

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPİN KAPLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ FARKLI
KALINLIKLARDAKİ ZnO İNCE FİLMLEİN OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Züleyha GÖKKAYA

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İbrahim OKUR

Nisan 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

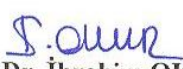
SPİN KAPLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ FARKLI
KALINLIKLARDAKİ ZnO İNCE FİMLERİN OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ

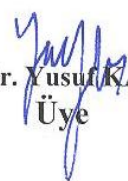
Züleyha GÖKKAYA

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 29/04/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. İbrahim OKUR
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR
Üye


Yrd. Doç. Dr. Yusuf KARAKUŞ
Üye

TEŞEKKÜR

Çalışmanın her aşamasında elini sürekli üzerimde hissettiğim Rabbime sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın hazırlanmasında emeği geçen, çalışmamı yöneten, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Prof.Dr. İbrahim OKUR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma boyunca maddi, manevi yardımlarını esirgemeyen babam Salih GÖKKAYA, annem Sevgi GÖKKAYA, her türlü bilgi ve birikimlerini paylaşan ağabeylerim Mimar Ulvi GÖKKAYA, İnşaat Yüksek Müh. Ramazan GÖKKAYA, en zor zamanlarımda yanımda olan ablalarım Hülya GÜLMEZ, Belgiye HAN ve Nuray GÖKKAYA' ya teşekkürü bir borç bilirim.

SEM, XRD ve soğurma spektrumlarının eldesinde yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Mehmet KANDAZ, Uzm. Fuat KAYIŞ, Arş.Gör. Armağan GÜNSEL ve Arş.Gör.Ahmet Turgut BİLGİÇLİ'ye ve bu projenin maddi olarak desteklenmesini sağlayan BAPK Başkanlığına (BAPK, Proje No: 2007-02-02-002), ayrıca çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Saygılarımla
Züleyha GÖKKAYA

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
KATILAR.....	1
1.1. Amorf Yapı.....	1
1.1.1. Amorf yarı iletkenler.....	2
1.2. Kristal Yapı.....	3
1.2.1. Kristal örgü.....	3
1.2.2. Temel örgü türleri.....	4
1.2.3. Üç boyutlu örgü türleri.....	5
1.2.4. Cisim merkezli kübik yapı.....	7
1.2.5. Yüzey merkezli kübik yapı.....	7
1.2.6. Elmas kristal yapı.....	7
1.2.7. Çinko Oksit (ZnO).....	8
BÖLÜM 2.	
İNCE FİLM, KAPLAMA VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ.....	9
2.1. İnce Film.....	9
2.2. İnce Filmlerin Uygulama Alanları	10
2.2.1. Optik kaplamalar.....	10
2.2.2. Elektronikteki kaplamalar ve koruyucu dekoratif kaplamalar	10

2.3. İnce Film Kaplama Teknikleri	10
2.3.1. Kimyasal buhar biriktirme (CVD).....	11
2.3.2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplama (PVD).....	11
2.3.3. Sol-Jel metodu.....	12
2.3.3.1. Daldırmalı kaplama tekniği (dip coating)	13
2.3.3.2. Döndürme kaplama tekniği (spin coating)	14
2.3.3.3. Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları.....	16
2.4. İnce Filmlerde Kalınlık Ölçüm Teknikleri.....	18
2.4.1. Film kalınlığı.....	18
2.4.2. Kalınlık ölçümündeki teknikler.....	18
2.4.2.1. Taramalı akustik mikroskobu ile ince filmlerin kalınlığının ölçülmesi	19
2.4.2.2. Dalga klavuzlama modeli.....	19
2.4.2.3. Michelson girişim ölçeri ve X-ışını soğurulması.....	20
2.4.2.4. Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM).....	20
2.4.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	21
BÖLÜM 3.	
ZnO İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	22
3.1. Giriş.....	22
3.2. ZnO İle İlgili Yapılmış Farklı Çalışmalar	24
3.3. ZnO'nun Taban Malzeme Olarak Kullanıldığı Çalışmalar.....	25
3.4. ZnO İnce Film Üretim Çalışmaları.....	26
3.5. Katkılı ZnO İnce Film Çalışmaları.....	30
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	33
4.1. Giriş.....	33
4.2. ZnO İnce Filmlerin Hazırlanması.....	33
4.3. Farklı Kalınlıkta Elde Edilen ZnO İnce Filmlerin XRD Sonuçları...	34
4.4. İlk Deneme Numunelerinin SEM ve Soğurma Spektrumları	36
4.5. Farklı Kalınlıklarda Üretilmiş ZnO İnce Filmlerin Deneysel Sonuçları	39

4.5.1. XRD sonuçları.....	39
4.5.2. SEM sonuçları.....	43
4.5.3. Soğurma spektrumları.....	48
4.6. Sonuçlar ve Yorumlar	49
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	52

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a, b, c	Temel öteleme vektörleri
Å	10^{-10} metre
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
h	Filmin kalınlığı
n	Kırılma indisi
MBE	Moleküler ışın katmansal büyütmesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
α, β, γ	Üç boyutlu örgü vektörleri arasındaki açılar
λ	Dalgaboyu
θ	Bragg yansıma açısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Kristal yapıdaki SiO ₂ (Kuartz).....	2
Şekil 1.2.	Amorf yapıdaki SiO ₂ (Cam).....	2
Şekil 1.3.	Wigner-Seitz hücresi.....	4
Şekil 1.4.	İki boyutlu uzayda beş örgü türü.....	5
Şekil 1.5.	Örgü ve öteleme vektörleri aralarındaki açılar.....	6
Şekil 1.6.	a) Cisim merkezli kübik (bcc), b)Yüzey merkezli kübik (fcc).....	7
Şekil 1.7.	a)Yüzey merkezli yapı için yer değiştirme vektörleri, b) Elmas kristal yapı.....	8
Şekil 1.8.	a) Hekzagonal ZnO yapısı, b)Kübik çinko sülfidin kristal yapısı	8
Şekil 2.1.	PVD Tekniğinin Sınıflandırılması	12
Şekil 2.2.	a) Spin Kaplama Cihazı, b) Şematik gösterim.....	14
Şekil 2.3.	Spin Kaplama yöntemi ile film kaplamanın şematik gösterimi	15
Şekil 2.4.	İnce film, hava ve taşıyıcıdan meydana gelen bir dalga kılavuzu.....	19
Şekil 2.5.	a) Tütün tanelerinin TEM görüntüsü, b) Balık solungaçlarının SEM görüntüsü	21
Şekil 4.1.	1.tipte hazırlanmış ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	34
Şekil 4.2.	2.tipte hazırlanmış ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	35
Şekil 4.3.	3.tipte hazırlanmış ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	35
Şekil 4.4.	1.tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri... ..	37
Şekil 4.5.	2.tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri.	37

Şekil 4.6.	3.tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.7.	2.tipte üretilmiş ince filmin yandan çekilmiş SEM fotoğrafı.....	38
Şekil 4.8.	3. tipte üretilmiş ince filmin yandan çekilmiş SEM fotoğrafı	38
Şekil 4.9.	1, 2 ve 3. tipte üretilmiş 5 ayrı numunenin soğurma spektrumu...	39
Şekil 4.10.	Spin kaplama cihazı dönme hızının 100 rpm olduğu numuneye ait XRD spektrumu.....	40
Şekil 4.11.	Spin kaplama cihazı dönme hızının 150 rpm olduğu numuneye ait XRD spektrumu.....	40
Şekil 4.12.	Spin kaplama cihazı dönme hızının 250 rpm olduğu numuneye ait XRD spektrumu.....	41
Şekil 4.13.	Spin kaplama cihazı dönme hızının 500 rpm olduğu numuneye ait XRD spektrumu.....	41
Şekil 4.14.	Spin kaplama cihazı dönme hızının 1000 rpm olduğu numuneye ait XRD spektrumu.....	42
Şekil 4.15.	Spin kaplama cihazı dönme hızının 3000 rpm olduğu numuneye ait XRD spektrumu.....	42
Şekil 4.16.	Spin kaplama cihazı dönme hızının 100 rpm olduğu numuneye ait SEM spektrumu.....	43
Şekil 4.17.	Spin kaplama cihazı dönme hızının 150 rpm olduğu numuneye ait SEM spektrumu.....	44
Şekil 4.18.	Spin kaplama cihazı dönme hızının 250 rpm olduğu numuneye ait SEM spektrumu.....	44
Şekil 4.19.	Spin kaplama cihazı dönme hızının 500 rpm olduğu numuneye ait SEM spektrumu.....	45
Şekil 4.20.	Spin kaplama cihazı dönme hızının 1000 rpm olduğu numuneye ait SEM spektrumu.....	45
Şekil 4.21.	Spin kaplama cihazı dönme hızının 3000 rpm olduğu numuneye ait SEM spektrumu.....	46
Şekil 4.22.	a) 100, b) 150, c) 250, d) 500, e) 1000 ve f) 3000 rpm hızlarında üretilen filmlerin kalınlıkları ile ilgili SEM spektrumları	47
Şekil 4.23.	Farklı spin dönme hızlarında elde edilen ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları	48

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Üç boyuttaki 14 örgü türü.....	6
Tablo 3.1. ZnO ile ilgili yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı.....	23
Tablo 3.2. ZnO ince filmlerin üretim özellikleri	28
Tablo 3.3. Katkılı ZnO ince filmleri üretim özellikleri	31

ÖZET

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

Bu çalışmada, spin kaplama yöntemiyle üretilmiş saf, değişik kalınlıklardaki ZnO ince filmler ve bu filmlerin optik ve mekanik özellikleri ele alınmıştır.

Bu tezin ilk bölümünde amorf ve kristal yapılar hakkında bilgi verilmiştir. İkinci bölümde ince film kaplama teknikleri kısaca incelenmiştir. Üçüncü bölümde 1990-2009 yılları arasındaki ZnO ince filmler ile ilgili yapılmış bilimsel çalışmalar özetle sunulmuştur.

Deneysel çalışma sonuçlarının ifade edildiği son bölümde ise, farklı kalınlıklarda üretilmiş ince filmlerin hazırlanması/üretilmesi, bunların mekanik ve optik özelliklerine ait spektrumlar verilmiş ve bu spektrumlara ait yorumlarda bulunulmuştur. Bu bölümün sonunda ileri çalışmalara yön vermek üzere birtakım öneriler ifade edilmiştir.

OPTICAL PROPERTIES of ZnO THIN and THICK FILMS USING SPIN COUPLING METHOD

SUMMARY

Keywords: Thin films; thick films, ZnO thin film coatings; amorphous structure; crystal structure; optical spectra; XRD; SEM.

In this thesis ZnO thin films in different thicknesses are produced using spin coater and their optical and mechanical properties have been evaluated.

At the first chapter we have summarised the crystal and amorphous structures. In the chapter two we have given a brief information about the methods that are being currently used in the production of the thin films. In the chapter three we have made a summary for the literature about the ZnO thin films that has been made between the year 1990 to 2009.

In the fourth chapter we have given the experimental results about ZnO thin films prepared in different thicknesses by using spin coater. The absorption, SEM and XRD spectra have been evaluated in this chapter. At the end of the chapter we have given a brief proposal about the future work.

BÖLÜM 1. KATILAR

Bir maddenin, atomları arasındaki boşluğun en az olduğu hal "Katı" olarak adlandırılır. Bu haldeki maddelerin kütlesi, hacmi ve şekli belirlidir. Bir dış etkiye maruz kalmadıkça değişmezler. Sıvıların aksine katılar akışkan değildirler. Fiziksel yollarla, diğer üç hal olan sıvı, gaz ve plazmaya dönüştürülebilirler. Altın, demir gibi madenler katı maddelere örnektir. Ayrıca katı maddeler atomlarının en yavaş hareket edebildiği haldir.

Gaz ya da sıvı hâldeki madde katı hâle dönüşürken maddeyi oluşturan atomlar daha düzenli bir üç boyutlu yapıya geçer ve atomların enerjisi azalma gösterir. Katı durumdaki bir maddenin atomları arasındaki boşluk azalır. Bu nedenle aralarındaki çekim kuvveti de artmaktadır. Katı maddelerin biçim değiştirebilmesi için dışarıdan bir kuvvetin etki etmesi gerekir. Maddenin bu kuvvete göstereceği direniş, onun dayanıklılığını gösterir. Katıdan sıvıya, sıvıdan gaza dönüşürken ısı verir, tam tersi gazdan sıvıya, sıvıdan katıya dönüşürken ısı alır. Ayrıca içine hava almayan katılar sıkışmazlar. Katılar amorf yada kristal yapıda bulunabilir.

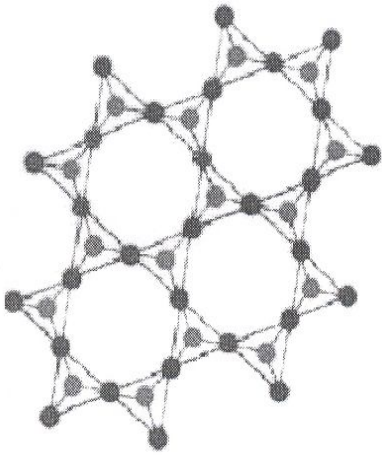
1.1. Amorf Yapı

Bir katı madde (gerçekte) atomlarını belli bir düzende bir arada tutan bir yapıdadır. Fakat amorf katıların yapısında atomların yerleri uzun mesafede periyodik bir düzende değildir. Amorf yapılara cam ve bazı plastik türleri örnek olarak verilebilir.

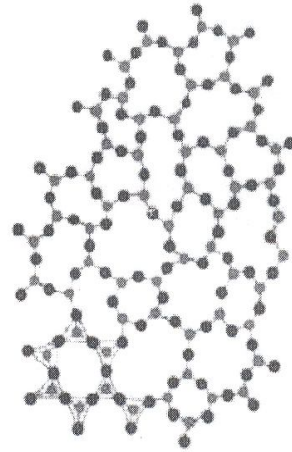
Amorf yapılar bazen mükemmel sıvılar olarak da tanımlanabilmektedir. Bunun sebebi moleküllerinin (tıpkı bazı sıvı yapılarıdaki gibi) gelişigüzel biçimde düzenlenmiş olmasıdır. Örnek olarak camı ele alırsak, camın kristal yapıya sahip olan kuartz kumu, ya da silisyum dioksitten oluşan basit bir yapıya sahip olduğunu

görürüz. Kum eritildiğinde, kristalleşmesini önlemek için çabucak soğutulur ve cam adı verilen amorf katı şeklini alır.

Amorf katılar, katı halden sıvı hale geçerlerken belirli bir erime noktasında keskin bir faz geçişi göstermezler. Bundan ziyade ısıtıldıklarında yavaş yavaş, yumuşak bir faz geçişi gösterirler. Amorf katıların fiziksel özellikleri herhangi bir eksen boyunca bütün yönlerde aynıdır. Bu nedenle izotropik bir yapıya sahip oldukları söylenebilir.



Şekil 1.1. Kristal yapıdaki SiO₂ (Kvartz)



Şekil 1.2. Amorf yapıdaki SiO₂ (Cam)

1.1.1. Amorf yarı iletkenler

Bu alanda geçmiş yıllarda bilinen en önemli amorf yarı iletken, (pek çok fotokopi makinesinde aktif materyal olarak da kullanılan) selenyumun cam fazı olmuştur.

Periyodik tablonun 6. grup elementlerinden olan Te, Se, S, O (kalsojen elementleri) 5. gruptan olan Bi, Sb, As, P elementleri ile 4. gruptan olan Si ve Ge elementlerini kapsayan muntazam dördü ve üçlü alaşımlar, ikili bileşikler ve elementler olmak üzere yarı iletken özelliklere sahip amorf maddeler vardır. Bunlar asıl katılanlar olmasına rağmen, bazı geçiş metal oksitleri amorf yarı iletken form oluşturabilir ve

(CdAs₂Ge gibi) diğer elementler de yukarıda ismi geçen elementlerle bir arada bulunabilirler.

İdeal bir kovalent cam uzun sıra dizilimi olmayan fakat mükemmel kısa sıra dizimli gelişigüzel bir ağ örgüsü olarak tanımlanabilir. Böyle bir cam (boşluk gibi) yapısal kusurlara sahip olmamalı ve bütün atomları bağ yapamayacak şekilde taban durumda olmalıdır. Belki de bu ideale en fazla yaklaşanlar vakum buharlaştırma yöntemiyle hazırlanan germanyum ve silisyumun amorf filmleridir. Her bir silisyum atomu tıpkı kristal yapıdaki silisyum gibi birbirine aynı mesafede dört silisyum komşusuna sahiptir.

1.2. Kristal Yapı

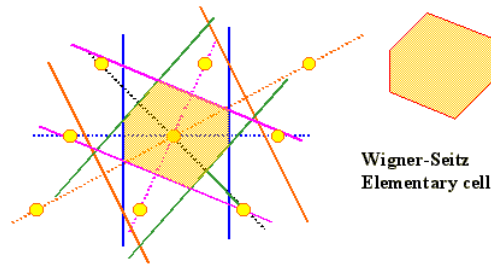
Bilinen üç boyutlu uzayda atomların periyodik olarak belli bir düzene ve temele göre dizilmeleri sonucu oluşan yapı kristal yapı olarak adlandırılır. Bu düzenli diziliş tekrarlanan bir yapıya sahiptir. Rasgele bir doğrultuyu ele aldığımızda atomlar arası uzaklığın ve atomların çevrelerinin birbirine özdeş olduğu görülür. Düzenli yapıda görülen en küçük hacimli birime hücre denir. Bir hücre kristal yapının bütün özelliklerini taşır. Hücre tanınırsa kristal yapı da tanınır. Kristaller her düğüm noktasında atomlar grubu bulunan bir örgü yapısı ile tanımlanır. Her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Kristal, bazın uzayda tekrarlanması ile oluşur.

1.2.1. Kristal örgü

Sanal noktalardan oluşan, kristalin üzerine kurulduğu varsayılan ve kristal atomlarıyla sabit bir bağıntısı bulunan yapıya örgü denir. Bu yapıda her atom denge konumlarına yerleştirilen bir nokta ile temsil edilir. Bu noktalar bir araya getirilerek takım düzlemleri oluşturulur. Noktalar takımı, her takımdaki düzlemler eşit aralıklı ve birbirine paralel olmak üzere üç takım düzleme bölünür. Böylece, büyüklük şekil ve kendi komşusuna göre birbirine eşdeğer hücreler takımı oluşur.

Kristal örgü a , b , c gibi temel öteleme vektörleri ile tanımlanan sıralanmış atomlardan oluşur. Atomların sıralanışı, r konumlu yerde nasıl ise $r' = r + x_1a + x_2b + x_3c$ olan r' konumlu yerde de aynıdır. Buradaki x_1, x_2 ve x_3 rasgele seçilmiş tam sayılardır. Kristal yapı örgü ve bazdan oluşur. Herhangi iki r ve r' noktasından bu atomik sıraya bakıldığında atomların sıralanışı aynı olacak şekilde $\{x_1, x_2, x_3\}$ tamsayı üçlüsü her zaman bulunabiliyorsa a, b, c vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir. Kristalin en küçük yapı taşı olan hücre ilkel öteleme vektörü ile oluşur. $\{x_1, x_2, x_3\}$ tamsayıları uygun olarak seçilirse atomik düzenlemenin aynı olduğu r ve r' noktaları için $r' = r + x_1a + x_2b + x_3c$ ifadesi gerçekleşir. Bu örgüye ve a, b, c öteleme vektörlerine ilkel adı verilerek kristallerde yapı birimi olarak kullanılacak en küçük hacimli hücre birimi olduğu vurgulanır. Yani yapı birimi olarak kullanılacak daha küçük bir hücre yoktur.

İlkel hücre a, b, c ilkel eksenleri ile tanımlanan paralel kenar prizmaya denir. Herhangi bir örgü noktasından diğer bütün yakın komşu örgü noktalarına çizilen çizgilerin orta noktalarından dik olarak geçen çizgiler yada düzlemlerle oluşturulan en küçük hacim şeklinde meydana gelebilir. Böylece elde edilen minimum hacimli hücreye Wigner-Seitz hücresi denir (Şekil 1.3) [1].

