

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPİN KAPLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ AI
KATKILI ZnO İNCE FİMLERİN OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Volkan KAYA

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İbrahim OKUR

Nisan 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SPİN KAPLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ AI
KATKILI ZnO İNCE FİMLERİN OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Volkan KAYA

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

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

Çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen ve her türlü yardımını gördüğüm çalışma arkadaşlarıma ve beni manevi olarak destekleyen eşime ve oğluma teşekkür ederim.

SEM, XRD ve soğurma spektrumlarının eldesinde yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Mehmet KANDAZ, Uzm. Fuat KAYIŞ, Arş.Gör. Armağan GÜNSEL ve Arş.Gör.Ahmet Turgut BİLGİLİ'ye ve bu projenin maddi olarak desteklenmesini sağlayan BAPK Başkanlığına (BAPK, Proje No: 2007-02-02-002) teşekkürü bir borç bilirim.

Volkan Kaya

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER KISALTMALAR.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
KATILAR.....	1
1.1. Amorf Yapı.....	1
1.1.1. Amorf yarı iletkenler.....	2
1.2. Kristal Yapı.....	2
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.....	6
1.2.5. Yüzey merkezli kübik yapı.....	7
1.2.6. Elmas kristal yapı.....	7
1.2.7. Kübik çinko sulfid.....	9
BÖLÜM 2.	10
İNCE FİLM, KAPLAMA VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ.....	10
2.1. İnce Film.....	10
2.2. İnce Filmlerin Teknolojik Uygulamaları.....	10
2.3. İnce Film Kaplama Teknikleri.....	10
2.3.1. Daldırma kaplama metodu.....	11
2.3.2. Termal püskürtme ile kaplama yöntemi.....	11

2.3.3. İyon aşılama (dikme) yöntemi ile kaplama.....	12
2.3.4. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplama (PVD).....	12
2.3.5. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile kaplama (CVD).....	13
2.3.6. Spin kaplama yöntemi.....	13
2.4. İnce Filmlerde Kalınlık Ölçüm Teknikleri.....	15
2.4.1. Film kalınlığı.....	15
2.4.2. Kalınlık ölçümündeki teknikler.....	15
2.4.2.1. Yaygın olarak kullanılan diğer kalınlık ölçüm teknikleri	15
2.4.2.2. Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM)	16
2.4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	17
BÖLÜM 3.	
ZnO İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	18
3.1. Giriş	18
3.2. ZnO İle İlgili Yapılmış Farklı Çalışmalar	20
3.3. ZnO'nun Taban Malzeme Olarak Kullanıldığı Çalışmalar.....	21
3.4. ZnO İnce Film Üretim Çalışmaları	22
3.5. Katkılı ZnO İnce Film Çalışmaları.....	26
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMA, SONUÇLAR.....	29
4.1. Giriş.....	29
4.2. ZnO İnce Filmlerin Hazırlanması.....	29
4.3. Farklı Kalınlıkta Elde Edilen ZnO İnce Filmlerin XRD Sonuçları...	30
4.4. Farklı Kalınlıkta Elde Edilen ZnO İnce Filmlerin SEM Sonuçları...	32
4.5. Soğurma Spektrumları.....	35
4.6. Al Katkılı İnce Filmlerin Deney Sonuçları.....	36
4.6.1. X-ışını spektrumları	36
4.6.2. SEM spektrumları	40
4.6.3. Soğurma spektrumları	46
4.7. Sonuçlar ve Öneriler	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	50

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.	Amorf yapıdaki SiO ₂ (Cam)	1
Şekil 1.2.	Kristal yapıdaki SiO ₂ (Kuartz)	2
Şekil 1.3.	Üç boyutlu bir kristal örgüsü için kristalografik eksenler ve birim hücre	3
Şekil 1.4.	İki boyutlu uzayda beş örgü türü.....	4
Şekil 1.5.	Örgü ve öteleme vektörleri aralarındaki açılar.....	5
Şekil 1.6	Kristal sistemleri	6
Şekil 1.7.	a) Cisim merkezli kübik (bcc)	6
	b) Yüzey merkezli kübik (fcc).....	7
Şekil 1.8.	Elmas (kovalent=kristal) yapı	8
Şekil 1.9.	a)Yüzey merkezli yapı için yer değiştirme vektörleri b) Elmas Kristal yapı	8
Şekil 1.10.	a) Kübik çinko sülfid yapısı, b) kübik çinko sülfidin kristal yapısı	9
Şekil 2.1.	Daldırma yönteminin aşamaları	11
Şekil 2.2.	Plazma sprey kaplama biriminin şematik gösterimi	12
Şekil 2.3.	CVD'nin çalışma mekanizması	13
Şekil 2.4.	Spin döndürme sistemi	14
Şekil 2.5.	Spin döndürme aleti	14
Şekil 2.6.	Dönme hızı ve süresiyle film kalınlığının (genel) değişim grafikleri	15
Şekil 2.7.	Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM) ve bir maya tohumu görüntüsü.....	16
Şekil 2.8.	Taramalı elektron mikroskopunun şematik yapısı ve bir örnek görüntüsü.....	17
Şekil 4.1.	1.tipte hazırlanmış ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	30
Şekil 4.2.	2.tipte hazırlanmış ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	31
Şekil 4.3.	3.tipte hazırlanmış ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	31

Şekil 4.4.	1. tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri.....	33
Şekil 4.5.	2. tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri.....	33
Şekil 4.6.	3. tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri.....	34
Şekil 4.7.	3. tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri	34
Şekil 4.8.	2. tipte üretilmiş ince filmin yandan çekilmiş SEM fotoğrafı.....	35
Şekil 4.9.	3. tipte üretilmiş ince filmin yandan çekilmiş SEM fotoğrafı	35
Şekil 4.10.	1, 2 ve 3. tipte üretilmiş 5 ayrı numunenin soğurma spektrumu...	35
Şekil 4.11.	%1 Al katkılı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.....	36
Şekil 4.12.	%2 Al katkılı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.....	37
Şekil 4.13.	%3 Al katkılı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.....	37
Şekil 4.14.	%4 Al katkılı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.....	38
Şekil 4.15.	%5 Al katkılı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.....	38
Şekil 4.16.	%10 Al katkılı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.....	39
Şekil 4.17.	%15 Al katkılı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.....	39
Şekil 4.18.	%1 Al katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.19.	%2 Al katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.20.	%3 Al katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.21.	%4 Al katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.22.	%5 Al katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.23.	%10 Al katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.24.	%15 Al katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.....	43
Şekil 4.26 a,b.	Farklı yüzdede (sırayla %4 ve %5) Al katkılanmış ZnO ince filmlerin SEM spektrumundan elde edilmiş element içerik dağılımları	45
Şekil 4.26c.	%15 Al katkılanmış ZnO ince filmlerin SEM spektrumundan elde edilmiş element içerik dağılımları	46
Şekil 4.27	Al katkılanmış ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları	47

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Kristal sistemleri	5
Tablo 3.1.	ZnO ile ilgili yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı.....	19
Tablo 3.2.	ZnO ince filmlerin üretim özellikleri	24
Tablo 3.3.	Katkılı ZnO ince filmleri üretim özellikleri	27

ÖZET

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

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

İlk bölümde amorf ve kristal yapılar hakkında bilgi verilmiştir. İkinci bölümde ince film kaplama teknikleri detaylı olarak ele alınmıştır. Bu tezin üçüncü bölümünde 1990-2009 yılları arasındaki yapılmış ZnO ince filmler hakkındaki bilimsel çalışmalar özetlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışma sonuçlarının ifade edildiği dördüncü bölümde ise, saf ve Al katkılı ince filmlerin hazırlanması/üretimi ve bunların mekanik ve optik özelliklerine ait spektrumlar ile bu spektrumlara ait yorumlar verilmiştir. Bu bölümün sonunda çalışılan konuya ait yapılabilecek iyileştirmelerden bahsedilmiştir.

OPTICAL PROPERTIES OF Al DOPED ZnO THIN FILMS PRODUCED BY SPIN COUPLER

SUMMARY

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

In this thesis pure and Al-doped ZnO thin films are produced using spin coater and their optical and mechanical properties have been evaluated.

At the first chapter we have briefly introduced the crystal and amorphous structures. Chapter two is devoted to the methods that are being used in the production of the thin films. In the chapter three we have summarised the literature about the ZnO thin films that has been made to day from 1990.

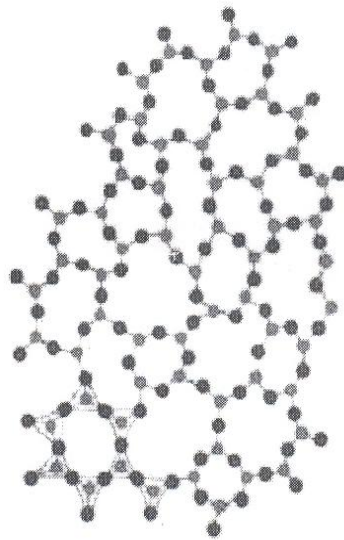
In the fourth chapter we have given the experimental results about the pure and doped ZnO thin films prepared by using spin coater. The absorption, SEM and XRD spectra have been evaluated in this chapter. At the end of the chapter we have given a brief proposal about the future work and improvements about these kind of thin film production processes.

BÖLÜM 1. KATILAR

1.1. Amorf Yapı

Kristal olmayan katı maddeler genel manada amorf yapılar olarak adlandırılır. Amorf yapıda atomlar rastgele düzenlenmişlerdir; amorf katıların belli bir periyodik dağılımı yoktur. Amorf maddeler, Fermi düzeyi enerji aralığının orta bölgesinde oluşuyla özgün yarıiletkenlere benzerler.

Amorf bir cisimde erime belli bir sıcaklıkta olmaz; yani erimenin başladığı ve bittiği sıcaklık derecesi arasında bir fark vardır. Onun içindir ki amorf bir maddenin erime noktasından bahsedilemez. Amorf maddenin sıcaklığı yükseldikçe, giderek yumuşar ve belirsiz bir sıcaklıkta sıvı hale geçer. Amorf maddelere örnek olarak cam, plastik, ruj gibi makyaj malzemeleri gösterilebilir. Bunların erime noktası yoktur.



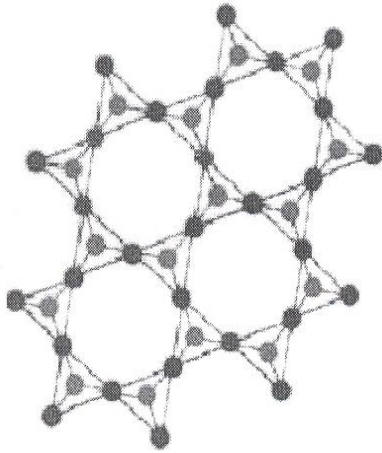
Şekil 1.1. Amorf yapıdaki SiO₂ (Cam).

1.1.1. Amorf yarı iletkenler

Amorf yarıiletkenler buharlaştırma (evaporation) yoluyla ince filmler halinde veya aşırı soğutulmuş bir eriyikte Ca geçişi yoluyla bloklar halinde elde edilebilirler. Amorf yarıiletkenlerde hem elektronlar ve hem boşluklar akım taşıyabilir. Yük taşıyıcıları düzensiz yapıda daha çok saçılırlar ve dolayısıyla ortalama serbest yol düzensizlik ölçeğinde olur. En çok incelenmiş iki amorf yarıiletken türü vardır: Silisyum, germanyum gibi dört yüzlü yapıda amorf katılar ve bileşiminde kükürt, selenyum veya tellür gibi “kireçleyici” bir element bulunan kireçli camlar. Amorf yarıiletkenlerin atomları arasında kısa mesafelerde bir düzenlilik olsa bile uzun mesafelerde düzensizlik (disorder) hakimdir.

1.2. Kristal Yapı

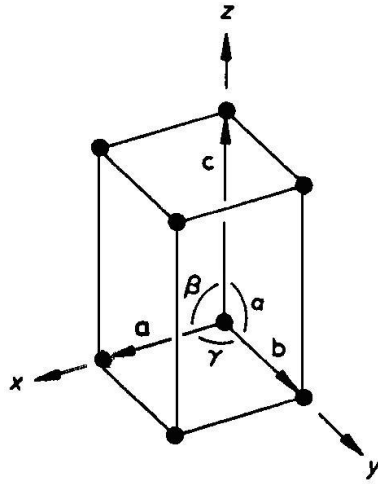
Eğer bir yapıyı oluşturan atomlar, moleküller veya iyonlar periyodik olarak düzenlenmişse bu yapı bir kristal olarak adlandırılır. Kristal yapının en küçük birleşenine birim hücre denir. Genelde olabilen en fazla yüksek simetrideki bu parça, 2 veya 3 boyutta kaydırıldığında bütün kristali oluşturur. Birim hücre kristal yapının bütün özelliklerini taşır, hücre tanınırsa kristal yapı da tanınır. Bir noktaya karşılık gelen atom veya atom grubuna baz denir. Bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur. Sembolik olarak bu, (*Örgü+Baz = Kristal Yapı*) şeklinde ifade edilir. Kristal yapıdaki katılar sabit bir sıcaklıkta erirler.



Şekil 1.2. Kristal yapıdaki SiO₂ (Kuartz).

1.2.1. Kristal örgü

Katıyı oluşturan taneciklerin belirli bir düzende üç boyutlu olarak dizilmesiyle meydana gelen yapıya “kristal örgü” adı verilir. Kristal, yapıları açıklamak için ortaya konan tamamen geometrik bir yapıdır. Bir kristal örgü katındaki her bir atom veya molekül için özel bir yer tutan, atomların tam bir organizasyonudur; çok düzenli ve sıkışıktır. Kristalografi, kristali oluşturan atomlardan kaynaklanan olaylardan çok kristalin geometrik özellikleriyle ilgilenir. İdeal bir kristal örgü geometrik yapıya sahiptir ve periyodik tekrar ile uzayı doldurur. Kristalografide x,y ve z eksenleri boyunca olan en yakın örgü noktalarının mesafeleri ve doğrultuları üç tane a,b ve c örgü vektörleri tarafından belirlenir. Örgü a,b ve c'nin uzunlukları ile bunların arasındaki α, β ve γ açıları verilerek tümüyle belirlenir (Şekil 1.3).

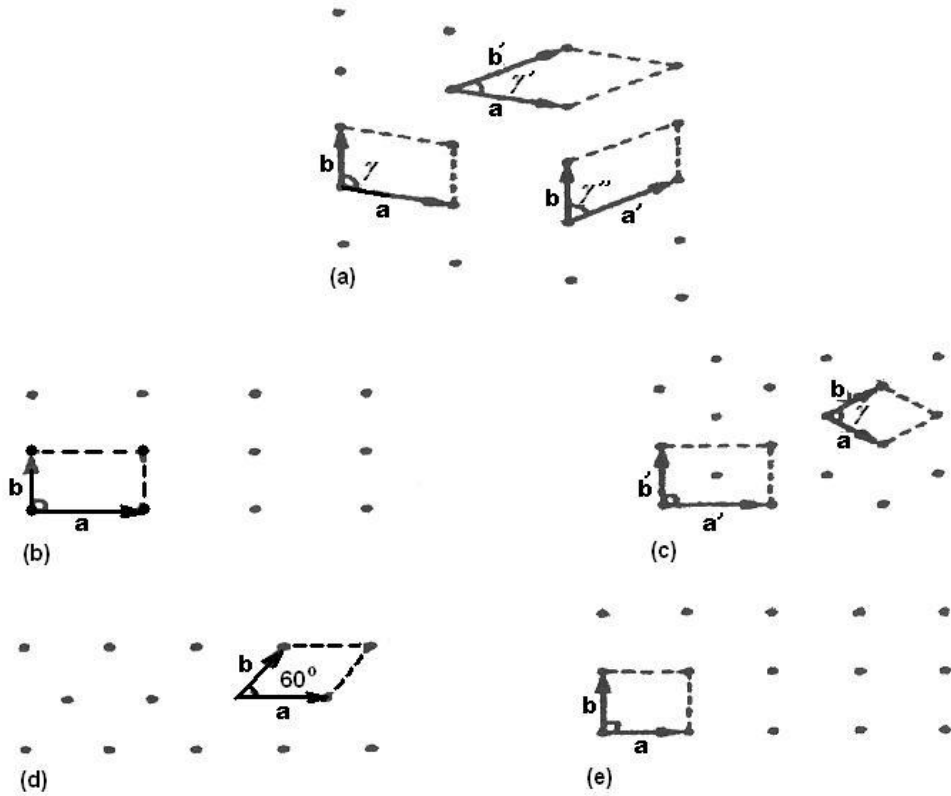


Şekil 1.3. Üç boyutlu bir kristal örgüsü için kristalografik eksenler ve birim hücre.

Tüm örgü noktalarının konumlarına, aşağıdaki biçime sahip olan mümkün tüm vektörler başlangıç noktasından itibaren çizilerek ulaşılır: $r=ua+vb+wc$ (u,v ve w tamsayılarıdır). Bu yolla noktaların konumlarını ifade etmek yeteneği a,b ve c'nin uygun bir seçimiyle, kristal bir örgünün tanımlanması olarak dikkate alınabilir. Kristal yapı bir malzeme bu tür örgüye sahip bir malzeme olarak tanımlanır. Bir kristal örgüsü üzerinde başlangıç noktasının seçimindeki bir kaymanın meydana getireceği yegane etki, aynı miktarda bir bütün olarak örgüdeki bir kaymadır. Örgü vektörleri aynı zamanda kristalin birim hücresini de tanımlar. Örgü vektörlerinin alışılmış seçimiyle oluşturulan birim hücre alışılmış birim hücre olarak bilinir.

