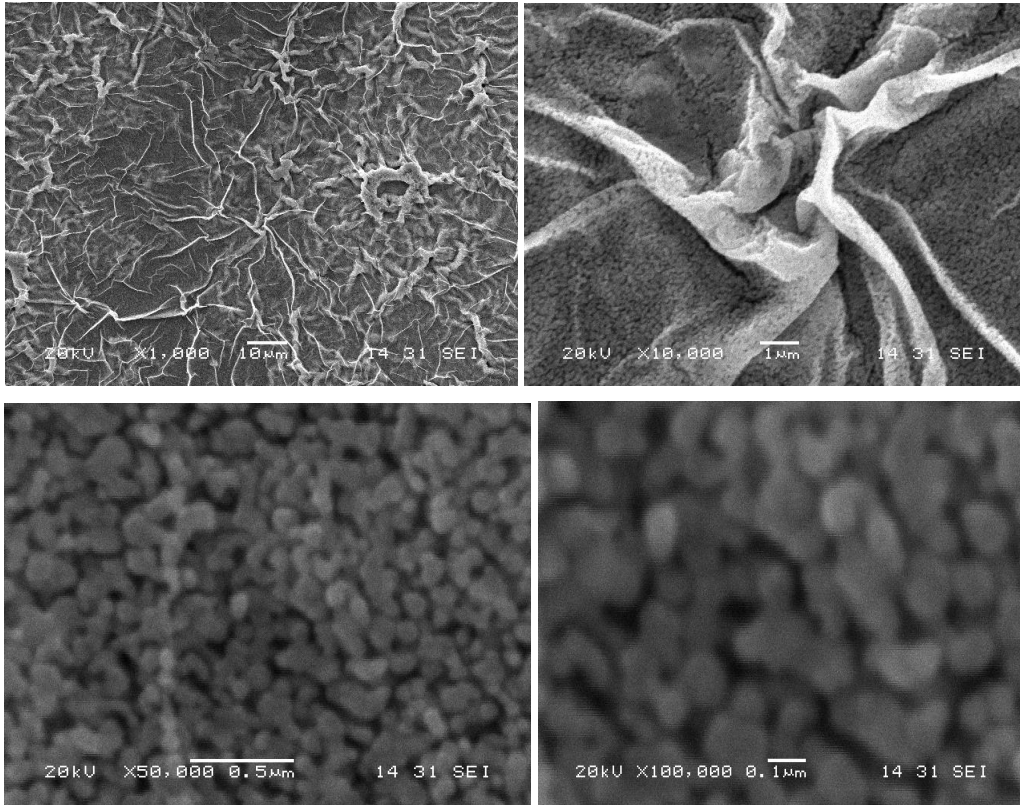
Şekil 3.14. 0,5 molar %1 Mg katkılı 6 saat tavlansmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



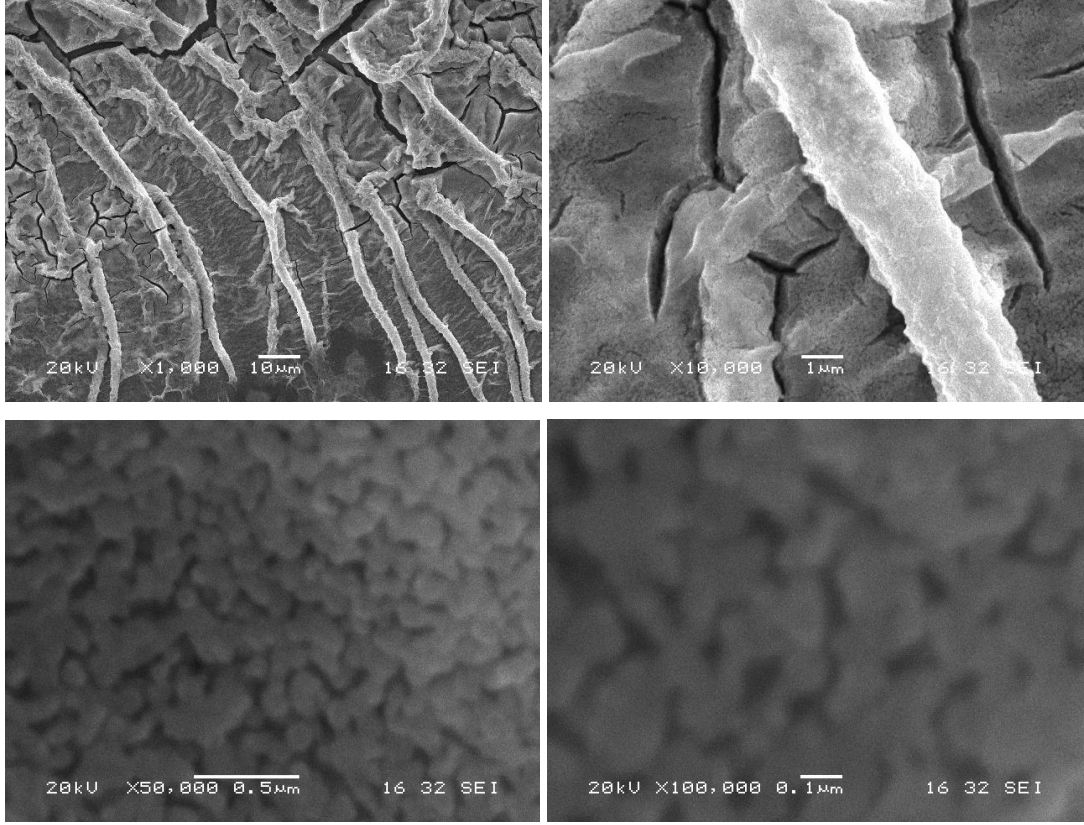
Şekil 3.15. 0,5 molar %3 Mg katkılı 6 saat tavlansmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



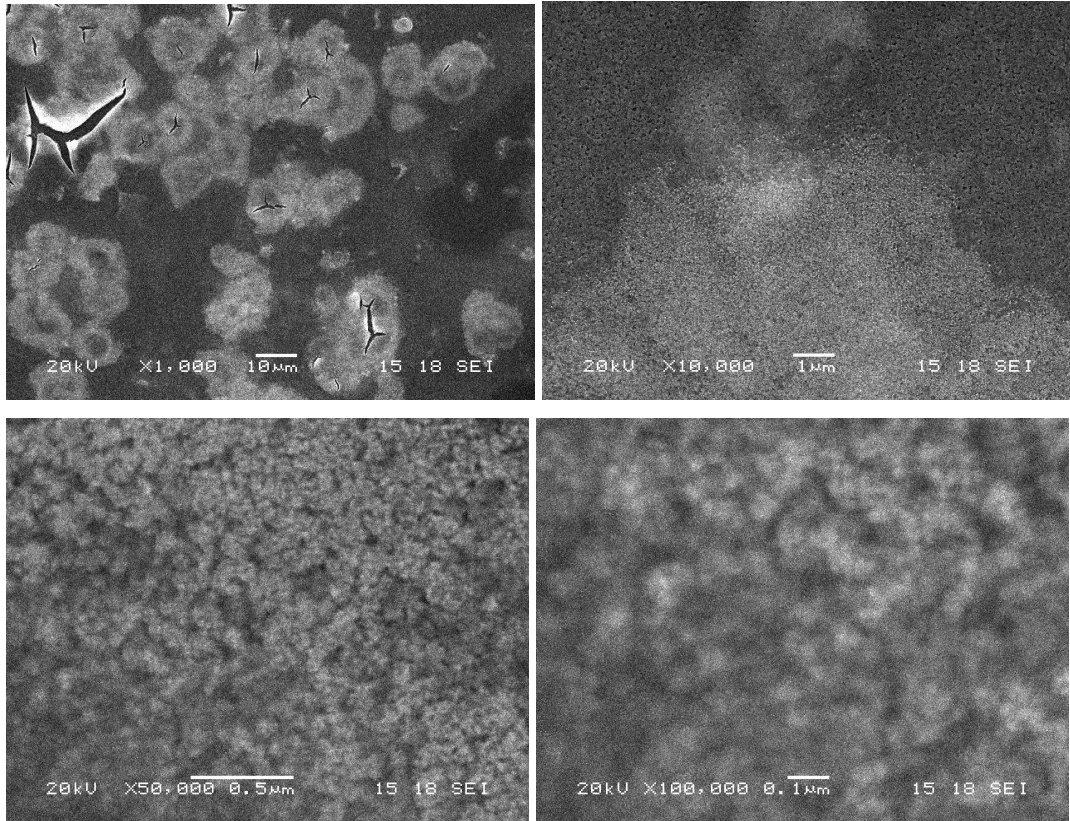
Şekil 3.16. 0,5 molar %5 Mg katkı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



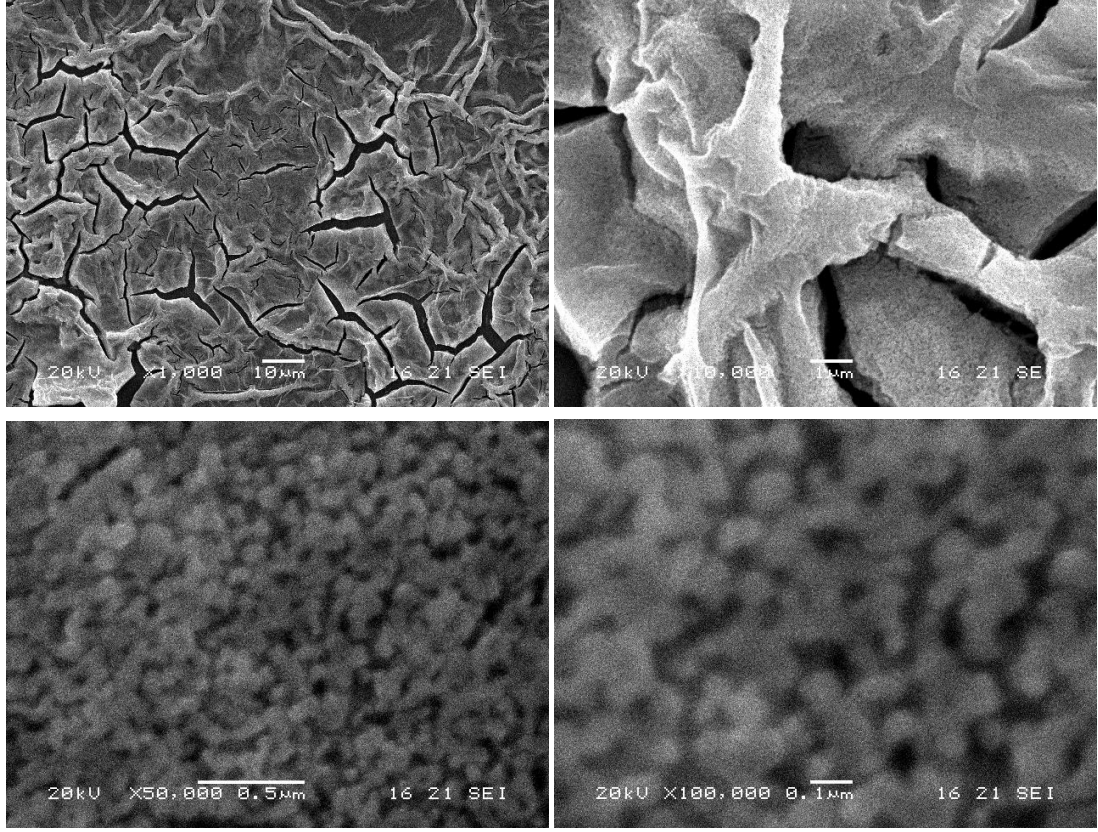
Şekil 3.17. 0,5 molar %7 Mg katkı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



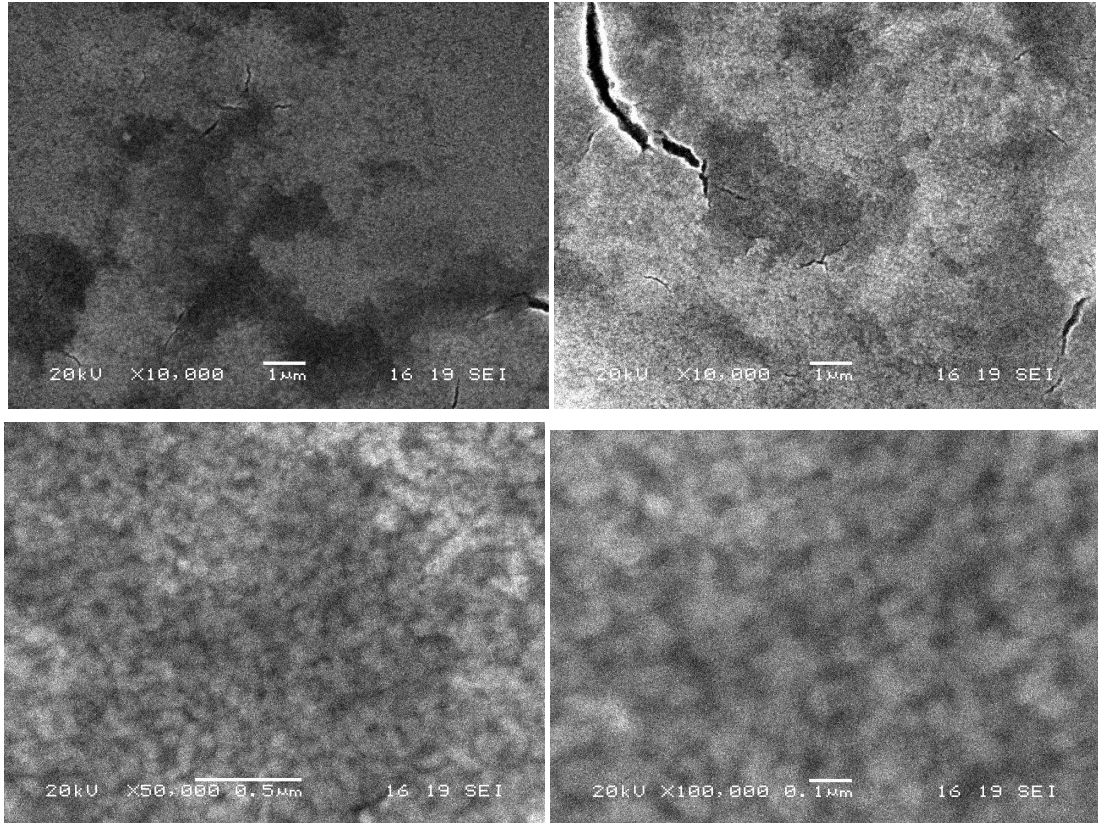
Şekil 3.18. 0,5 molar %10 Mg katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