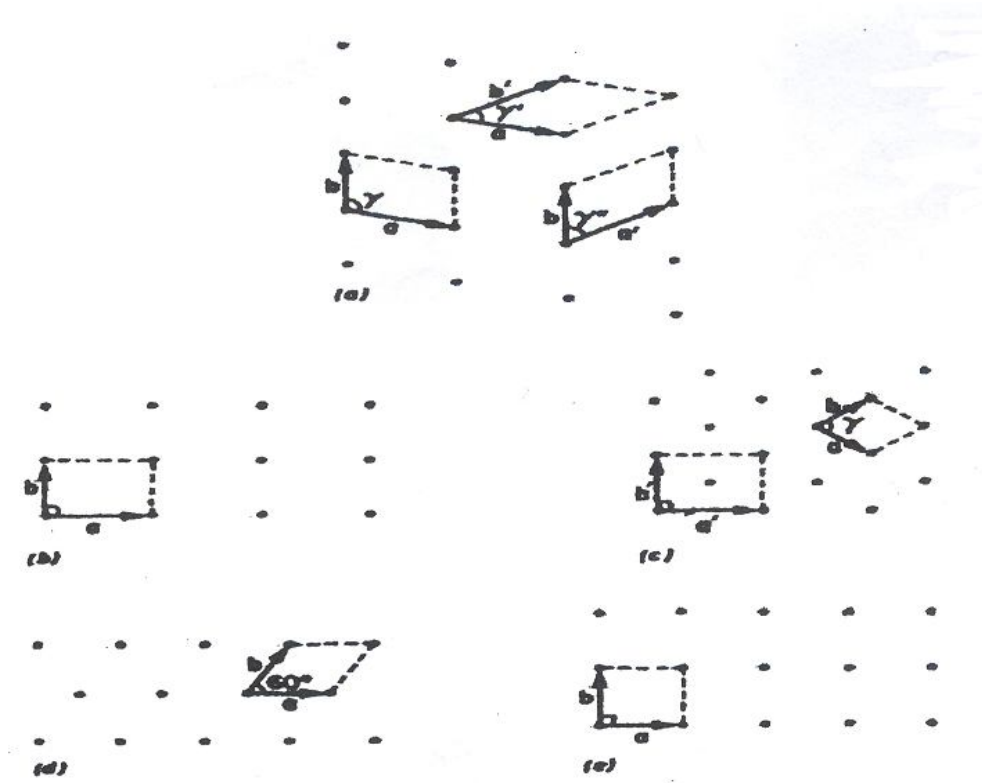


Şekil 1.3. Wigner-Seitz hücresi

1.2.2. Temel örgü türleri

İki boyutlu bir örgü a ve b ile bunların arasındaki γ açısıyla belirlenir. Örgü öteleme vektörlerinin boylarında ve aralarındaki açının değerinde bir sınırlama olmadığından olabilecek örgü türü sayısı sonsuzdur. Aşağıdaki Şekil 1.4a'da sadece öteleme simetrisine sahip bir örgü ilkel bir hücrenin üç tane mümkün seçimiyle gösterilmiştir.

Daha yüksek simetrlili örgüler, Şekil 1.4 b’de gösterilmiştir. Şekil 1.4 b’deki örgüde $\gamma = 90^\circ$ ’dir. Şekil 1.4 c’de $a = b$ olarak alınırsa rombik örgü elde edilir. İki boyutu bulunan bir örgüde $a = b$ olacak şekilde aralarındaki açı γ ’ya özel değerler verdiğimizde, örneğin, $\gamma = 60^\circ$ olursa, Şekil 1.4’te her bir örgü noktası düzgün bir altıgenin köşelerindeki altı komşu tarafından çepeçevre çevrelenen üçgen elde edilir; $\gamma = 90^\circ$ olursa kare örgü elde edilir (1.4 e).

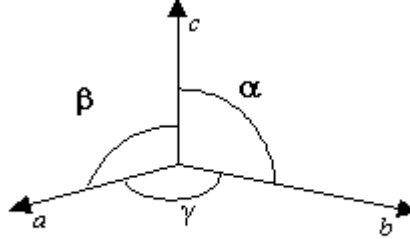


Şekil 1.4. İki boyutlu uzayda beş örgü türü

1.2.3. Üç boyutlu örgü türleri

Üç takım düzlemle uzayı bölersek bu düzlemlerin simetri özelliklerine ve seçiliş şekline göre birim hücreler elde edebiliriz. Uzay, geometrik kurallar yardımıyla yedi farklı biçimde eşit hacimlere bölünebilir; bu nedenle doğada yedi farklı kristal sistemi oluşur. Bu kristal sistemleri, triklinik, monoklinik, otorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve altıgen yapılarıdır. Kristal sistemde başka nokta düzlemleri de vardır. Bravais örgüsü denilen bu nokta düzlemlerinin 14 çeşidi mevcuttur. a, b, c

örgü öteleme vektörleri ve aralarındaki açılar aşağıdaki gibi (Şekil 1.5) olmak şartıyla 14 Bravais örgüsü Tablo 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Örgü ve öteleme vektörleri aralarındaki açılar

Tablo 1.1. Üç boyuttaki 14 örgü türü

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

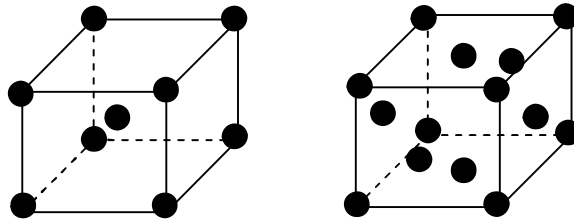
1.2.4. Cisim merkezli kübik yapı

Böyle bir yapıda tüm atomların çevreleri özdeştir ki bundan dolayı örgü yapı ile aynı olur. Cisim merkezli kübik yapıda birim hücrede 2 tane örgü noktası bulunur.

Na (sodyum), K (potasyum), Cr (krom), Ba (baryum) metalleri böyle bir yapıda (bcc) kristalleşirler.

1.2.5. Yüzey merkezli kübik yapı

Örgü noktaları, yüzey merkezlerinde ve köşelerde olur. Yüzey merkezli kübik yapının birim hücresinde dört örgü noktası vardır. Birinci örgü noktası sekiz köşede bulunan ve paylaşılan köşe atomlarından oluşur. Diğer üç örgü noktası ise altı yüzünün merkezlerinde bulunan atomlardır. Böyle bir yapıda her atomun çevresi özdeşleşir ve sonuçta kristal örgü atomik yapıya karşılık gelir. Yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşen elementlere, bakır, nikel, alüminyum örnek olarak verilebilir.

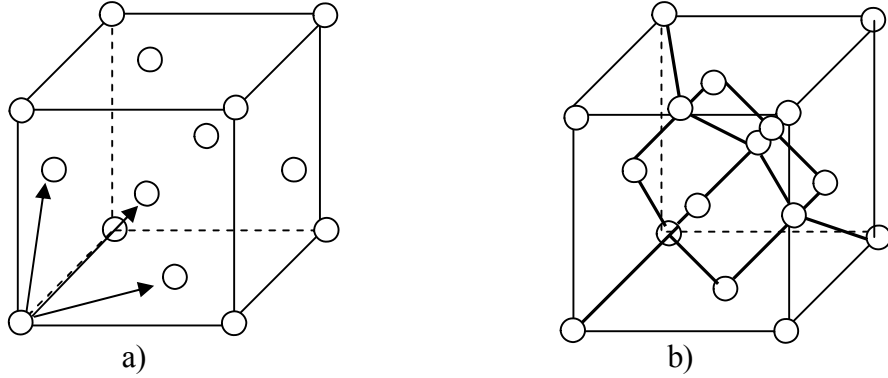


Şekil 1.6. a) Cisim merkezli kübik (bcc), b)Yüzey merkezli kübik (fcc)

1.2.6. Elmas kristal yapı

Elmasın sahip olduğu uzay örgüsü yüzey merkezli kübik örgüdür. Yüzey merkezli yapı merkezli kübik yapıya (111) doğrultusunda ikinci bir yüzey merkezli yapı birleşmesiyle elmas yapı oluşur (Şekil 1.7 b). Bu yapıda her bir atom düzenli bir dört yüzünün köşelerinde olan en yakın dört komşusuyla kovalent olarak bağlıdır.

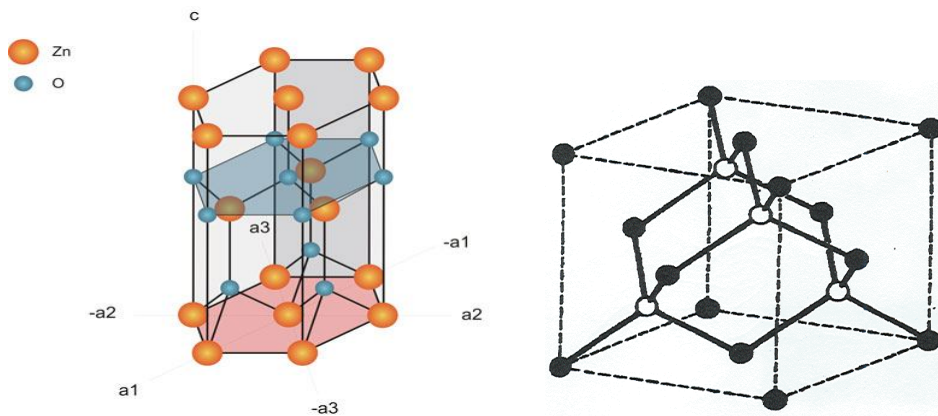
Periyodik yapının IV. grubunda bulunan silisyum ve germanyum yarı iletken elementleri, elmas yapıda kristalleşir.



Şekil 1.7. a) Yüzey merkezli yapı için yer değiştirme vektörleri b) Elmas kristal yapısı

1.2.7. Çinko Oksit (ZnO)

ZnO, hegzagonal ve kübik kristal yapıdadır. Yasak enerji aralığı $E_g = 3.27$ eV'dir. Yoğunluğu $5,67$ g/cm³ ve özellik olarak çinko sülfüre çok benzemektedir. Bu yapıda, yüzey merkezli kübik örgülerin (fcc) birinde Zn(çinko) atomları, diğerinde ise S(kükürt) atomları vardır. İlkel hücre küp şeklindedir. Zn atomlarının koordinatları $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, ve S atomlarının $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ olur. Örgü yapısı yüzey merkezli kübik (fcc) örgüdür. İlkel hücrede 4 adet ZnS molekülü bulunur. Her atomun etrafında karşı cinsten 4 atom düzgün bir dörtgenin köşelerinde bulunur.



Şekil 1.8. a) Hegzagonal ZnO yapısı

b) Kübik çinko sülfürün kristal yapısı

BÖLÜM 2. İNCE FİLM, KAPLAMA VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ

2.1. İnce Film

Kalınlığı birkaç mikrometreden, birkaç Å'a kadar olan tabakalara ince film denir. İnce filmlerin optiksel özellikleri dalga kılavuzlama yöntemi başta olmak üzere değişik yöntemlerle tespit edilebilmektedir. Kullanılan malzemelerin cinsine bağlı olarak ince film çeşitleri; şeffaf iletken, süper iletken, amorf yarıiletken alaşım, inorganik polimerik, organik, payro elektrik, ferroelektrik ince filmler şeklinde sıralanabilir.

İnce filmlerin kalınlığı, kırılma indisi ve soğurması gibi lineer optik özelliklerle, lineer elektro-optik etki ve ikinci harmonik üretimi gibi nonlineer özelliklerin tespit edilmesi teknolojik uygulamalar açısından önemlidir. İnce filmlerin çeşitli özelliklerinin araştırılmasında ve bunların belirli uygulama alanlarında kullanılabilmesinde en önemli sorun bir maddenin ince filminin kontrol edilebilen koşullarda üretilebilmesidir. Entegre optik teknolojisi için uygun, sınırlı geometride kristal büyütmenin zor olması, safsızlık içermeyen numune eldesinin sadece birkaç durumda mümkün olması, ince film üretimini gerekli kılmaktadır.

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 diğerinin yanında yer alabilirler. İnce filmlerden oluşturulan optik sistemler doğal olarak daha az yer kaplarlar. Çevresel değişikliklerden daha az etkilenir ve daha ekonomiktirler. 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.

2.2. İnce Filmlerin Uygulama Alanları

2.2.1. Optik kaplamalar

Optik kaplama amacıyla yapılan ince filmlerin aşağıdaki uygulamalarda kullanım alanları bulunmaktadır: Yüksek yansıtıcı filmler, yansıtmayan filmler, koruyucu filmler, saydam iletken filmler, lazer aynaları, girişim filtreleri, kutuplayıcılar, demet bölücüler ve optik disk bellekler.

2.2.2. Elektronikteki kaplamalar ve koruyucu dekoratif kaplamalar

İnce film kaplamaların elektronik uygulama amaçlı kullanım yerleri bulunmaktadır. Bunların bazıları şöyle listelenebilir: RC şebekeleri ve mikrodalga devreleri için kaplamalar, yarı iletken uygulamaları için tek ve çok katmanlı metalizasyon, entegre devre metalizasyonu, melez devre üretimi. Optik ve elektronik uygulama amaçlı kaplama dışında ince filmlerin dekoratif, kuyumculuk ve sert yüzey elde etme gibi kullanım alanları da bulunmaktadır.

2.3. İnce Film Kaplama Teknikleri

Farklı teknolojik alanlarda kullanılan ince filmler için birçok elde edilmiş yöntemleri bulunmaktadır. Kaplama yöntemleri kaplama malzemesinin ve altlığın bulunduğu fiziksel durum göz önüne alındığında;

- katı halden yapılan kaplamalar,
- çözültiden yapılan kaplamalar,
- sıvı ya da yarı sıvı halden yapılan kaplamalar,
- buhar fazından yapılan kaplamalar olarak dört ana grupta irdelenebilir.

Özellikle bu kaplama yöntemlerinin içerisinde yer alan ince film elde edilmiş metotlarından buhar fazından yapılan kaplamalar sınıfını iki ana grupta toplayabiliriz: 1.Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), 2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

2.3.1. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kapalı bir kap içerisinde ısıtılmış malzeme (taban madde) yüzeyinin, taşıyıcı bir gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir tabaka ile kaplanması ‘kimyasal buhar biriktirme (CVD)’ yöntemi olarak tanımlanır. Yöntem, temelde ‘buhar fazından’ ve basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda ‘kimyasal (reaksiyonlarla) olaylarla’ katı kaplama malzemesi üretilmesine dayanmaktadır.

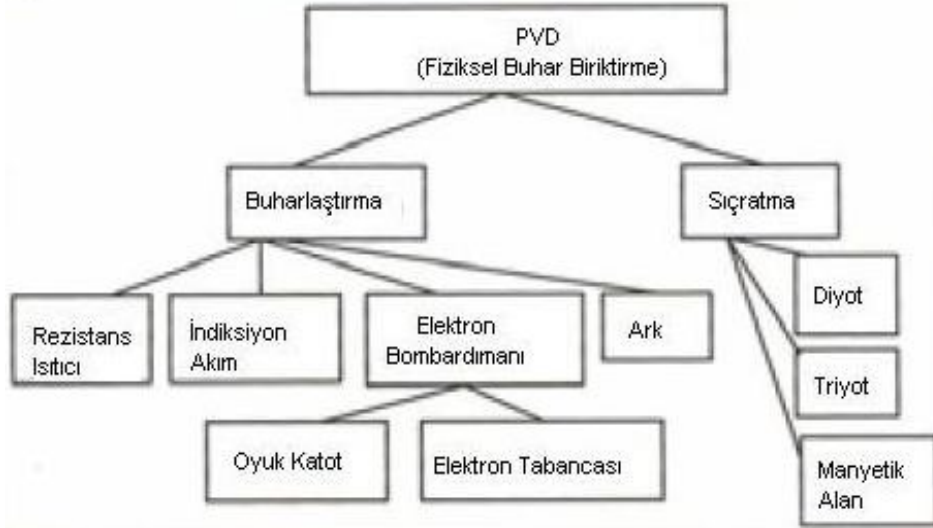
Bileşenler kaplama hücresi (kapalı reaksiyon hücresi), numune (yüzeyi temizlenmiş, nihai formda), kaplanacak metalin buhar fazı bileşenleri (XCl_2 , XCl_3 , XF , v.b.) şeklinde sıralanabilir. Uygulama sıcaklığı, 850-1000°C arasındadır. Plazma destekli CVD 500-550 °C arası sıcaklık değerlerini alır. Biriktirilebilen kaplamalar aşağıda verilmiştir:

- Oksitler : Özellikle alüminyumoksit
- Nitrürler : TiN ve silisyumnitrür
- Karbürler : TiC, kromkarbür, kırıcı metallerinin karbürleri
- Borürler : TiB₂, nikelborür, demirborür
- Karbonitrürler : DLC (elmas benzeri kaplamalar), çok katmanlı kaplamalar.

2.3.2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplama (PVD)

Bu yöntemin temel prensibi vakum ortamında kaplanacak metali buharlaştırarak kaplanacak yüzey üzerine biriktirmektir. Bu kaplamada geniş bir sınıflandırma mevcuttur (Şekil 2.1).

Buharın Oluşturulma şekline göre PVD 'nin sınıflandırılması



Şekil 2.1. PVD Tekniğinin Sınıflandırılması

2.3.3. Sol-Jel metodu

Sol-jel işlemi, 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. Bu yöntem, koloidal boyuttaki kristal olmayan tanecikleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır.

Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için çözeltiyi 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. Koloidal olarak kullanılan tanecikler 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir ve optik mikroskopla görülemezler, çünkü en büyük boyutları ışığın dalga boyuna eşittir.

Sol-jel yöntemi, teknolojide oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantajının olması sebebiyle bu yerini korumaktadır. Bu avantajlarını şöyle sıralayabiliriz; saf ve homojen filmlerin düşük ısılarda hazırlanabilmesi ve enerji tasarrufu sağlanması, değişik geometrilere sahip cisimler bu metotla homojen olarak kaplanabilmesi, kirliliğe sebep olmaması başlıca avantajlarıdır. Kimyasallarla ilgili bir sorun yoksa sol-jel yöntemi tehlikesizdir ve malzemeler kolay bulunur. En büyük avantajı ise, kaplanan filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilir olmasıdır. Bu yöntem ile gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırma indisli filmler yapmak mümkündür. Bunun yanı sıra çok katlı kaplama yapmak mümkündür ve yöntem, cismin geometrisi ile sınırlı değildir. Bunlarla birlikte sol-jel yönteminin bazı dezavantajları vardır. Sol-jel yönteminin en olumsuz yanı kaplama işlemi sırasında çok fazla malzeme kaybı olmasıdır. Kullanılan kimyasal malzeme zor bulunuyor ise maliyetin yükselmesine sebep olmaktadır. Ayrıca, sol-jel metodunda hammadde maliyetinin yüksek olması, küçük gözeneklerin kalması, kullanılan kimyasalların sağlığa zararlı olması ve kaplama işleminin uzun sürmesi dezavantajlar olarak sayılabilir.

İnce film kaplamalarında sol-jel yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Sol-jel ile birçok kaplama şekli vardır. Bu kaplama yöntemleri daldırma, döndürme, püskürtme, elektroforesis, termoforesis, yerleştirme ve karışık yöntemdir. Şimdi bunlardan ikisini (daldırma ve spin kaplama) ele alalım.

2.3.3.1. Daldırmalı kaplama tekniği (Dip Coating)

Bu yöntem sol-jel ile kaplama yöntemlerinin en önemlilerinden birisidir. Hemen hemen saydam iletken tabakaların üretiminde kullanılır. Yöntem, bir cam taşıyıcının hazırlanan sol içerisinde belli bir hızda daldırılıp aynı hızda geri çıkarılması yoluyla film kaplanması işlemidir. Bu yöntemle kaplama yapıldığı zaman film kalınlığı, taşıyıcı sole daldırılıp çıkarıldığı esnada, zamanla değişmez. Daldırma ile kaplama metodu beş aşamada gerçekleşir: 1. Daldırma, 2. Çıkarma, 3. Kaplama, 4. Akıtma ve 5. Buharlaştırma [2].