1.2.2. Temel örgü türleri

İki boyutlu bir örgü a, b ve a ile b arasındaki γ açısıyla belirlenir. Şekil 1.4a'da öteleme simetrisine sahip bir örgü, ilkel birim hücrenin üç tane seçilmesiyle gösterilmiştir. Şekil 1.4b-e 'de ise daha yüksek simetrik örgüler gösterilmiştir. Bu örgüler dikdörtgen örgü, rombik örgü, kare örgü ve üçgen örgüdür. Şekil 1.4b'de $\gamma = 90^\circ$ olduğundan dikdörtgen örgü, Şekil 1.4c'de ise $a=b$ olarak alındığında rombik örgü elde edilir. Bu örgü a' ve b' ile tanımlanan ilkel olmayan birim hücreli yüzey merkezli dikdörtgen örgüye eşdeğerdir. İki boyutlu örgüler konusundaki genel incelememizi tamamlamak için $a=b$ olacak şekilde γ 'ya özel bir değer verme olasılığında iki durumun ortaya çıktığını görürüz. $\gamma = 60^\circ$ (120°) Şekil 1.4 d'de her bir noktası düzgün bir altıgenin köşelerindeki altı komşu tarafından çevrelenen üçgen örgüyü verir. Şekil 1.4e de $\gamma = 90^\circ$ olduğundan kare örgüyü verir [1].



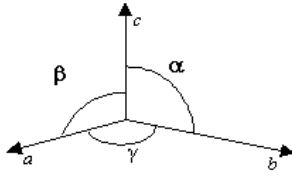
Şekil 1.4. İki boyutlu uzayda beş örgü türü.

1.2.3. Üç boyutlu örgü türleri

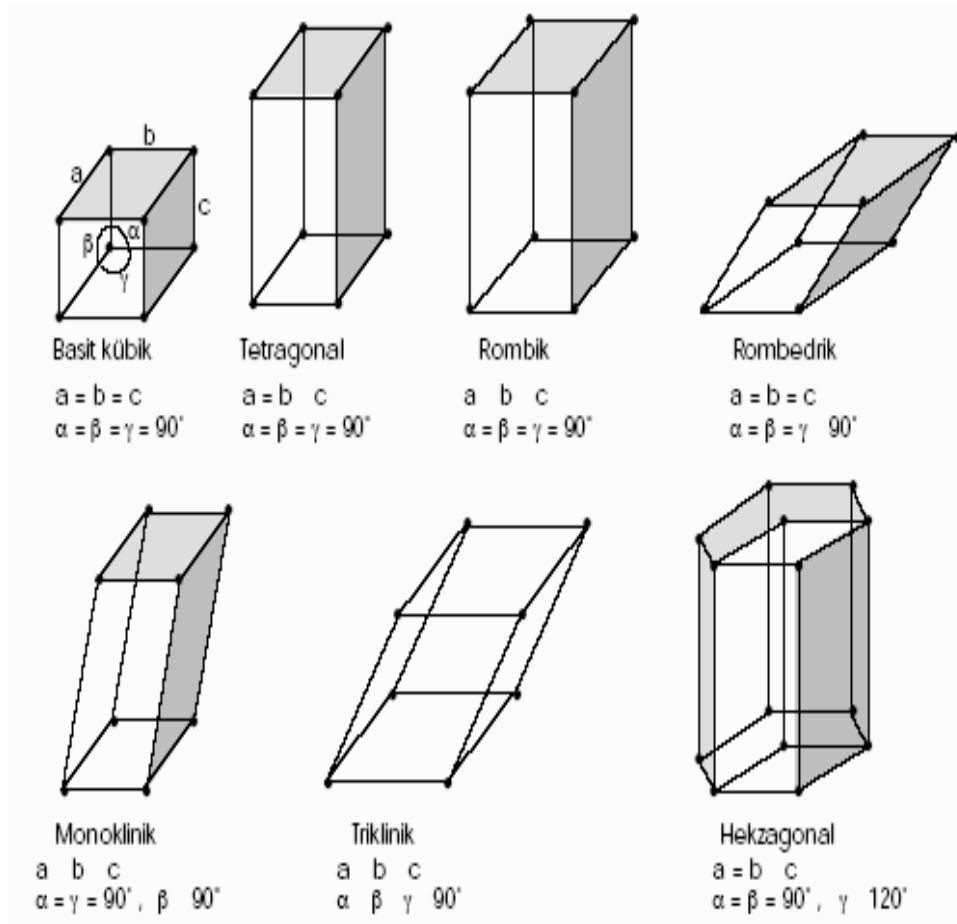
Üç takım düzlemle uzayı bölersek bu düzlemlerin simetri özelliklerine ve seçiliş şekline göre birim hücreler elde edilebilir. Birim hücre, kristal yapının tüm geometrik özelliklerine sahiptir. Uzayda en genel bir eksen takımının eksenleri arasındaki açılar α , β ve γ ; eşit hacimlere ayrılmış yapının birim hücresinin boyutları a, b ve c 'dir. Bu açılara ve boyutlara farklı değerler vererek 7 kristal türü elde edilir (Şekil 1.5). Bu kristal sistemler triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve altıgen yapılarıdır. Kristal sistemde başka nokta düzlemleri de vardır. Bravais örgüsü denilen bu nokta düzlemlerinin 14 çeşidi mevcuttur. Bu örgülerden 7 tanesi ilkel, diğer 7 tanesi ilkel olmayan hücreleri içerir. a, b, c ile α, β, γ 'ların hepsine birim hücre parametreleri denir. Bu 14 çeşit Bravais örgüden 7'si kristal sistemin isimlerini içerir. 7 kristal sistemi ve 14 çeşit Bravais örgüsü Tablo 1.1'de gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Kristal sistemleri.

Kristal sistemi	Bravais örgüsü	Birim hücre özellikleri
Triklinik	Basit	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	Basit, taban merkezli	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
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 Basit yüzey merkezli	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	Basit	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hekzagonal	Basit	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$



Şekil 1.5. Örgü ve öteleme vektörleri aralarındaki açılar.

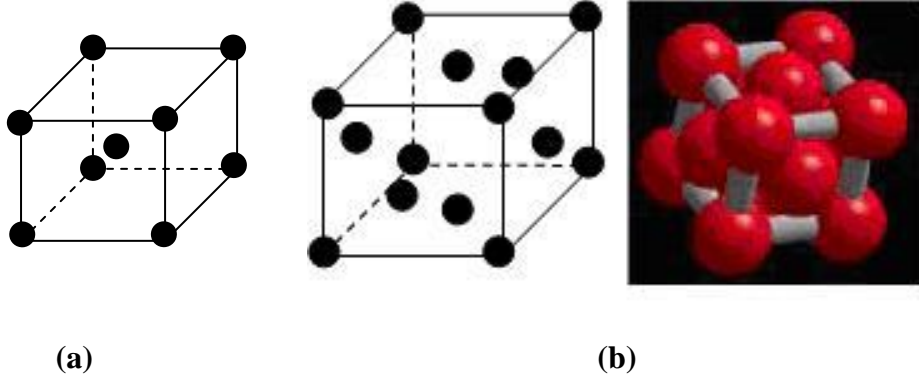


Şekil 1.6. Kristal sistemleri.

1.2.4. Cisim merkezli kübik yapı

Yüzey merkezli kübikten biraz daha az sıkı-paket olan kübik bir yapı, cisim merkezli kübik (bcc) yapıdır (Şekil 1.7a). Cisim merkezli kübik yapıda tüm atomların çevresi özdeştir. Böylece örgü yapısı ile aynıdır. İlkel olmayan kübik birim hücre, bu örgü için

alışılmış olan bir seçim olup iki örgü noktasını içerir. Li(lityum), Na(sodyum), Ba(baryum), Cr(krom) ve tungsten metalleri (bcc) yapıda kristalleşirler



Şekil 1.7.a) Cisim merkezli kübik (bcc), b) Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı.

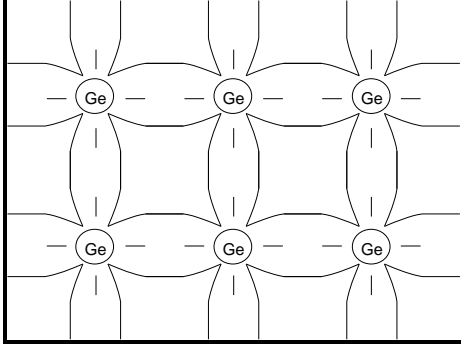
1.2.5. Yüzey merkezli kübik yapı

Yüzey merkezli kübik yapıda atomlar birim hücrenin köşelerine ve yüzlerin merkezine yerleşmişlerdir. Her atomun çevresi birbirine özdeştir ve böylece kristal örgü, bu durumdaki atomik yapıya karşılık gelir. Yüzey merkezli kübik yapıdaki bir atomun çevresi, atomik koordinasyon çok yüzlüsüne bakarak en iyi şekilde göz önüne getirilebilir. Bu şekil (Şekil 1.7b), bir atomu komşularına birleştiren doğruların orta noktalarından dik olarak çizilen düzlemlerden oluşur.

1.2.6. Elmas kristal yapı

Periyodik cetvelin 4A grubunda yer alan tüm elementlerin atomik yapılarının son yörüngelerinde 4 tane değerlik(valans) elektronu vardır. Bu tip elementlerin atomları kendi aralarında ortaklaşa bağ (kovalent bağ) oluşturarak kararlı bir bileşik yapı oluştururlar. Tüm atomlar, son yörüngelerindeki dört adet değerlik elektronlarını ortaklaşa kullandıklarından, son yörünge elektron sayıları sekize ulaşmıştır. Şekil 1.8’de gösterilen bu muntazam yapı “kristal yapı” adını almaktadır. Şekil 1.8’de

görülen yapının elektrik akımını iletme özelliğine henüz sahip olmadığı unutulmamalıdır.

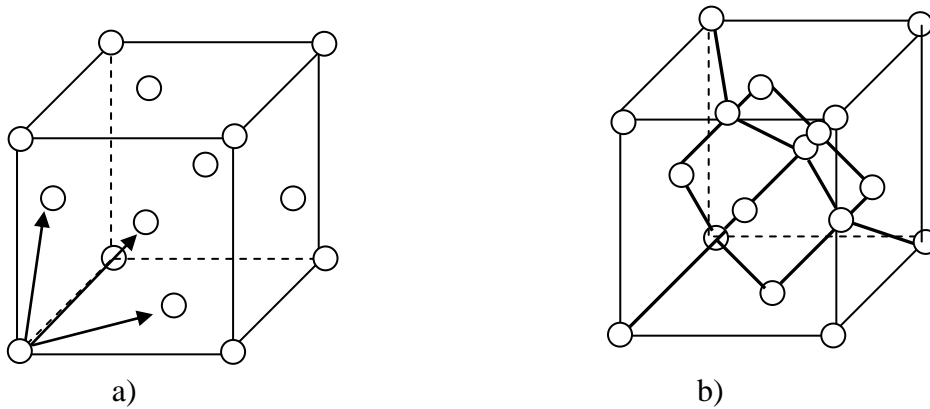


Şekil 1.8. Elmas (kovalent=kristal) yapı.

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. Bu yapıda her bir atom düzenli bir dört yüzlünün köşelerinde olan en yakın dört komşusuyla kovalent olarak bağlıdır. Elmas yapı ilkel hücre örgü sabiti b olan bir yüzey merkezli küp olarak seçilirse, Şekil 1.6 a'daki yer değiştirme vektörleri aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(0,1,1), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1,0,1), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,0) \quad (1.1)$$

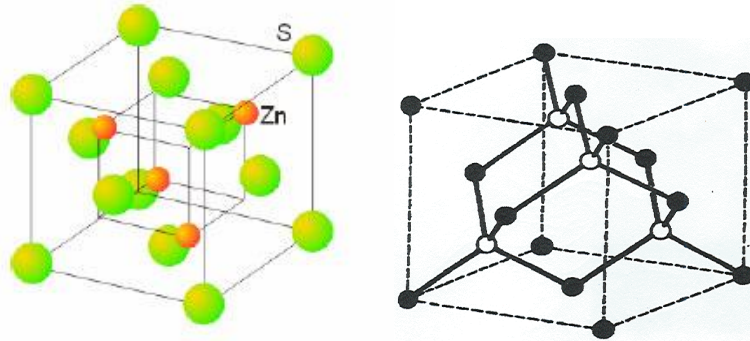
Periyodik yapının IV. grubunda bulunan silisyum ve germanyum yarı iletken elementleri, elmas yapıda kristalleşir.



Şekil 1.9. a) Yüzey merkezli yapı için yer değiştirme vektörleri b) Elmas kristal yapı.

1.2.7. Kübik çinko sülfid

Kübik çinko sülfid yapısı (zinc blende) olarak adlandırılan bu sistemde atom yerleşimi, elmastaki karbon atomlarının eşit miktardaki Zn ve S atomları ile yer değiştirilmesi ile elde edilen yapıya benzemektedir. Elmas yapısı diğer bir bakış açısında birbirinden çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki fcc yapısı olarak görülebilir. Kübik çinko sülfid yapısı fcc örgülerden birinde Zn atomları diğerinde ise S atomlarının yerleşmesinden ibarettir. İlkel birim hücre küp olup, Zn atomlarının koordinatları ilkel 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 çevresinde karşı cinsten dört atom düzgün bir dikdörtgen köşelerinde bulunurlar. (ZnS) temel çinko maden cevherinin bir mineralidir. Rengi genellikle sarı, kahverengi, gri veya siyah olup parlak veya donuk bir görünüme sahiptirler.



Şekil 1.10.a) Kübik çinko sülfid yapısı, b) kübik çinko sülfidin kristal yapısı.

BÖLÜM 2. İNCE FİLM, KAPLAMA VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ

2.1. İnce Film

İnce filmler, kalınlığı 1 μm 'den az olan metal oksit filmler olarak tanımlanabilir. İnce filmlerin kullanım alanı oldukça geniştir. Gıda, otomotiv, beyaz eşya, cam, elektronik ve telekomünikasyon sanayisinde kullanılır. Optik, elektrik mühendisliği, ofis elemanları ve taşıtlarda ince filmlerin uygulamalarına rastlanır. Koruyucu tabaka, girişim filtresi, devre elemanları, kamera lensleri, tek geçişli aynalar, optik filtreler vb. ince filmlerin üretimi sonucu elde edilen yapılardan bazılarıdır. İnce filmlerin yeterli ölçüde tanımlanabilmesi için mikroskobik film özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir.

2.2. İnce Filmlerin Teknolojik Uygulamaları

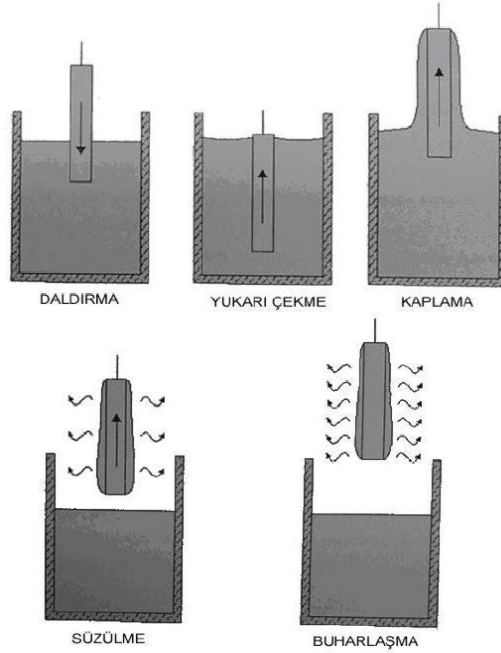
Optik kaplama amacıyla yapılan ince filmlerin, yüksek yansıtıcı filmler, yansıtmayan filmler, koruyucu filmler, saydam iletken filmler, lazer aynaları, girişim filtreleri, kutuplayıcılar, demet bölücüler ve optik disk bellekler gibi alanlarda uygulamaları bulunmaktadır. Bundan başka ince filmler elektronikte, koruyucu dekoratif kaplama teknolojisinde de sıklıkla kullanılmaktadır.

2.3. İnce Film Kaplama Teknikleri

Teknolojik alanda kullanılan ince filmler için birçok elde edilmiş yöntemleri bulunmaktadır. Genel olarak ince film elde edilmiş yöntemlerini dört ana grupta toplayabiliriz: Isısal buharlaşma, katodik püskürtme, kimyasal yöntemler ve mekanik yöntemler (döndürme ve daldırma yöntemi). Şimdi bu yöntemlerden bazıalarını kısaca açıklayalım.

2.3.1. Daldırma kaplama metodu

Hazırlanan çözeltiye taşıyıcının belirli bir hızla daldırılması ve aynı hızla çıkarılması esasına dayanır. Daldırma ile kaplama metodu beş aşamada gerçekleşir: daldırma, çıkarma, kaplama, akıtma, buharlaştırma.