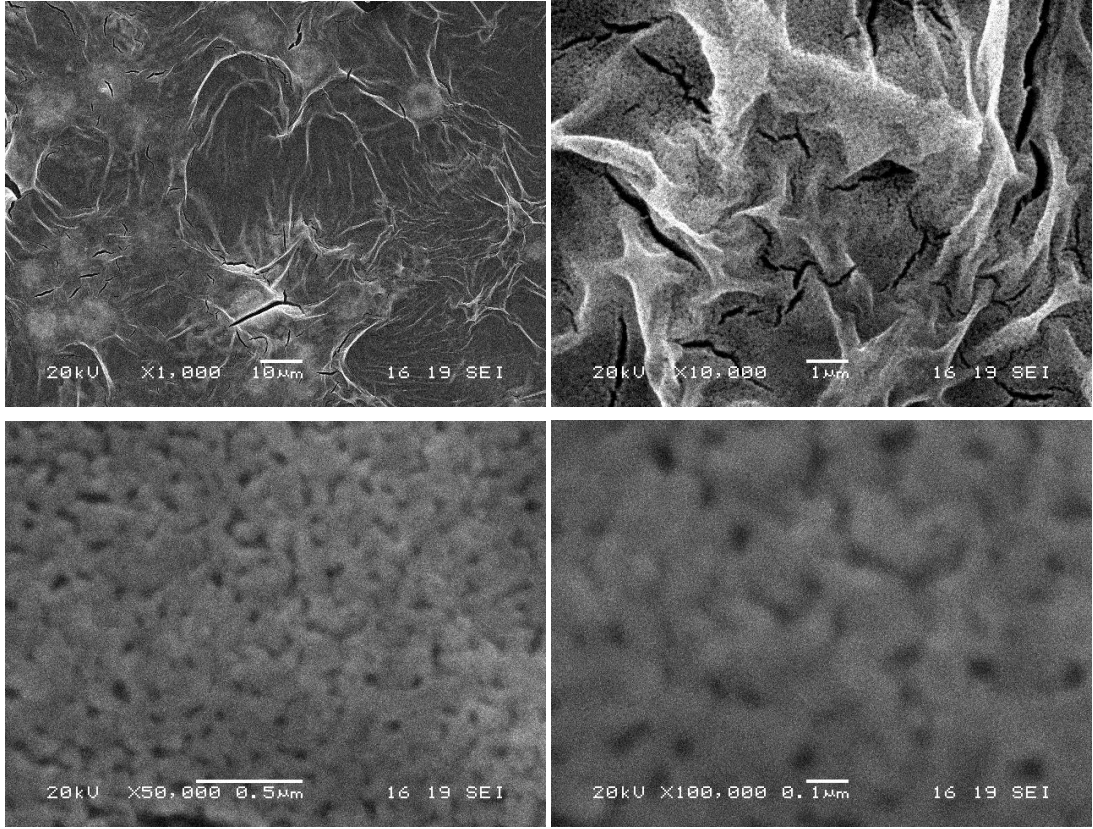
Şekil 3.19. 0,5 molar %15 Mg katkılı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



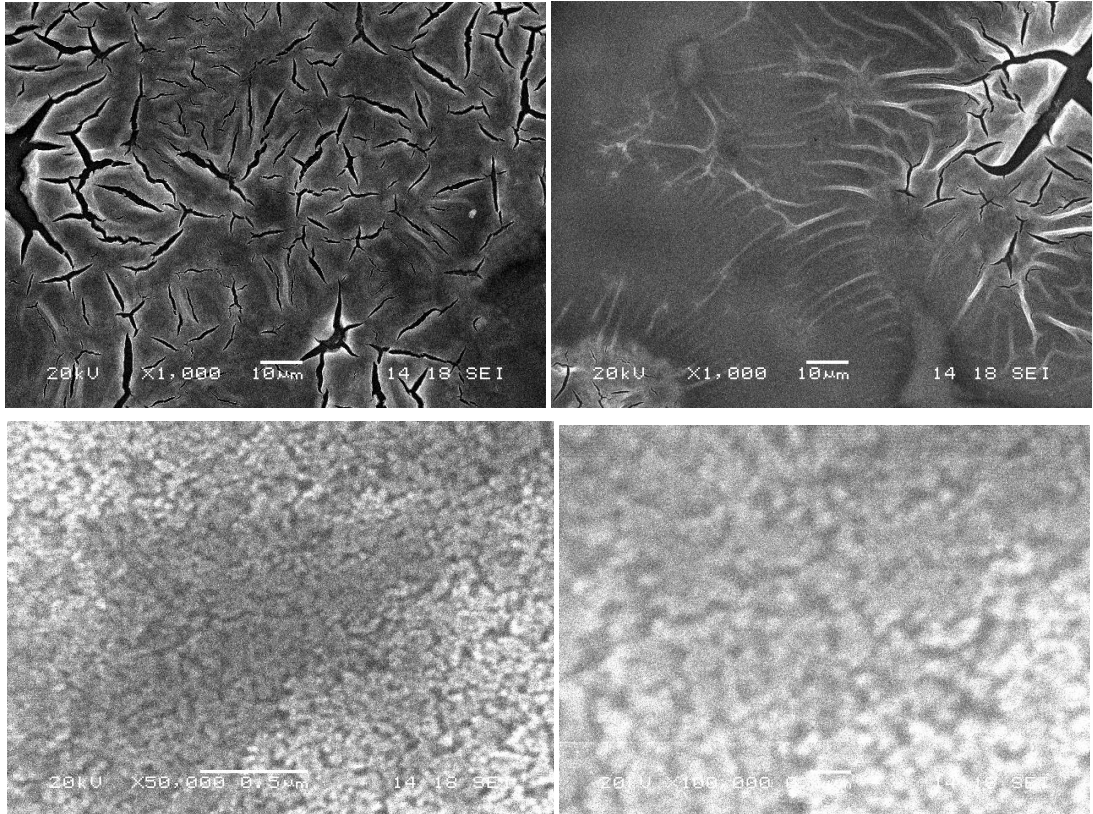
Şekil 3.20. 0,5 molar %20 Mg katkı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



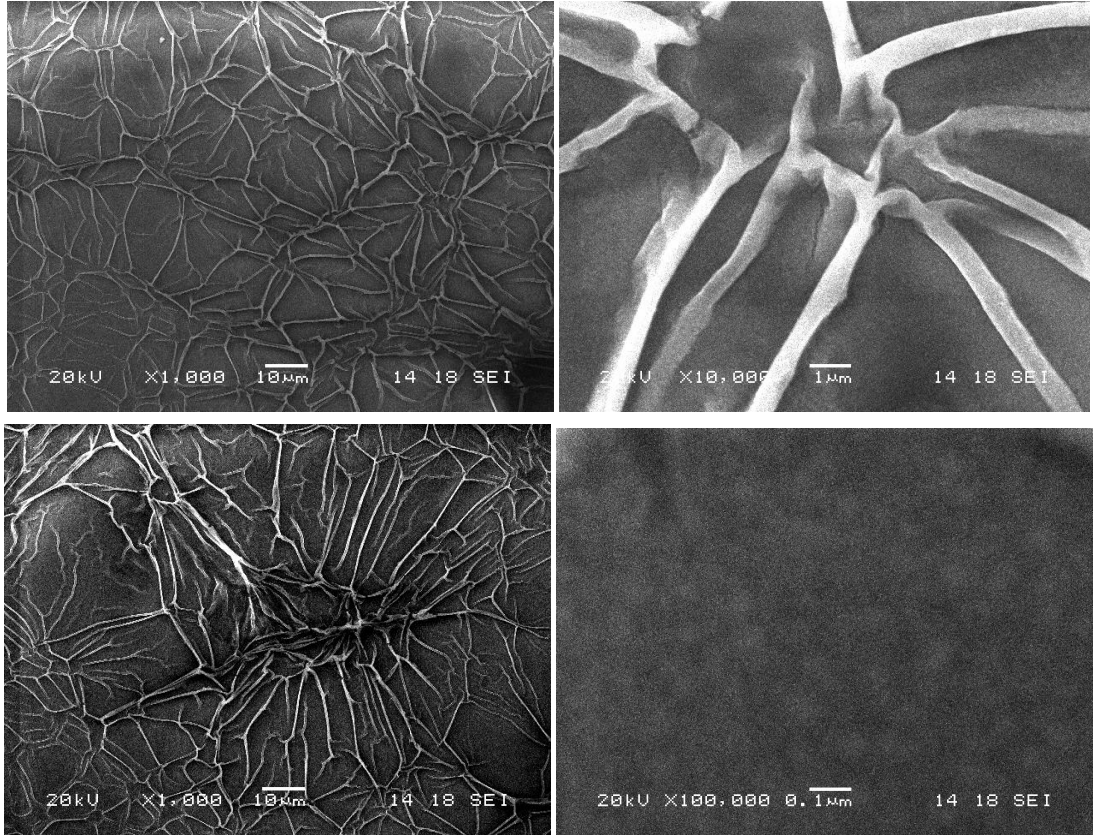
Şekil 3.21. 0,5 molar %30 Mg katkı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



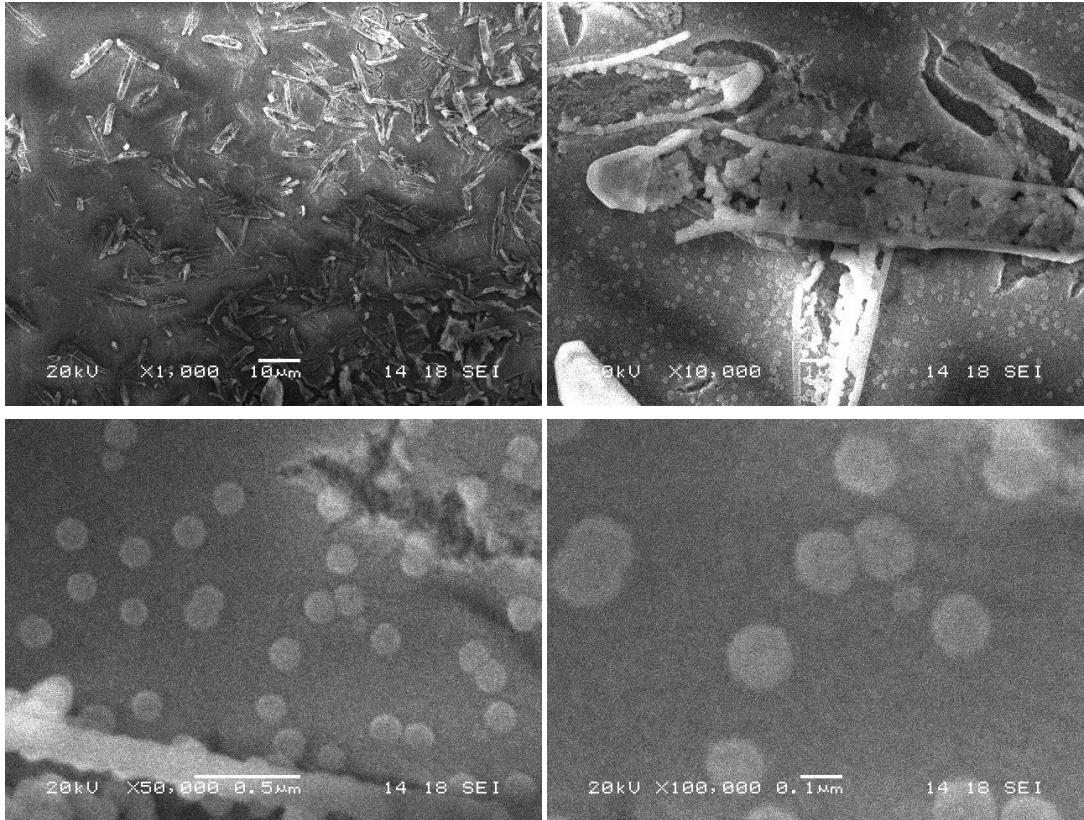
Şekil 3.22. 0,5 molar %40 Mg katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



Şekil 3.23. 0,5 molar %50 Mg katkılı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.