Bu yöntemin avantajları şunlardır:

1. Her şekilde ve boyutta numune kaplaması yapılabilir (tüp, boru çubuk gibi farklı geometriye sahip numuneler kolaylıkla kaplanabilir).
2. Düzgün kalınlık elde edilir ve kalınlık kontrolü mümkündür.
3. Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak bu yöntem ile daha kolaydır.
4. Çözücü veya çözeltilerin özelliklerine çok duyarlı değildir.
5. Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir.

Bu yöntemin olumsuz yönleri ise şunlardır:

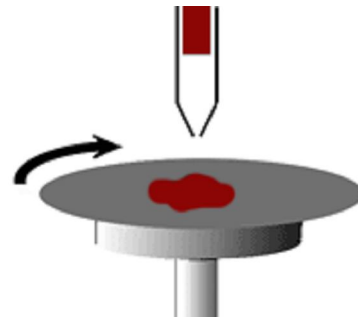
1. Özellikle büyük taşıyıcılar için büyük miktarda çözelti gereklidir. Çözelti pahalı ise ve ya çözelti sabit değilse bu yöntem elverişli değildir.
2. Çapraz katkısından dolayı çok katmanlı sistemler için çok iyi bir yöntem değildir.
3. İşlem sırasında taşıyıcının her iki tarafı kaplandığından sadece bir tarafına kaplama yapmak istendiğinde diğer yüze maskeleye yapmak gereklidir.

2.3.3.2. Döndürme kaplama tekniği (Spin Coating)

Döndürme kaplama ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tipik olarak süreç bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında (tipik olarak 3000 dev/dak) döndürülmesi esasına dayanır. Merkezi hızlandırma fazla çözeltilerin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltilerin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur (Şekil 2.2) [3].



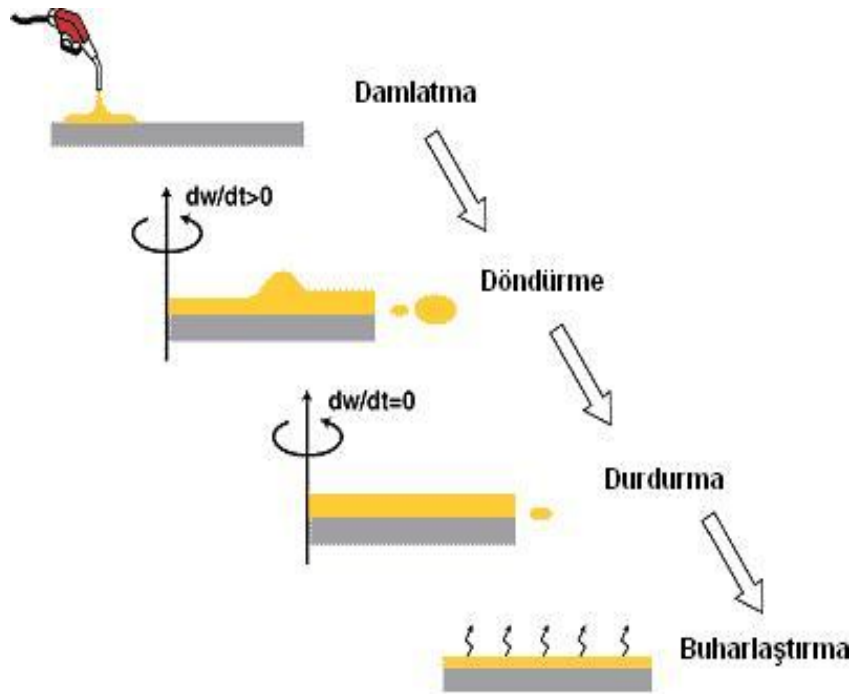
Şekil 2.2. a) Spin Kaplama Cihazı



b) Şematik gösterim

Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir hızı, kaplama sayısı ve damlatılan çözelti miktarı) bağlıdır.

Tipik olarak kaplama işlemi üç adımdan oluşur. Şekil 2.3'te bu kaplama sistemi çalışma mekanizması gösterilmiştir. Hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatılması ile başlayan işlem yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücünün uzaklaşması ve çözeltinin yayılması ve sonra kurutma ile çözeltinin buharlaştırma ile jelleştirme ile kaplama işlemi tamamlanır.



Şekil 2.3 Spin Kaplama yöntemi ile film kaplamanın şematik gösterimi

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 viskozitelere 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 süreçte 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 adımında sorun olmasa bile kullanma esnasında döndürme kabından çıkarırken maddeyi bir tarafa dökme gibi sorunlar olabilir.

2.3.3.3. Sol-Jel yönteminin avantajları ve dezavantajları

Avantajları

- 1) Klasik eritme ile üretim zor olan, erime sıcaklıkları yüksek ve soğuma sırasında kristalleşme eğilimi gösteren maddelerden düşük sıcaklıklarda camlar elde edilir.
- 2) Çok çeşitli elementlerin katılımıyla yeni ve değişik türde seramik ve camlar yapılır.
- 3) Ürünler yüksek saflıkta elde edilir. Ortamdan gelen safsızlıklar ve reaksiyon kabıyla etkileşim oldukça düşüktür. Bu özellikten dolayı optik ürünlerde önemli avantajlar sağlar.
- 4) Proses sırasındaki karıştırma moleküller düzeyinde olduğundan üretilen seramik ve camlar homojen bir yapıya sahiptir. Bu özellikten yine optik malzemeler üretiminde faydalıdır.

- 5) Polimerizasyon sırasında jel içinde değişik zincir uzunluğunda polimer moleküllerin bulunması ve ısıl işlem sırasında bunların kısmen faz ayrımına uğramaları nedeniyle seramik yapıda bileşim farklılığı göstermeden yapısal değişiklikler gösteren bölgelerin oluşabilmesi mümkündür.
- 6) Proses için gerekli ısıl işlem sıcaklıkları genellikle $1000^{\circ}C$ 'nin altında olduğundan önemli ölçüde enerji tasarruf sağlanır.
- 7) Eritme prosesinde buharlaşmadan kaynaklanan kayıplar bu yöntemle en aza indirilir.
- 8) Jel yapısındaki deliklerin (porların) büyüklük ve dağılımı kurutma işleminin kontrollü bir şekilde yapılmasıyla, asit veya baz katalizör kullanılmasıyla veya ısıl işlem sıcaklığı gibi proses parametrelerinin değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Bu şekilde istenen porozitede ürünler üretilebilmektedir.
- 9) Camların ve yüksek sıcaklığa dayanıklı olmayan plastik gibi maddelerin yüzeyleri seramikle kaplanarak bu maddelerin çizilme, sürtünme, aşınma, mukavemet gibi fiziksel, optik ve kimyasal özellikleri gelişir.
- 10) Çözeltilerin reolojik özellikleri nedeniyle daldırma, enjeksiyon, döküm gibi yöntemlerle elyaf, film ve kompozit malzemeler üretilir.
- 11) Sol-jel prosesiyle organik-anorganik malzemelerin sentezi, seramik ile plastik malzeme özelliklerinin birleştiği yeni malzeme türlerinin üretilmesine olanak sağlar.

Dezavantajları

- 1) Hammadde fiyatları yüksek olduğundan uygulamalar bazı özel seramikler ve kaplama üretimiyle sınırlıdır.
- 2) Proses sırasının uzunluğunun üretim miktarını kısıtlayıcı bir faktördür. Yürüyen hat üzerinde kaplama mümkün değildir.
- 3) Kullanılan organik hammaddelerin sağlığa zararlı olmaları uygulamalarda özel koruyucu tedbirler alınmasına neden olduğundan maliyet artar.
- 4) Sinterlenme sırasında görülen yüksek daralma şekillendirmeyi zorlaştırır.
- 5) Jel içinde kalan delikler (porlar), hidroksil iyonları ve karbon atomları bazı özel amaçlı seramiklerde hataya neden olur.

2.4. İnce Filmlerde Kalınlık Ölçümleri

2.4.1. Film kalınlığı

Bir kaplamanın kalınlığı üç şekilde elde edilebilir: Geometrik kalınlık, kütle kalınlığı ve yapı kalınlığı. Geometrik kalınlık iki yüzeyin ayrılmasıyla elde edilir. Bu yöntemle mikroinç, nanometre, angstrom, mikron mertebelerindeki kalınlıklar ölçülebilir. Kütle kalınlığının aldığı ölçüm mikrogram/cm³ mertebesindedir. Yapı kalınlığı, X-ışını soğurulması ya da elektriksel geçirgenlik gibi bazı yapısal özellikleri ölçer ve filmin yoğunluğuna, mikro yapısına, karışımına, kristalografik yönelimine bağlıdır.

2.4.2. Kalınlık ölçümündeki teknikler

Bir ince filmdeki lineer optiksel sabitler olan kırılma indisi, soğurma katsayısını ve ince filmin kalınlığını ölçmede kullanılan teknikler üç grupta toplanabilir. Bu ölçme tekniklerine optik ölçme teknikleri diyebiliriz.

- Fotometri
- Polarimetri
- Elipsometri

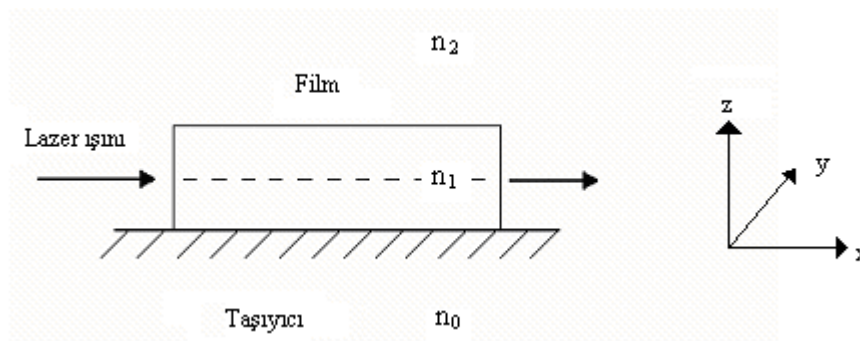
Fotometride kutuplanmanın s ve p durumları için T geçirgenliği, polarimetri ve elipsometri tekniklerinde ışık geçişlerindeki faz değişimleri elde edilir. İnce filmlerde, film-hava yüzeyi arasında bir tabaka oluşması ve filmlerin homojen olmaması nedeniyle Bousquet ve Rouard'ın bulduğu ölçüm teknikleri tercih edilir (spektrofotometri, interferometri, polarimetri). Film-hava yüzeyi arasındaki bu geçiş tabakası özellikle Brewster açısı civarında alınan ölçümler için sorun yaratır. Bu nedenle Brewster açısının gerekli olduğu durumlarda elde edilen sonuçlar yeteri kadar hassas olmaz. Ayrıca filmlerin anizotropik olmaları da ölçümler için problem oluşturur. Fakat elipsometri tekniği özellikle taban madde olarak (taşıyıcı) camın kullanıldığı ince filmler için çok duyarlı bir yöntemdir.

2.4.2.1. Taramalı akustik mikroskobu ile ince filmlerin kalınlığının ölçülmesi

Taramalı akustik mikroskobunun (SAM) şeffaf olmayan maddelerin optik yolla içlerine girerek ve maddenin yapısını (özelliğini) bozmaksızın değerlendirme yapabilen bir aygıt olduğu kanıtlanmıştır. SAM maddelerin makroskopik özellikleri kadar iyi mikroskopik özelliklerini keşfetmemizi sağlar. Yani taramalı modelde akustik görüntüleme ölçümleri ve taramasız modelde nicel (niceliğe bağlı) ölçümler yapma şansını verir. Görüntüleme ölçümü maddenin içyapısı, iç yapıyla ilgili kusurlar ve uygulanabilecek işlemler hakkında önemli bilgiler verir. SAM'ın niceliğe bağlı modeli yüzey akustik dalgasının (SAW) zayıflaması ya da daralmasını ve hızını ölçebilir. Böylece bir mikroskopik ölçümde mesafeye gerek duymadan bir taban madde üstüne koyulmuş film kalınlığını ölçmek ve numunenin elastik özelliklerini analiz etmek için kullanılır. Ölçüm hassasiyeti yaklaşık %1 ile %1,5 aralığında olmaktadır. Ayrıca bu teknikle taban madde içeriğine bağlı ince filmlerdeki kalınlık ölçümü ± 5 nm ile ± 40 nm arasında değişir. Hassasiyet yaklaşık 1/10 Rayleigh dalgaboyu ile sınırlı olabilir.

2.4.2.2. Dalga klavuzlama modeli

Bir ince filmin kalınlık ve kırılma indisinin hesaplanmasında kullanılan bu teknik Tien tarafından bulunmuştur. Bu metodun amacı ışığı ince filmin içinde kılavuzlamaktır. Bunun için ince filmin kırılma indisinin ortamın kırılma indisinden büyük olması şarttır ve bu sayede tam yansıma koşulu gerçekleşmektedir. Bir ortam içinde bir ışık dalgasını kılavuzlamak için üç ayrı ortam mevcuttur. Bir ince film, ince filmin üstünü saran hava ve alt kısımda kalan taban madde yani taşıyıcıdan oluşan bu ortamlar şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.4. İnce film, hava ve taşıyıcıdan meydana gelen bir dalga kılavuzu

Matematiksel olarak bu problem film-taşıyıcı (taban madde) ve film-hava yüzeylerindeki sınır şartlarına uygun Maxwell denklemlerinin çözümlerini gerektirir. Çözümler ışığın yayılması için üç olası mod gösterir. İlki, ışık dalgası ince film tarafından sınırlandırılır ve kılavuzlanırsa dalga kılavuzu modları olarak adlandırılır. Işık dalgası filmden hava ve taşıyıcının içine yayıldığı zaman hava modları, yalnızca taşıyıcının içerisine yayıldığı zaman taşıyıcının modları olarak adlandırılır. Bu modların tanımlanması basit ve sade bir şekilde Snell'in kırınım kanunu ve toplam iç yansımaya olgusu kullanılarak yapılabilir.

2.4.2.3. Michelson girişim ölçeri ve X-ışını soğurulması

Michelson interferometresi, ışığın bölünmesinden faydalanarak yol farkını ölçer. Farklı optik yol uzunlukları yapıcı ve yıkıcı girişim deseni verir. Yol farkı ışığın dalga boyunun ve saçak sayısının bilinmesiyle hesaplanabilir. Bu yöntemle ölçülebilen kalınlık 300-200000 Å arasındadır. X-ışını soğurulma yöntemi malzemenin birim alan başına düşen kütlesini ölçer. Varsayılan bir yoğunluk yardımıyla alınan ölçümler kalınlık olarak ifade edilebilir. Ölçülebilen kalınlık malzemeye bağımlı olarak 100 nm ile 40 mikron arasında değişir.

2.4.2.4. Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM)

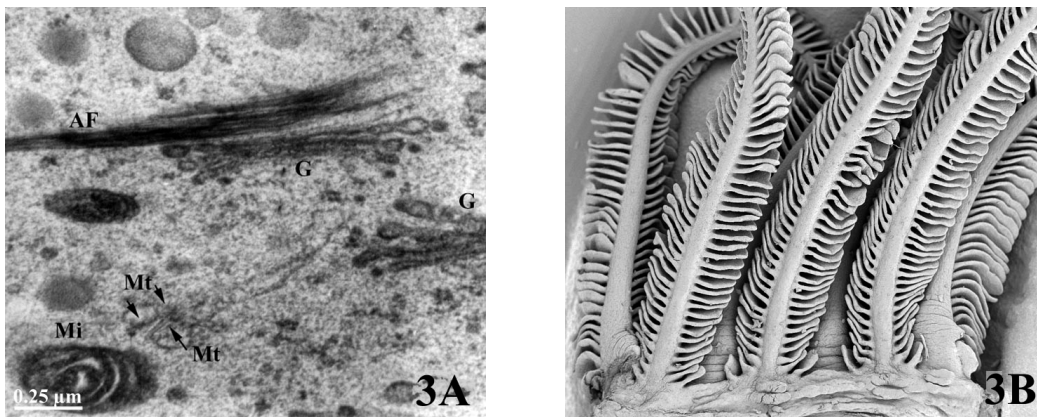
Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskopunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir kısmı etkileşmeden diğer kısmı da Bragg şartları sonucu kırınıma uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin içyapısının incelenmesi geçirmeli elektron mikroskopunda yapılır (Transmission Electron Microscope, TEM) Elektron mikroskopları temel olarak ve fonksiyonel olarak, optik mikroskopların aynısıdır. Yani her iki mikroskopta çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyötmek için kullanılır. İkisi arasındaki fark ise, optik mikroskopta ışık ışını, elektron mikroskopunda elektron kullanılmasıdır.

2.4.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) 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 kondenser merceklere, 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.



Şekil 2.5. a) Tütün tanelerinin TEM görüntüsü, b) Balık solungaçlarının SEM görüntüsü

BÖLÜM 3. ZnO İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

3.1. Giriş

ZnO ile ilgili olarak yapılan bilimsel çalışmalar 4 ana grupta ele alınmışlardır: ZnO ince film üretimi, ZnO ince filmin altlık olarak kullanılması, katkılı ZnO çalışmaları ve farklı çalışmalar. Son 3 yıl içinde yapılan çalışmalar incelendiğinde; 2007 yılında toplam makale sayısının 993 olduğu ve birinci gruba dahil edilebilecek çalışmaların toplam çalışmalara oranının % 42.1 civarında olduğu (419/993), ikinci grupta incelenebilecek çalışmaların oranının % 28.4 (283/993), üçüncü gruptakilerin yüzdesinin % 4.3 (43/993) ve son gruptakilerin %24.9 (248/993) oranında toplam çalışma içinde bir paya sahip olduğu belirlenmiştir.

2008 yılına ait aynı grup çalışma oranları ise şöyle belirlenmiştir (toplam makale sayısı 1674): 1. grup: % 22.2 (372/1674), 2. grup: % 18 (302/1674), 3. grup: % 4.9 (83/1674), 4. grup: % 54.7 (917/1674). 2009 yılının ilk altı ayına ait toplam makale sayısı 3400 civarında olacak şekilde tespit edilmiştir. Bu makalelerde üstteki sınıflandırmaya ait çalışma yüzdeleri şu şekilde belirlenmiştir: 1. grup: % 18,5, 2. grup: % 17.4, 3. grup: % 4.6, 4. grup: % 59.3.

ZnO ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde yıllar geçtikçe bu malzeme ile ilgili yapılan bilimsel çalışmaların sayısının giderek arttığı gözlenmiştir. Örneğin 1990 yılında yapılan toplam çalışma sayısı 68 iken, 1995 yılında bu sayı 151'e, 2000 yılında 265'e, 2005 yılında 794'e, 2006 yılında 1004'e, 2007 yılında 993'e 2008 yılında 1674'e ve 2009 yılının ilk altı aylık diliminde 3400'e ulaşmıştır.

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. ZnO ile ilgili yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı

<u>Yıl</u>	<u>Çalışma sayısı</u>
1990	68
1991	90
1992	106
1993	121
1994	127
1995	151
1996	166
1997	191
1998	220
1999	194
2000	265
2001	317
2002	347
2003	516
2004	606
2005	794
2006	1004
2007	993
2008	1674
2009	3400*

* İlk 6 aylık çalışmalar baz alınmıştır

Son üç yılda yapılan çalışmaların ayrıntılı incelenmesinde bilim dünyasının saf ZnO ince film yapımına azalan bir ilgi gösterdiği(2007:%42,1, 2008:%22,2, 2009:%18,5), katkılı ZnO ince film yapılması ile ilgili çalışmalarda ise yine azalan bir ilginin söz konusu olduğu(2007:%28,4, 2008:%18, 2009:%17,4), ZnO'nun taban malzeme olduğu çalışmalarda da durumun aynı çerçevede olduğu (2007:%4,3, 2008:%4,9, 2009:%4,6) sonucuna varılmıştır. Bu durum ZnO'nun son derece geniş yelpazede alanlarda kullanılmasının kaçınılmaz bir sonucu olduğu yorumunda bulunulmuştur.