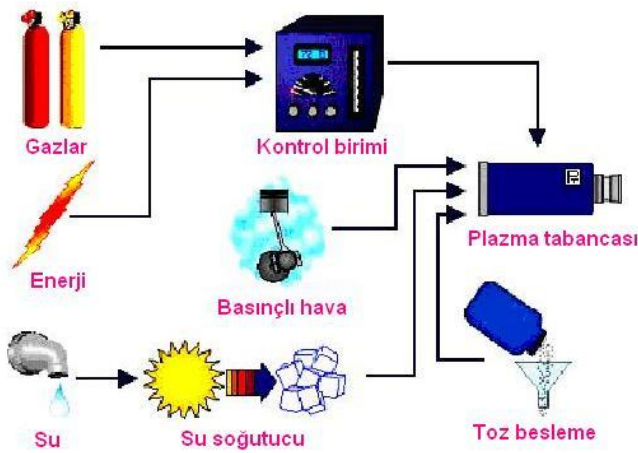
Şekil 2.1. Daldırma yönteminin aşamaları.

Şekil 2.1 bu beş aşamayı göstermektedir. Alkol gibi uçucu çözeltilerde buharlaştırma normal olarak çıkarma, kaplama ve akıtma adımlarında da olur. Sürekli daldırma ile kaplama işlemi Şekil 2.1 daha basittir, çünkü daldırma aşamasını diğer aşamalardan ayırıp çıkarma aşamasını ortadan kaldırır ve akıtılan kısmı filme kaplar. Hareketli taşıyıcı kaplama bölgesinden dışarıya çıkarken sıvının bir kısmını dışarı sürükler ve bu sınır tabakayı ikiye böler. İç tabaka taşıyıcı ile yukarı hareket ederken, dış tabaka süzülme çizgisinin durumu ile ilişkilidir. Film kalınlığı ve süzülme çizgisinin durumunu film kaplama bölgesindeki değişik kuvvetler kontrol eder [2].

2.3.2. Termal püskürtme ile kaplama yöntemi

Plazma kaplama yöntemi bir tabakanın kuvvetlendirilmiş yüzey özellikleri ile bir ana metalin veya diğer bir alt tabaka malzemenin istenilen kapasite özelliklerinin

birleştirilmesine imkân sağlar. Endüstride kullanılan plazma püskürtme yardımıyla, aşınma, ısınma veya paslanmayla bozulmuş özel alanların kaplama yapılmasıyla tamirâtı da mümkündür. Plazma kaplama aynı zamanda işlem esnasında ana metal sıcaklığını düşük tutarak hassas parçaların ısıl bozulmalara uğrama endişesini ortadan kaldırır. Plazma püskürtme teknolojisindeki ana amaç, pahalı olmayan ana malzeme üzerine ince ve koruyucu değeri yüksek bir tabaka meydana getirmektir. Süreç iyonlaşmış bir gaz içinde ergimiş olan malzemenin kaplanacak yüzeye çok hızlı bir şekilde püskürtülmesiyle yürütülmektedir.



Şekil 2.2. Plazma sprey kaplama biriminin şematik gösterimi.

2.3.3. İyon aşılama (dikme) yöntemi ile kaplama

Vakum altında gerçekleştirilen ve iyonlaştırılmış atom demetiyle malzemelerin yüzeylerine ve yüzeye yakın bölgelere uygun atomların gömülmesini sağlayarak yüzeyin fiziksel ve kimyasal özelliğini değiştirme yöntemidir.

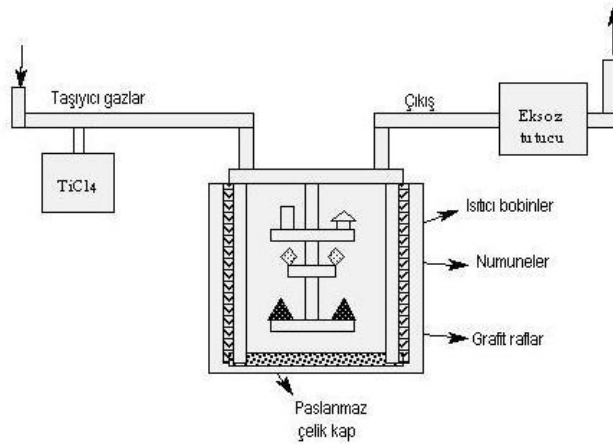
2.3.4. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplama (PVD)

Fiziksel buhar depolama (PVD) süreci, katı veya sıvı kaynaktan malzemenin buhar taşınımını (genellikle vakum altında) kullanarak hedefin üzerine kaplama yapmaktır. PVD çok yönlü bir üretim yöntemidir ve süreç şartlarının dikkatle kontrol altında tutulması koşuluyla atomik boyutlarda ince filmler hazırlanabilir. PVD, buharlaşma,

saçılma, lazer ısıtma veya iyon demeti gibi buhar faz türlerinin oluşturulmasını içerir. Oluşan buhar fazı çarpışma ve iyonlaşma evrelerini geçirdikten sonra numune üzerine yoğunlaşır ve bunu çekirdeklenme ve büyüme süreçleri takip eder.

2.3.5. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile kaplama (CVD)

Kimyasal buhar depolama (CVD) çok kullanılan bir malzeme üretim teknolojisidir. Uygulamalar arasında en çok yüzeye ince film kaplama işlemi için kullanılır. CVD sürecinde malzeme veya kimyasal bileşikler buharlaştırılır ve bunlar sıcak yüzeyler üzerinde ayrıştırılır. Doğrudan depolama veya buharlaştırılan malzemeden farklı yeni bir ürün elde etmek için kimyasal reaksiyonla depolama şeklinde de olabilir. Kimyasal reaksiyonlar, sıcak yüzeylerin üzerinde veya yakınında meydana gelir ve ürünler, yüzey üzerine ince film olarak depolanır.

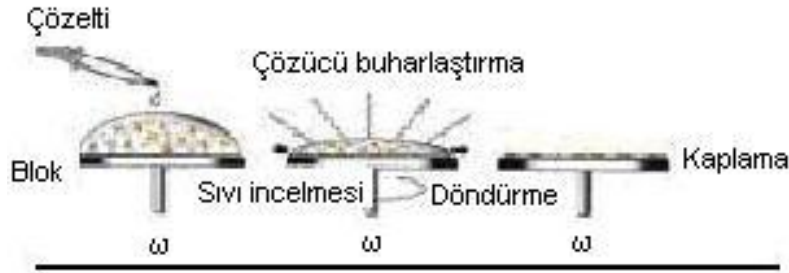


Şekil 2.3. CVD'nin çalışma mekanizması.

2.3.6. Spin kaplama yöntemi

Şimdi bu çalışmada kullanmayı planladığımız spin kaplama cihazının çalışma sistemini ele alalım. Adını bu cihazdan alan spin kaplama yönteminde, döndürme işlemi ile yapılan 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 çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozite, kuruma hızı, katı oranı ve yüzey

gerilimleri) ile işlem şartlarına (döndürme hızı, kaplama sayısı ve damlatılan çözelti miktarı) bağlıdır. Tipik olarak kaplama işlemi üç adımdan oluşur. Bu adımlar şekilde şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 2.4). Hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatılması ile faz çözücünün uzaklaşması ve çözeltinin yayılması ve sonra kurutma ile çözeltinin buharlaştırma ve jelleştirme ile kaplama işlemi tamamlanır [3].



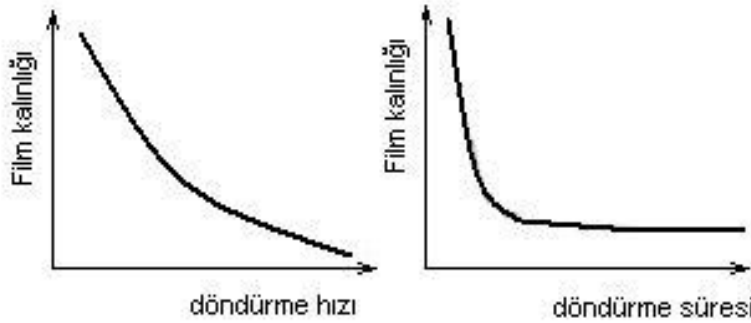
Şekil 2.4. Spin döndürme sistemi.



Şekil 2.5. Spin döndürme aleti.

Çözeltinin dağıtılmasında dinamik ve statik olarak iki yaygın yöntem vardır. Statik dağıtım, çözelti damlasını altlığın merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır. Altlığın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli çözelti miktarı 1-10 mikron arasında değişir. Yüksek viskozitelerde veya büyük altlıklarda yüksek dönme hızlarında altlığın yüzeyini tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir. Dinamik dağıtım ise altlık düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır. Bu 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 iletme özelliğine sahip olduğunda bir

avantaj sağlar ve filmde boşluk oluşmasını engeller. Süreç sonucunda oluşan film kalınlığı döndürme hızı ve süresi ile ters orantılıdır (bkz. Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Dönme hızı ve süresiyle film kalınlığının (genel) değişim grafikleri.

2.4. İnce Filmlerde Kalınlık Ölçüm Teknikleri

2.4.1. Film kalınlığı

Bir kaplamanın kalınlığı geometrik, kütle ve yapı kalınlığı olmak üzere üç şekilde ele alınabilir. 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 katsayısı ve ince filmin kalınlığını ölçmede kullanılan teknikler üç grupta toplanabilir: fotometri, polarimetri ve elipsometri. Bu ölçme tekniklerine optik ölçme teknikleri diyebiliriz. Ayrıca SEM gibi yöntemlerle de bu kalınlık ölçülebilmektedir.

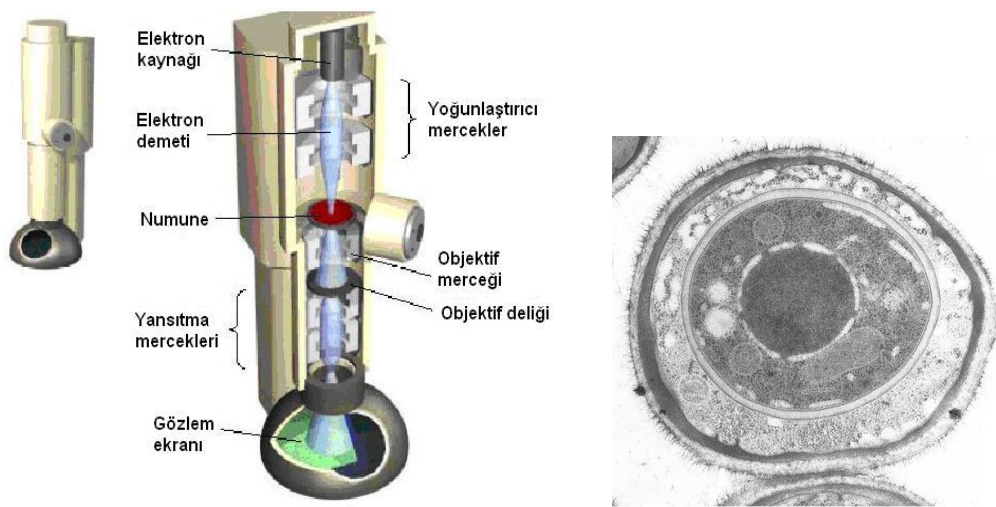
2.4.2.1. Yaygın olarak kullanılan diğer kalınlık ölçüm teknikleri

İnce film kalınlık ölçümlerinde kullanılan diğer bir optik yöntemde dalga klavuzlama tekniğidir. Bu yöntemin en büyük avantajı kalınlık ölçümü için filmin kırılma

indisine gerek duyulmamasıdır. Ölçüm sonuçları filmin kalınlığı ve kırılma indisini birlikte verir. Emisyon / FT-IR spektroskopi tekniği, Fourier transform infrared spektrometresini kullanarak katmansal filmlerin kalınlıklarını ölçer. Bu iki yöntem dışında Michelson interferometri ve kütle kalınlığı ölçen X-ışını floresans teknikleri de bulunmaktadır.

2.4.2.2. 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 mikroskobunun 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 iç yapısının incelenmesi geçirmeli elektron mikroskobunda yapılır (Transmission Electron Microscope, TEM). Elektron mikroskopları temel ve fonksiyonel olarak optik mikroskopların aynısıdır. Yani her iki mikroskopta çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyötmek için kullanılır. İkisi arasındaki fark ise, optik mikroskopta ışık, elektron mikroskobunda ise elektronların kullanılmasıdır.

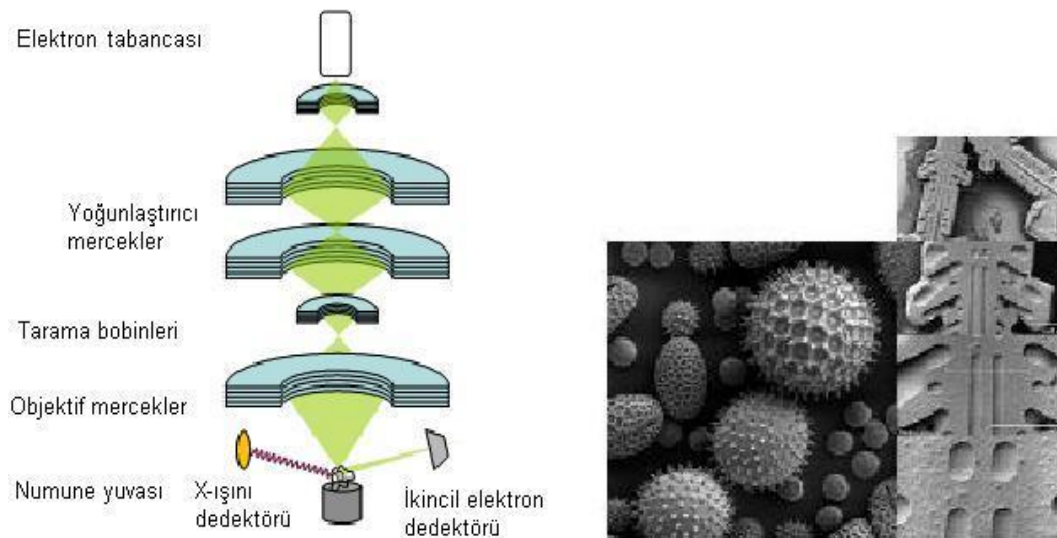


Şekil 2.7. Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM) ve bir maya tohumu görüntüsü.

2.4.2.3. 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 (Şekil 2.8). 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 odaklayıcı mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta delikler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.



Şekil 2.8. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı ve bir örnek görüntüsü.

BÖLÜM 3. ZnO İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

3.1. Giriş

Günümüze kadar ZnO ile ilgili olarak yapılan bilimsel çalışmalar 4 ana grupta ele alınmışlardır. Bu ana gruplar ZnO ince film üretimi, katkılı ZnO çalışmaları, ZnO ince filmin altlık olarak kullanılması ve farklı çalışmalar olarak birbirlerinden ayrılmışlardır. Bu incelemede her iki gruba da dahil edilebilecek makalelerin olduğu gözlenmiş, ancak bir miktar daha bir gruba yakın olduğu fark edilen çalışma bu gruba dahil edilmiştir.

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.

Genel olarak ZnO ile ilgili yapılmış çalışmaların tarihine bakıldığında aşağıdaki (Tablo 3.1) durum ile karşı karşıya kalınmıştır.

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.

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. Tablo 3.1'e bakıldığında bu durum açıkça görülebilmektedir.

Son üç yılda yapılan çalışmaların ayrıntılı incelenmesinde bilimsel çalışmalarda saf ZnO ince film yapımına azalan bir ilginin olduğu (2007:%42,1, 2008:%22,2, 2009:%18,5), katkılı ZnO ince film yapılması ile ilgili çalışmalarda da aynı ilgi zayıflamasının söz konusu olduğu (2007:%28,4, 2008:%18, 2009:%17,4), ZnO'nun taban malzeme olduğu çalışmalarda da durumun aynı minval üzere 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 şeklinde yorumlanmıştır.

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 katkı 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 [4].

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 yapıda yada moleküler yapılar sıklıkla kullanılmıştır.

Bu çalışmalar yakından incelendiğinde 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 oksitin(ZnO) ince film (nadiren mikron kalınlığında film) olarak kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde ZnO yarı iletkeninin bazen saf bazen katkılı film olarak kullanıldığı gözlenmiştir. Bu çalışmalarda 3.4 başlığında bahsi geçeceği üzere çok değişik yöntemlerle üretilebilecek olan katkılı yada katkısız ZnO filmlerinin güneş pili, LED, transistor, biyosensör, gaz sensörü, varistor, lüminesans, katalizör gibi uygulamalarda kullandıkları sonucuna varılmıştır. Bu çerçevede katkılı 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 CuInSe₂, CdTe, Cu kümelerinin kullanıldığı gözlenmiştir. Süperiletkenlik ile ilgili yapılan bir çalışmada EuBa₂Cu₃O₇ 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.