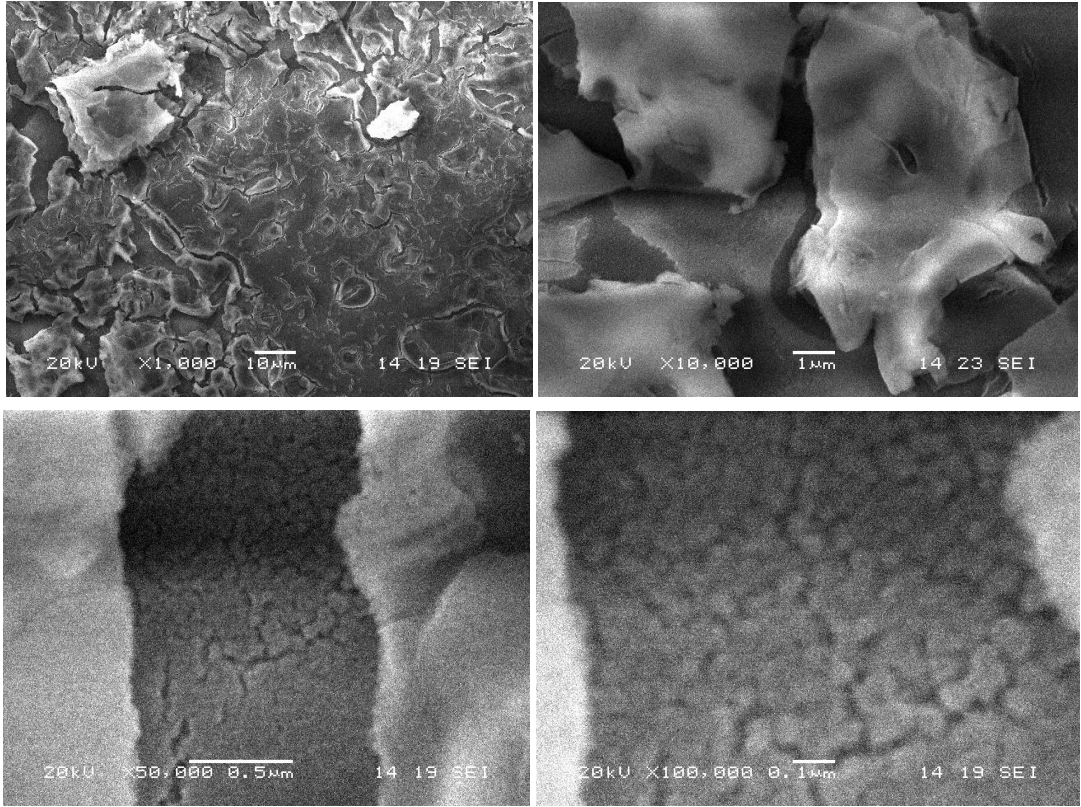


Şekil 3.24. 0,5 molar %70 Mg katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



Şekil 3.25. 0,5 molar %90 Mg katkılı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



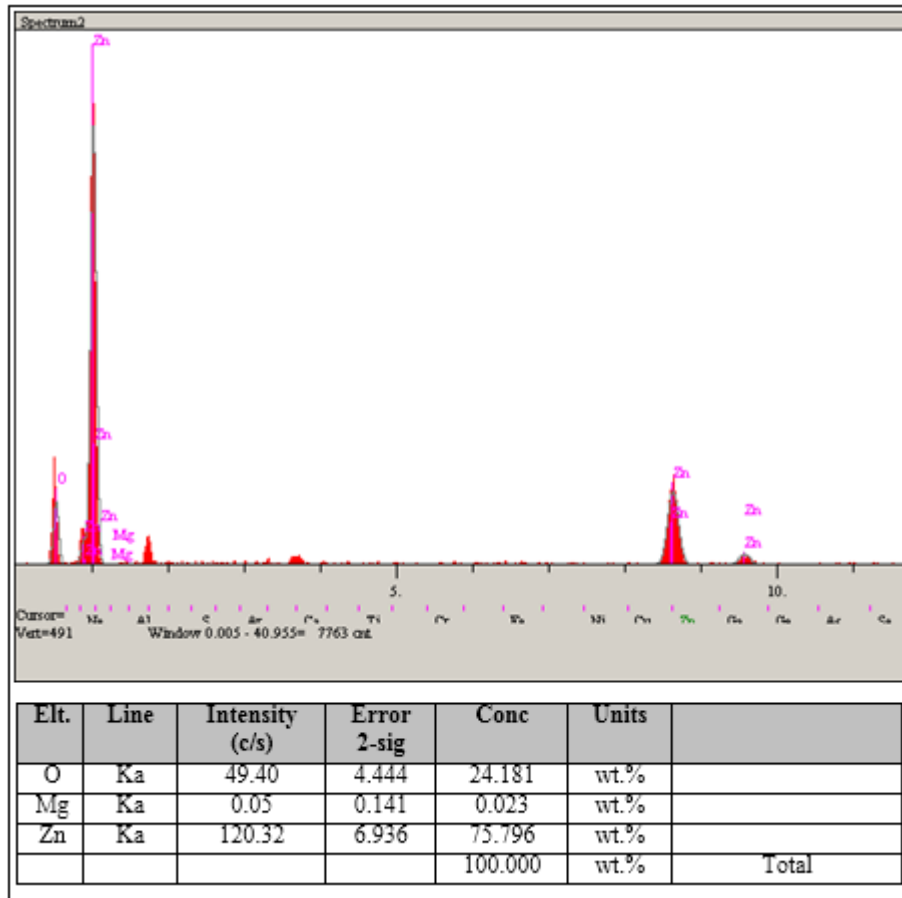


Şekil 3.26. 0,5 molar %100 Mg katkılı 6 saat tavllanmış ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM görüntüleri.

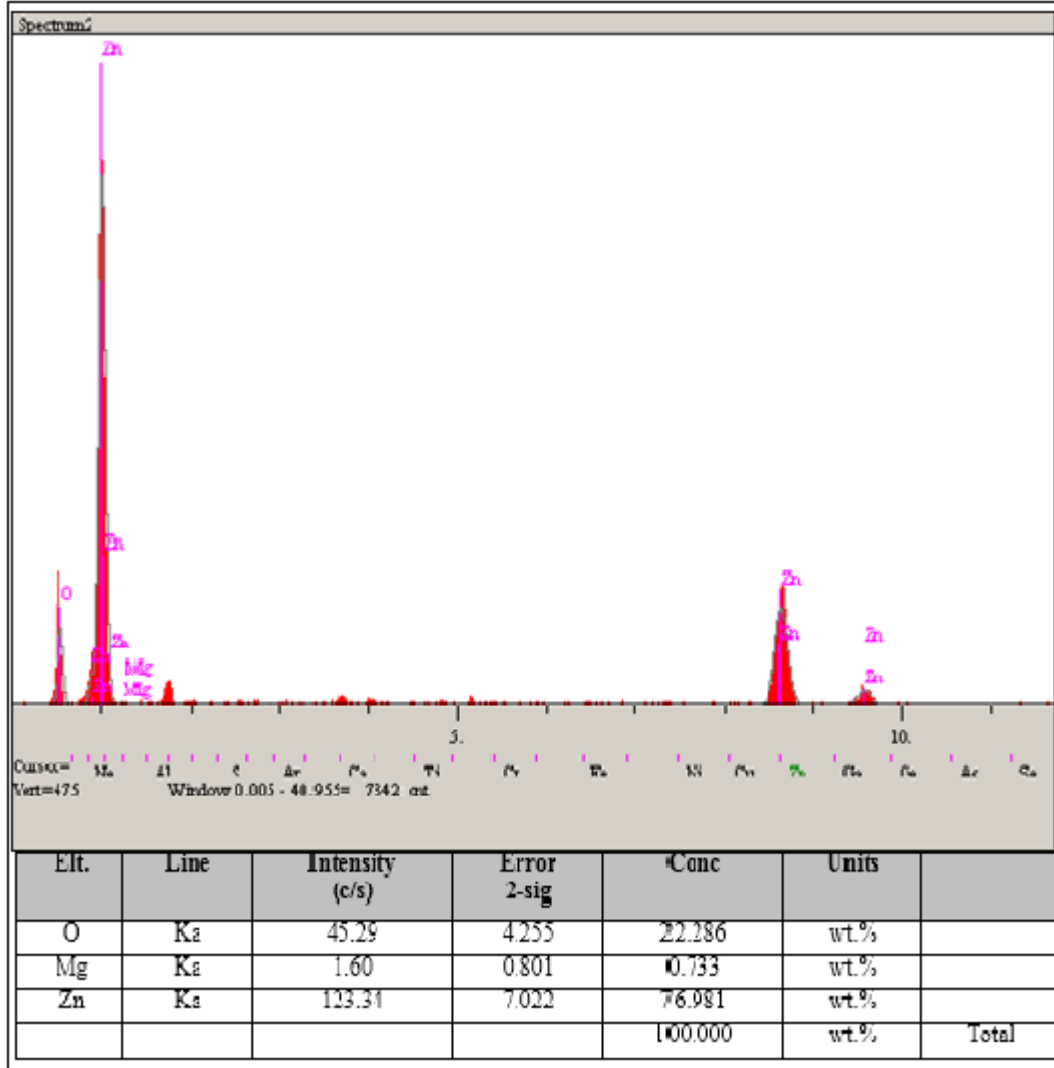
Genel olarak SEM sonuçları dikkatle incelendiğinde, düz ova şekilli yapılarla birlikte nanoçubuk ya da nanoörümcek diye adlandırılabilen ZnO yapıların oluştuğu gözlenmiştir. %15 Mg katkılı filmlerin XRD ve SEM spektrumları dikkatli incelendiğinde MgO kristal öbeklerinin amorflaşmaya doğru gidişlerinden ötürü tanelerin belirginliklerini kaybettiği (bkz. Şekil 3.19) gözlenmiştir.

(3.1) formülü istihdam edilerek yapılan incelemede saf ve Mg katkılı ZnO ince filmlerdeki ZnO kristallerinin tane boyutlarının 22 nm ile 30 nm arasında değiştikleri ve anlamlı bir değişim göstermedikleri sonucuna varılmıştır. SEM mikrosimlemlerindeki tane boyutları incelendiğinde ZnO kristal öbeklerinin çaplarının 50-70 nm civarında oldukları gözlenmiştir. XRD piklerinden yapılan hesaplamayla bu gözlem arasındaki farkın SEM mikrosimlemlerindeki öbeklerin birden çok tanenin bir araya gelmesiyle oluşmuş olabilecekleri, daha ayrıntılı bir SEM mikrosiminde (FESEM) bu tane boyutlarının daha küçük olarak tespit edilebileceği sonucuna varılmıştır. Katkılı filmlerdeki MgO kristal öbeklerinin tane

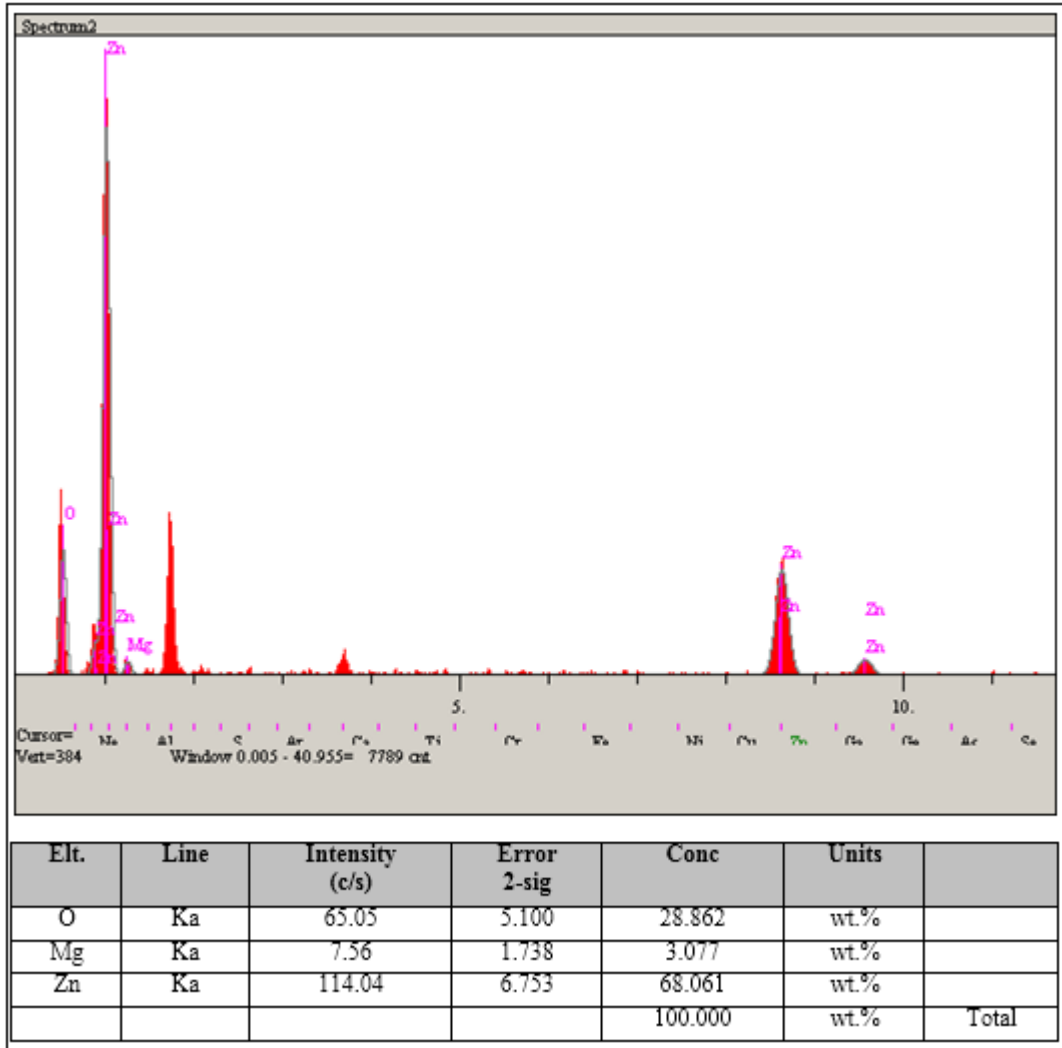
çapları ise 15-35 nm aralığında (katkı oranı arttıkça küçülen öbek çapları elde edilecek şekilde) hesaplanmışlardır (XRD spektrumlarından). SEM resimlerinden elde edilen tane boyutları, düşük katkılama oranlarında (%40'a kadar) 50 nm civarındayken (bkz. Şekil 3.20.), yüksek katkılama oranlarında bu öbek çapları iki farklı yapıda karşımıza çıkabilmektedir. Büyük tamamen küresel yakındaki öbekler yaklaşık 120 nm çaplı bir görüntü sergilerlerken, bunların orta bölgelerindeki geniş yüzey alanlarında çok küçük çaplı nanoöbeklerin bulunduğu ve bu öbeklerin çaplarının yaklaşık 10 nm civarında oldukları tespit edilmiştir (bkz. Şekil 3.25.). Daha çözme gücü yüksek FESEM gibi bir mikroskopla resim çekilmesi durumunda bu nanoöbek çaplarının XRD spektrumlarından elde edilen çaplarla uyum içinde olabilecekleri sonucuna varılmıştır. %100 katkılı numunede tanelerin iyice birbirlerine yapıştıkları ve tane boyutu analizinin iyice zorlaştığı görülmektedir.