Birinci grupta yapılan çalışmalarda (ZnO ince film üretimi) bir, iki ve üç boyutta (nanometreden mikrometre boyuta kadar) farklı geometrik şekillere sahip (nanotop,nanoçivi vs gibi) ZnO sentezi söz konusu edilmiştir. İkinci gruptaki çalışmalara (katkılı ZnO ince film üretimi) yarıiletken, iletken yada metal gibi farklı atom yada moleküllerin katkı olarak kullanıldığı çalışmalar dahil edilmiştir. Üçüncü gruptaki çalışmalarda ise ZnO ince filminin katkılı ve katkısız taban malzemesi olarak kullanıldığı çalışmalar düşünülmüştür. Son gruptaki çalışmalarda ise bu üç gruba tam olarak dahil edilemeyen farklı çalışmalara yer verilmiştir.

3.2. ZnO İle İlgili Yapılmış Farklı Çalışmalar

ZnO ile ilgili yapılan ve ilk üç gruba sokulamayan farklı çalışmalar 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 çalışmalar mevcuttur.

Bu çalışmalara yakından bakıldığında teorik çalışmaların diğer çalışmalar içindeki payının ortalama % 4 ve bütün çalışmalar içindeki ortalama payının ise % 1,7 civarında olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlardan hareketle çinko oksit vb yapıdaki yarı iletken malzemelerin söz konusu edildiği bilimsel çalışmalarda deneysel ve teknolojik sonuç elde etme olasılığının oldukça yüksek olduğu çıkarımında bulunulmuştur. Bu sebeple yürütülen bu çalışmada deneysel işlemler yapılması hedeflenmektedir.

2007-2009 yılları arasında yapılan diğer çalışmaların ayrıntılı incelenmesinden, çinko oksitin katalizör, alaşım oluşturulması, sensör, yakıt hücresi, güneş pili, seramik, korozyon, manyetik yarı iletken, varistör, biyocam üretimi, hayvancılık, biyodizel, biyofilm üretimi gibi amaçlarla ana yada yan malzeme olarak kullanıldığı görülmüştür. Ayrıca lüminesans çalışmalarında da kullanılan ZnO yarı iletkeni ile ilgili yapılan teorik çalışmalarda Monte-Carlo, ab-initio, first-principles, DFT (Density Functional Theory), Kohn-Sham eşitliği, moleküler dinamik benzetimi gibi yöntemlerin sıklıkla kullanıldığı belirlenmiştir. Çinko oksitin yukarıda bahsedilen amaçlarla kullanıldığı çalışmalarda BaO, Bi₂O₃, CaO, Co, Cu, CuAlO₂, CuFe₂O₄, Ga, Ga_{2(1-x)}In_{2x}O₃, In, Li, LiNbO₃, LnTiTaO₆ (Pr, Sm ve Dy), MgO, MgAl₂O₄, Mn₃O₄, N, Nb, NiFe₂O₄, Pd, P₂O₅, S, Sb, SiO₂, SnO₂, TeO₂ ve TiO₂ gibi atomik yada moleküler yapılar sıklıkla kullanılmıştır [4].

Bu çalışmalar yakından incelendiğinden de ayrıca ZnO'ya fiziksel yapı açısından benzeyen, AlN, BaO, CdO, CdS, CdSe, CdTe, Cd_{1-x}Mn_xS, CeO₂, CoO, Cr₂O₃, CuCl, CuCO₃, Cu₂O, CuO, CuO₂, CuS, Cu₂S, GaN, HfO₂, La₂O₃, Li₂O, LiCoO₂, MgB₂, MgO, MnO, MnO₂, MnTe, NiO, PbS, PbSe, Sb₂O₃, SnO₂, SnS, Ta₂O₅, TiN, TiO₂, ZnNb₂O₆, ZnS, ZnSe ve ZnTe gibi yapılarla ilgili çalışmalara rastlanmıştır.

3.3. ZnO'nun Taban Malzeme Olarak Kullanıldığı Çalışmalar

Çinko oksit (ZnO) ince film (nadiren mikron kalınlığında film) olarak kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde ZnO yarı iletkeninin bazen saf bazen katkı film olarak kullanıldığı gözlenmiştir. Bu çalışmalarda 3.4 başlığında bahsi geçeceği üzere çok değişik yöntemlerle üretilebilecek olan katkı yada katkısız ZnO filmlerinin güneş pili, LED, transistor, biyosensör, gaz sensörü, varistor, lüminesans, katalizör gibi uygulamalarda kullanıldıkları sonucuna varılmıştır. Bu çerçevede katkı ZnO taban malzemelerinde katkı olarak Ag, Al, As, Cu, Er, Eu, Fe, Ga, Ge, In, Mg, N, Ni, Pd, Se gibi elementlerin kullanıldığı, bunların As, Cu, Ga, In, Se gibi elementlerin güneş pili yapımında kullanıldığı, çok katmanlı bu yapıda ZnO üzerine ayrıca $CuInSe_2$, CdTe, Cu kümelerinin kullanıldığı gözlenmiştir. Süperiletkenlik ile ilgili yapılan bir çalışmada $EuBa_2Cu_3O_7$ alaşımı ZnO ince filmi üzerine konularak denemeler yapılmıştır [5].

Fotodetektörler, metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS), yada metal-yarıiletken-metal (MSM) tipinde katmanlı yapı kullanılmış ve ZnO bu yapıda yarıiletken bu tabakalardan bir tanesini teşkil etmiştir. Fotovoltaik uygulamalarda da ZnO yapı sıklıkla kullanılan yarıiletken bir malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır.

Biyosensör ve gaz sensörü uygulamalarında ZnO'nun örneğin $ZnFe_2O_4$ yapısının üzerine kaplanması yolu ile alkol buharı tespitinde SnO_2 'nin ZnO üzerine kaplanması yolu ile de hidrojen gaz tespiti yapabildiği, yine ZnO üzerine DNA tabanlı guanin ve sitozin kaplanması yolu ile biyosensör özelliği gösterdiği tespit edilmiştir.

Lüminesans çalışmalarında ZnO üzerine $MgZnO$ yada Zn_2GeO_4 gibi katkı yarıiletken kaplanması yolu ile de fotolüminesans özellikleri araştırılmıştır. Transistör ve diyod uygulamalarında ZnO ve katkı ZnO ince filmleri iki yada üç katmanlı yapının bir tabakasını teşkil etmektedir. Bu çerçevede Al, Au, Ga, In, N gibi katkı malzemeleri sıklıkla kullanılan elementler konumundadırlar. Varistor uygulamasında ZnO'nun taban malzeme olarak kullanıldığı görülmüştür.

3.4. ZnO İnce Film Üretim Çalışmaları

Saf ZnO film yapım çalışmaları incelendiğinde farklı geometrik yapıda filmlerin, değişik yöntemlerle oldukça geniş yelpazede taban (altlık) madde üzerine yine nispeten farklı başlangıç malzemeleri (kimyasallar) kullanılarak üretildiği, bu çerçevede 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 literatürde değişik isimlerle isimlendirildikleri gözlenmiştir. İki ve üç boyutlu yapılar içinde zikredebileceğimiz geometrik yapılar arasında literatürde nanokiraz, nanodingil, nanoçiçek, nanotetrapod, nanokirpi, nanotarak, nanoşemsiye, nanofırça, nanokasımpatı çiçeği, nanoçingirak, nanoböğürtlen, nanoprizma gibi oldukça farklı geometrik şekillere benzer yapıların ortaya çıktığı gözlenmiştir.

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. (Daha farklı yöntemlerin varlığı Tablo 3.1 incelendiğinde rahatlıkla anlaşılabilir) [6-7].

ZnO ince film üretiminde kullanılan yöntemler 1,2,3-boyutlu nano yapıların eldesinde 50 °C'den 1200 °C'ye kadarlık sıcaklık aralığının, bazı gazların (özellikle oksijen gazının) kullanıldığı göstermiştir.

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.

Yukarıda bahsi geçen yapıların elde edilmesinde bir takım kimyasal bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Bu kimyasal malzemeler arasında $Zn(NO_3)_2$ hegzametilen tetramin, çinko asetat, $ZnCl_2$ çözeltileri, monoetanolamin, dimetilaminboran, anhidriyus çinko asetat ($Zn(C_2H_3O_2)_2$), izopropanol gibi (daha değişik kimyasallar Tablo 3.2'de bulunabilir) bileşiklerden bahsedilebilir.

ZnO yapı üretiminde çinko oksit 1,2 ve 3-boyutlu yapıların bazen bir çözelti içinde asılı bir madde olarak üretildiği çalışmalar mevcut olmakla birlikte, genelde bu yapıların sert bir altlık üzerine konulmaları gerekmektedir. Bu çerçevede oldukça farklı taban malzeme (altlık) kullanıldığı çalışmaların incelenmesinden çıkan sonuçtur. Bu taban malzemelere amorf ve kristal SiO_2 (silika ve kuartz), safir, alüminyum ve bakır ince plaka, silisyum, ITO (Indium Tin Oxide), ZnO, $LiTaO_3$, GaAs, gibi malzemeler örnek olarak verilebilir. Taban malzemelerin sonuçta elde edilecek uygulamaya yönelik hedeflerin tutturulabilmesi adına ZnO ile uyumlu malzemelerin seçildiği görülmüştür.

ZnO ince filmlerin oluşturulmasından sonra bu yapıların 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.

Tablo 3.2. ZnO ince filmlerin üretim özellikleri

Geometri	Yöntem	Sıcaklık
Nanoçubuk	-Sol-gel	90°C
Nanokablo	-RF- Magnetron Plazma Reactive Sputtering	800-1500 °K
Nanokiraz	-Flame (alev) synthesis	300 °C
Nanodüğü	-Magnetron püskürtme	400-580 °C
Çiçekvari	-CVD	95 °C
nano yapı	-MOCVD	120-700 °C
Hegzegonal	-Lazerle enerji transferi ve kimyasal büyütme	560-720 °C
nano yapı	-Elektro kimyasal çökertme	200 °C
İğne şekilli	(ECD)	Oda sıcaklığı
nanokablo	-Katı buhar faz ısırl süblimleşme	25-75 °C
Tetrapod	-Elektro statik spray çökertme	500 °C
Nanokoni	-MBE	450°C (tavlama)
Nanoiğne	-Isıl buharlaştırma yöntemi	50-300°C
Ciritvari	-RS-MBE	(kurutma)
nanoçubuk	(RS;Radical Source)	550°C
Nanotüp	-Spray- pyrolysis eritme	1000°C
Nanoboncuk	-Hidrotermal	200-800°C
Nanopiramit	-Spin kaplama (spin Coating)	(Sinterleme sıcaklığı)
Nanokirpi	-PLD/PAMBE magnetron sputtering	920°C
Nanotarak	-Termal decomposition	
Nanoplaka	-Filitrelenmiş vakum ark çökertme	
Mikro küre	-İyonik sıvı yardımcı elektro kimyasal korezyon	
Nanonokta	-Isıl buharlaştırma	
Şemsiye	PVD (physical vapor deposition)	
biçimli yapı	-Elektron demeti buharlaştırması	
Nanotabaka	-Screen- printing technique	
Nano	-Melting – combustion method (MCM- Erime yakma yönt.)	
fırçakalemi	-İon- assisted deposition (IAD)	
Nanokuşak	-Hybrid ion beam	
Üçgenvari	-İon beam sputtering deposition (IBSD)	
nano yapı	-İon- assisted reaction	
Nanokartanesi	-RF-plazma beam assisted PLD NS-FS	
Kasımpatı	-Colloid kimyası	
çiçeği benzeri	-Atmosferik mikro dalga plazma torqu	
Çıngırak	-Islak kimyasal yöntem	
(jingle bell)	-Lithography technique	
Mikrofon	-Isı buharlaştırma	
Kalem	-PLA	
İğ (Kirmen)	-Güneş ışığı ile aydınlatma	
Kıvrıkcık çiçek	-Metal katodik ark ve oksijen çifte plazma çökertmesi	
Gül yaprağı	-İyon dikme	
Sarı böğürtlen	-Temolating method	
şekli	-Ultrasonik aydınlatma yöntemi	
	-Metal organik vapour phase epitaxy (MOVPE)	
	-PAMOVPE	
	-Atomik layer deposition (ALD)	
	-Daldırma yöntemi (immersion)	
	-Filtrelenmiş vakum ark çökertme	
	-Akı modülasyonlu RF-MBE	
	-Termal oksitlenme	
	-Mikrodalga (2008 ince film 55)	
	-İyon tabakası gaz reaksiyonu yöntemi (ILGAR)	

Tablo 3.2. (devam) ZnO ince filmlerin üretim özellikleri

Amaç	Başlangıç Maddesi	Taban Malzemesi	Gaz- Boyut Özellikler
<ul style="list-style-type: none"> -Nanoçubuk üretimi, çoklu eklem üretimi -Piyezo elektriksel özellikler -ZnO tabanlı film külçe akustik rezonatör oluşturulması -Kutupsuz çinko oksit üretimi -ZnO nanotel dizisi oluşturma -Fotoluminesans -Gaz sensörü (H₂,NH₃, NO₂, etanol, metan,) -Nanoyapı eldesi -Yüzey morfolojisi tespiti -Nanokuşak -Ön ısıtma sıcaklığı bağımlılığı tespiti -Elektriksel iletkenlik -İnce film üretimi, n tipi yarıiletken -ZnO nanoçubuk çapı kontrolü -TEA-su oranını değiştirerek ZnO küre çapını değiştirmek -ZnO kalın film oluşturma -Yarıiletken lazeri -Dalga klavuzu -Foto katalizör -Güneş pili -Zn iyon dikmesi -ZnO fiber üretimi -Mikrokablo lazeri üretme -Nem sensörü -LPG sensörü - LED lazer -FET (field effect transistors) -Seramik -Lazer seramiği 	<ul style="list-style-type: none"> -Zn(NO₃)₂ ve hegzametilen tetramin, -Çinko asetat -ZnCl₂ çözeltileri -Çinko klorür -Çinko asetat ve potasyum hidrat etanol, çinko nitrat hidrat ve dietilen etriyamin -Saf çinko asetilen oksijen gaz karşımı alevi -Çinko granülleri -Anyhdrous çinko asetat Zn(C₂H₃O₂)₂ ve mono etanolamin izopropanol (H₂NC₂H₄OH) - Zn(NO₃)₂ ve dimetil amine boran -Sodyum dodesil sülfat -ZnS ısıt oksitlenmesi -Zn ve Al tozları, su -Trietholonamin ve su -Polietilen glikol+çinko nitrat hegz hidrat ve amonyum hidroksit -Çinko klorür, Çinko asetat, Çinko nitrat Üçlüsü -ZnCl₂+LiCl -Çinko nitrat+ filtreli Hindistan cevizi suyu -ZnO ve ZnO₂ tozu -Çinko asetatlı etilen glikoz çözeltisi -NH₃.H₂O/ZnNO₃ -Çinko asetat dihidrat; 3- amino propil tri metoksilan, tetra etil onto silikat merkopto sukinik oksit. -3-merkopto propil tri meto esilan polivinil pirolidan -Zn(NO₃)₂.6H₂O ve C₆H₁₂N₄ hegzametilen tetramin -Metalik çinko ve glisine (NH₂CH₂COOH) tozları+ çinko nitrat -Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O + ZnCl₂+ (CH₂(NH₂))₂ -Çinko borat 	<ul style="list-style-type: none"> - Zn ile kaplı çelik Zn buharı -LiAlO₂ -Si -Platin kaplı Al -MgO -Safir (gök yakut) -p tipi SiC -ITO (In₂O₃:Sn) -Na₂CO₃ -ZnO -ZnO:Ga -SrTiO₃ -Cam -SiO₂ (amorf) -Al₂O₃ safir, Au kaplı safir -Mikroskop camı -SiO₂ kaplı Si -LiTaO₃ -COOH uçlu kısa zincir boylu yüzeyler (SiH₄) -Kuartz -Ni(NO₃)₂ ile kaplı Si -Polimer -Florin katkılı kalay oksit ile kaplı cam -Bakır folyo -Soda-lime glass -GaN, GaAs -Politetraflora etilen -LaAlO₃ -Elmas -SiC -NH₄Cl/ H₂O₂ çözeltisi içinde çinko folyo -SiO₂ kaplı pamuk -Faujasite zeolite -UV fused silika - Plafin silisyum tabakası üzerine konulmuş amorf silisyum nitrür -Borla zenginleşen elmas nano kristal - Delikli anodic alimina da nano kanallar - Flor katkılı SnO₂ (FTO) -Al -LiTaO₃:Au -PEG (polietilen glikol) -Ti, SrTiO₃ -InP -Cr₂O₃ -LiGaO₂ -Corning glass -Lowan and fin woods (çam-köknar 	<ul style="list-style-type: none"> -10nm'den 400nm'ye kadar boylu nanoyapı -1-30nm çap, 200-300 nm boylu dört ayaklı yapı -50 nm çap, 20 mikron uzunlukta nanoçubuk -375 nm (ışık salma) -380nm emisyon -564nm de sarı ışık 420-700nm salma bandı -3,454 eV -Eg 3.22eV -3,25-3,30eV -466, 542nm mavi,yeşil salma -1,2-2,3 eV salma -610-640nm de lüminesans -Hegzogonal wurtzite faz, NO₂ a=3,244nm c=5,297nm -Azot, oksijen gazı, Argon atmosferi -Deneyde -500V, +500V uygulanmış -1,3.10⁸ basınç altında tozların hap haline getirilmesi -Çinko oksit nanoçubuk -Büyük çap kızıl kayma

3.5. Katkılı ZnO İnce Film Üretim Çalışmaları

ZnO ince filmleri değişik yöntem, araç ve taban malzemesi kullanılarak üretilmişlerdir. Bu katkılı ZnO ince filmleri XRD (X ışını kırınımı), SEM (Taramalı elektron mikroskobu), TEM (Geçmeli elektron mikroskobu), PL(Fotoluminesans), AFM (Atomik kuvvet mikroskobu) gibi değişik yöntemlerle incelenmişlerdir.

İncelemeler sonucunda elde edilen nano ölçekli yapıların nanokablo, nanoküre, nanoçubuk, nanoçiçek, vs.. gibi yapılar oldukları gözlenmiştir. Bu geometrilere sahip yapıların optik, manyetik, mekanik, optoelektronik özellikler açısından avantajları çalışmalara söz konusu olmuştur.

3.4 başlığında da söz konusu edildiği üzere bu katkılı filmler hidrotermal, CVD, PLD, spin kaplama, daldırma, RF magnetron sıçratma, iyon dikme, MBE gibi yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmişlerdir.

Si, ZnO, Poletilen tetrafitalat, cam(SiO_2), safir(Al_2O_3), ITO gibi taban malzemeler üzerine üretilen ZnO katkılı nano yapıları ince filmlerinde katkı malzemesi olarak yarı iletken-iletken elementlerle beraber lantanitler grubundan bazı elementlerin kullanıldığı ayrıca Na-Mg, Al-N, Cd-Al gibi çifte katkılı ZnO ince filmlerinde üretildiği gözlenmiştir. Katkı malzemeleri geniş bir listede Tablo 3.3'te bulunabilir.

Genel manada katkılı ZnO ince film incelendiğinde temel amaçların optoelektronik uygulamalara, güneş pili, cep telefonu pili ve sensör yapımına yönelik olduğu açığa çıkmıştır. (Hangi amaçla katkı yapıldığı yine Tablo 3.3'te görülebilir). Katkılı ZnO ince filmlerin salma spektrumlarına bakıldığında bunların bir önceki başlıkta verilen dalga boylarına yakın oldukları, elde edilen nano ölçekli yapıların boyut ve şekillerinin de yine 3.4 başlığında bahsi geçenler ile yakın benzerlikler taşıdığı gözlenmiştir. (bkz. Tablo3.2) [8].