Bio sensör ve gaz sensörü uygulamalarında ZnO'nun, örneğin ZnFe₂O₄ yapısının üzerine kaplanması yolu ile, alkol buharı tespitinde SnO₂'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 Zn₂GeO₄ gibi katkıli yarıiletken kaplanması yolu ile de fotolüminesans özellikleri araştırılmıştır. Transistör ve diyod uygulamalarında ZnO ve katkıli 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 uygulamalarında 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 yapılar yakından bakıldığında bunların büyük bir kesrinin 2-boyutlu diyebileceğimiz düzlemsel yapılar (100-1500 nm) oldukları, bunun yanı sıra yaklaşık tek boyutlu nano-tüp, -çubuk, -iğne, -çivi, -koni, -kablo, -cirit, -boncuk, -piramit, -firça kalemi, -kartanesi, -mikrofon gibi literatürde değişik isimlerle isimlendirildikleri gözlenmiştir. İki ve üç boyutlu yapılar içinde zikredebileceğimiz geometrik yapılar arasında literatürde nano-kiraz, -dingil, -çiçek, -tetrapod, -kirpi, -tarak, -şemsiye, -firça, -kasımpatı çiçeği, -çingirak, -böğürtlen, -prizma gibi oldukça farklı geometrik şekillere benzer yapıların ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Çinko oksit 1,2,3-boyutlu nano yapıların eldesinde sol-gel, RF Magnetron Plazma Aktif Püskürtme (RFMPRS), Alev Sentezi (FS), Kimyasal Buhar Çökertme (CVD),

Metal Organik Kimyasal Buhar Çökeltme (MOCVD), Atma Lazeri Çökeltmesi (Pulsed Laser Deposition, PLD), Moleküler Demet Katmansal Büyütme (MBE), Spin Kaplama (spin-coating) gibi farklı yöntemlerin kullanıldığı görülmüştür. (Daha farklı yöntemlerin varlığı Tablo 3.2 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 eldesinde bir takım kimyasal bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Bu kimyasal malzemeler arasında $Zn(NO_3)_2$ heksametilen 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 eldesinde 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 elde edilecek uygulamaya yönelik olarak 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(~2eV- pembe,kırmızı) dalga boyları civarında salma yaptıkları gözlenmiştir.

Tablo3.2. 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 nano yapı	-CVD	95 °C
	-MOCVD	120-700 °C
Hegzegonal nano yapı	-Lazerle enerji transferi ve kimyasal büyütme	560-720 °C
	-Elektro kimyasal çökertme (ECD)	200 °C
İğne şekilli nanokablo	-Katu buhar faz ısıl süblimleşme	Oda sıcaklığı
		25-75 °C
Tetrapod	-Elektro statik spray çökertme	500 °C
Nanokoni	-MBE	450°C (tavlama)
Nanoiğne	-Isıl buharlaştırma yöntemi	50-300°C
Ciritvari nanoçubuk	-RS-MBE (RS;Radical Source)	(kurutma)
		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	-Filtrelenmiş vakum ark çökertme	
Mikro küre	-İyonik sıvı yardımcı elektro kimyasal korezyon	
Nanonokta	-Isıl buharlaştırma	
Şemsiye biçimli yapı	PVD (physical vapor deposition)	
	-Elektron demeti buharlaştırması	
Nanotabaka	-Screen- printing technique	
Nano fırçakalemi	-Melting – combustion method (MCM- Erime yakma yönt.)	
Nanokuşak	-İon- assisted deposition (IAD)	
Üçgenvari nano yapı	-Hybrid ion beam	
	-İon beam sputtering deposition (IBSD)	
Nanokartanesi	-İon- assisted reaction	
Kasımpatı çiçeği benzeri	-RF-plazma beam assisted PLD NS-FS	
Çıngırak (jingle bell)	-Colloid kimyası	
Mikrofon	-Atmosferik mikro dalga plazma torku	
Kalem	-Islak kimyasal yöntem	
İğ (Kirmen)	-Lithography technique	
Kıvrıkcık çiçek	-Isı buharlaştırma	
Gül yaprağı	-PLA	
Sarı böğürtlen şekli	-Güneş ışığı ile aydınlatma	
	-Metal katodik ark ve oksijen çifte plazma çökertmesi	
	-İyon dikme	
	-Temolating method	
	-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)	

Tablo3.2. (devam) ZnO ince filmlerin üretim özellikleri.

Amaç	Başlangıç Maddesi	Taban Malzemesi	Gaz- Boyut Özellikler
-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 (H ₂ ,NH ₃ , NO ₂ , etanol, metan,) -Nanoyapı eldesi -Yüzeysel 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	-Zn(NO ₃) ₂ ve hegzametilen tetramin, -Çinko asetat -ZnCl ₂ 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(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ve mono etanolamin izopropanol (H ₂ NC ₂ H ₄ OH) - Zn(NO ₃) 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 -ZnCl ₂ +LiCl -Çinko nitrat+ filtreli Hindistan cevizi suyu -ZnO ve ZnO ₂ tozu -Çinko asetatlı etilen glikoz çözeltisi -NH ₃ .H ₂ O/ZnNO ₃ -Çinko asetat dihidrat; 3- amino propil tri metoksilan, tetra etil onto silikat merkopto suklinik oksit. -3-merkopto propil tri meto esilan polivinil pirolidan -Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O ve C ₆ H ₁₂ N ₄ hegzametilen tetramin -Metalik çinko ve glisine (NH ₂ CH ₂ COOH) tozları+ çinko nitrat -Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ .H ₂ O + ZnCl ₂ + (CH ₂ (NH ₂)) ₂ -Çinko borat	- Zn ile kaplı çelik Zn buharı -LiAlO ₂ -Si -Platin kaplı Al -MgO -Safir (gök yakut) -p tipi SiC -ITO (In ₂ O ₃ :Sn) -Na ₂ CO ₃ -ZnO -ZnO:Ga -SrTiO ₃ -Cam -SiO ₂ (amorf) -Al ₂ O ₃ safir, Au kaplı safir -Mikroskop camı -SiO ₂ kaplı Si -LiTaO ₃ -COOH uçlu kısa zincir boylu yüzeyler (SiH ₄) -Kuartz -Ni(NO ₃) ₂ ile kaplı Si -Polimer -Florin katkılı kalay oksit ile kaplı cam -Bakır folyo -Soda-lime glass -GaN, GaAs -Politetraflora etilen -LaAlO ₃ -Elmas -SiC -NH ₄ Cl/ H ₂ O ₂ çözeltisi içinde çinko folyo -SiO ₂ 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 SnO ₂ (FTO) -Al -LiTaO ₃ :Au -PEG (polietilen glikol) -Ti, SrTiO ₃ -InP -Cr ₂ O ₃ -LiGaO ₂ -Corning glass -Lowan and fin woods (çam-köknaar	-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 luminesans -Hegzoganal wurtzite faz, NO ₂ a=3,244nm c=5,297nm -Azot, oksijen gazı, Argon atmosferi -Deneyde -500V, +500V uygulanmış -1,3.10 ⁸ basınç altında tozların hap haline getirilmesi -Çinko oksit nanoçubuk -Büyük çap kızılta 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), safır(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 3.2'de 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 boylu nanokablo -3,35-3,39 eV

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Giriş

Bu bölümde kimyasal yöntemlerle hazırlanmış ve spin kaplama cihazıyla üretilmiş saf ve alüminyum katkılı ZnO ince filmlerinin hazırlanma süreçleriyle, bunlara ait mekanik ve optik özellikleri gösteren sonuçlar sunulmuşlardır.

4.2. ZnO İnce Filmlerinin Hazırlanması

Öncelikle hazırlanması planlanan ZnO ince filmler için 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 metoksietanolden çözüldükten sonra içine monoetanolamin yerine saf su ilave edilmiştir.

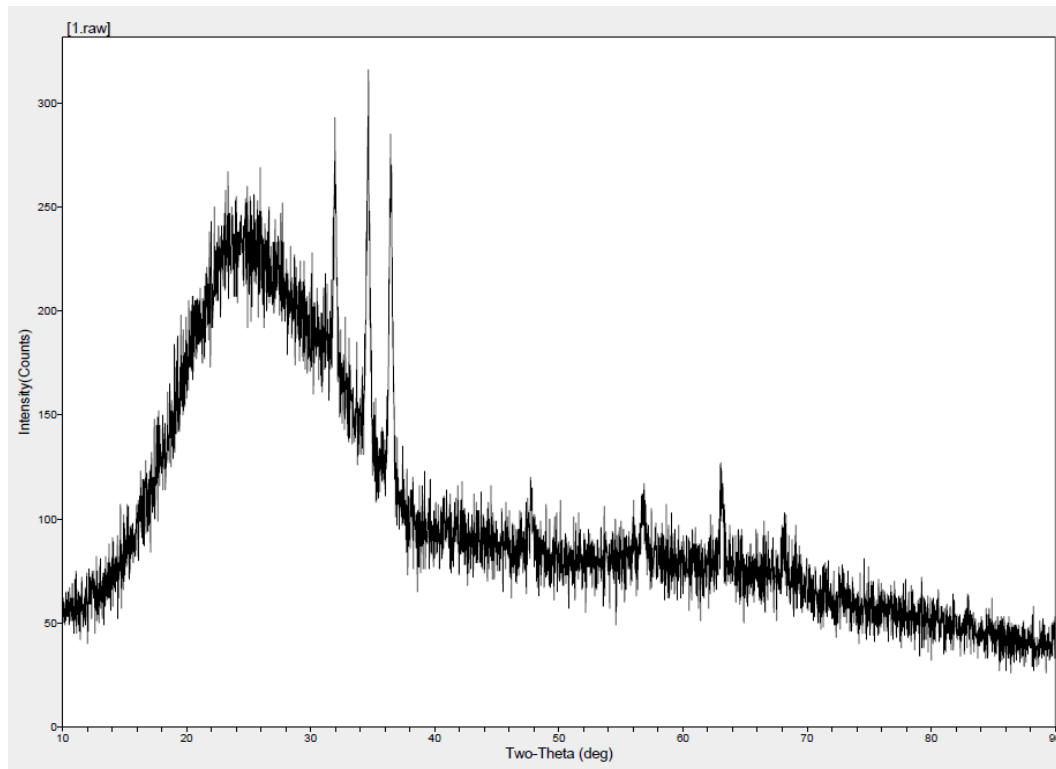
3. tip çözeltide 1. tip çözeltiliye saf su ilavesi yapılmıştır. Yapılan ilk denemeler sonucunda her üç tipte hazırlanmış çözeltiler kullanarak spin kaplama cihazıyla üretilen ince filmleri kristallendikleri sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumu gösteren XRD sonuçları 4.3 başlığında sunulmuşlardır. Araştırmanın devamında bu üçüncü tipte üretim şekliyle yola devam edilmiştir.

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

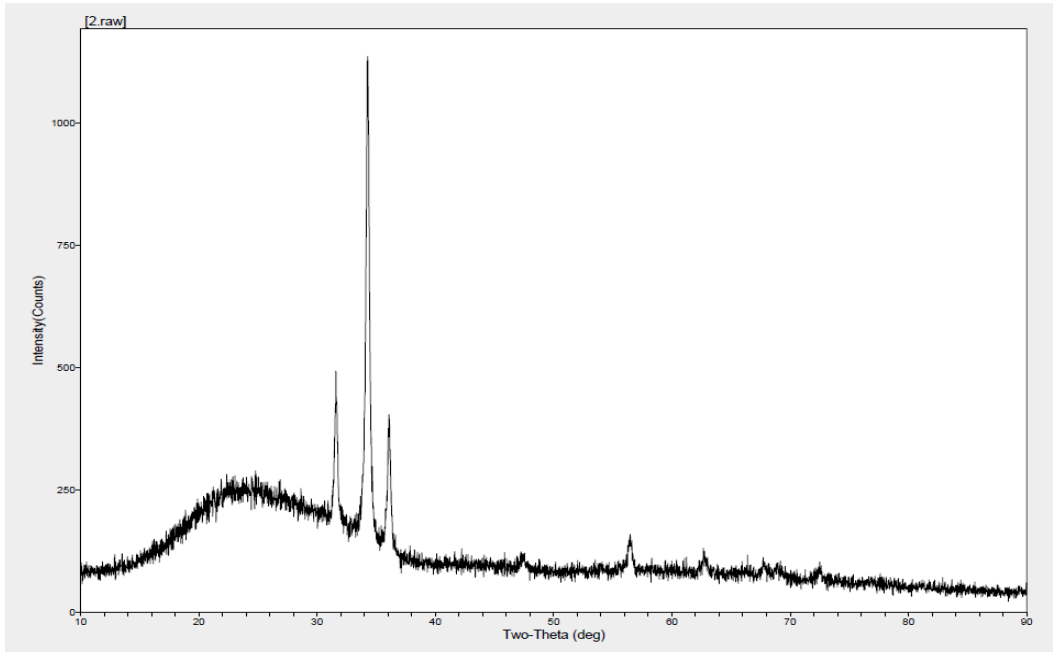
150 mikrolitrelik (ve 500 mikrolitrelik) hacimler kullanılarak 5 ve 10 aşamada (5 ve 10 kat) filmler üretilmiştir. Her bir katman 10 sn içinde çözeltinin 1000 rpm (ve 500 rpm) hızıyla dönen numune üzerine damlatılması ve sonrasında bu katmanın kurutma ve kimyasal atıkların yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla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

4.3. Farklı Kalınlıkta Elde Edilen ZnO İnce Filmlerin XRD Sonuçları

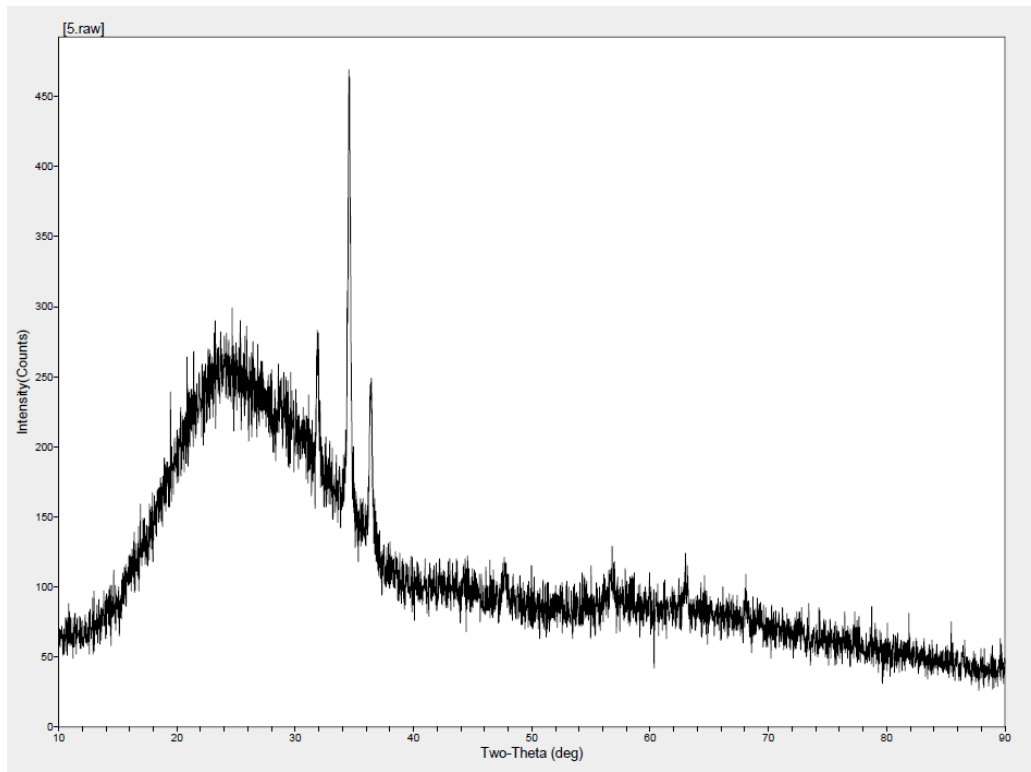
Farklı kalınlıkta elde edilen saf ZnO ince filmlerin XRD sonuçları Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te gösterilmiştir. Aynı filmlerin yüzeyleriyle yan kesitlerinden alınmış SEM sonuçları Şekil 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8 ile 4.9'de verilmişlerdir.



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.

X-ışını spektrumları dikkatle incelendiğinde kristal büyüme düzlemlerinin genelde 100, 002 ve 101 oldukları gözlenmiştir. Bu XRD sonuçlarının literatürde farklı yöntemlerle üretilen ZnO ince filmlerin sonuçlarıyla oldukça iyi bir uyum içinde oldukları gözlenmiştir [9]. Numunelerin geçirmeli elektron mikroskopisiyle (TEM) spektrumları alınamadığından, elde edilen ZnO yarıiletken ince filmlerin tane boyutları teorik olarak da X-ışını kırınımı spektrumu piklerinden elde edilmeye çalışılmıştır. Bu çerçevede Scherrer formülü istihdam edilmiştir:

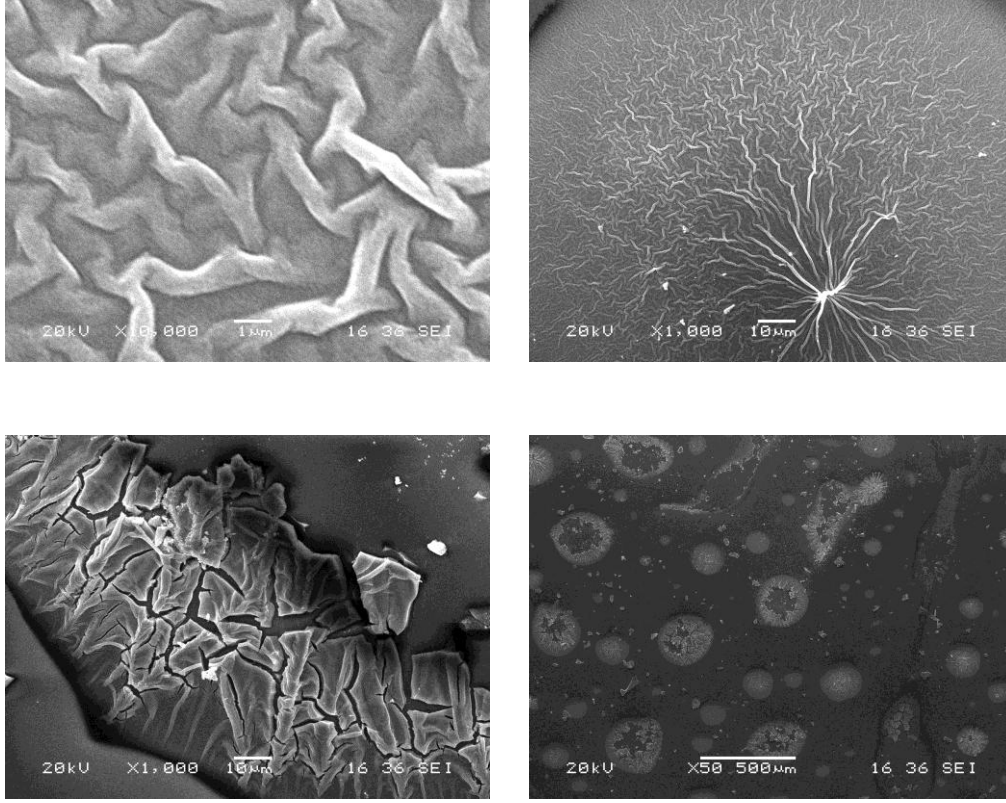
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Bu ifadede λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, β kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişliği (FWHM, rad cinsinden), θ kırınım açısını göstermektedir ve K bir düzeltme katsayısıdır (K = 0.9 civarındadır). Spektrumlarımızın eldesinde kullanılan X-ışını bakırın $K_{\alpha 1}$ çizgisi değeri ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$), ve bu piklerin yarı yüksekliğindeki tam genişlik değerleri (FWHM) (0.239° yada 0.00417rad) ile 2θ değeri (mesela 34.521°) ele alınıp hesaplama yapıldığında ZnO öbeklerinin çapları yaklaşık olarak 350 \AA (35 nm) olarak elde edilmişlerdir.