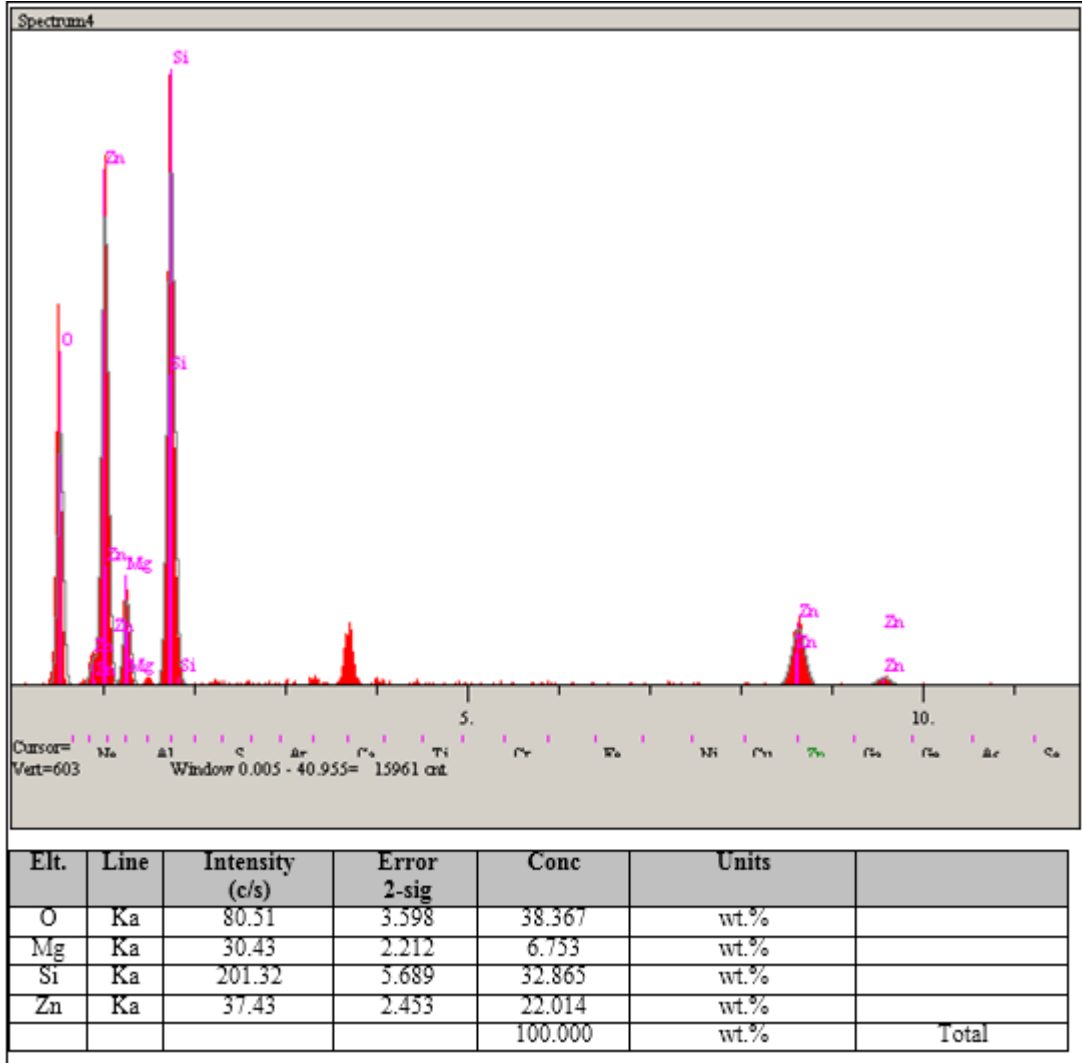
Şekil 3.27. 0,5 molar katkısız 6 saat tavlانیp yavaş soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.



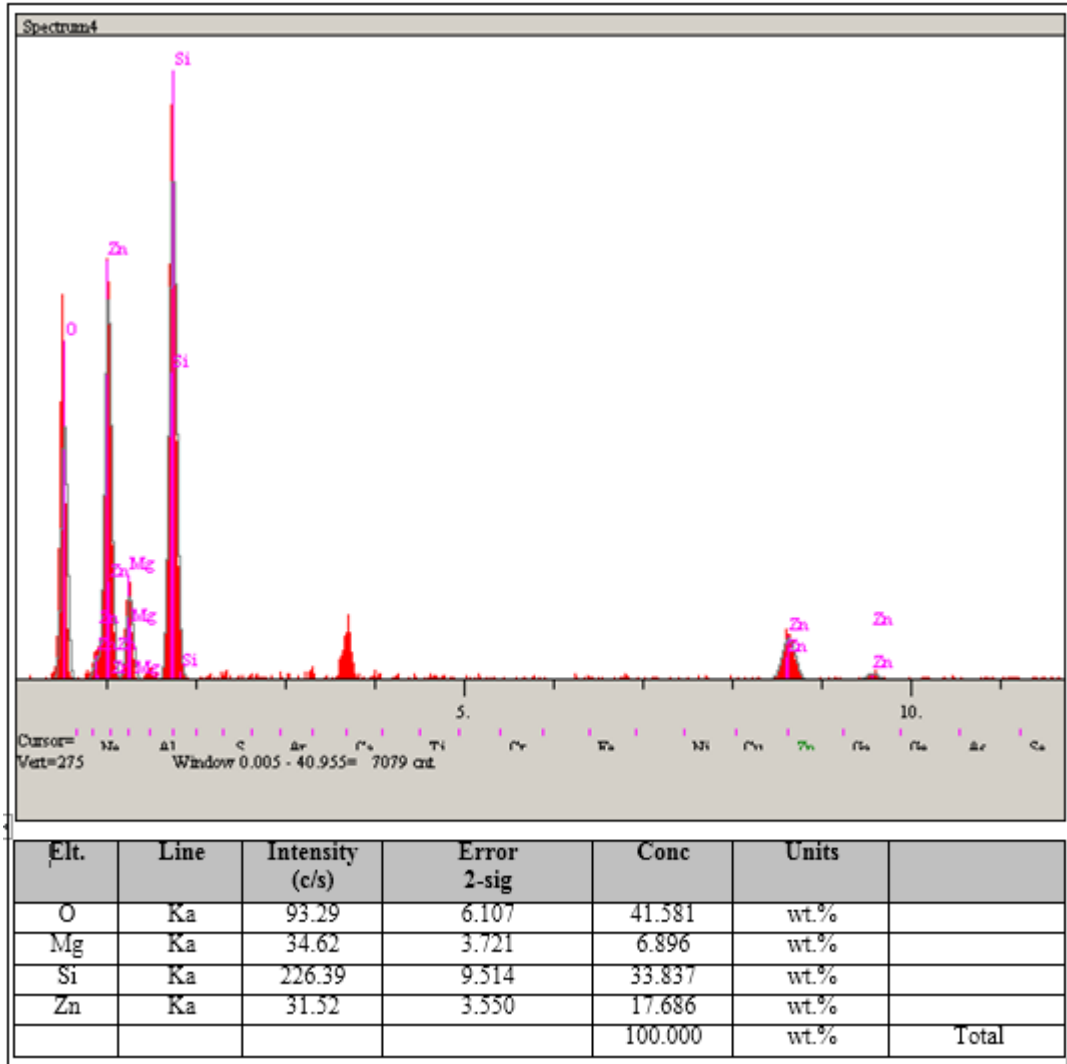
Şekil 3.28. 0,5 molar %1 Mg katkılı 6 saat tavlanylup yavaş soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.



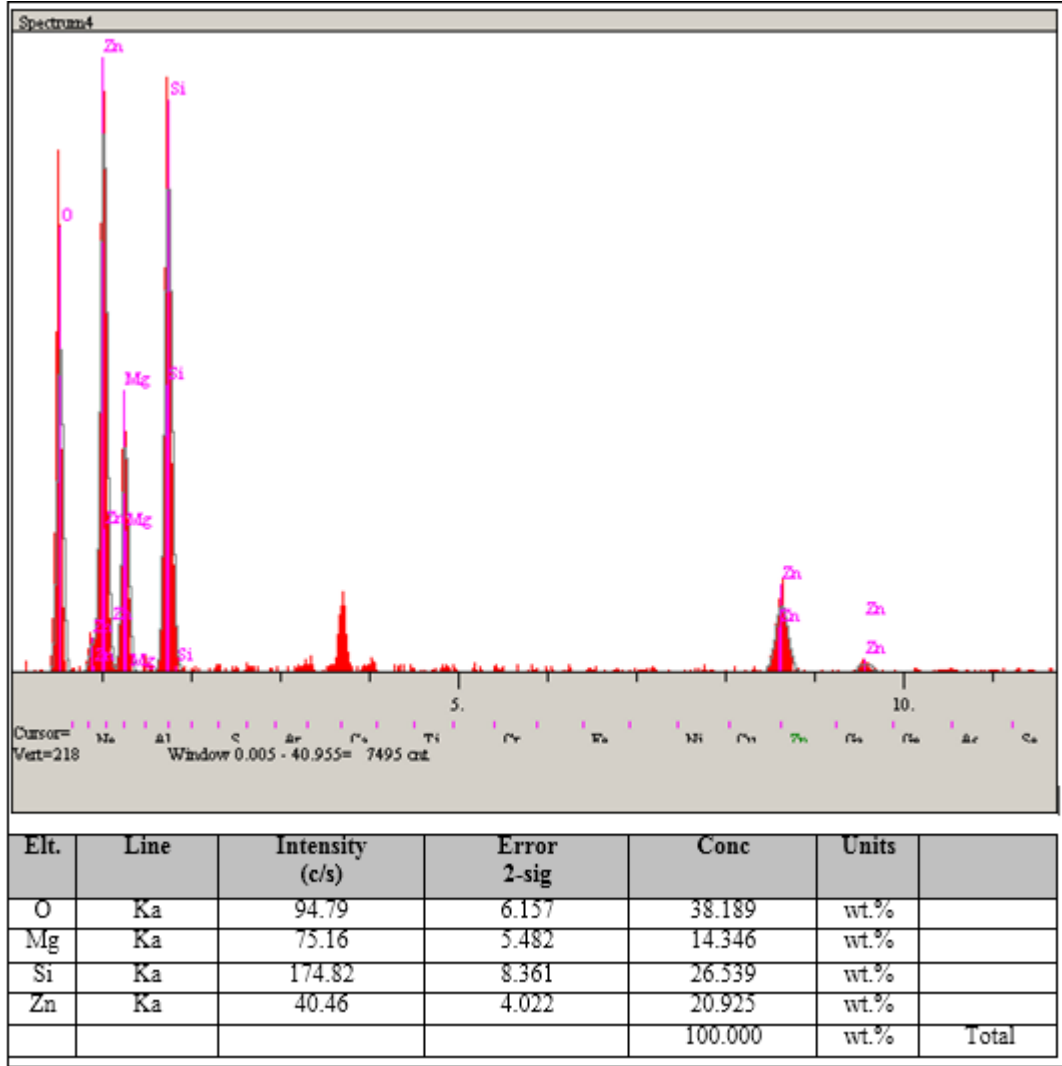
Şekil 3.29. 0,5 molar %5 Mg katkılı 6 saat tavlانیp yavaş soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.



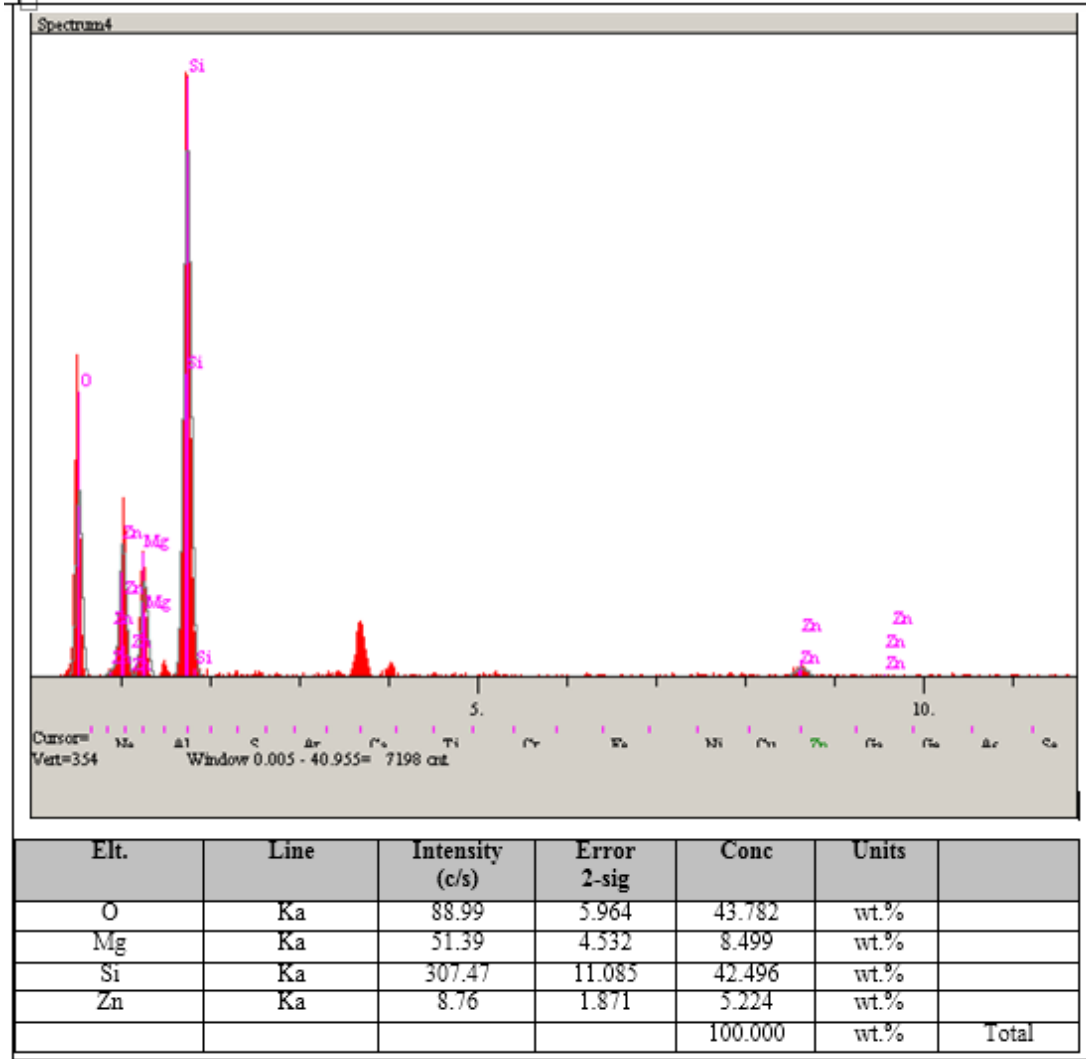
Şekil 3.30. 0,5 molar %15 Mg katkılı 6 saat tavlama ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.