Tablo 3.3. Katkılı ZnO ince filmleri üretim özellikleri

Geometri	Yöntem	Sıcaklık	Amaç	Katkı Maddesi
Nanokablo Mikroküre Nanoçubuk Vidabiçimi Nanoçubuk Nanodisk Çiçekvari Tetrapod	-Hidro termal -CVD -MOCVD -PLD -Spin Coating -Daldırma -RF magnetron sıçratma -Elektro kimyasal çökertme -Etil alkolde süper kritik kurutma -Buhar hidroliz yöntemi -spray pyrolysis -İyon dikme -Filtrelenmiş katodik vakum ark tekniği (FCVA) -Kimyasal spray tekniği -MBE -Karbo termal indirgeme -Kimyasal büyütme	-200°C (ısıtma) -500-700°C tavlama	-Opto elektronik uygulamalar -Foto lüminesans eldesi -Diyod -Transistör -Lazer -Beyaz ışık salan madde üretimi -Elektro lüminesans eldesi -İnce film transistör yapımı -Ferro magnetik özelliklerin geliştirilmesi -Elektriksel iletkenlik değerlerinin geliştirilmesi -Nonlineer optik özelliklerin iyileştirilmesi -n-tipi iletken ZnO ince film eldesi -Gaz tespiti -Güneş pili -Foto voltaik uygulamalar -Süper iletkenlik yapımı -Varistor -Biosensör -Katalizör -Cep telefonu pili -Nem sensörü -	-Al, Zn -Mg, N -Ga, Mn -S, Ag -Co, Fe 3+, Ni -TiO ₂ -Cu -Ru -Al ₂ O ₃ (safir) -Na/Mg -Al/N -Cd/Al -F -Cd, -Sb (antimon) -Sn, In -Cr, Au, B, La -B-Ga-N (üçlü katkı) -V, Ti, -Sm 3+, Tb 3+ -Dy 3+,- Eu3+,Er3+ - Gd, Nd, -Yb 3+ - P -Pt, Li, Ce -Y ₂ O ₃ -CeO ₂ -GaN -Pd -Nb -Be -CuO -Cu ₂ O -TiN -As -Sc -Pr -Zr -W (tungsten) -KCl

Tablo 3.3. (devam) Katkılı ZnO ince filmleri üretim özellikleri

Başlangıç Maddesi	Taban Malzemesi	Ölçüm Yöntemi	Gaz- Boyut Özellikler
-ZnCl ₂ -Çinko asetat+ hidroflorik asit +su+ asetik asit+ metanol -Çinko asetat trimetil borat -Çinko ve varadyum -Asetil asetanat ile vinil alkol -ZnO: P ₂ O ₅	-Si -ZnO -Polietilen tetrafitalat -Soda kalsik cam -Cam (SiO ₂) -Al ₂ O ₃ (safir) -Corning cam -GaSb -Pyrex cam -ITO -LiAlO ₂	-XRD -SEM -TEM -CL -Lüminesans -PL -EPR (elektron paramagnetik rezonans) -Spekto fotometre -AFM -4 nokta yöntemi -XPS (X-Ray ışın fotoelektron spektroskopisi) -SIMS (İkincil iyon kütle spektroskopisi) -Hall ölçümleri -VSM (titreyen numune magnetometresi) -PIXE (parçacık etkisi ile meydana gelen X ışını salınımı) -FTIR (fourier transform infrared) -XAS (X ışını soğurma spektroskopisi) -Raman saçılması -DRS -BET -EDS (energy dispersive X Ray spectroscopy)	-376nm (saf ZnO) -375nm, 625nm salma -O ₂ atmosferi -Wurtzite kristal yapı (002),(100), (101) yönü -Oda sıcaklığında lüminesans -2-1000 nm arasında yapı eldesi -N ₂ ,Ar gaz ortamı -20-30 µm boyulu nanokablo -3,35-3,39 eV

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Giriş

ZnO son yıllarda optoelektronik endüstrisinde geniş bant aralığı ve mavi ışık salınımı olasılığı sebebi ile oldukça geniş miktarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada endüstride sıklıkla kullanılan ZnO ince filmlerin farklı kalınlıklardaki üretiminin optik sonuçları üzerinde durulmuştur.

Bu çerçevede farklı kalınlıklarda hazırlanmış ZnO ince filmlerinin hazırlanma süreçleriyle, bunlara ait mekanik ve optik özelliklere ait elde edilen sonuçlar sunulmuşlardır.

4.2. ZnO İnce Filmlerinin Hazırlanması

Öncelikle hazırlanması planlanan ZnO ince filmler için bir çözelti hazırlanmış ve çözeltinin 0.5 M olmasına karar verilmiştir. Bu çerçevede üç farklı türde çözelti hazırlanmış ve bir ilk deneme olarak bunların hangisi/hangilerinin kristalleşeceği görülmeye çalışılmıştır.

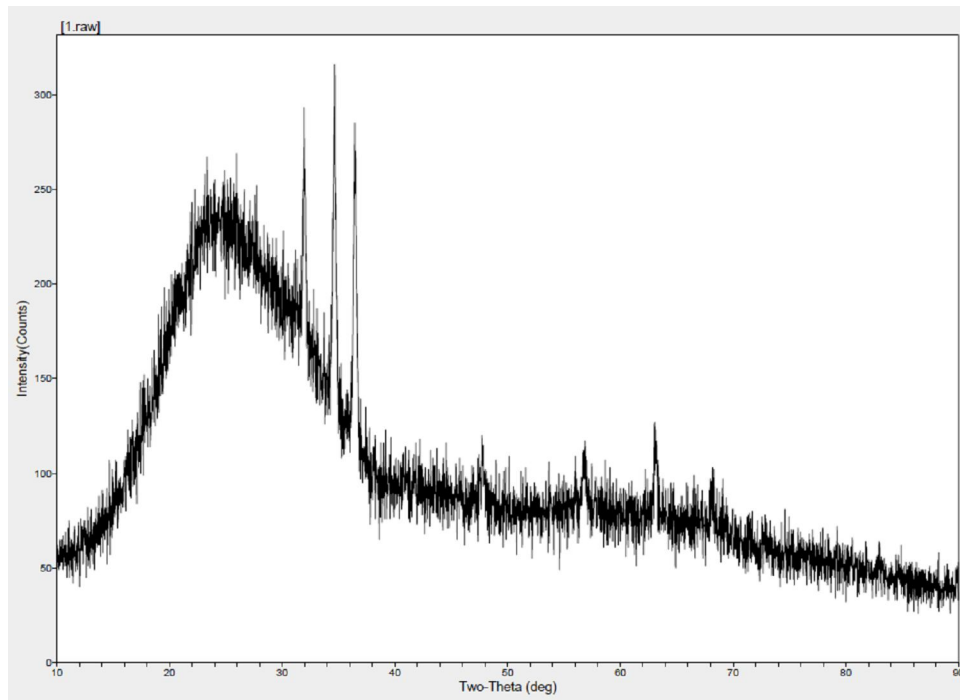
1.tipte çözeltide çinko asetat metoksietanol içinde 60°C'lık bir sıcaklıkta çözülmüş ve içine çözünürlüğü artırmak için monoetanolamin (1:1 oranında) ilave edilmiştir. Çözelti toplam bir saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve homojen bir çözelti elde edilmeye çalışılmıştır. 2. tip çözeltide çinkoasetat ($C_4H_{10}O_6Zn$) metoksietanolden ($C_3H_8O_2$) çözüldükten sonra için monoetanolamin (C_2H_7NO) yerine saf su (H_2O) ilave edilmiştir. 3. tip çözeltide 1. tip çözeltiye saf su ilavesi yapılmıştır. Yapılan ilk denemeler sonucunda her üç tipte hazırlanmış çözeltiler kullanarak spin kaplama cihazıyla üretilen ince filmleri kristallendikleri sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumu gösteren XRD sonuçları 4.3 başlığında sunulmuşlardır.

Üretilen çözeltiler spin kaplama cihazına temizlenip yerleştirilmiş mikroskop camları üzerine belli kalınlıkta film oluşturmak üzere damlatılmış ve spin kaplama cihazının çalıştırılmasıyla süreç tamamlanmıştır.

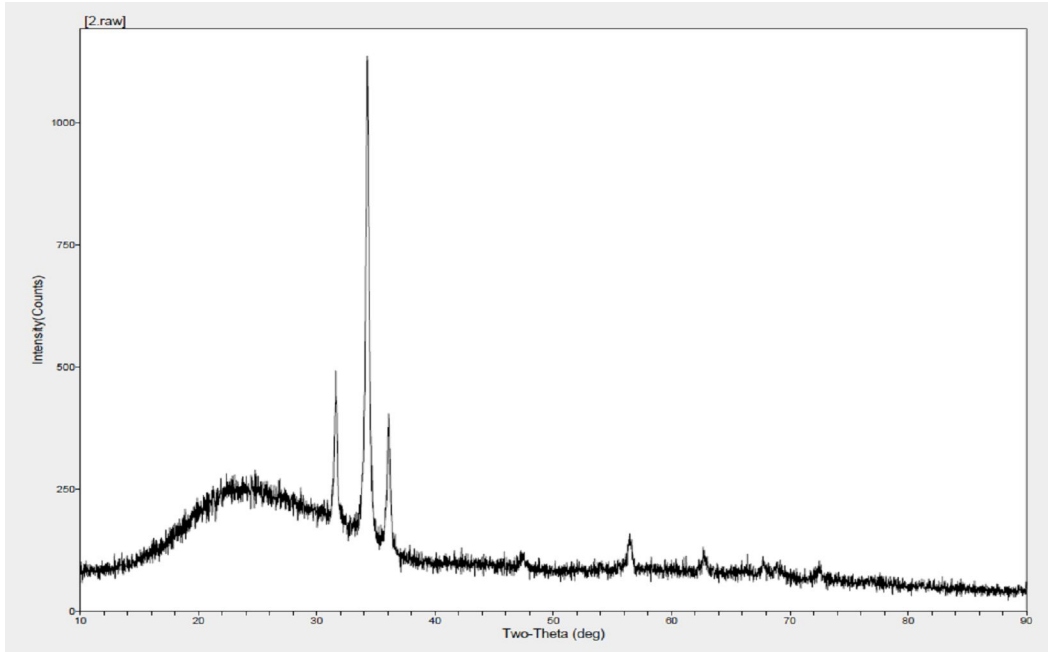
150 mikrolitrelik (ve 500 mikrolitrelik) hacimler kullanılarak 5 aşamada ve 10 aşamada (5 ve 10 kat) filmler üretilmiştir. Her bir katman 10 sn içinde çözeltinin 1000 rpm (ve 500 rpm) hızıyla dönen numune üzerine damlatılması ve bu katmanın kurutma ve kimyasal atıkların yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla fırında 250°C'de tutulmuşlardır. Aynı sürecin 5 kez ve 10 kez tekrarlanmasıyla (her seferinde 10 dakikalık kurutma süresi kullanılmak kaydıyla) filmler hazırlanmıştır. Elde edilen film en son 600°C'de tavlanarak filmin kristalleşmesi sağlanmıştır. Filmlerin kristalleşip kristalleşmedikleri XRD sonuçlarından teyit edilmiştir.

4.3. Farklı Kalınlıkta Elde Edilen ZnO İnce Filmlerin XRD Sonuçları

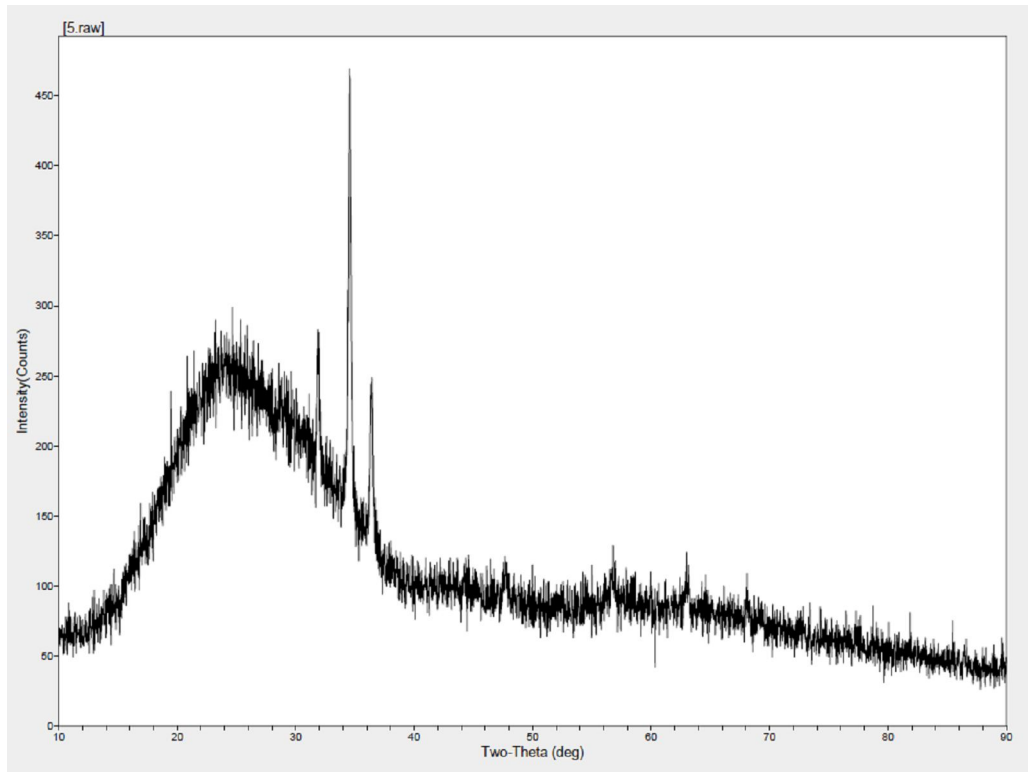
Farklı kalınlıkta elde edilen saf ZnO ince filmlerin XRD sonuçları Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te gösterilmiştir. Aynı filmlerin yüzeyleriyle yan kesitlerinden alınmış SEM sonuçları Şekil 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8 ile 4.9'de verilmişlerdir.



Şekil 4.1. 1.tipte hazırlanmış ZnO ince filmin XRD spektrumu



Şekil 4.2. 2.tipte hazırlanmış ZnO ince filmin XRD spektrumu.



Şekil 4.3. 3.tipte hazırlanmış ZnO ince filmin XRD spektrumu.

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

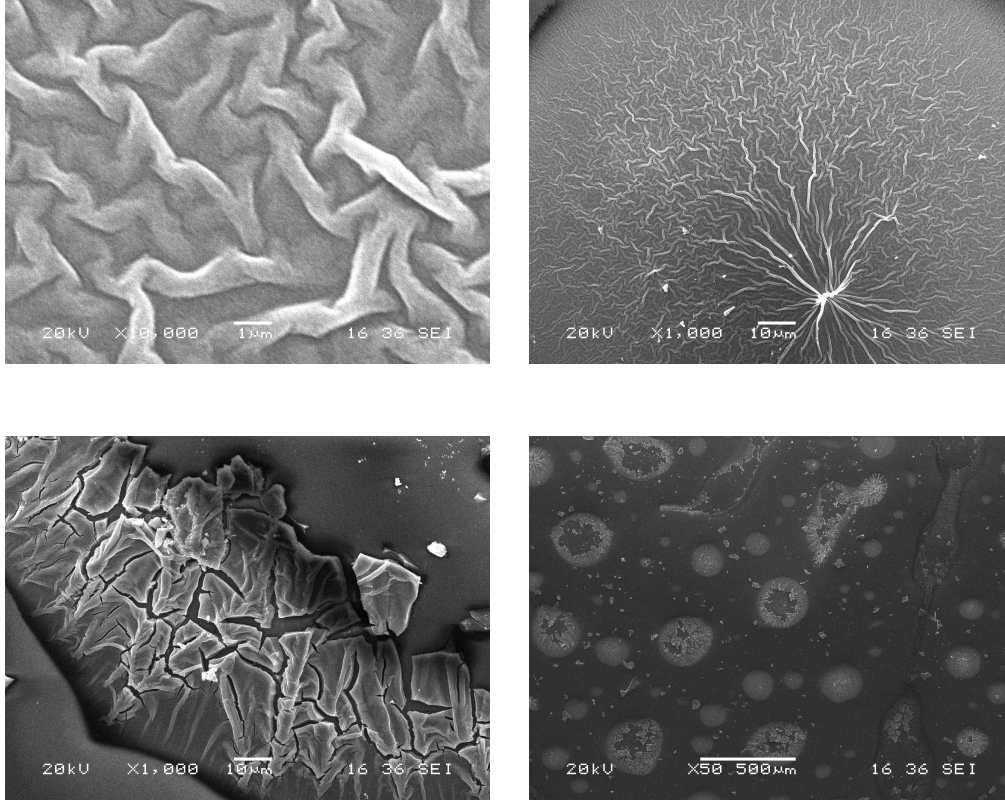
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Scherrer formülü kullanılmıştır. Bu ifadede λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, β kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişliği (FWHM, rad cinsinden), θ kırınım açısını göstermektedir. K ise değeri 0.9 ile 0.92 arasında alınan katsayıdır. Spektrumlar bakırın $K_{\alpha 1}$ X-ışını çizgisi ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) ile alındığından ve X-ışını piklerinin yarı yüksekliğindeki tam genişlik değerleri (FWHM) (0.239° yada 0.00417 rad) olduğundan, 2θ değeri (mesela 34.521°) de istihdam edilerek hesaplama yapıldığında ZnO öbeklerinin çapları yaklaşık olarak 35 nm (350 \AA) olarak elde edilmişlerdir.

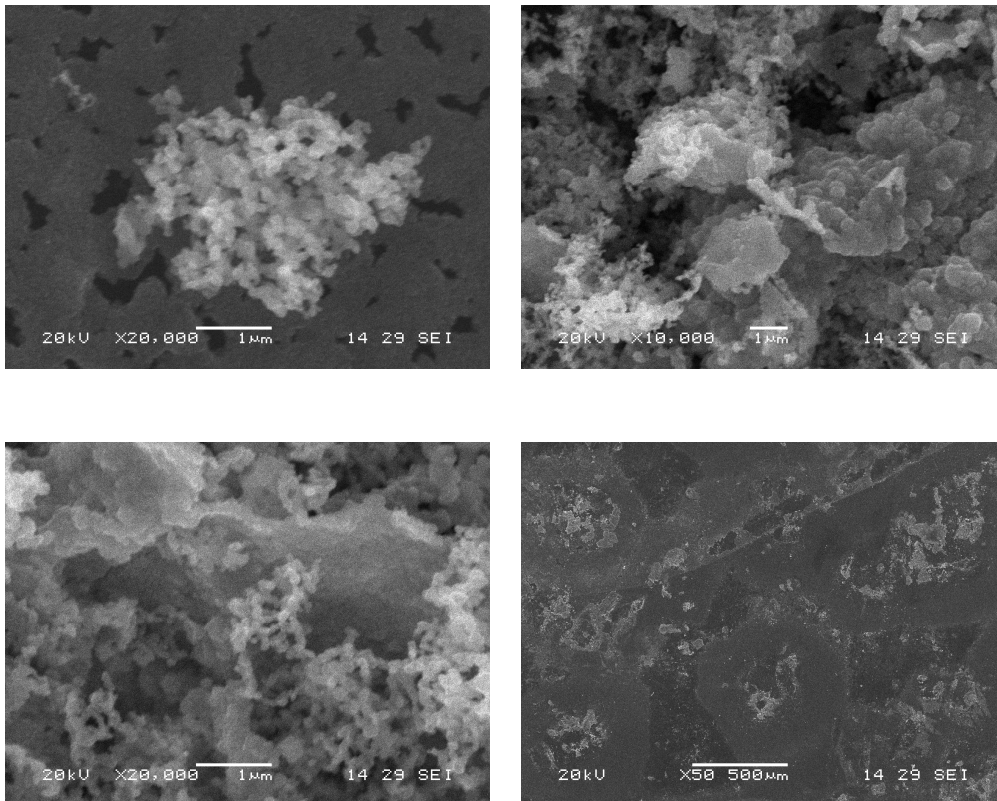
4.4. İlk Deneme Numunelerinin SEM ve Soğurma Spektrumları

4.4-4.6 şekillerinde farklı çözme güçlerinde (1-500 mikron), farklı kalınlıkta üretilmiş ZnO ince filmlerin SEM sonuçları verilmişlerdir. Spektrumlardan hareketle oldukça farklı geometrik yapıların meydana geldiği söylenebilmektedir. Bu yapıların; kaplama kalınlığı, spin kaplama cihazının dönme hızı, kaplama sayısı ve damlatılan çözelti miktarına bağlı olarak farklılaştıkları gözlenmiştir.