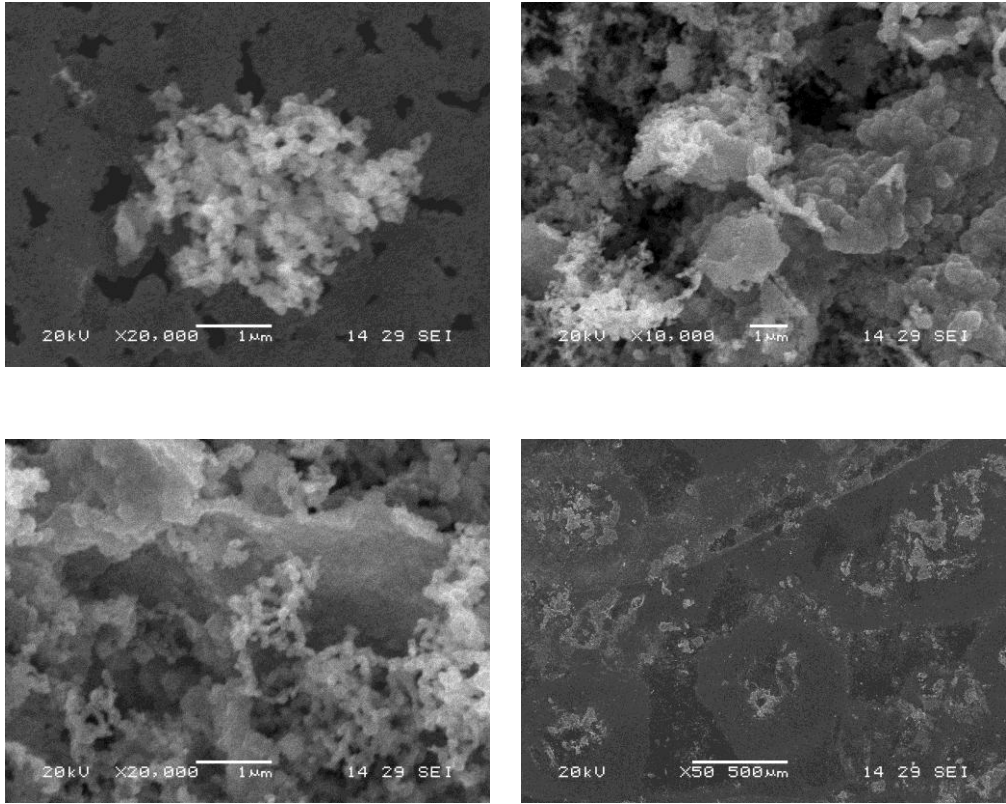
4.4. Farklı Kalınlıkta Elde Edilen ZnO İnce Filmlerin SEM Sonuçları

Farklı kalınlıkta üretilen ZnO ince filmlerin SEM sonuçlarından bazı örnekler aşağıda (Şekil 4.4-4.7) sunulmuşlardır. Elde edilen yapıları ortaya koymak için bu SEM spektrumları farklı çözme güçlerinde alınmışlardır (1-500 mikron). Spektrumlardan oldukça farklı geometrik yapıların meydana geldiği gözlenmektedir. Bu yapıların kaplama kalınlığı, spin kaplama cihazının dönme hızı, kaplama sayısı ve damlatılan çözelti miktarına bağlı olarak farklılaştıkları gözlenmiştir.

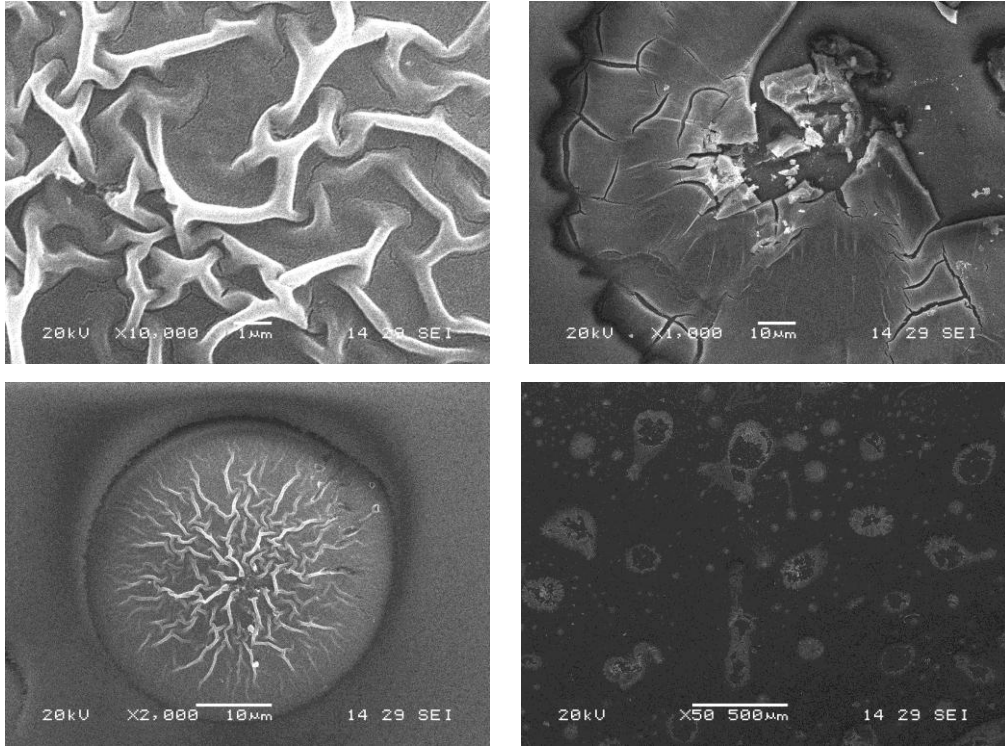
Kaplama kalınlıkları SEM ölçümlerinden kabaca belirlenmiştir. 5 kat yapılmış filmlerin 1000 ve 500 rpm hızlarında, 15/100 oranında çözeltiyle elde edilen iki farklı film kalınlıkları 150-800 nm civarında (Şekil 4.8-4.9) olacak şekilde tespit edilmişlerdir. Film kalınlıklarının oldukça küçük olması ve SEM cihazındaki çözme gücü problemleri sebebiyle bu kalınlıkların çok hassas tespiti yapılamamıştır.



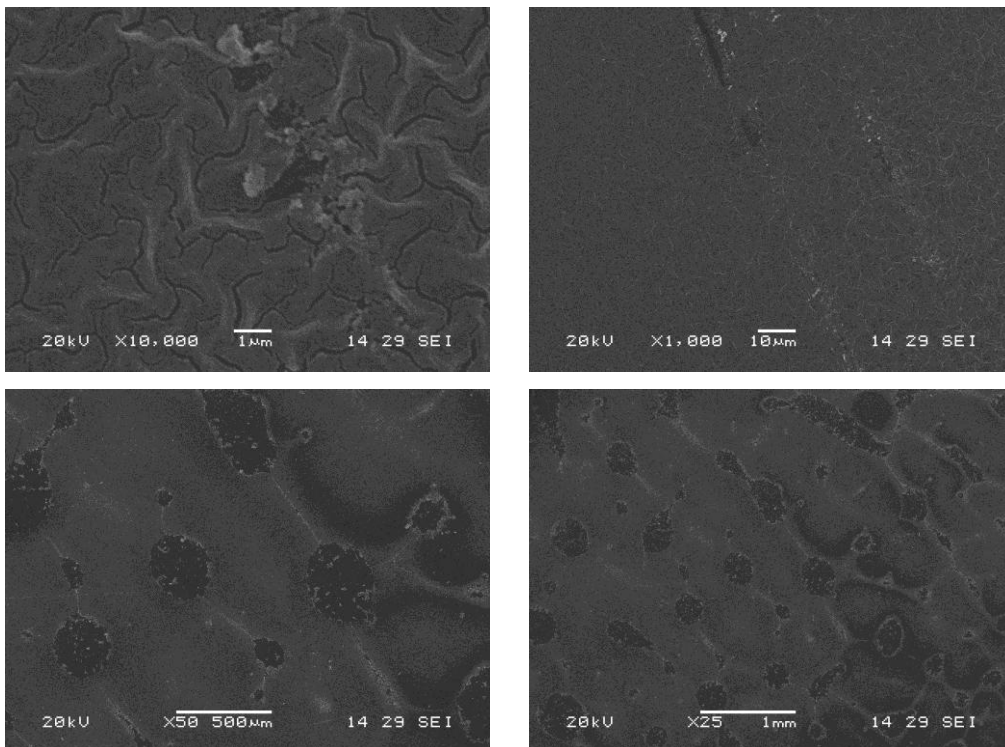
Şekil 4.4. 1.tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri.



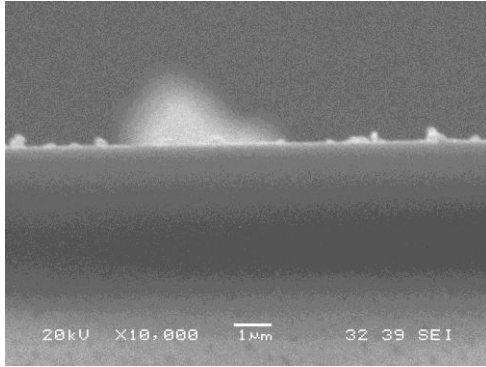
Şekil 4.5. 2.tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri.



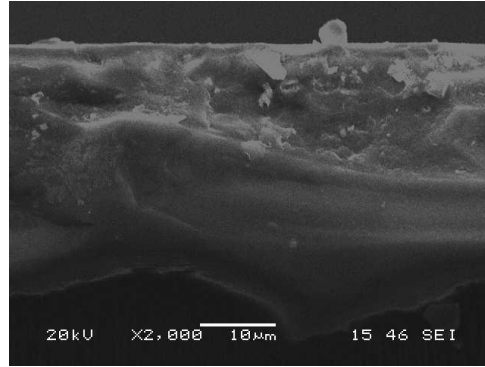
Şekil 4.6. 3.tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.7. 3.tipte hazırlanmış numune yüzeyinin SEM görüntüleri.



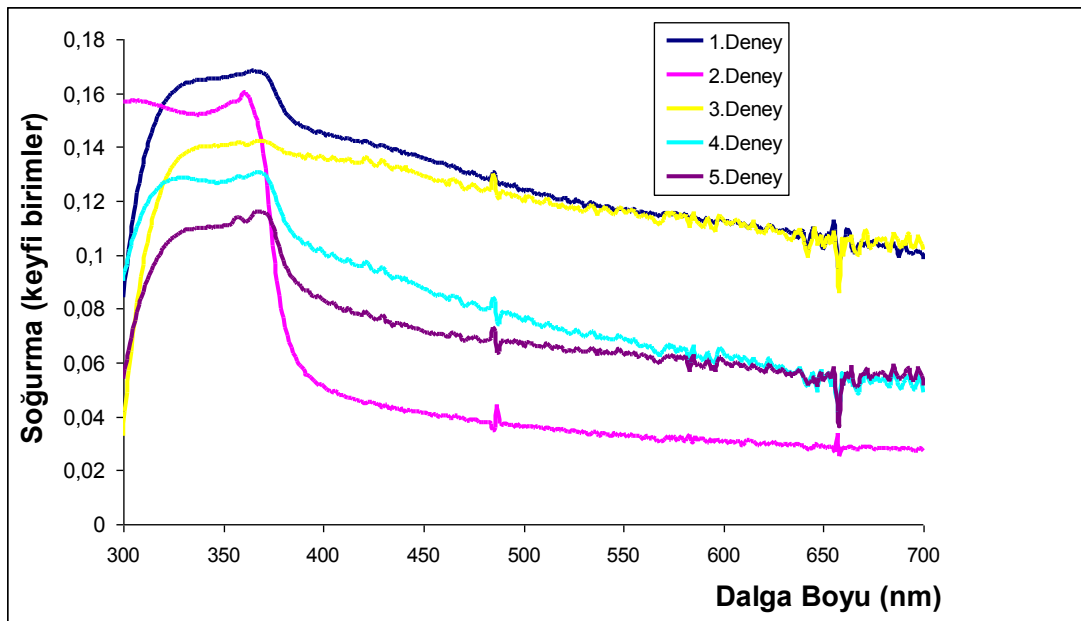
Şekil 4.8. 2.tipte üretilmiş ince filmin yandan çekilmiş SEM fotoğrafı (ince film kalınlığı yaklaşık olarak 150 nm)



Şekil 4.9. 3. tipte üretilmiş ince filmin yandan çekilmiş SEM fotoğrafı (ince film kalınlığı yaklaşık olarak 800 nm)

4.5. Soğurma Spektrumları

Üretilen saf ZnO filmlerin soğurma spektrumları Şekil 4.10'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. Bu 5 numunenin soğurma spektrumundan filmlerin genelde 360 nm civarında dalga boylu ışığı kuvvetli bir biçimde soğurduğu gözlenmiştir. Bu dalga boyu ZnO yarıiletkenine ait 3.35-3.4 eV'luk yasak enerji aralığı bölgesinde kalmaktadır [10].



Şekil 4.10. 1, 2 ve 3. tipte üretilmiş 5 ayrı numunenin soğurma spektrumu.

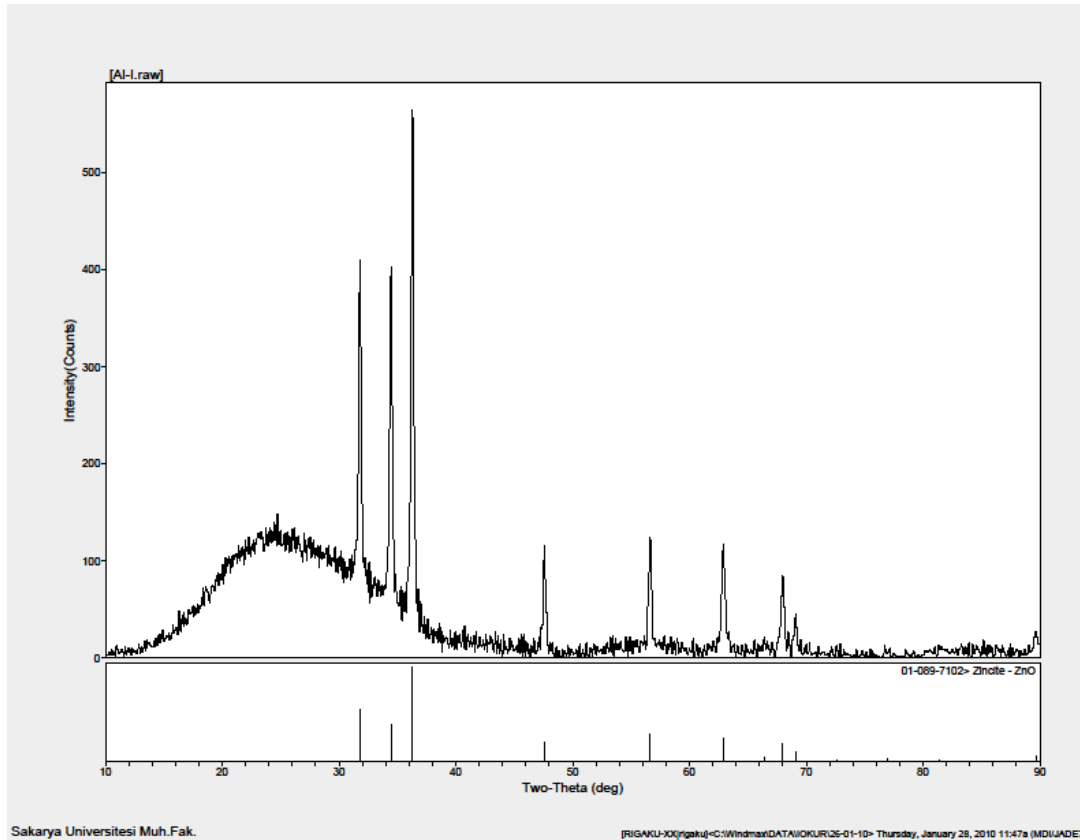
Soğurma spektrumları incelendiğinde film elde ediş yöntemine bağılı olarak filmin kalınlığı arttığından ana soğurma bandı olan 360 nm'lik pikin kırmızıya doğıru kaydığı gözlenmiştir.