Şekil 3.31. 0,5 molar %30 Mg katkılı 6 saat tavlanylup ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.

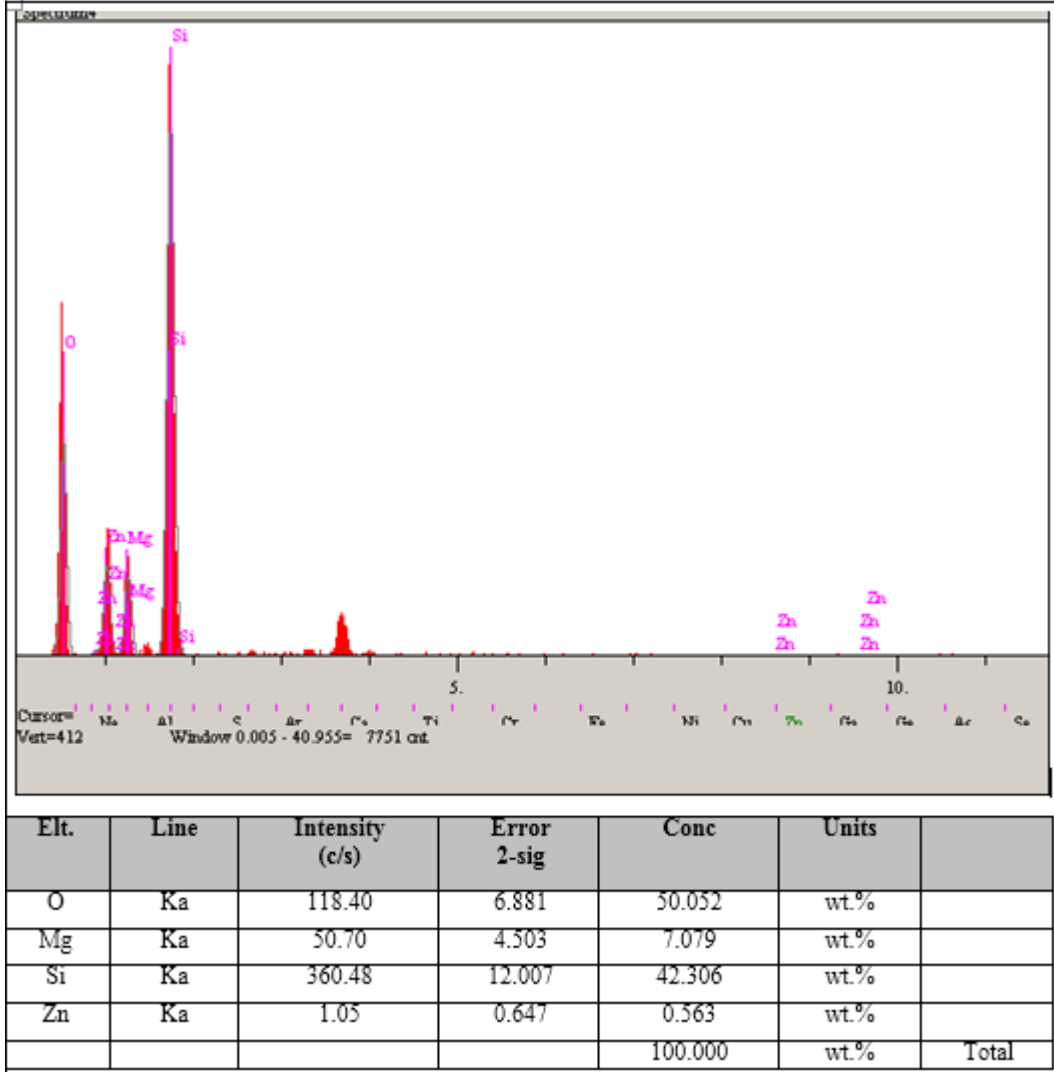


Şekil 3.32. 0,5 molar %50 Mg katkılı 6 saat tavlama 6 saat soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.

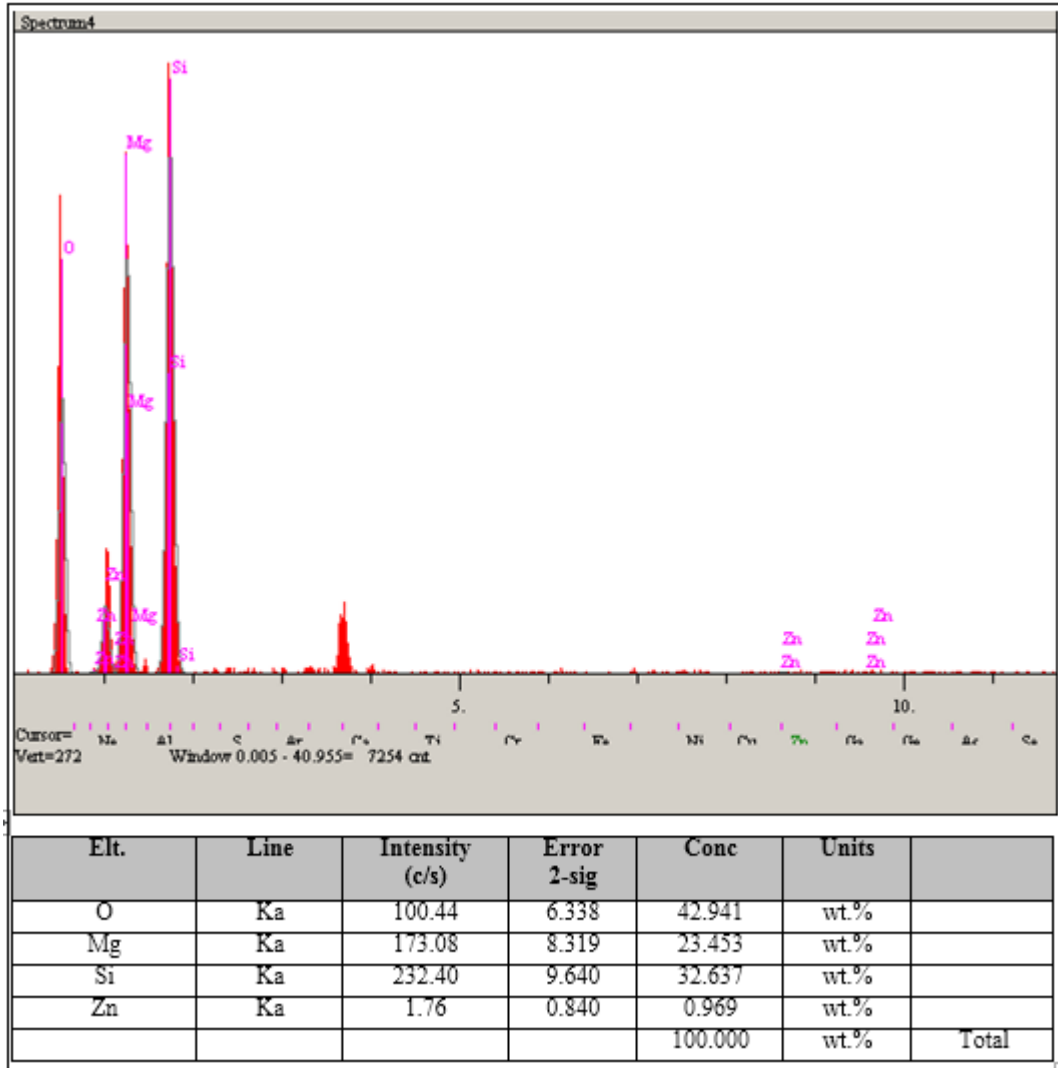


Şekil 3.33. 0,5 molar %70 Mg katkılı 6 saat tavlama ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.





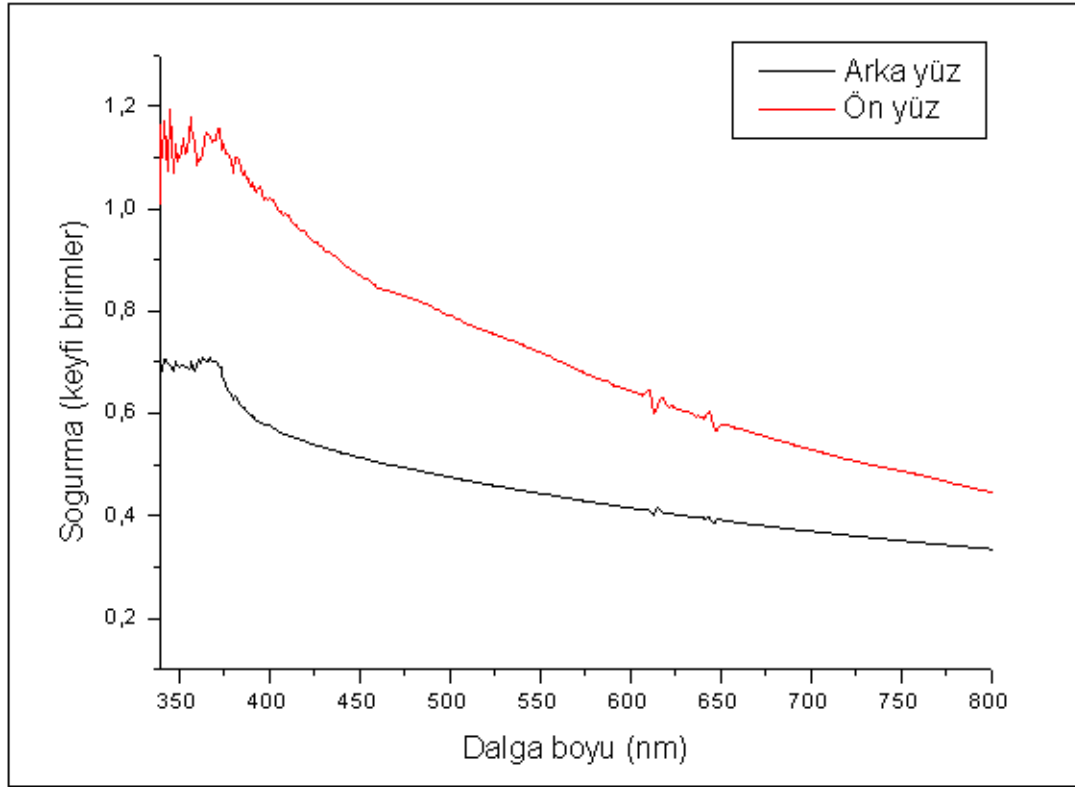
Şekil 3.34. 0,5 molar %90 Mg katkılı 6 saat tavlanylup ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.



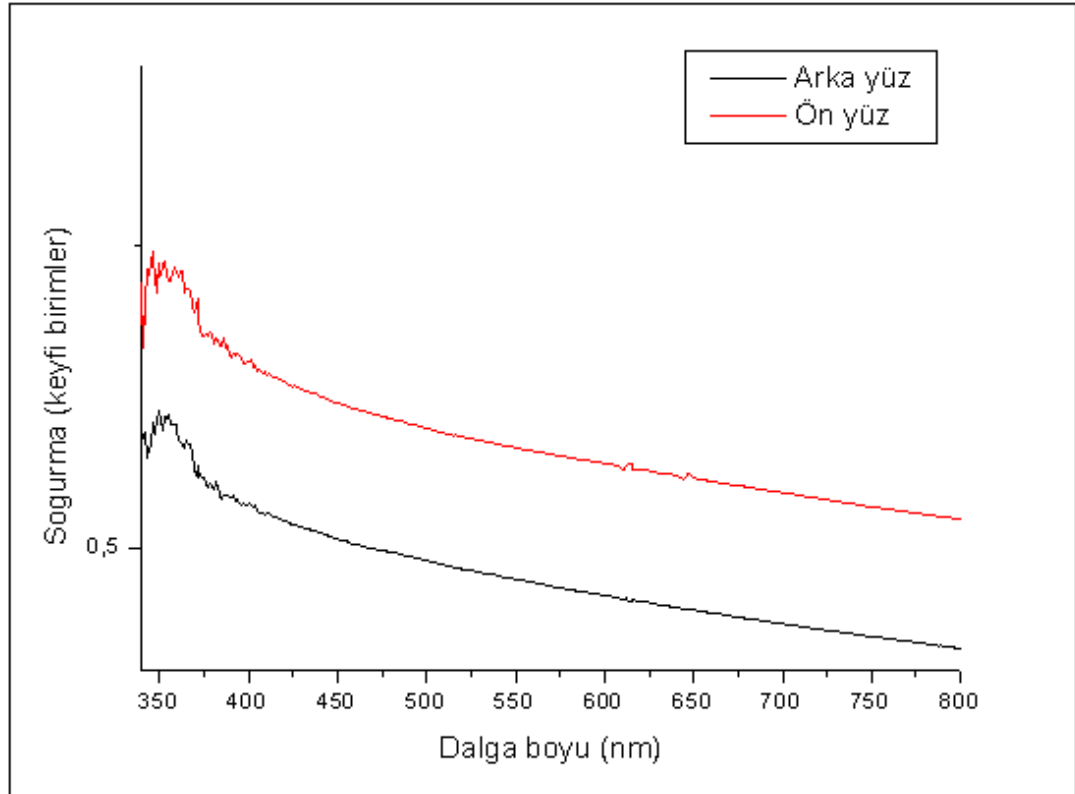
Şekil 3.35. 0,5 molar %100 Mg katkılı 6 saat tavlama ve ani soğutulmuş ZnO ince filmin SEM analizlerinden elde edilen element içerik dağılımı.