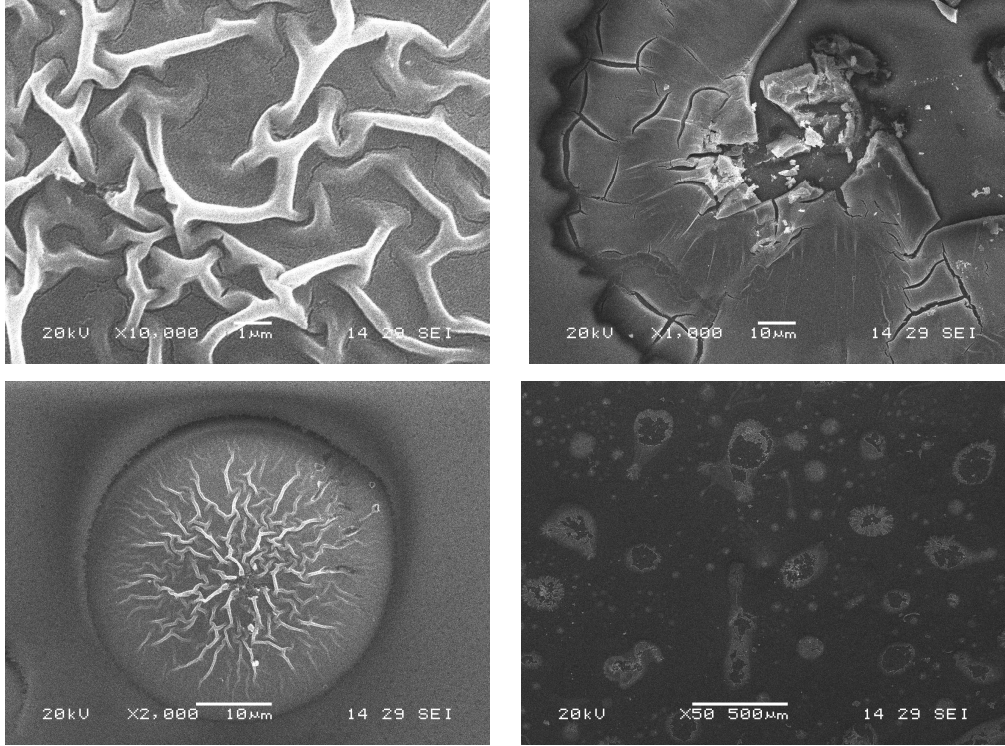
Kaplama kalınlıkları SEM ölçümlerinden kabaca belirlenmiştir. 5 kat 500 ve 1000 rpm hızlarında, farklı miktarlarda çözeltiyle elde edilen iki farklı filmin film kalınlıkları $150\text{-}800 \text{ nm}$ civarında (Şekil 4.7-4.8) olacak şekilde tespit edilmişlerdir. Film kalınlıklarının oldukça küçük olması ve kullanılan SEM cihazındaki çözme gücü problemleri sebebiyle bu kalınlıkların çok hassas tespiti yapılamamıştır.



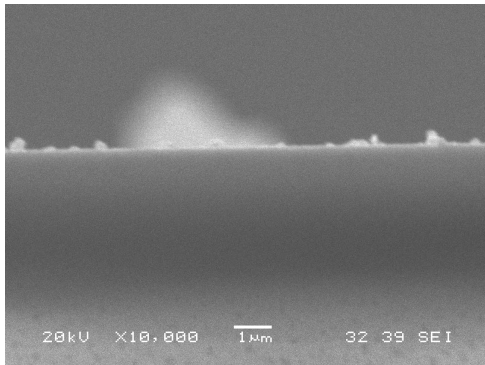
Şekil 4.4. 1.tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri



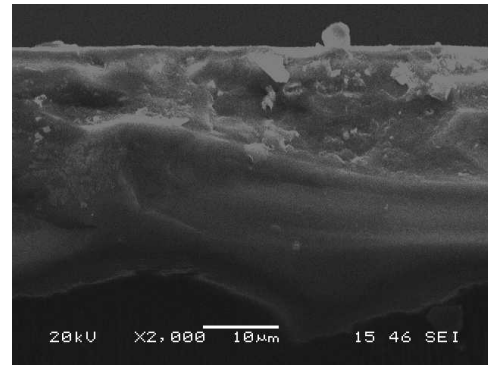
Şekil 4.5. 2.tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.6. 3.tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri



Şekil 4.7. 2.tipte üretilmiş ince filmin yandan çekilmiş SEM fotoğrafı (ince film kalınlığı yaklaşık olarak 150 nm)

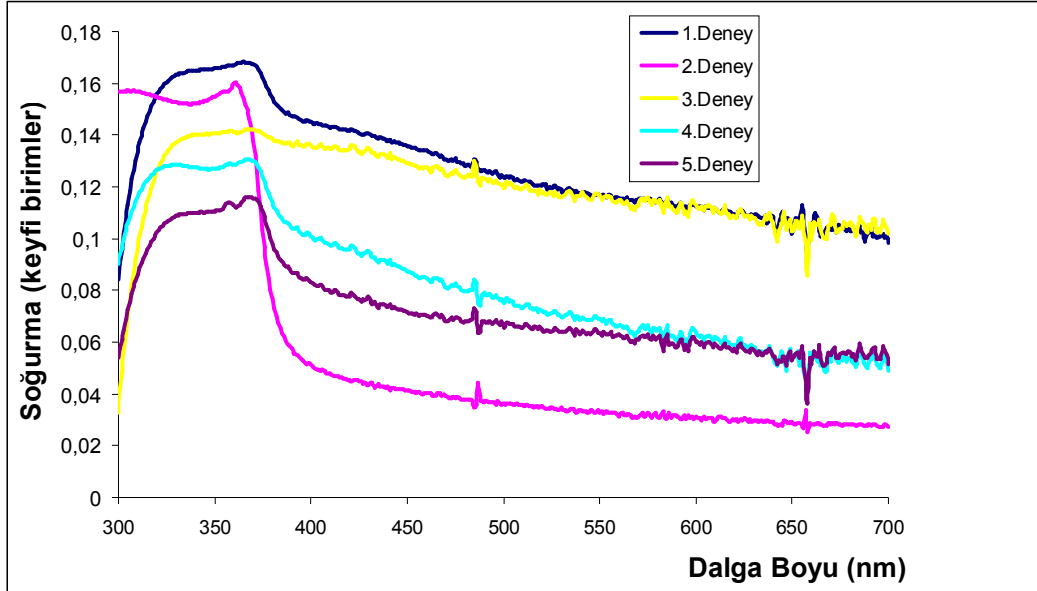


Şekil 4.8. 3. tipte üretilmiş ince filmin yandan çekilmiş SEM fotoğrafı (ince film kalınlığı yaklaşık olarak 800 nm)

Soğurma Spektrumları

İlk denemelerde üretilen saf ZnO filmlerin soğurma spektrumları Şekil 4.9’da verilmiştir. 1.deney 1.tipte 5 kat; 2.deney 2.tipte 4 kat; 3, 4 ve 5. deney 3.tipte farklı dönme hızı ve çözelti miktarlarında 5 ve 10 kat olarak gerçekleştirilmiş ZnO ince filmleri üretme amaçlı olarak yapılmıştır. Aşağıdaki spektrumlardan soğurma piklerinin 360 nm civarında yerleştiği görülmektedir ki bu ZnO için literatürde bahsedilen [10] yasak enerji aralığı olan 3.35-3.4eV’luk bölgeye karşılık gelmektedir

ve bu anlamda oldukça mantıklı görülmektedir. Soğurma spektrumları incelendiğinde film elde ediş yöntemine bağı olarak filmin kalınlığı arttığından ana soğurma bandı olan 360 nm'lik pikin kırmızıya doğıru kaydığı gözlenmiştir.



Şekil 4.9. 1, 2 ve 3. tipte üretilmiş 5 ayrı numunenin soğurma spektrumu.

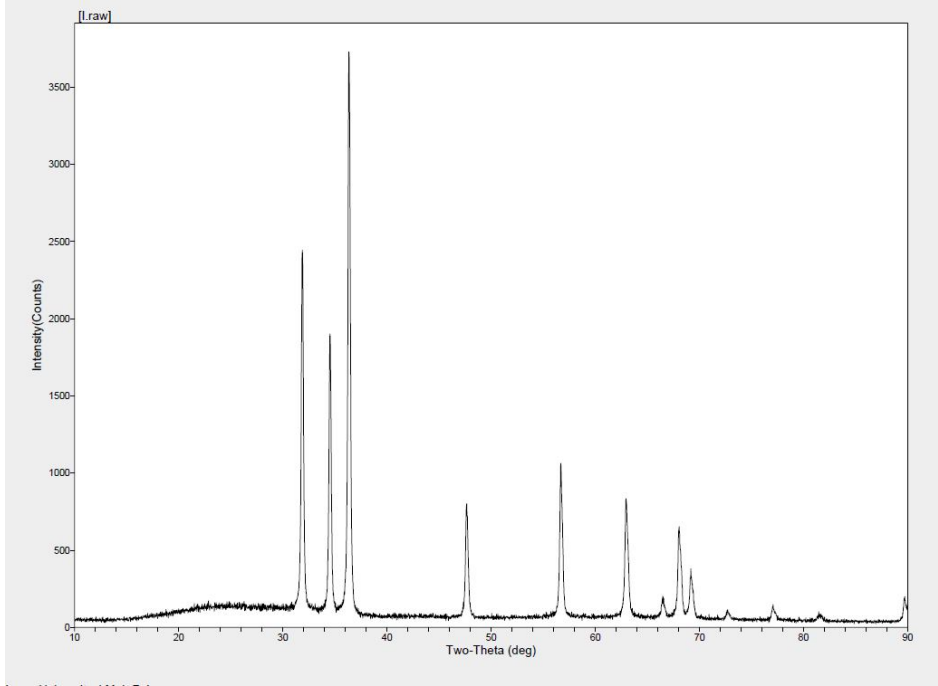
4.5. Farklı Kalınlıklarda Üretilmiş ZnO İnce Filmlerin Deneysel Sonuçları

Bu çalışmanın temel amaçlarından birisi olarak, (amorf) mikroskop camları üzerine spin kaplama yöntemiyle kaplanmış farklı kalınlıklardaki ZnO yarıiletken ince filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Bu bağlamda her seferinde 1mL hacimli çözelti kullanılmak kaydıyla 100-3000rpm hızlarında spin kaplama cihazında numuneler 10'ar kat olacak şekilde üretilmişlerdir. Her katman sonrasında 250 derecede kurutma süreci (10 dakika süreyle) gerçekleştirilmiş ve bütün katmanların tamamlanması akabinde numuneler 600 °C'de kristalleşmenin sağlanması amacıyla tavllanmışlardır. Bu süreçlerden geçirilmiş numunelere ait XRD, SEM ve soğurma spektrumları dikkatli bir şekilde incelenmiş ve deneysel sonuçların bir kısmı aşağıdaki alt başlıklarda verilmişlerdir.

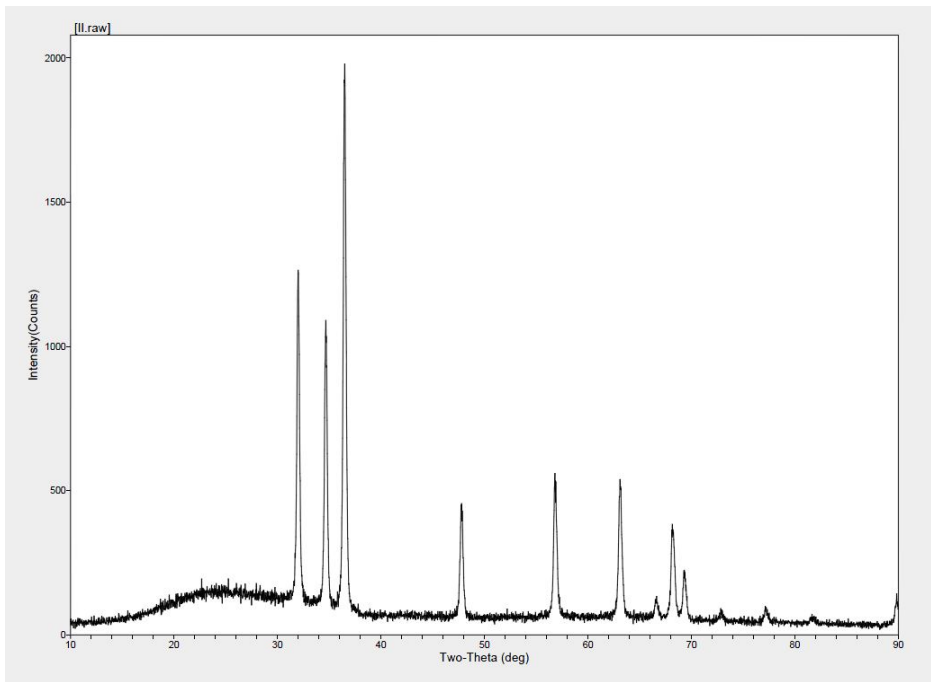
4.5.1. XRD sonuçları

Her ne kadar 2. tipte hazırlanmış ince filmlerin XRD sonuçları ilk denemelerde daha net bir kristal yapıyı işaret etmekle beraber, literatürde genelde 3. tip çözelti

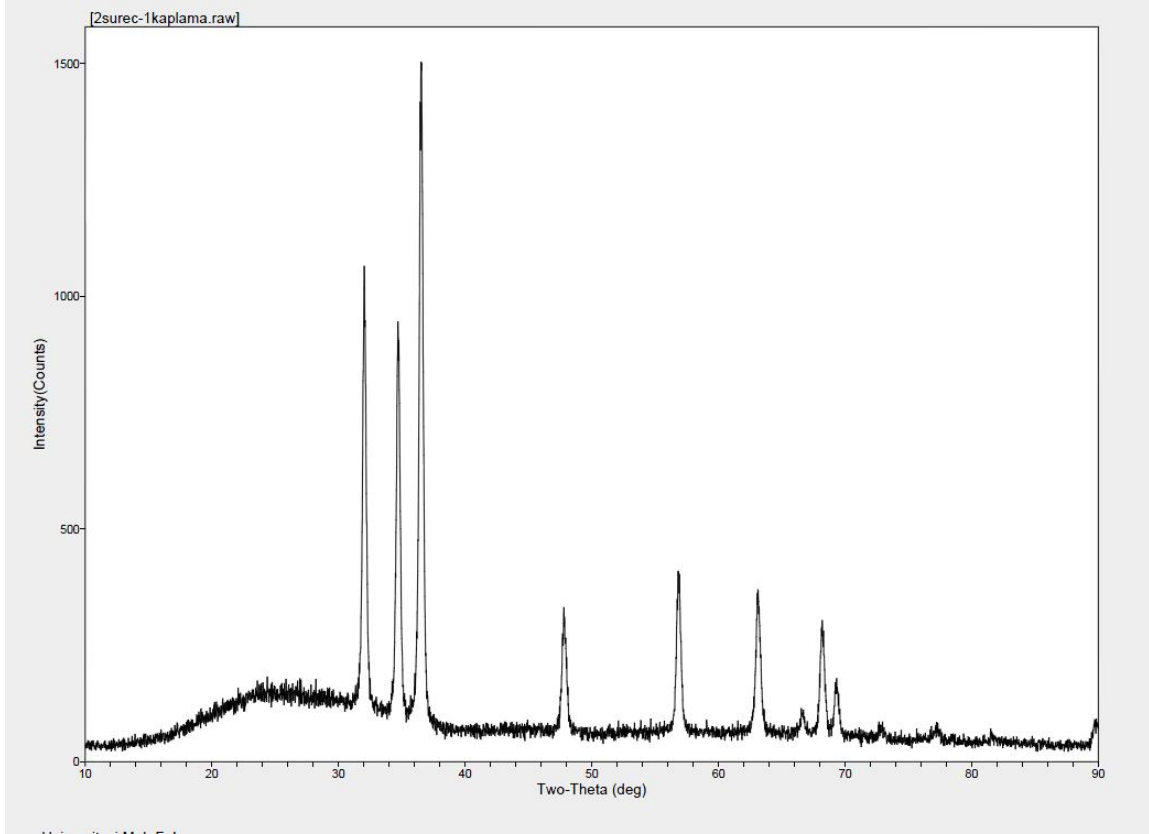
hazırlama yöntemi ile çalışmalar yapıldığından ve çalışmamızın bunlarda karşılaştırılması yapılacağından deneylerin bundan sonraki kısmı 3. tipte hazırlanmış çözeltilerle devam ettirilmiştir. Aşağıdaki XRD sonuçlarından da görüleceği gibi bu yeni filmlere ait XRD sonuçları oldukça net kristallenme olduğunu göstermektedirler (bkz. Şekil 4.10-15).



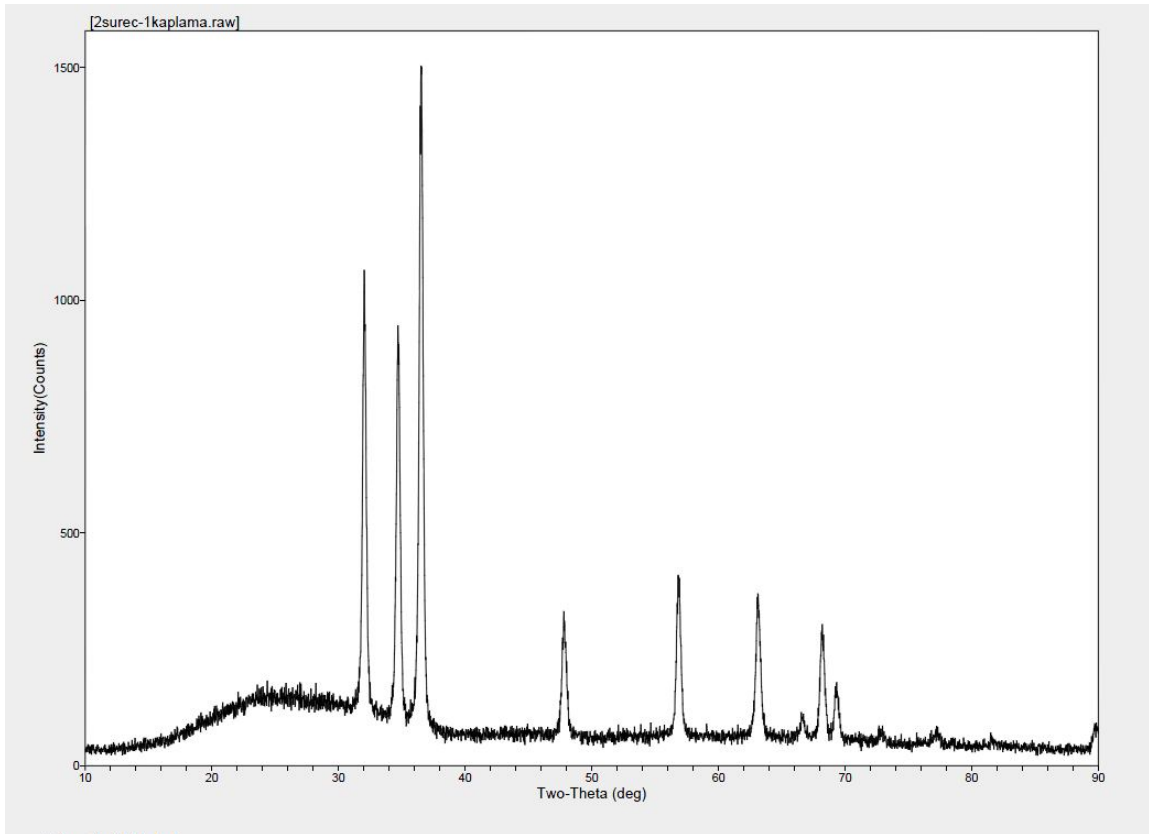
Şekil 4.10. Spin kaplama cihazı dönme hızının 100 rpm olduğu numuneye ait XRD spektrumu.