4.6. Al Katkılı İnce Filmlerin Deney Sonuçları

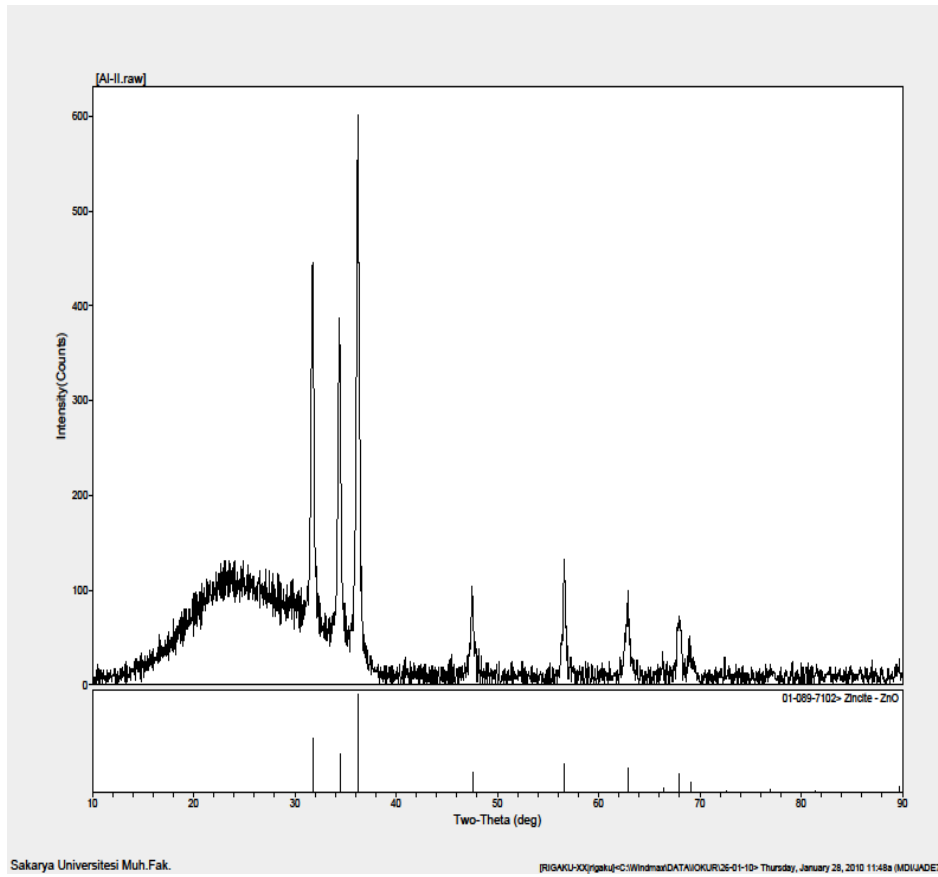
Bu çalışmanın ana parçası olan Al katkılı ZnO ince film üretimi, Al katkılamanın filmin optik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çerçevede, %1 ile %15 arasında Al katkılı olacak şekilde üretilmiş ZnO ince filmlerin X-ışını, SEM ve soğurma spektrumları verilmiş ve sonuçlar yorumlanmışlardır.

4.6.1. X-ışını kırınımı spektrumları

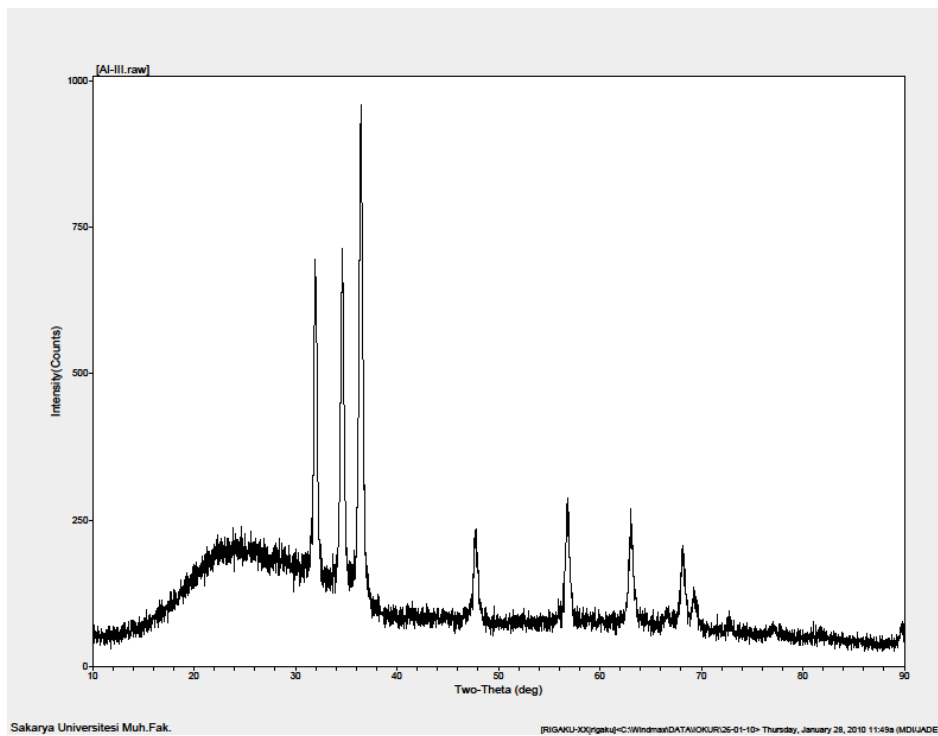
%1-15 Al katkılı ZnO ince filmlerin X-ışını spektrumları 4.11-17 şekillerinde verilmişlerdir.



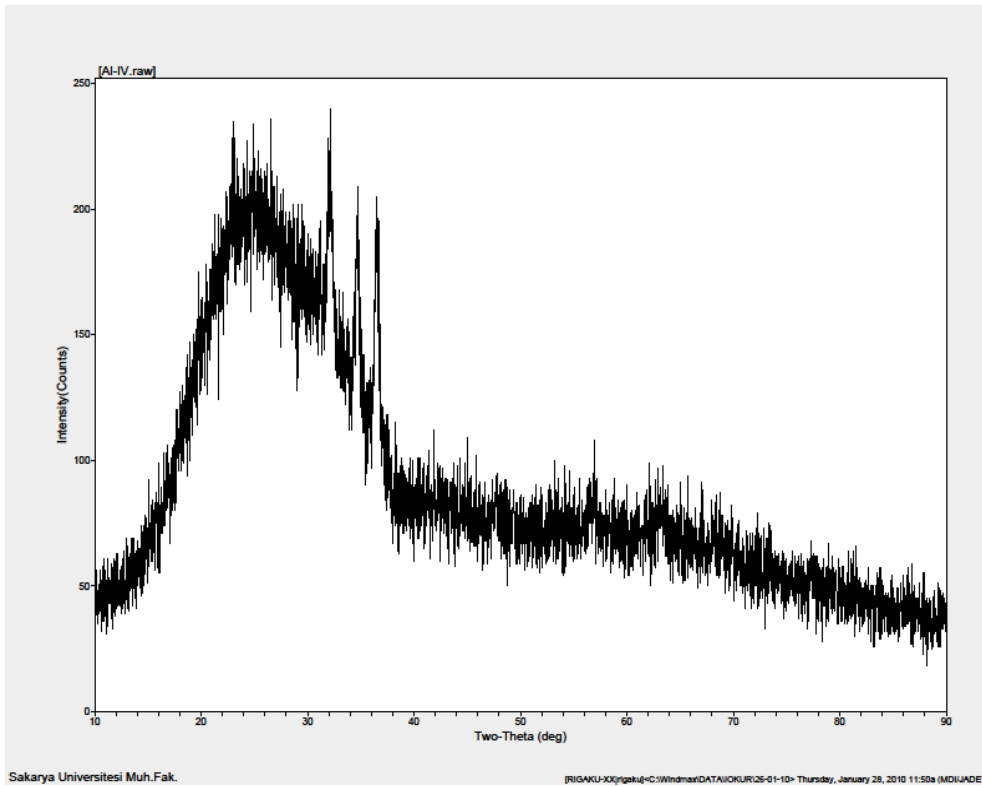
Şekil 4.11. %1 Al katkılı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.



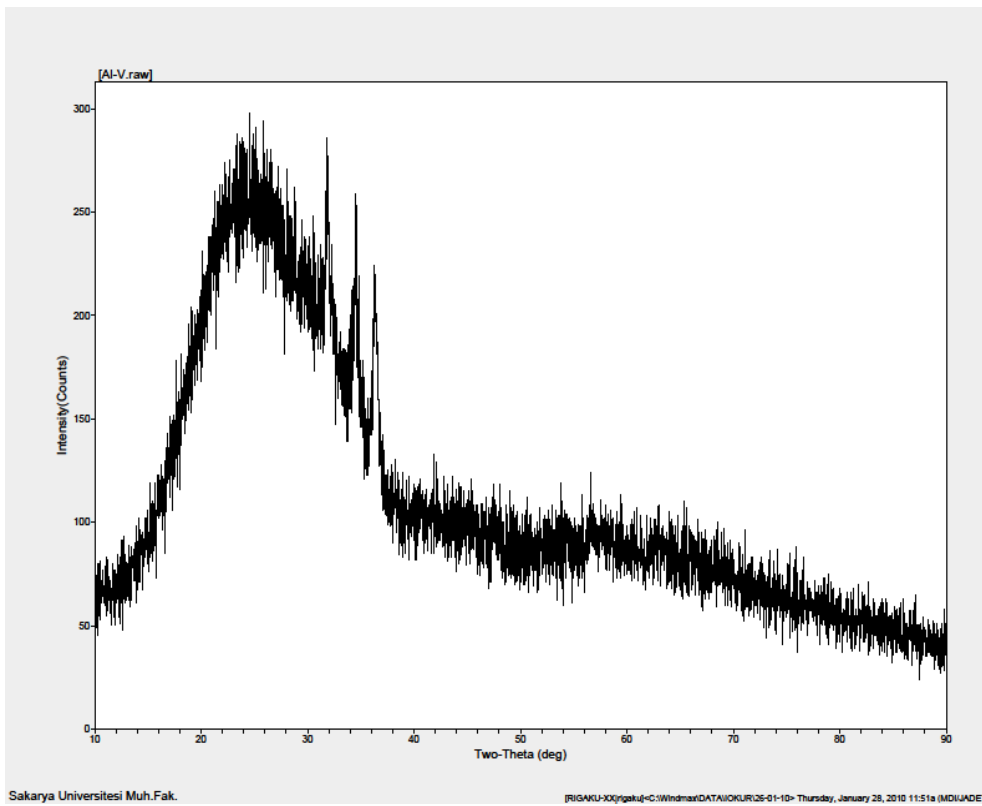
Şekil 4.12. %2 Al katkılı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.



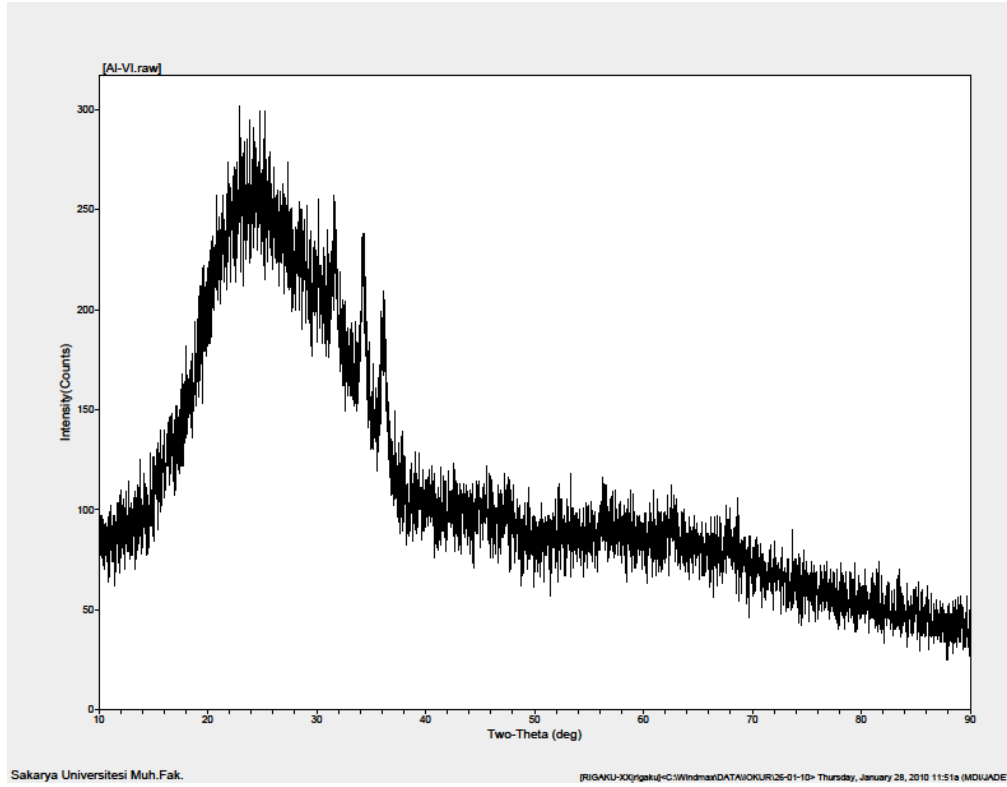
Şekil 4.13. %3 Al katkılı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.



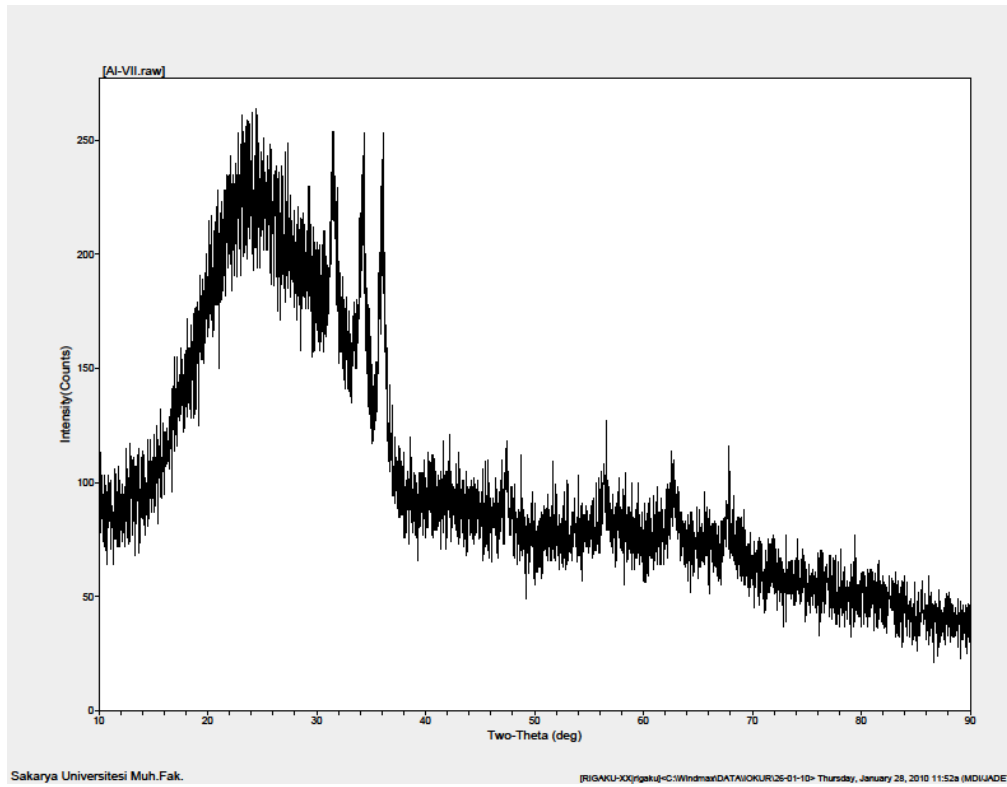
Şekil 4.14. %4 Al katkı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.



Şekil 4.15. %5 Al katkı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.



Şekil 4.16. %10 Al katkılı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.