#### 4.5. Soğurma Spektrumları

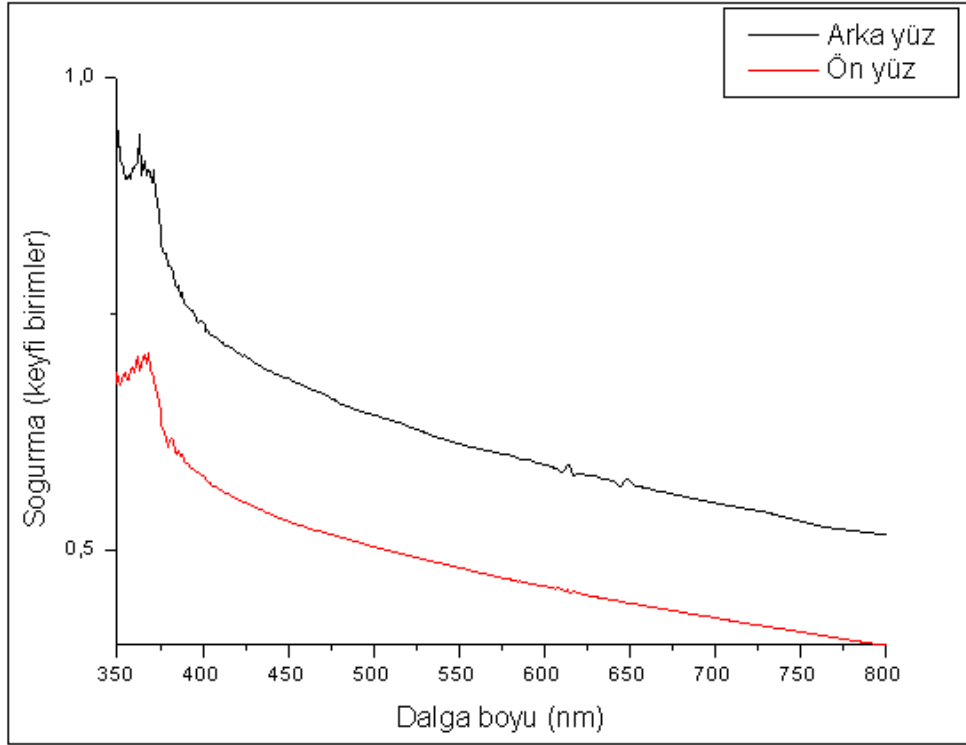
Numunelerin ön ve arka yüzlerinden beyaz ışık gönderilerek elde edilen soğurma spektrumları Şekil 3.36.-48.'te verilmiştir.



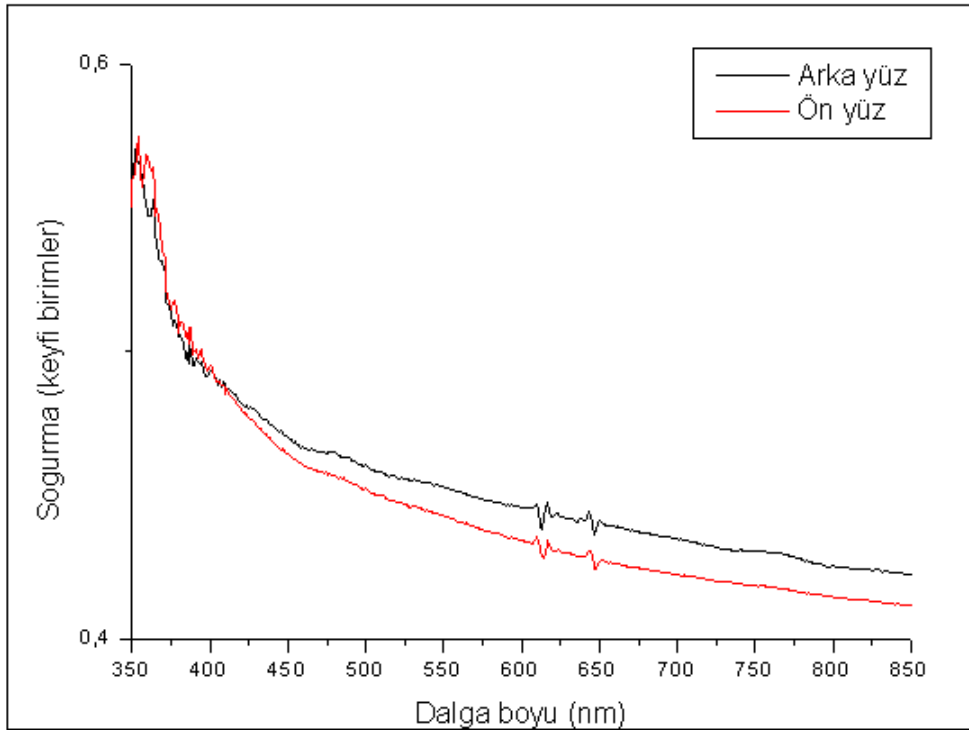
Şekil 3.36. 0,5 molar ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



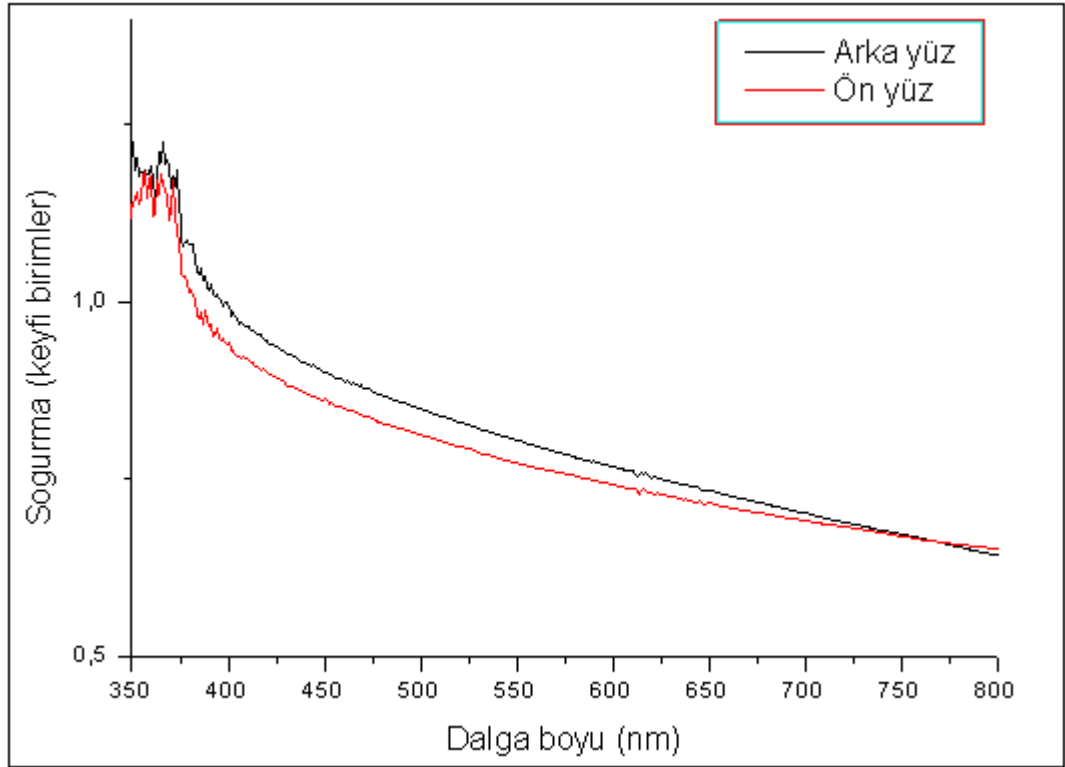
Şekil 3.37. 0,5 molar %1 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



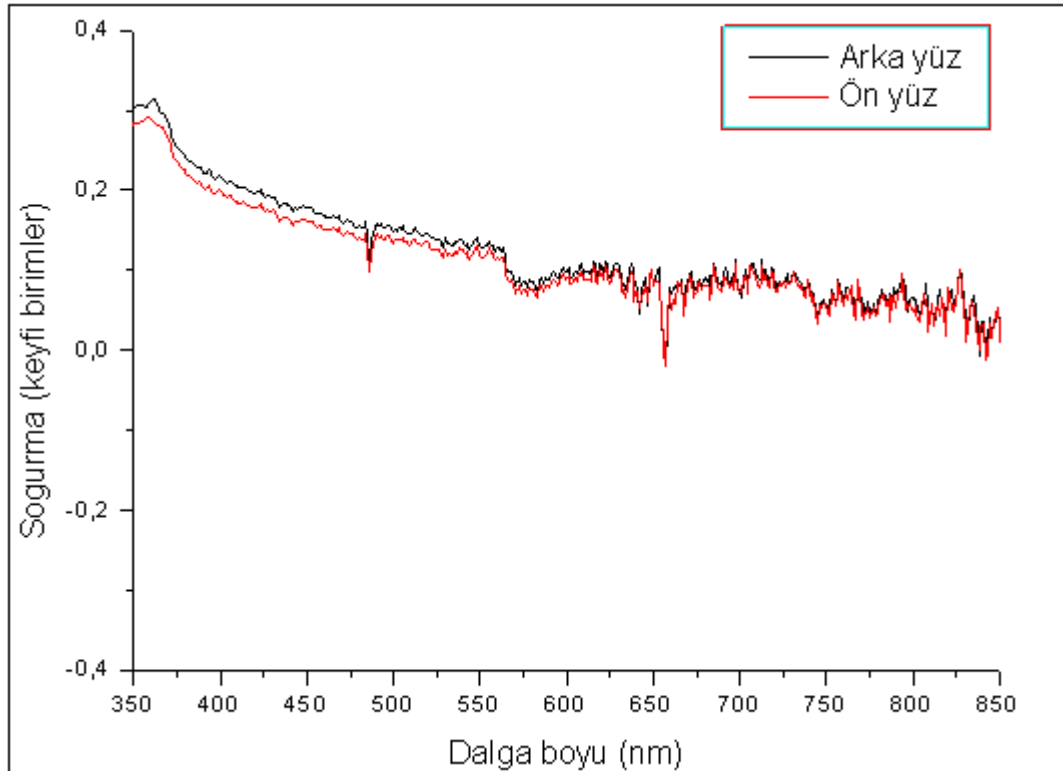
Şekil 3.38. %3 Mg katkı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



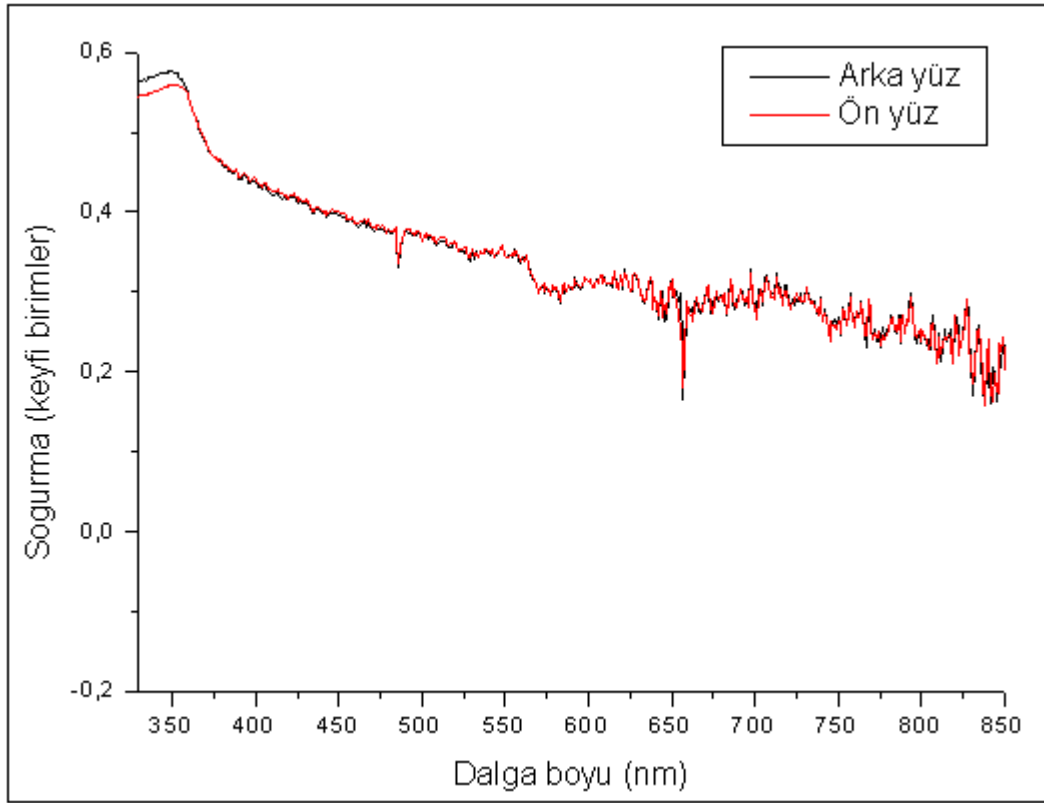
Şekil 3.39. %5 Mg katkı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