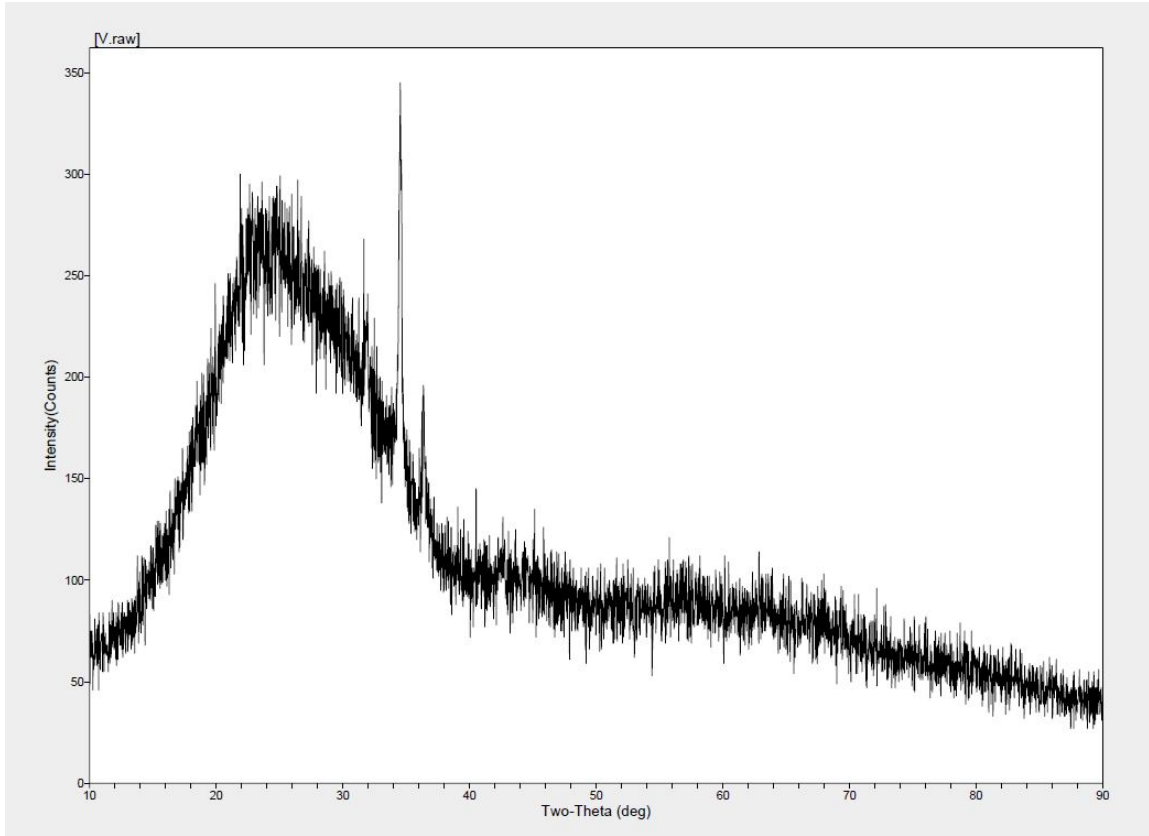
Şekil 4.11. Spin kaplama cihazı dönme hızının 150 rpm olduğu numuneye ait XRD spektrumu



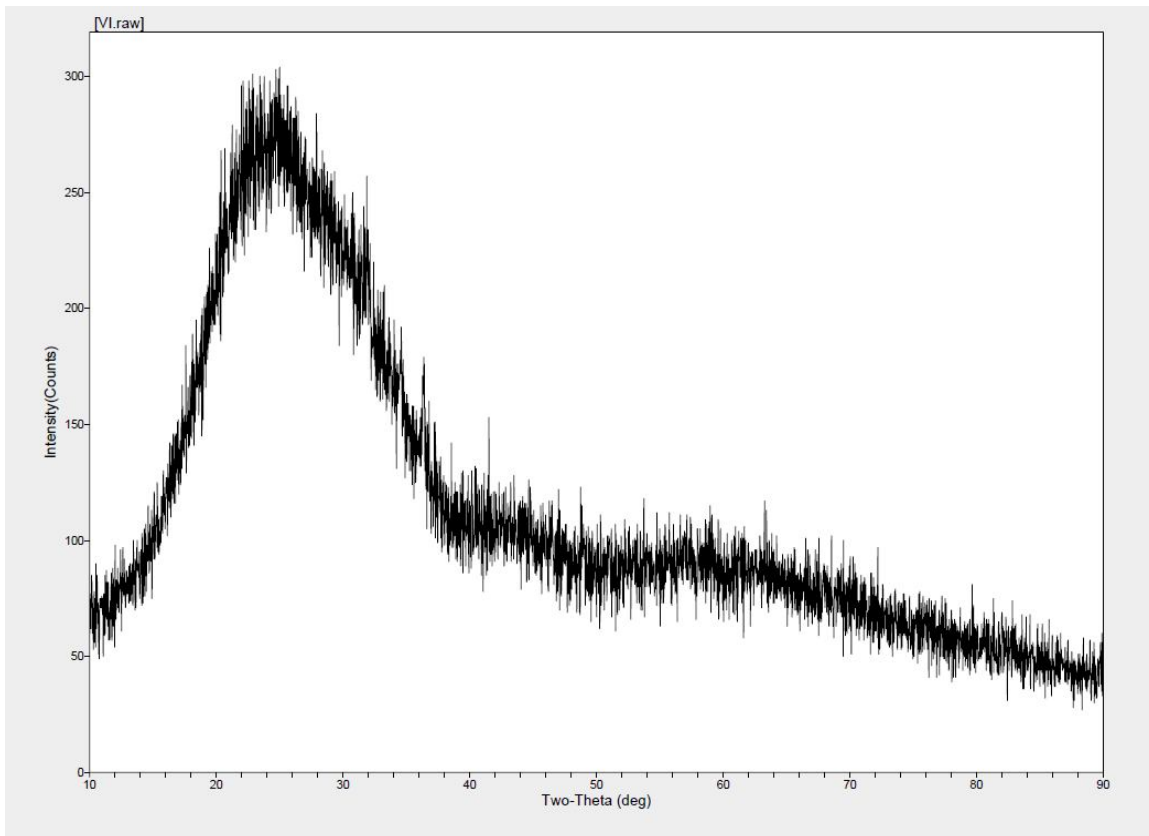
Şekil 4.12. Spin kaplama cihazı dönme hızının 250 rpm olduğu numuneye ait XRD spektrumu



Şekil 4.13. Spin kaplama cihazı dönme hızının 500 rpm olduğu numuneye ait XRD spektrumu



Şekil 4.14. Spin kaplama cihazı dönme hızının 1000 rpm olduğu numuneye ait XRD spektrumu

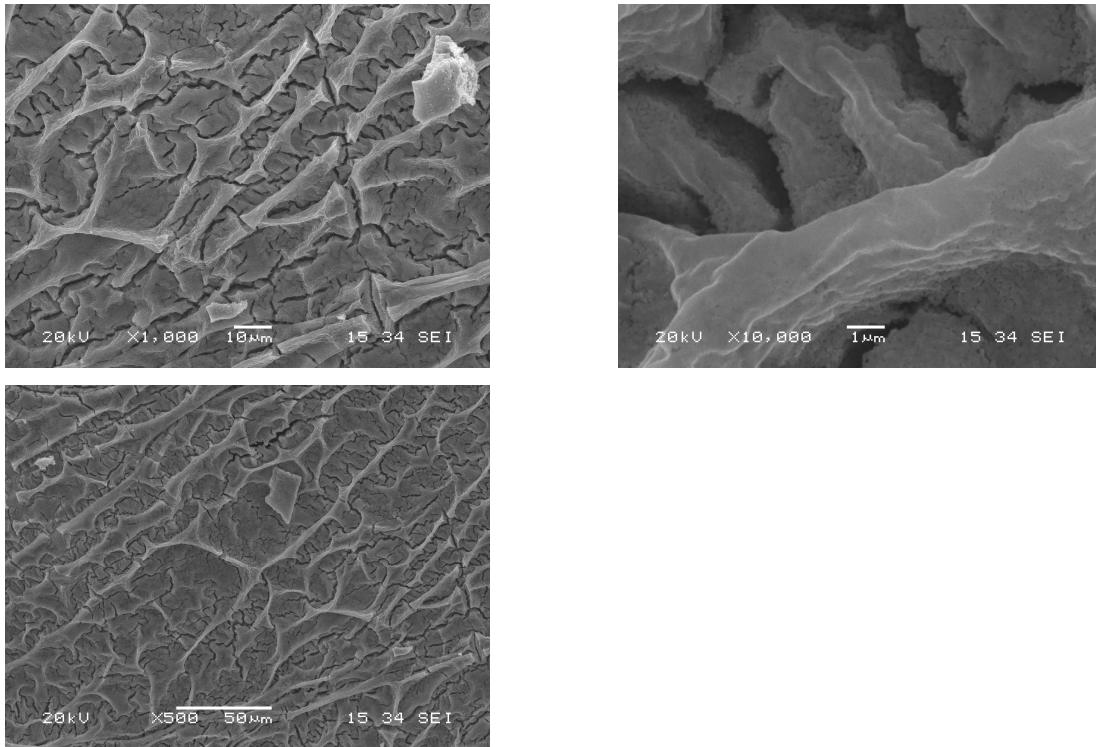


Şekil 4.15. Spin kaplama cihazı dönme hızının 3000 rpm olduğu numuneye ait XRD spektrumu

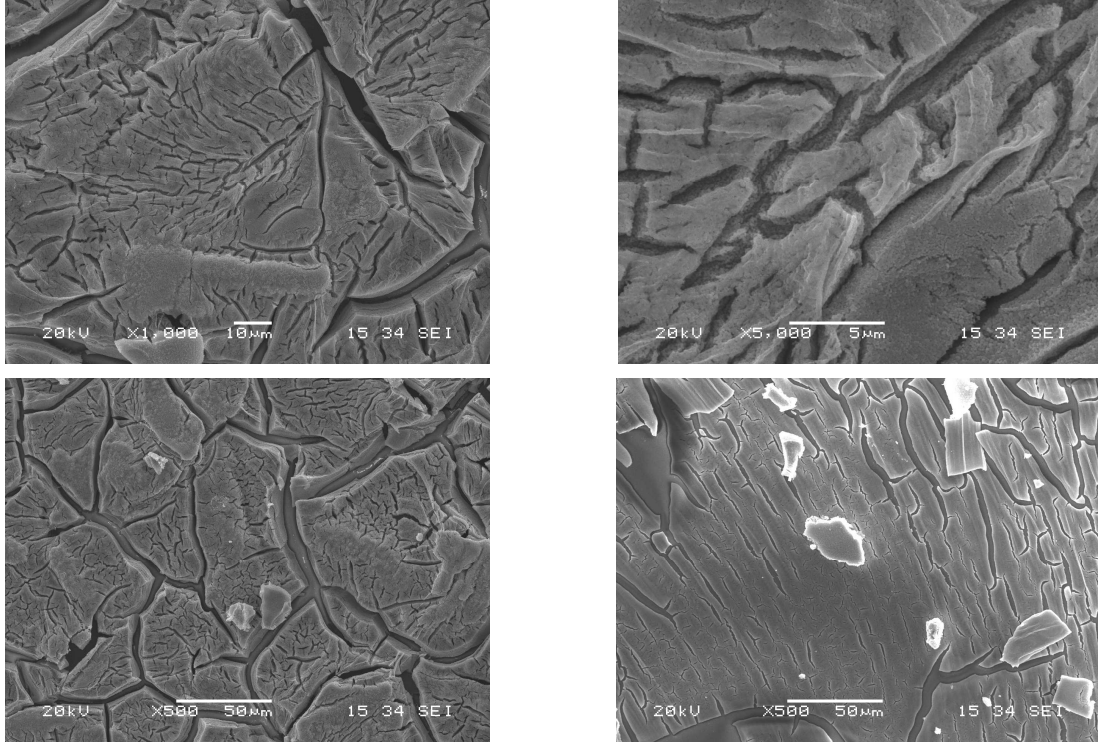
Çok katmanlı XRD sonuçlarına bakıldığında 3000 rpm hızında üretilmiş film hariç numunelerin tümünde kristallenmenin gerçekleştiği gözlenmiştir. Bütün numunelerde tercihli büyüme yönlerinin 100, 002 ve 101 oldukları gözlenmiştir. 3000 rpm hızında elde edilen filmin oldukça ince olması ve XRD cihazının bir sinyal tespit edememiş olması, yani film kalitesinin arzu edilen seviyede olmamasından dolayı bu sonucun açığa çıkabileceği düşünülmüştür.

4.5.2. SEM sonuçları

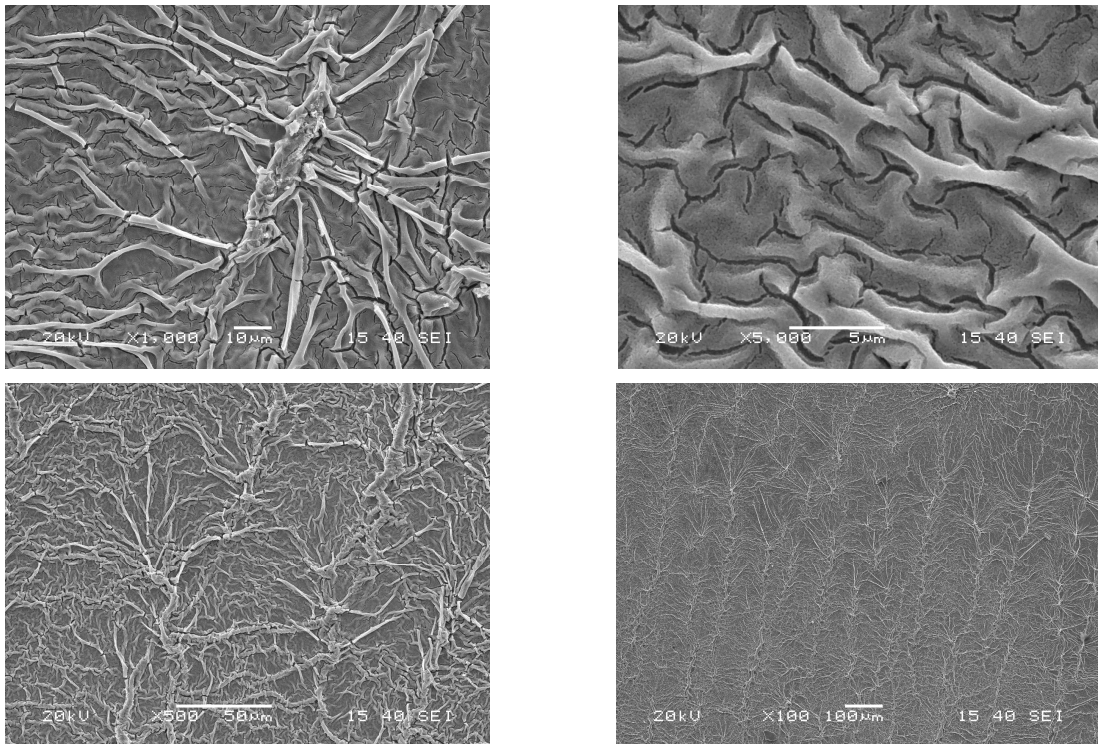
Farklı kalınlıklarda hazırlanmış ZnO ince filmlerin, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde bulunan SEM cihazında spektrumları alınmıştır. Bu filmlerin SEM sonuçları 4.16-4.21 şekillerinde verilmişlerdir. SEM spektrumlarının çözme gücü 1 mm ile 1 μ m aralığında olacak şekilde spektrumlar elde edilmişlerdir.



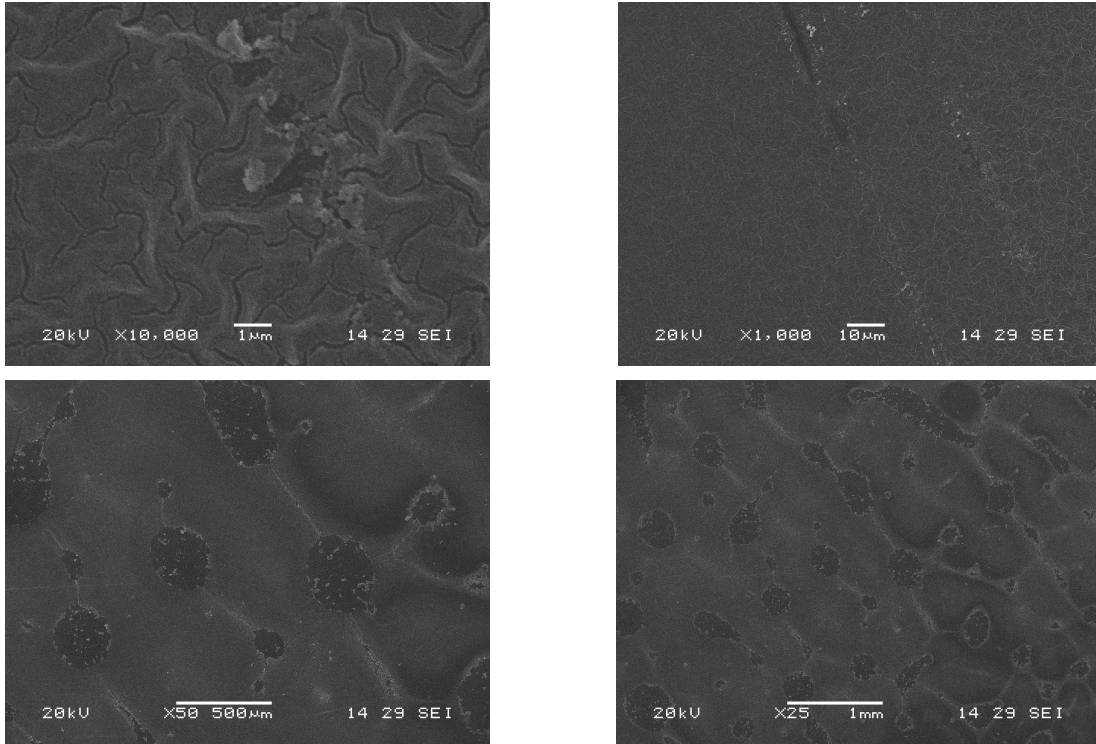
Şekil 4.16. Spin kaplama cihazı dönme hızının 100 rpm olduğu numuneye ait SEM spektrumu