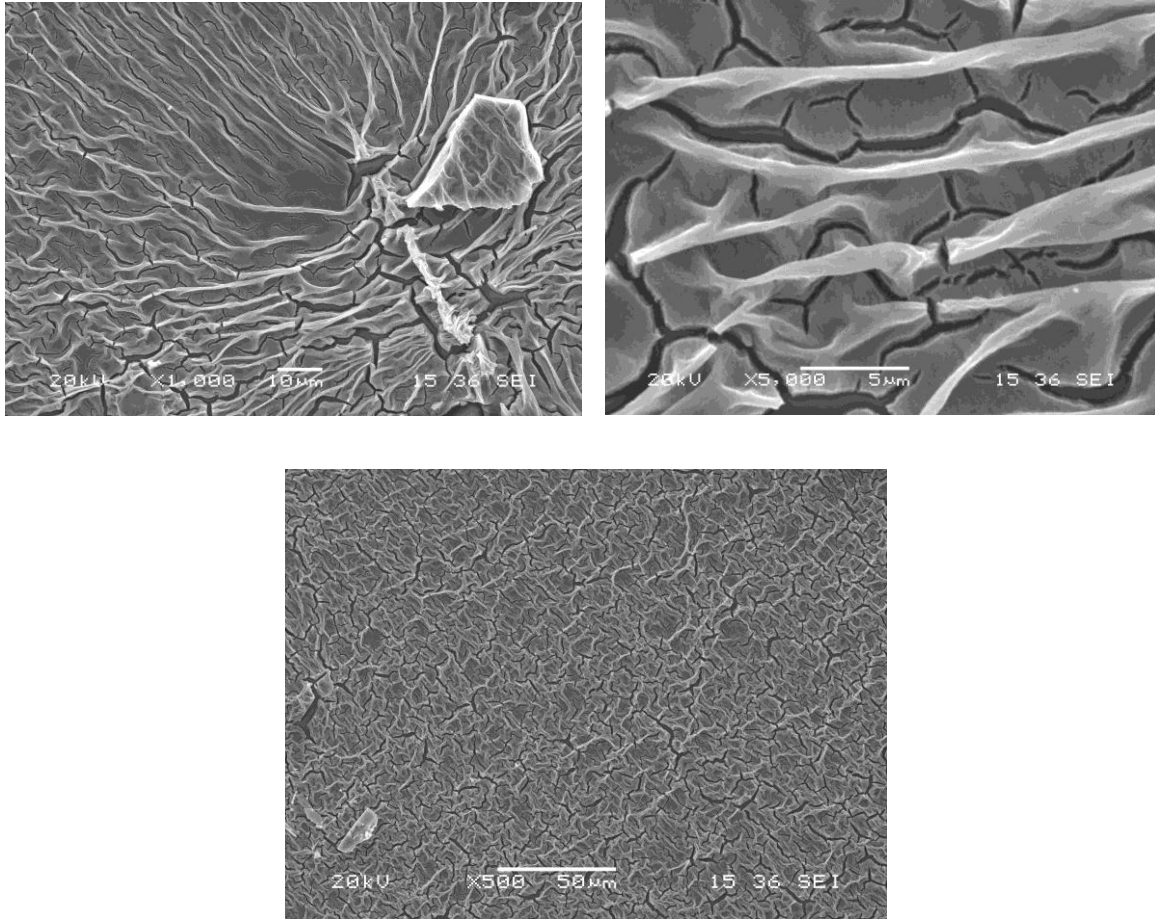


Şekil 4.17. %15 Al katkılı ZnO ince filmin X-ışını spektrumu.

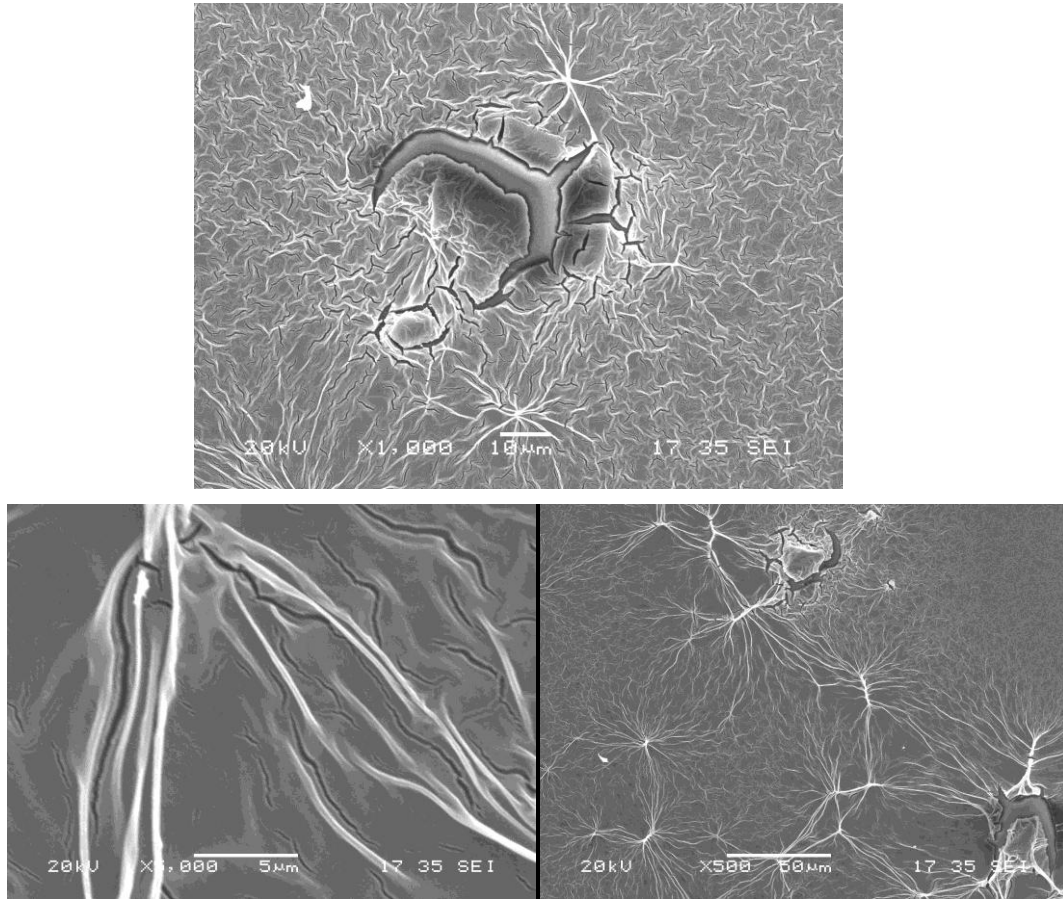
Alüminyum katkılı ZnO ince filmlerin X-ışını spektrumları incelendiğinde, alüminyum katkısı arttıkça kristal yapıdan amorflaşmaya doğru bir geçiş olduğu gözlenmiştir. %3'lük katkı sonrasında bu amorflaşma eğiliminin artmaya başladığı tespit edilmiştir. Bu çerçevede alüminyum katkılamada optimum katkı yüzdesinin %3 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç literatürdeki çalışmalarla da oldukça iyi bir uyum içindedir [11].

4.6.2. SEM spektrumları

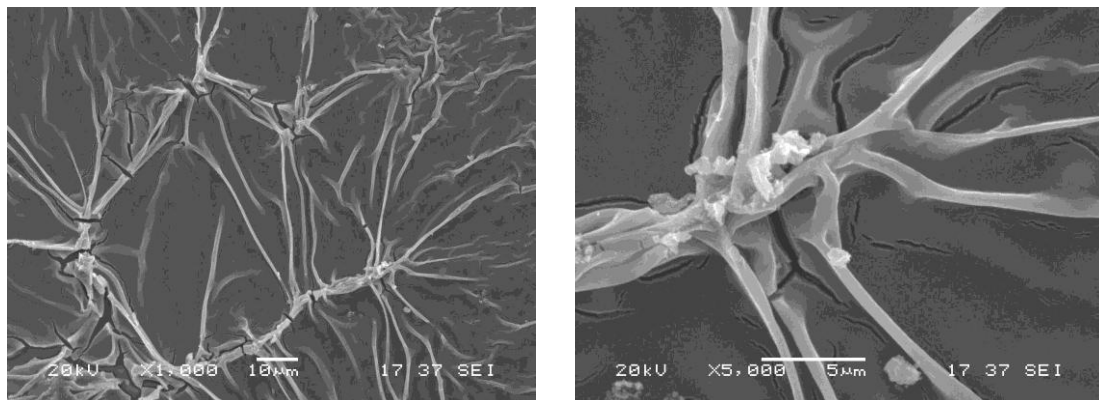
Farklı oranlarda alüminyum katkılanmış ZnO ince filmlerin farklı çözünürlüklerdeki SEM spektrumları 4.14-24 şekillerinde verilmişlerdir.



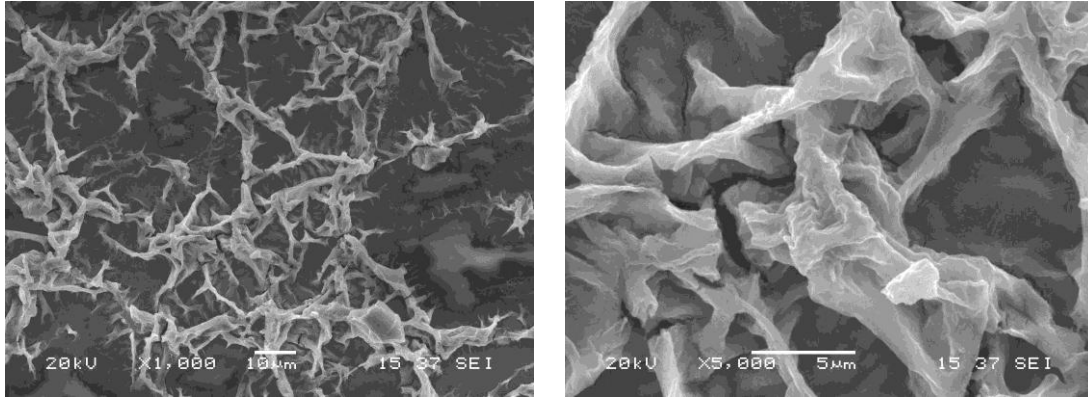
Şekil 4.18. %1 Al katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



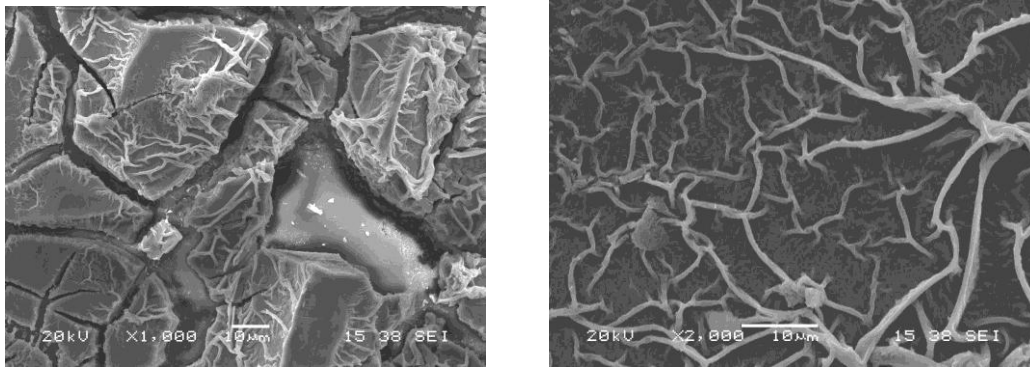
Şekil 4.19. %2 Al katkı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



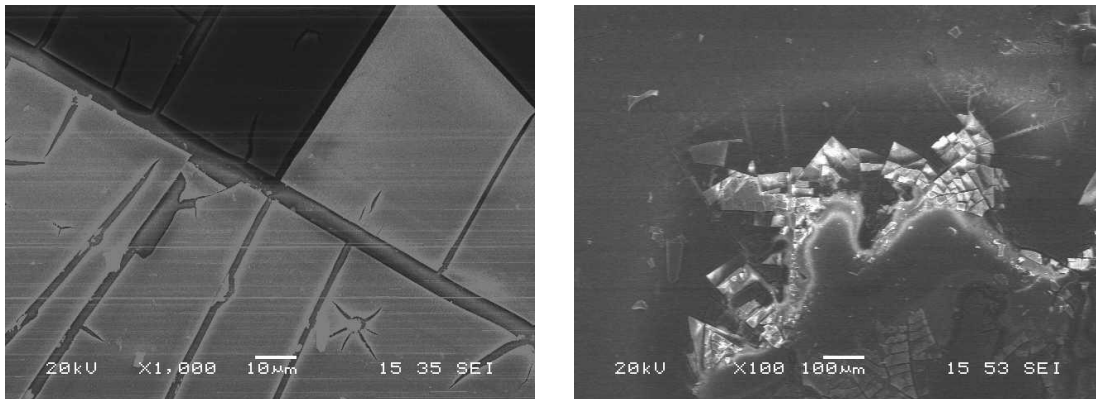
Şekil 4.20. %3 Al katkı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



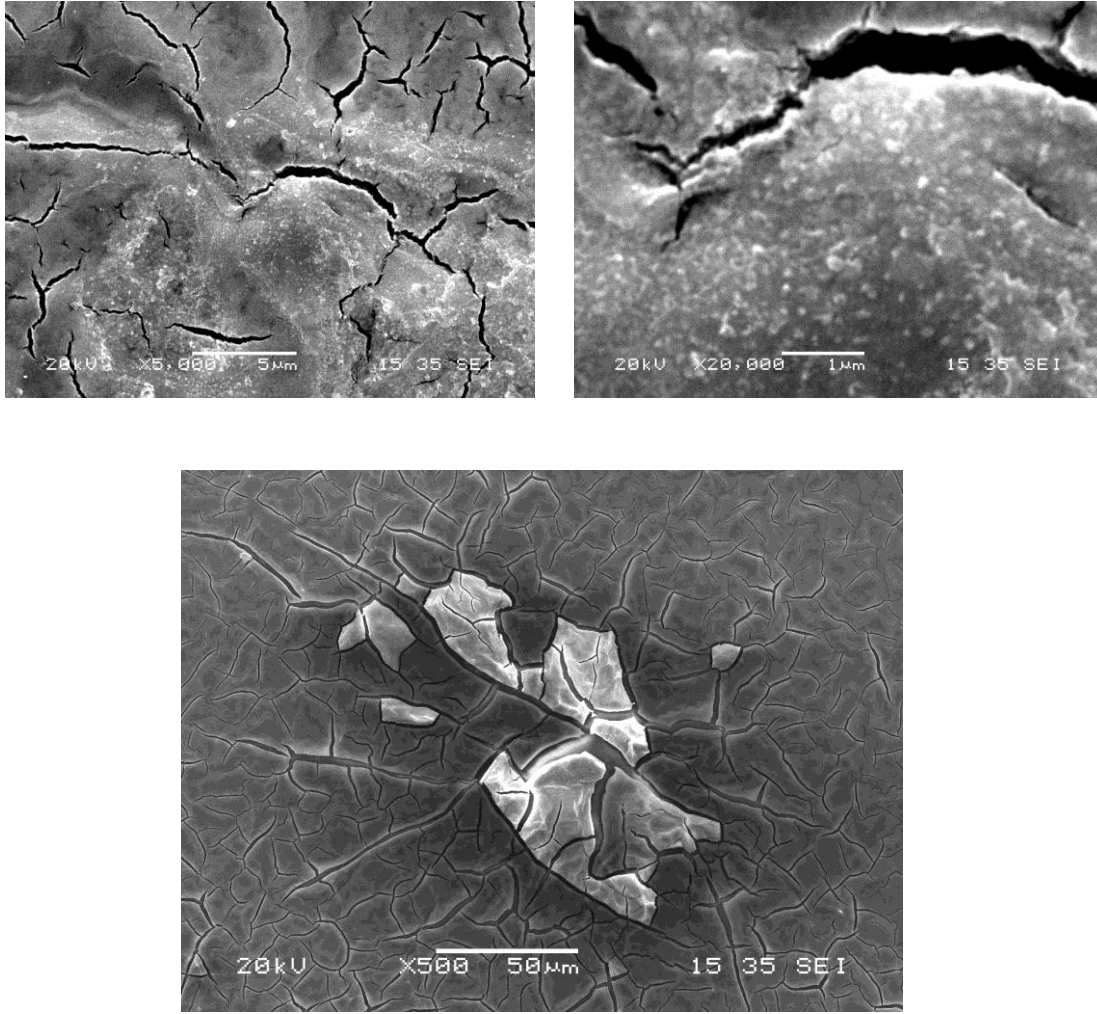
Şekil 4.21. %4 Al katkı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



Şekil 4.22. %5 Al katkı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



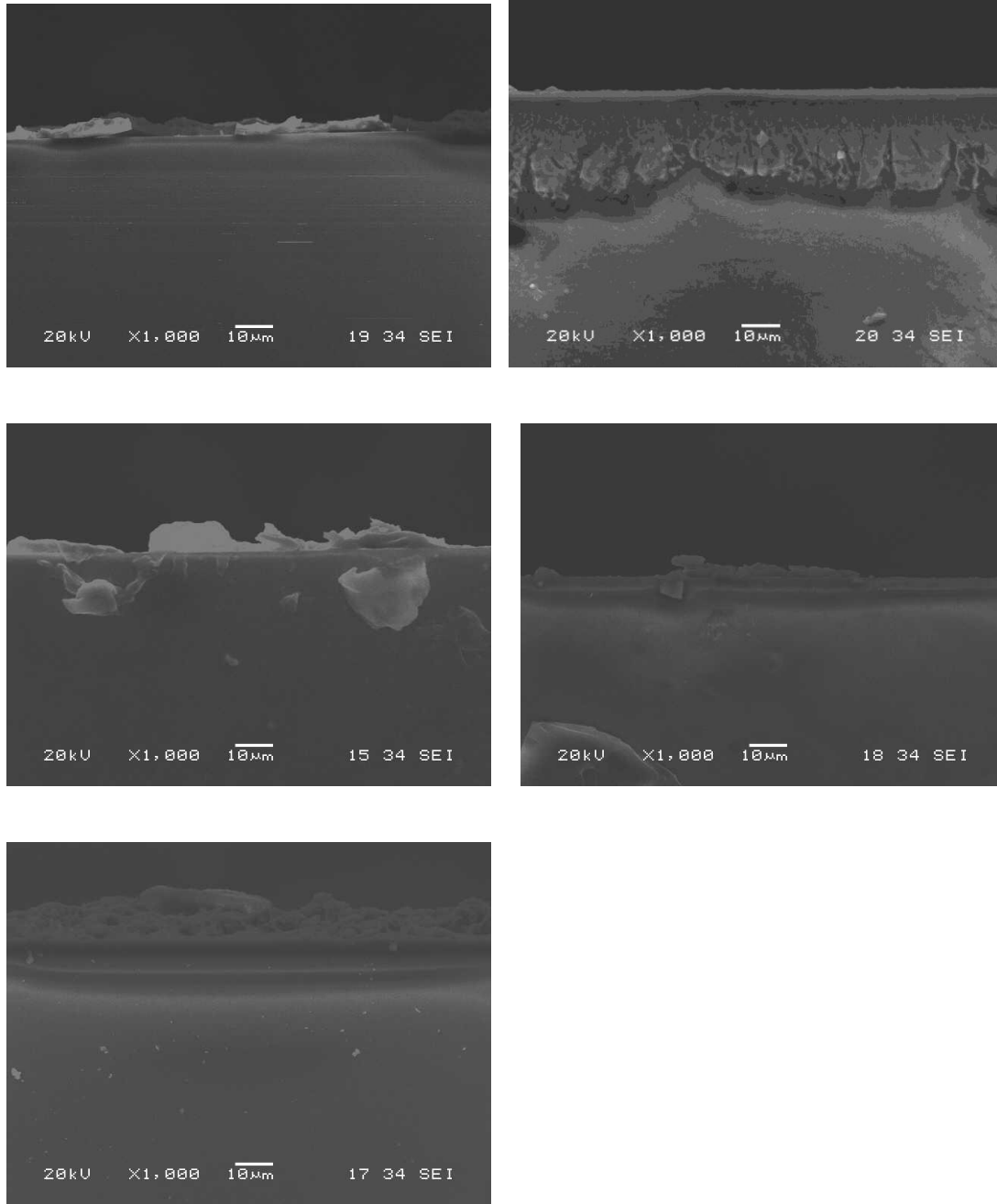
Şekil 4.23. %10 Al katkı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.