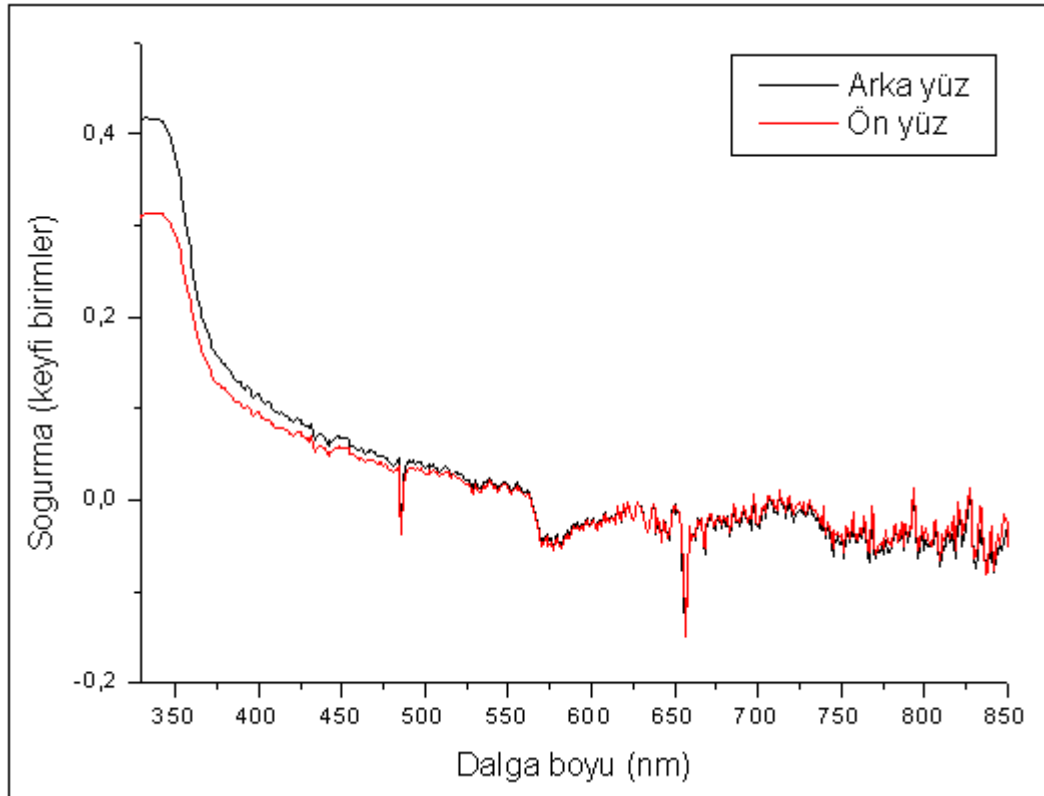
Şekil 3.40. %10 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



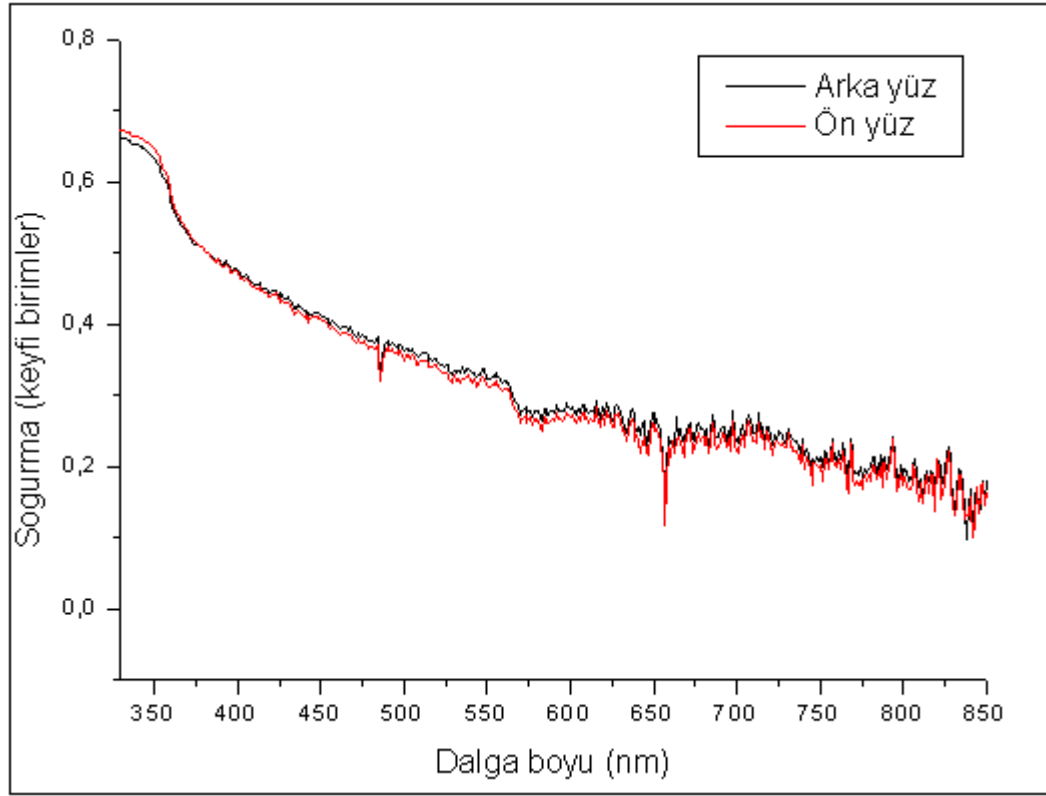
Şekil 3.41. %15 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



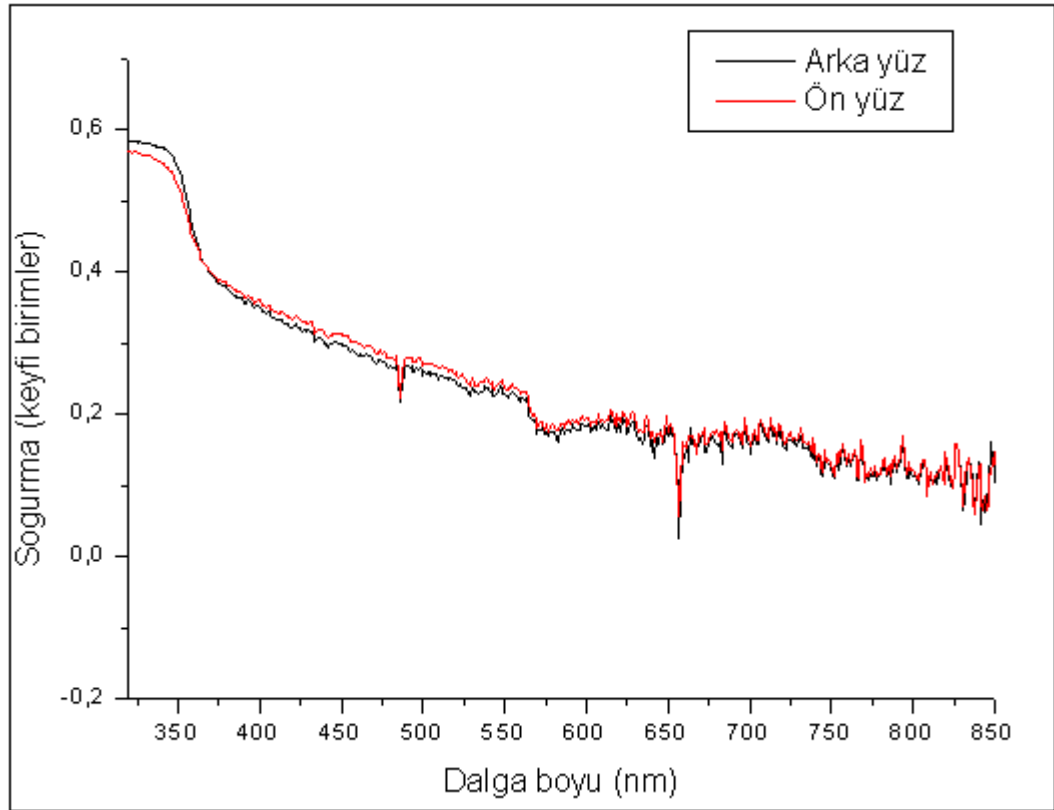
Şekil 3.42. %20 Mg katkı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



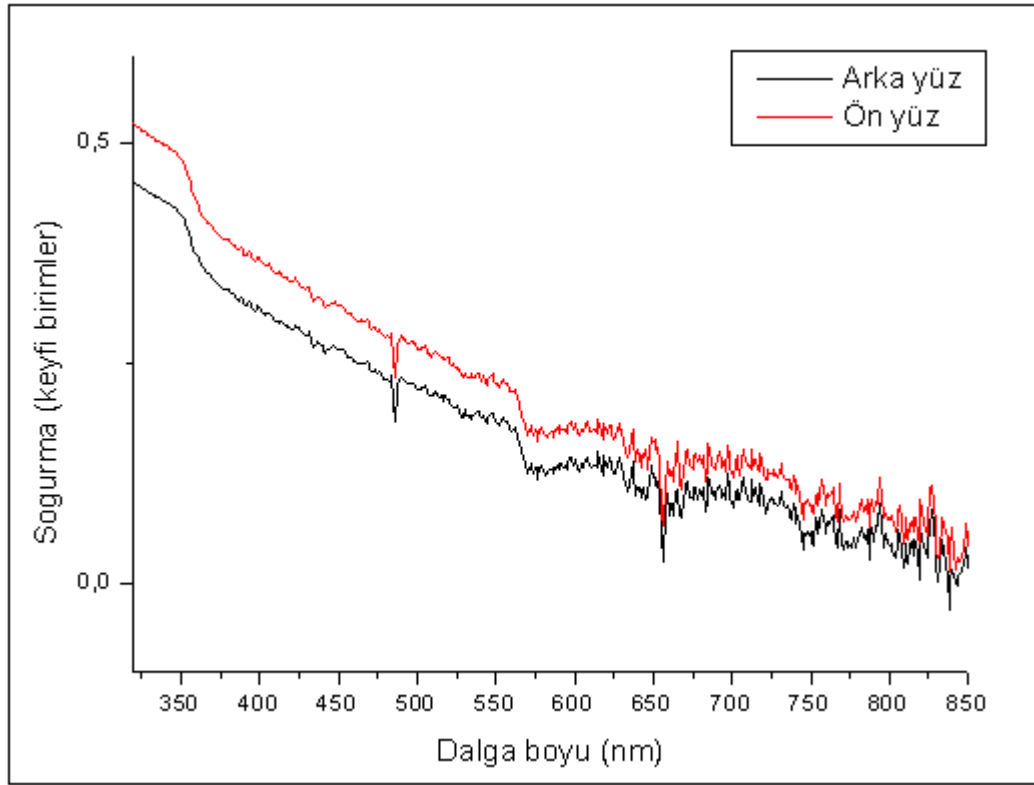
Şekil 3.43. %30 Mg katkı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



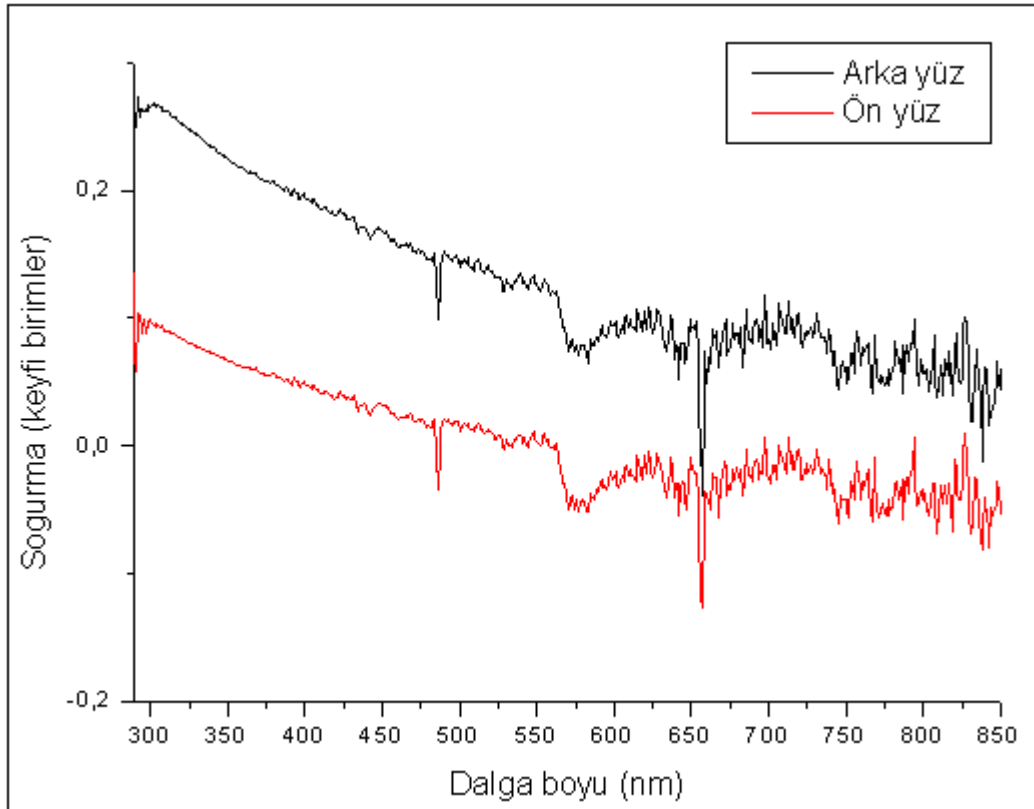
Şekil 3.44. %40 Mg katkıli ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



Şekil 3.45. %50 Mg katkıli ZnO ince filmin soğurma spektrumu.