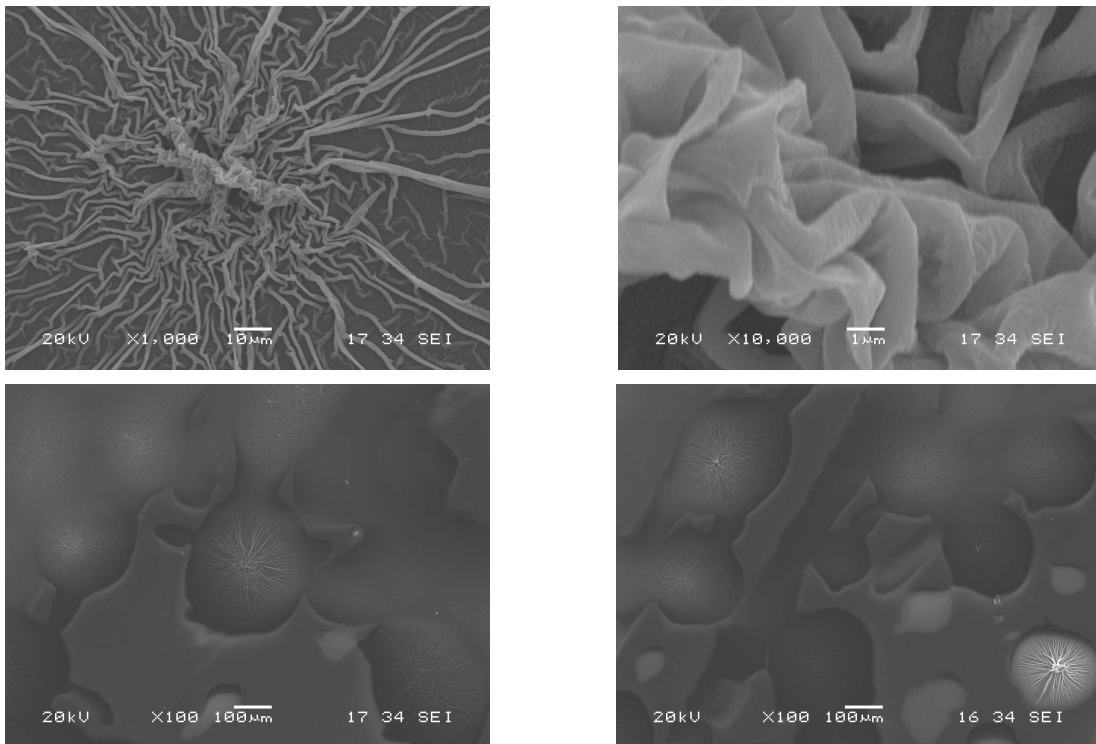
Şekil 4.17. Spin kaplama cihazı dönme hızının 150 rpm olduğu numuneye ait SEM spektrumu



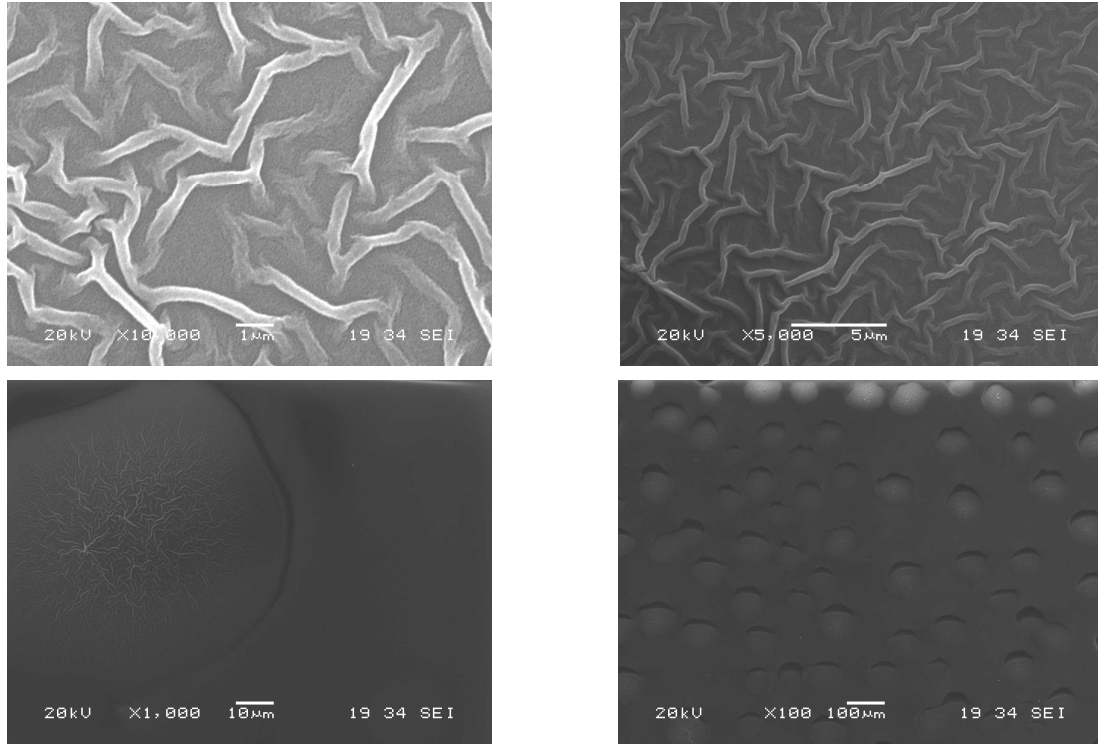
Şekil 4.18. Spin kaplama cihazı dönme hızının 250 rpm olduğu numuneye ait SEM spektrumu



Şekil 4.19. Spin kaplama cihazı dönme hızının 500 rpm olduğu numuneye ait SEM spektrumu



Şekil 4.20. Spin kaplama cihazı dönme hızının 1000 rpm olduğu numuneye ait SEM spektrumu

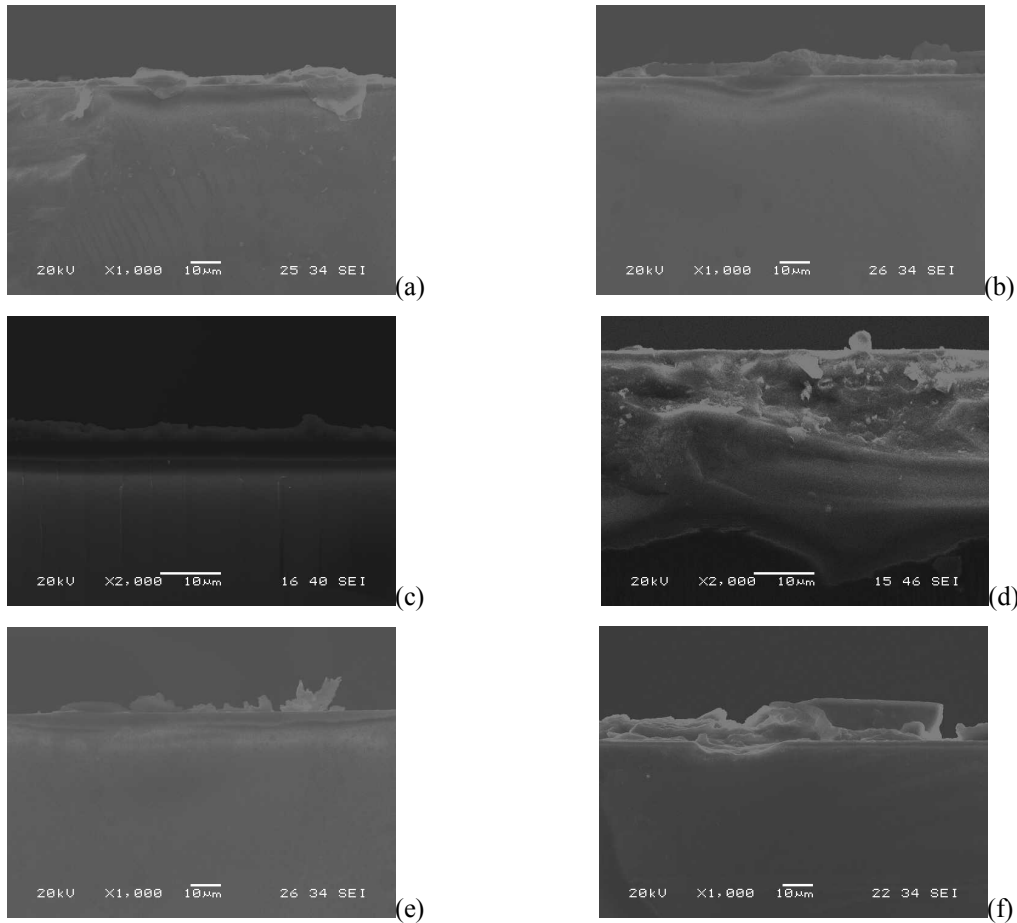


Şekil 4.21. Spin kaplama cihazı dönme hızının 3000 rpm olduğu numuneye ait SEM spektrumu

Film kaplanmış yüzeyin çıplak gözle görülebilecek şekli 1mm çözme güçlü spektrumda fark edilebilmektedir. 1 mikron çözme gücünde elde edilen yapıların nanoçubuk yada tetrapod formatına yakın oldukları gözlenmiştir. 100 rpm hızında elde edilen filmlerin 3 mikrometre genişlik ve 15 mikrometre boylu çubuk/tetrapod yapısı sergiledikleri ve bu yapının 250 rpm hızında üretilmiş numunelerde 2x30 mikrometre ebatlarına doğru değişim sergilediği gözlenmiştir. 500 rpm hızında üretilen ZnO ince filmlerin yaklaşık 300 nm genişlik ve 2-3 μm boylu nanoçubuk/tetrapod oluşturdukları ilginç sonucuyla karşılaşılmıştır. Spin kaplama cihazının hızının 1000 rpm'ye çıkarıldığı durumda ise elde edilen yapıların boyutlarının 1 μm genişlik ve yaklaşık 50 μm boya doğru değişim sergilediği spektrumlarından anlaşılmıştır. 3000 rpm hızında üretilen filmlerde ise 0.5 μm genişlik ve 5-10 μm boylu nano yapılar üretildiği gözlenmiştir.

SEM ölçümlerinden üretilen nano yapıların döndürme hızı arttıkça genelde genişliği daha dar ve fakat uzunluğu artan nanoçubuk/tetrapod üretimiyle sonuçlandıkları gözlenmekle birlikte, 3000 rpm hızında bir istisna yaşanmıştır. Bu durum kullanılan çözelti miktarı ve molaritenin düşük olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Bu

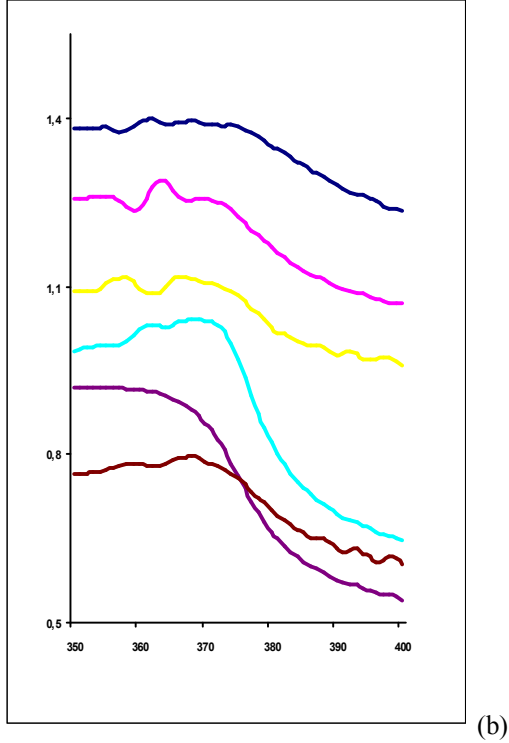
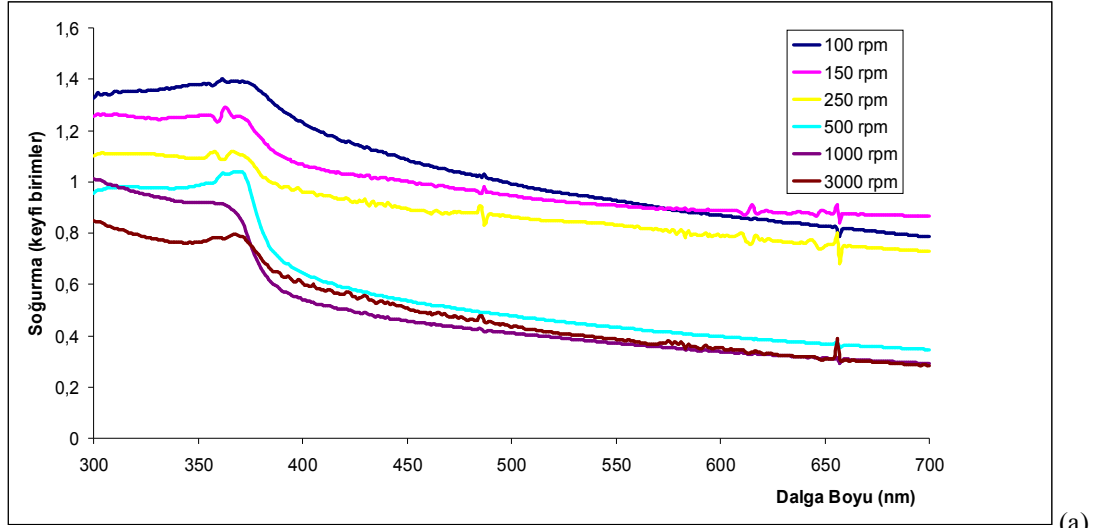
spektrumlarından, ayrıca çözme gücünün çok yüksek yapılamaması sebebiyle derinlik bilgisine ulaşamadığı da söylenebilir. Elde edilen yapıların genelde üç boyutlu oldukları ancak burada bu sonuçların bu yüzden iki boyutlu yapı olarak zikredildiklerinin altını çizmek gerekir. Bir istisna olarak 1000 rpm hızında üretilen ve çözme gücü $1\ \mu\text{m}$ olan SEM spektrumunda bu derinlik bilgisine ulaşılmıştır ki bu bize elde edilen filmin aynı zamanda kalınlığı ile de ilgili bir fikir vermiştir. Örneğin bu numunede yandan görüntü ile elde ettiğimiz yaklaşık $1\ \mu\text{m}$ 'lik kalınlık üstten çekilmiş SEM (Şekil 4.20) spektrumundan da doğrulanabilmektedir. Üretilen film kalınlıkları spin kaplama cihazının döndürme hızı arttırıldıkça ($250\ \text{rpm} \rightarrow 3000\ \text{rpm}$) git gide azalmış ve kabaca $6-7\ \mu\text{m}$ 'den yaklaşık $1\ \mu\text{m}$ 'ye kadar düşmüştür. Bu durum 4.22 şeklinden görülebilmektedir.



Şekil 4.22. a) 100, b) 150, c) 250, d) 500, e) 1000 ve f) 3000 rpm hızlarında üretilen filmlerin kalınlıkları ile ilgili SEM spektrumları (yandan görünüm)

4.5.3 Soğurma spektrumları

Farklı dönme hızlarında (100 rpm- 3000 rpm) elde edilmiş, farklı kalınlıklardaki ZnO yarı iletken ince filmlerin soğurma spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.23). Bu soğurma spektrumları incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:



Şekil 4.23. a) Farklı spin dönme hızlarında elde edilen ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları. b) Aynı spektrumun 350-400 nm aralığının genişletilmiş çizimi.

100 rpm (dev/dak) hızında üretilmiş numunenin temel soğurma piki 470 nm civarında konuşlanmıştır. Dönme hızı 150, 250 ve 500 rpm'ye çıkarıldığında bu pikin 5 nm civarında UV'ye doğru kaydığı; daha sonra 1000 ve 3000 rpm hızlarında bu soğurma pikinin tekrar 470 nm'ye doğru ilerlediği gözlenmiştir. Soğurma pikindeki döndürme hızına bu biçimdeki bağımlılık 500 rpm hızlarına kadar filmin homojenliğini koruyarak incilmesi ve daha yüksek hızlarda (1000 ve 3000 rpm) film kalitesinin bozulmaya başladığı fiziksel gözlemimizle uyum içinde bulunmuştur.

4.6. Sonuçlar ve Yorumlar

Bu çalışmada farklı kalınlıklarda (değişik spin dönme hızları kullanılarak) üretilmiş ZnO ince filmlerin mekanik ve optik özellikleri ele alınmıştır. Üretilen ZnO ince filmlerin 600°C'de tavlandıktan sonra kristalleştikleri X ışını spektrumlarından teyid edilmiştir. Bu hızlarda üretilen filmlerin gerek yüzey gerekse yandan çekilmiş SEM görüntüleri oldukça farklı geometrik şekilleri içine alan nano (mikro) ölçekli iki yada üç boyutlu yapıların oluştuğunu göstermiştir.

SEM spektrumları elde edilen filmlerin kalınlıklarının spin dönme hızına bağlı olarak 1-7 µm aralığında, artan dönme hızı ile azalacak biçimde olduklarını göstermiştir.

X-ışını spektrumları numunelerin tamamının 600 °C sıcaklığında tavlandıklarında tekrar kristallendiklerini göstermiştir. Yine X-ışını spektrumlarından Scherrer formülü kullanılarak yapılan hesaplamalarda ZnO öbeklerinin çapları yaklaşık olarak 35 nm (350Å) olarak elde edilmişlerdir.

Soğurma spektrumları incelendiğinde, farklı kalınlıklarda üretilmiş ZnO ince filmlerin temel soğurma bandının artan dönme hızıyla birlikte 5 nm civarında UV'ye doğru kaydığı gözlenmiştir. Film kalitesi bozulduğunda bu pikin tekrar IR bölgesine doğru kaydığı, yani kalınlık azaldıkça UV, arttıkça IR bölgesine doğru kaymaların söz konusu olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın devamında elde edilen filmlerin lüminesans, elektriksel iletkenlik ve TEM spektrumlarına bakılabilir. Ayrıca kalınlık biraz daha artırılarak (daha kalın

filmler, thick films) üretilebilir ve çalışma tekrarlanabilir. Ayrıca farklı kalınlıklardaki filmlere farklı (yarıiletken, metal, ferroelektrik) elementler katılarak bu katılmanın optik sonuçları incelenebilir. Çok katmanlı ince filmler üretilerek bu yapıların optoelektronik özellikleri de araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] KARAOĞLU, B., Katihal Fiziğine Giriş, Güven Yayınları, İstanbul, 1996.
- [2] Sasani Ghamsari, M., Vafae, M., Sol-gel derived zinc oxide buffer layer for use in random laser media, Materials Letters ,V:62, Is.no:12-13, pp. 1754-6., 2008.
- [3] Kumar, Neeru, Kaur Ravinder, Mehra R.M., Photoluminescence studies in sol-gel derived ZnO films, Journal of Luminescence, Vol. 126, Iss. 2, pp. 784-8, 2007.
- [4] 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.
- [5] Ota, Y., Kimura, Y., Michikami, O., Initial stages of EuBa₂Cu₃O₇ thin film deposited on a ZnO semiconductor, Physica C: Superconductivity, V.463-465, pp: 918-21, 2007.
- [6] 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.
- [7] Di, Y., et.al, Field emission from carbon nanotube and tetrapod-like ZnO compound cathode fabricated by spin-coating method, Applied Surface Science, V: 255, Is. 8, pp: 4636-9, 2009.
- [8] Srinivasan, G., Rajendra Kumar, R.T., Kumar, J., Influence of Al dopant on microstructure and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating method, Optical Materials, V:30 Is: 2, pp.314-7, 2007.
- [9] J.J. Delaunay, N. Kakoiyama, I. Yamada, Fabrication of three-dimensional network of ZnO tetrapods and its response to ethanol, Material Chemistry and Physics, V: 104, pp: 141-5, 2007
- [10] J.W.Lee, et.al, Characterization of microstructure and defects in epitaxial ZnO films on Al₂O₃ substrates by transmission electron microscopy, Journal of Crystal Growth, 310, pp 4102-9, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

Züleyha GÖKKAYA, 01.01.1981'de Sivas'ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sivas'ta tamamladı. 2002 yılında Kocaeli Üniversitesi Köseköy MYO Bilgisayar Programcılığı Bölümü'nden mezun oldu. Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2007 yılında mezun oldu. 2003-2008 yılları arasında değişik eğitim kurumlarında Bilgisayar Öğretmeni olarak çalıştı. Halen Gazi Lisesi'nde Matematik Öğretmeni olarak çalışmaktadır.