Şekil 4.24. %15 Al katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüleri.

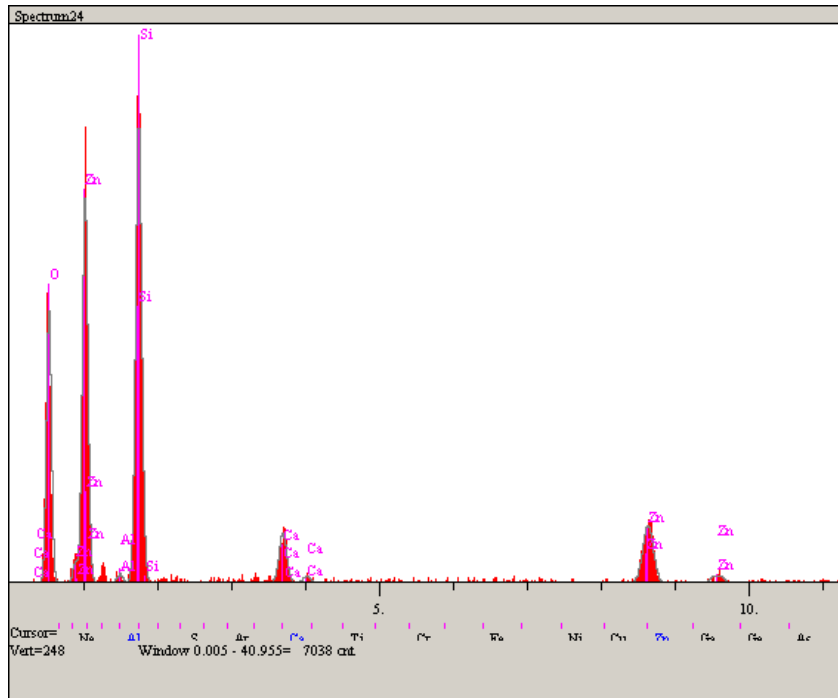
SEM görüntüleri elde edilen nano yapıların genelde üç boyutlu oldukları; iki boyutlu olarak ele alındığında ise filmlerde 0.5 μm genişlik ve 10 μm boylu nanoçubukların olduğu gözlenmiştir. Elde edilen yapıların yaklaşık olarak 2-3 μm derinliğe sahip oldukları belirlenmiştir (bkz. Şekil 4.21). Alüminyum katkılamanın nanoyapıların boyutlarını bir miktar büyüttüğü ve nanoçubuk formatından (2-boyutlu) nanoörümcek vari (3-boyutlu) bir oluşuma doğru geçiş meydana getirdiği gözlenmiştir. Elde edilen yapılar literatürde elde edilen yapılarla bir miktar benzerlik göstermekle birlikte [12], kullanılan çözelti miktarı, molarite, spin dönme hızı, tavlama sıcaklığı gibi deneysel parametrelerin farklı olmasından dolayı farklı geometrik şekilli nano yapılar (nanoçubuk, nanoörümcek, nanotatrapod gibi) üretildiği sonucuna varılmıştır.

Elde edilen ince filmlerin kalınlıkları da SEM görüntülerinden elde edilmeye çalışılmıştır. (Şekil 4.25).



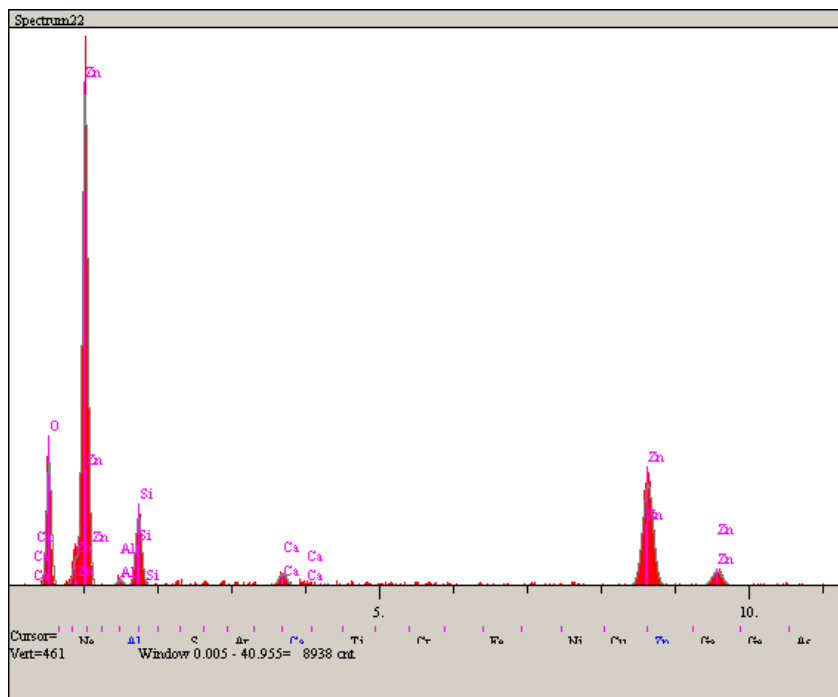
Şekil 4.25. Farklı yüzdede Al katkılanmış ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri (yandan görünüm).

SEM kalınlık ölçümlerinden elde edilen filmlerin hemen hepsinin ortalama 3-5 μm kalınlığa sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca SEM sonuçlarından hareketle yapıda alüminyum bulunduğu da garanti altına alınmıştır (bkz. Şekil 4.26)

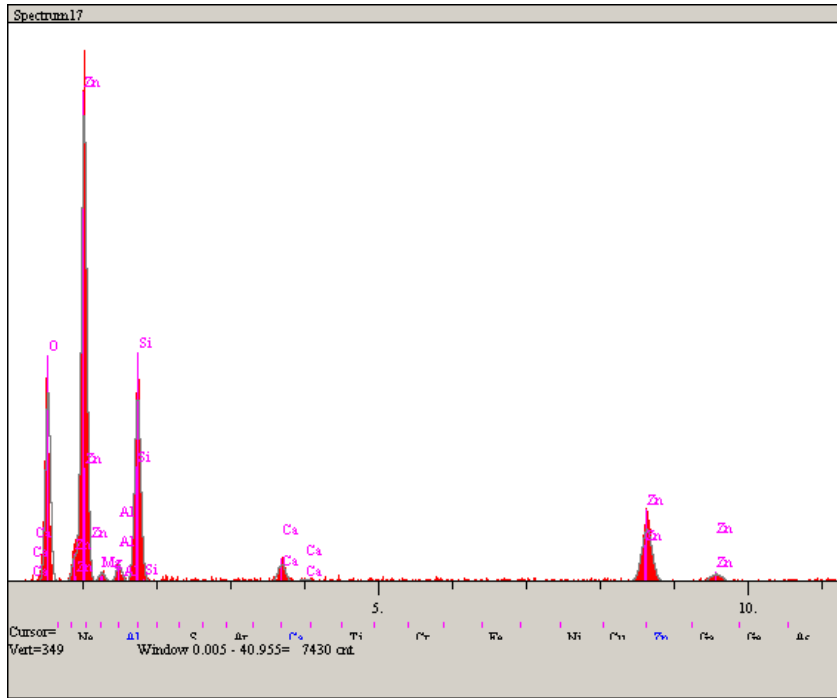


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc
O	Ka	103.84	6.442	51.887
Al	Ka	3.59	1.197	0.461
Si	Ka	213.65	9.240	22.928
Ca	Ka	28.11	3.352	3.177
Zn	Ka	45.22	4.251	21.547

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
O	Ka	87.65	5.919	34.606	wt.%
Al	Ka	4.96	1.408	0.729	wt.%
Si	Ka	59.52	4.877	6.965	wt.%
Ca	Ka	13.25	2.302	1.218	wt.%
Zn	Ka	149.00	7.717	56.482	wt.%



Şekil 4.26. a,b. Farklı yüzdede (sırayla %4 ve %5) Al katkılanmış ZnO ince filmlerin SEM spektrumundan elde edilmiş element içerik dağılımları.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
O	Ka	101.66	6.374	50.450	wt.%
Mg	Ka	5.57	1.492	1.119	wt.%
Al	Ka	10.45	2.044	1.627	wt.%
Si	Ka	120.25	6.933	15.504	wt.%
Ca	Ka	14.25	2.386	1.738	wt.%
Zn	Ka	57.51	4.794	29.562	wt.%

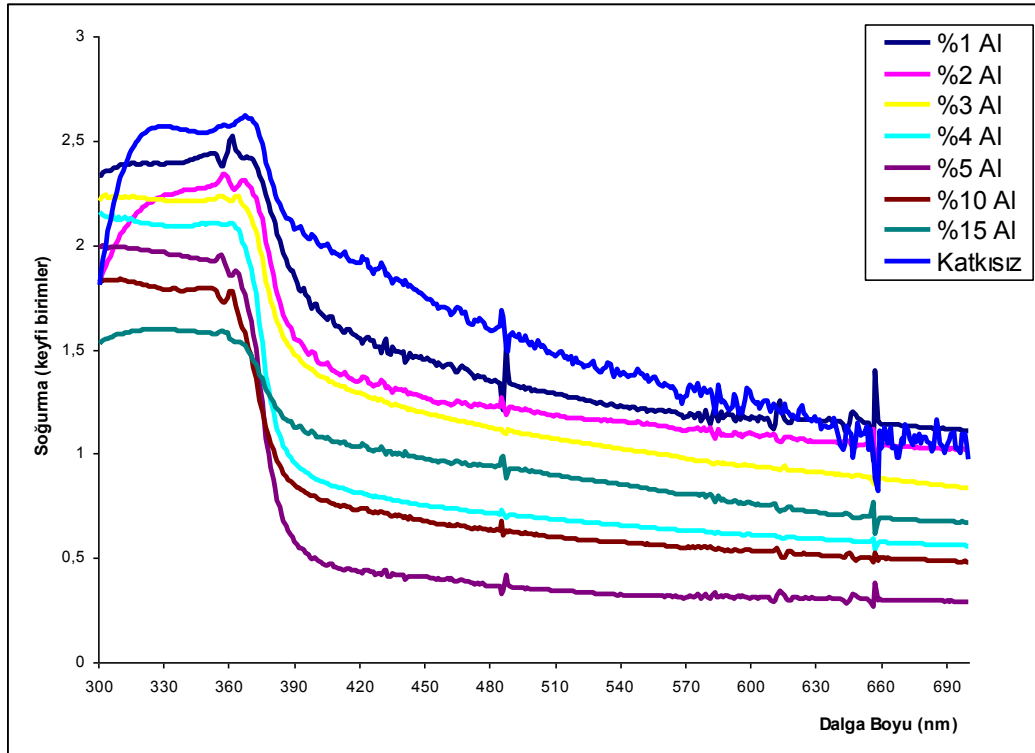
Şekil 4.26. c. % 15 Al katkılanmış ZnO ince filmlerin SEM spektrumundan elde edilmiş element içerik dağılımları.

4.6.3. Soğurma spektrumları

Farklı oranlarda (%1-15) Al katkılanmış ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.27), saf ZnO ince filmin 360 nm civarındaki soğurma pikinin %1 katkılı filmde 363 nm'ye doğru kaydığı, %2 Al katkılanmış filmde bu soğurma pikinin 4 nm'lik bir azalma ile 359 nm'ye doğru gerilediği (UV kayması), %3 katkı durumunda bu temel pikin 358 nm'ye ve %4 katkı durumunda ise 354 nm'ye kaydığı gözlenmiştir. %3 oranında Al katkılanmış numunelerin X ışını spektrumları hala daha kristal yapının korunduğunu bize gösterdiğinden bu kaymalar kristal formda yapıda varlığını hissettiren alüminyuma atfedilmişlerdir. %5 katkılı filmlerde bu pik 357 nm'ye ve %15 katkılamada ise 359 nm'ye kaymıştır (kızıla kayma). Bu

oranlarda katkılı filmlerin X ışını spektrumları amorf faza gidişi gösterdiklerinden bu kızıla kayış anlamlı bulunmuştur.

Genel manada katkılama yüzdesinin soğurma dalga boyunu UV bölgeye doğru kaydığı, yani kristal formun devam etmesi şartı ile ZnO ince filmin bant aralığının biraz daha büyüdüğü sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.27. Al katkılanmış ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları.

4.7. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada spin kaplama yöntemiyle üretilmiş saf ve alüminyum katkılı yarıiletken ince filmlerin bazı mekanik ve optik özellikleri incelenmeye çalışılmıştır. Saf ve Al katkılı ZnO ince filmlerin 600 °C sıcaklıkta tavlama yapıldığında kristalleştikleri, film kalınlığına bağlı olarak elde edilen nanoyapıların geometrik şekillerinin değişim gösterdikleri, soğurma spektrumlarında alüminyum katkılamasının optimum değerinin %3 civarında olduğu gözlenmiştir. X-ışını spektrumları da bu gözlemi doğrulamaktadır. Katkılama miktarı arttıkça temel ZnO soğurma pikinin 6

nm civarında kaydığı (%4 katkılamaya kadar) ve katkılama daha da arttırıldığında kaymanın kıvıla doğru döndüğü görölmüştür. Bu kayma amorflaşmaya bağlanmıştır.

Bu çalışmanın devamında elde edilen ZnO ince filmlerin TEM, elektriksel iletkenlik ve lüminesans ölçümleri de yapılabilir. Ayrıca bu filmlere Au, Pt, Cu, Zn ... gibi iletken maddelerle, Ge, Si, ... gibi yarıiletken maddelerin katkı maddesi değişik yüzdelerde katılması ve çalışmanın bu katkı elementleri için tekrarlanması düşünölebilir. Çok katmanlı katkılı ince filmler üretilip, bunların ışık salma özellikleri de araştırılabilir. Aynı yapıya katkı malzemesi olarak Co, Ni, Fe gibi ferroelektrik katkılamalar yapılarak ferroelektrik özellikler de incelenebilir.

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] Masuda, Y.,Kato, K.,Rapid growth of thick particulate film of crystalline ZnO in an aqueous solution
Thin Solid Films, V: 516, pp: 2474-7, 2008.
- [10] Carotta M.C. et.al., ZnO gas sensors:A comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films
Sensors and Actuators B, 137, pp:164-9, 2009.
- [11] Banerjee, A.N., Nandy, S., Ghosh, C.K.,Fabrication and characterization of

all-oxide heterojunction p-CuAlO₂ + x/n-Zn_{1-x}Al_xO transparent diode
for potential application in "invisible electronics"

Chattopadhyay, K.K., Thin Solid Films, V:515, p. 7324-30, 2007

- [12] Wang, W., Li, C., Zhang, J., Diao, X., Effects of atomic oxygen treatment on structures, morphologies and electrical properties of ZnO:Al films, Applied Surface Science, V:256, I: 14, pp: 4527-32, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Volkan KAYA, 22.04.1978'de Kırşehir'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kırşehir'de tamamladı. Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliğinden 2000 yılında mezun oldu. 2000 yılından beri Milli Eğitim Bakanlığına Bağlı Kurumlarda çalışmıştır. Halen Fatih Teknik ve Endüstri Meslek Lisesinde Fizik Öğretmeni olarak çalışmaktadır.