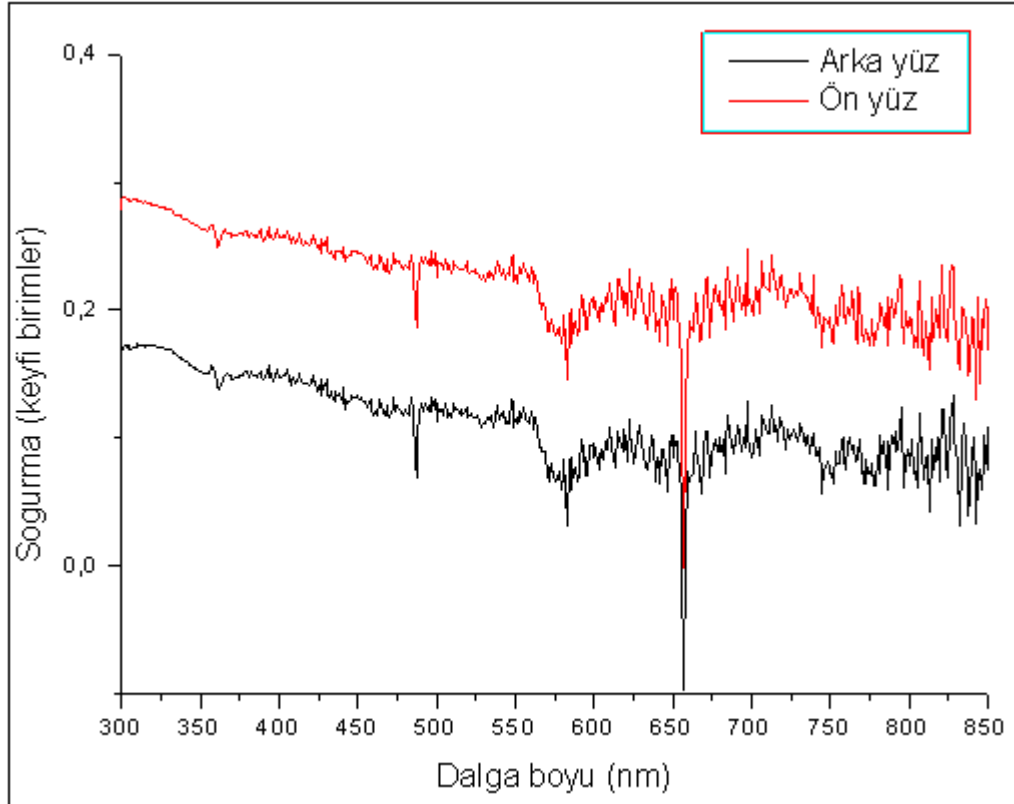


Şekil 3.46. %70 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.



Şekil 3.47. %90 Mg katkılı ZnO ince filmin soğurma spektrumu.





Şekil 3.48. MgO ince filmin soğurma spektrumu.

Soğurma spektrumları (UV-Vis) yakından incelendiğinde numunelerin arka ve ön yüzünden alınan spektrumlarda göze çarpan önemli bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir. Saf ZnO ince filmlerdeki 370 nm civarında konuşlanan ana ZnO soğurma piki varlığını yaklaşık %20 Mg katkılama kadar korumakla birlikte bu katkılama değerinden sonra bu soğurma pikinin zayıflayıp yok olduğu görülmüştür. Bu yokoluş, XRD piklerinde ZnO'ya ait piklerin varolması ve ZnO kristallerinin filmlerde varlığını sürdürdükleri gerçeğinden hareketle yorumlanmaya çalışılmış ve bu yok oluşun ZnO öbeklerinin MgO kristalleriyle fiziksel temas kurmuş olabilecekleri ve bu dalga boyundaki soğurmanın bu temas sebebiyle engellenmiş olabileceği yorumunda bulunulmuştur [16].

Yüze 15'e kadar katkılmalarda MgO'ya ait herhangi bir soğurma pikine rastlanmamıştır. %15 Mg katkılı ince filmlerde MgO'ya ait olduğu düşünülen 550, 610 ve 700 nm civarındaki soğurma pikleri katkı oranının artması durumunda da

varlıklarını devam ettirmişler ve %100 Mg katkılı, yani MgO kristal yapılı ince filmde bu soğurma bantları net bir şekilde tespit edilmişlerdir. Özellikle 550 nm ve üzerinde soğurma piklerinin elde edilmiş olması metal katkılı filmlerde elde edilen soğurma bantlarıyla oldukça iyi bir uyum içindedir [17].

Saf ZnO ince filmi üretip, buna %0'dan başlayarak %100'e varan oranlarda Mg katkılama ile ilgili yapılmış bu çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Genelde %3 gibi oranlarda katkılama durdurularak optimum optik özellikler elde edilmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmayla son derece yüksek oranlarda Mg katkılama yapılabileceği, bu katkılama rağmen kristal fazın korunabileceği ve en önemlisi ZnO kristal yapıyla başlayıp MgO kristal yapıyla sonuçlanan bir sürecin hayata geçirilebileceği ispatlanmış olmaktadır. Örneğin %15 katkılama iki soğurma bandı birlikte var olabilirken, düşük katkı oranlarında sadece 360 nm'deki ZnO soğurma bandı ve yüksek katkı oranlarında da 550 nm ve üzerinde soğurma bantları elde edilebilmektedir. Dalga boyu bağımlı uygulamalarda bu sonuçların istihdam edilebileceği açık bir bilimsel gerçektir.

## BÖLÜM 4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada %1'den %100'e varan oranlarda Mg katkılı ZnO ince filmler mikroskop camlar üzerinde üretilmiş ve 600 derecede 6 saat ve 30 dk süreyle tavlanan filmlerin ZnO ve MgO kristal yapıya geçtikleri gözlenmiştir. Bu filmlere ait XRD, SEM ve UV-Vis spektrumları analiz edilmişlerdir. Genel olarak bu çalışmayla istenilen oranlarda magnezyum katkılamanın yapılabileceği ve bu katkılamanın kristal yapıyı bozmadan ve ZnO ile beraber varlıklarını sürdüreceği şekilde üretilbileceği görülmüştür.

%1 ile 90 arasında Mg katkılı filmlerde katkı oranı arttıkça MgO fazına ait kristal piklerinin XRD spektrumlarında kendilerini gösterdikleri ve magnezyum oksit (periclase) ile çinko oksitin (ZnO) beraberce yapı içerisinde varlıklarını korudukları, %5'in üzerindeki katkılmalarda magnezyum oksit piklerinin kendilerini göstermeye başladıkları tespit edilmiştir. %15 katkılı ZnO ince filmlerde MgO pikleri kendilerini gösterememiş ve artan yüzdeyle birlikte bu pikler ZnO pikleri ile yarışacak ve onları (% şiddet açısından) geçecek biçimde karşımıza çıkmışlardır (Şekil 3.7.-12.). XRD spektrumlarından ayrıca ZnO öbeklerinin çapları yaklaşık olarak 23 nm (230 Å) ve MgO öbeklerinin çapları yaklaşık olarak 16 nm (160 Å) olarak elde edilmiştir. Yapılan bu seri deneylerle ZnO ve MgO'nun aynı matris yapı içinde (%15'lik Mg katkılı durum hariç) kristal fazda bir arada yaşayabilecekleri gösterilmiştir.

Soğurma spektrumları (UV-Vis) yakından incelendiğinde numunelerin arka ve ön yüzünden alınan spektrumlarda göze çarpan önemli bir değişikliğin olmadığı; saf ZnO ince filmlerdeki 370 nm civarında konuşlanan ana ZnO soğurma piki varlığını yaklaşık %20 Mg katkılama kadar korumakla birlikte bu katkılama değerinden sonra bu soğurma pikinin zayıflayıp yok olduğu görülmüştür. Yüze 15'e kadar katkılmalarda MgO'ya ait herhangi bir soğurma pikine rastlanmamış; %15 Mg

katkılı ince filmlerde MgO'ya ait olduğu düşünölen 550, 610 ve 700 nm civarındaki soğurma pikleri katkı oranının artması durumunda da varlıklarını devam ettirmişlerdir.

Saf ZnO ince filmi üretilip, buna %0'dan başlayarak %100'e varan oranlarda Mg katkılama ile ilgili yapılmış bu çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Genelde %3 gibi oranlarda katkılama durdurularak optimum optik özellikler elde edilmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmayla son derece yüksek oranlarda Mg katkılama yapılabileceği, bu katkılama rağmen kristal fazın korunabileceği ve en önemlisi ZnO kristal yapıyla başlayıp MgO kristal yapıyla sonuçlanan bir sürecin hayata geçirilebileceği ispatlanmış olmaktadır. Örneğin %15 katkılama iki soğurma bandı birlikte var olabilirken, düşük katkı oranlarında sadece 360 nm'deki ZnO soğurma bandı ve yüksek katkı oranlarında da 550 nm ve üzerinde soğurma bantları elde edilebilmektedir. Dalga boyu bağımlı uygulamalarda bu sonuçların istihdam edilebileceği açık bir bilimsel gerçektir. Bu çalışmayla üretilen ince filmlerin hangi tip yarıiletken oldukları Hall deneyiyle tespit edilebilir ve elektriksel iletkenlikleri ve floresans özellikleri tespit edilebilir. Elde edilen ince filmler altlık olarak kullanılıp çok katmanlı yapılar bunlar üzerinde üretilip bu yapıların optik ve elektronik özellikleri tespit edilebilir. Elde edilen tecrübeyle ZnO gibi yarıiletken yapı içinde MgO katkısının yanısıra 3'lü yada çoklu yapıda (mesela CuO, ZnO, MgO, SnO gibi) sistemler elde edilerek bunların optoelektronik endüstrisinde kullanılıp kullanılmayacağı da yapılabilecek ileri deneyler arasında zikredilebilir.

Hem ZnO ve hem de MgO'ya ait soğurma bantlarının birlikte varlıklarının istendiği özel optoelektronik uygulamalar için yapılan bu çalışma son derece önemlidir. Örneğin %15'ler civarındaki Mg katkılı ZnO ince filmlerde bu iki soğurma bandı da kendilerini gösterebilmektedirler. Bir ileri çalışma olarak 3.bölümde elde edilen bütün ince filmlerin fosforesans, termoluminesans, elektriksel iletkenlik özellikleri tespit edilebilir; yada bu yapılara Mg yerine Cu, Al, Pt gibi metallerle, Ge, Si gibi yarıiletken malzemeler katkılanarak çalışma tekrar edilebilir. Bir başka deney takımı olarak elde edilen yapıların üstüne ikincil yada üçüncül katmanlar konularak bu yapıların özellikleri optik, elektriksel yada mekanik anlamda incelenebilirler.

## KAYNAKLAR

- [1] Eliot, R.S., Physics of Amorphous Materials, Longman, 1990.
- [2] Dikici, Mustafa, Katıhal Fiziği, Ankara, 2012.
- [3] Durlu, Tahsin Nuri, Katıhal Fiziğine Giriş, İstanbul, 1996.
- [4] Karaoğlu, Bekir, Katıhal Fiziğine Giriş, Güven Yayınları, İstanbul, 1996.
- [5] Özdemir, M. D., Atmalı Plazma Katodik Ark Yöntemi ile Elde Edilen ZnO İnce Filmlerinin Optik ve Yapısal Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [6] S. O'Brien et al., Thin Solid Films, 2008, 1391-1395.
- [7] Garcia J.R.V., Goto, T., Thermal barrier coatings produced by chemical vapor deposition, Science and Technology of Advanced Materials, V: 4, Is: 4, pp: 397-402, 2003.
- [8] Brinker, C.J. and Scherer, G.W., 1990. Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc., San Diego.
- [9] Neeru, K., Ravinder, K., Mehra, R.M., Photoluminescence studies in sol-gel derived ZnO films, Journal of Luminescence, Vol. 126, Iss. 2, pp. 784-8, 2007.
- [10] Ghamsari, S., Vafae, M., Sol-gel derived zinc oxide buffer layer for use in random laser media, Materials Letters, V: 62, Is.no:12-13, pp. 1754-1756, 2008.
- [11] Comba, B. Sol-gel Yöntemi ile ZnO Kuantum Noktalarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [12] Dıslıç, H., and Hussmann, E., Thin Solid Films, Vol. 98, pp. 129 (1981). Ertek, Ö., Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilmiş ZnO İnce Filmlerin Sıcaklığa Bağlı Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.

- [13] Sıcaklığa Bağlı Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [14] Tam, K.H. et.al, Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method, *Thin Solid Films*, V: 516, Is. 18, pp: 6167-74, 2008.
- [15] Nalbant A, Ertek Ö, Okur I, Producing CuO and ZnO composite thin films using the spin coating method on microscope glasses, *Materials Science and Engineering B*, 2013, DOI:10.1016/j.mseb.2013.01.010.
- [16] Higgins, B., *Phys. Fluids*, Vol. 29, pp. 3522-3529 (1986).
- [17] Çağlar, M., Ilican, S., Çağlar, Y., Yakuphanoglu, F., Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, *Applied Surface Science*, V: 255, Is. 8, pp: 4491-6, 2009.

## ÖZGEÇMİŞ

Ayşe KAYA BALTA, 1990 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Büyük Esmâ Sultan İlköğretim Okulu'nda tamamladı. 2008 yılında Niőantaőı Nuri Akın (Y.D.A) Lisesi'nden, 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde Yüksek Lisans programına başladı. Halen eğitime devam etmektedir.