

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

**LANTANİT KATKILI YARIİLETKEN İNCE
FİLMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Özlem GÜLDALİ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İbrahim OKUR

Ocak 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LANTANİT KATKILI YARIİLETKEN İNCE
FİLMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Özlem GÜLDALI

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 18/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Kadir ESMER
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
İbrahim OKUR
Üye



Prof. Dr.
Erdoğan TARCAN
Üye



Prof. Dr.
Halim ÖZDEMİR
Üye



Doç. Dr.
Yusuf ATALAY
Üye

BEYAN

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

Özlem GÜLDALI

18.01.2017

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora süreçleri boyunca maddi ve manevi destekleri ile çalışma ortamı oluşturan, çalışmalarımnda bilgi ve birikiminden yararlandığım babacan tavırlarıyla benden yardımını esirgemeyen tez danışmanım değerli Hocam Prof.Dr. İbrahim OKUR'a sonsuz teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Çalışma boyunca yardımlarını ve desteğini esirgemeyen eşim Mahmut GÜLDALI'na, bugün sahip olduğum şeylere ulaşmam sırasında beni gerek maddi gerek manevi olarak destekleyen canım Annem Süriye ERTEK'e, kardeşlerim Özcan ERTEK'e, Öznur KAHRAMAN'a ve rahmetli babam Cafer ERTEK'e minnettarım.

SEM, XRD ve soğurma spektrumlarının elde edilmesinde laboratuvar imkanlarını bize sunan Uzm. Fuat KAYIŞ, Uzm. Murat KAZANCI, Arş.Gör. Armağan GÜNSEL ve Ahmet Turgut BİLGİÇLİ'ye, bu projenin maddi olarak desteklenmesini sağlayan BAPK Başkanlığına (BAPK, Proje No: 2012-50-02-037) ve TÜBİTAK'a (Proje No: 1649B031305861) teşekkürü bir borç bilirim.

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

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xvi
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xviii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
TEORİK VE DENEYSEL ALTYAPI.....	4
2.1. Katılar ve Özellikleri.....	4
2.1.1. Amorf katılar.....	4
2.1.2. Kristal katılar.....	4
2.1.3. Kristal katılarda temel kavramlar.....	5
2.1.4. Katıların elektriksel özellikleri.....	10
2.1.4.1. Atomlarda enerji seviyeleri ve bant yapıları.....	10
2.1.4.2. İletken.....	12
2.1.4.3. Yalıtkan.....	12
2.1.4.4. Yarıiletken.....	12
2.1.4.4.1. Katkısız yarıiletkenler.....	14
2.1.4.4.2. Katkılı yarıiletkenler.....	16
2.1.4.4.3. Diğer yarıiletken malzemeler.....	18

2.1.5. Katıların optik özellikleri.....	19
2.1.5.1. Temel soğurma olayı.....	19
2.1.5.1.1. Doğrudan (direct) bant geçişi.....	22
2.1.5.1.2. Dolaylı (indirect) bant geçişi.....	23
2.1.5.2. Geçirgenlik.....	25
2.2. Çinko Oksit (ZnO) ve Özellikleri.....	28
2.3. Geçiş Metalleri ve Özellikleri.....	31
2.3.1. Lantanitler.....	32
2.4. İnce Filmler ve Kaplama Yöntemleri.....	37
2.4.1. Buhar fazda büyütme.....	39
2.4.1.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD).....	39
2.4.1.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD).....	40
2.4.2. Sıvı fazda büyütme.....	40
2.4.2.1. Sol-jel yöntemi.....	40
2.4.2.1.1. Daldırarak kaplama yöntemi	42
2.4.2.1.2. Püskürtme ile kaplama yöntemi	43
2.4.2.1.3. Döndürerek kaplama yöntemi	44
2.4.2.2. Kimyasal banyo metodu (CBD).....	46
2.4.2.3. Elektrokimyasal yöntem.....	47
2.4.3. Katı fazda büyütme.....	47
2.4.3.1. Mekanik aşındırma.....	47
2.4.3.2. Devitrifikasyon.....	48
2.5. İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	48
2.5.1. X-ışını kırınımı (XRD).....	48
2.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	51
2.5.3. Spektroskopik ölçümler.....	53
2.5.3.1. UV-VIS spektrofotometre.....	55
2.5.3.2. Floresans spektrofotometre.....	56
2.6. Deneyde Kullanılan Malzeme ve Ekipmanlar.....	59
 BÖLÜM 3.	
ZnO İNCE FİLM DENEYSEL SONUÇLAR.....	62

3.1. Giriş.....	62
3.2. Sol-jel ve Numune Hazırlığı.....	64
3.3. XRD Ölçümleri.....	66
3.3.1. 500 °C’de tavllanmış numuneler.....	66
3.3.2. 1000 °C’de tavllanmış numuneler.....	67
3.3.3. XRD sonuç.....	68
3.4. SEM Sonuçları ve EDS Değerleri.....	69
3.4.1. 500 °C’de tavllanmış numuneler.....	69
3.4.2. 1000 °C’de tavllanmış numuneler.....	70
3.4.3. SEM ve EDS sonuç.....	71
3.5. UV-VIS Soğurma Spektrumları.....	72
3.5.1. 500 °C’de tavllanmış numuneler.....	72
3.5.2. 1000 °C’de tavllanmış numuneler.....	73
3.5.3. UV-VIS sonuç.....	73
 BÖLÜM 4.	
DİSPROSYUM KATKILI ZnO İNCE FİLMLER.....	75
4.1. Giriş.....	75
4.2. Sol-jel ve Numune Hazırlığı.....	76
4.3. XRD Ölçümleri.....	78
4.3.1. Farklı oranlarda Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numuneler.....	78
4.3.2. Farklı oranlarda Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numuneler.....	82
4.3.3. XRD sonuç.....	85
4.4. SEM Resimleri ve EDS Değerleri.....	86
4.4.1. Farklı Oranlarda Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numuneler.....	86
4.4.2. Farklı Oranlarda Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numuneler.....	89
4.4.3. SEM v EDS sonuç.....	91
4.5. UV-VIS Soğurma Spektrumları.....	93
4.5.1. Farklı oranlarda Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numuneler.....	93
4.5.2. Farklı oranlarda Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numuneler.....	96
4.5.3. UV-VIS sonuç.....	100

BÖLÜM 5.

LANTAN KATKILI ZnO İNCE FİLMLER	105
5.1. Giriş.....	105
5.2. Sol-jel ve Numune Hazırlığı.....	106
5.3. XRD Ölçümleri.....	108
5.3.1. Farklı oranlarda La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numuneler.....	108
5.3.2. Farklı oranlarda La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numuneler.....	112
5.3.3. Farklı oranlarda La:ZnO (1:0,5) katkılı numuneler.....	115
5.3.4. XRD sonuç.....	118
5.4. SEM Resimleri ve EDS Değerleri.....	119
5.4.1. Farklı Oranlarda La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numuneler.....	119
5.4.2. Farklı Oranlarda La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numuneler.....	123
5.4.3. Farklı oranlarda La:ZnO (1:0,5) katkılı numuneler.....	126
5.4.4. SEM v EDS sonuç.....	128
5.5. UV-VIS Soğurma Spektrumları.....	129
5.5.1. Farklı oranlarda La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numuneler.....	129
5.5.2. Farklı oranlarda La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numuneler.....	133
5.5.3. Farklı oranlarda La:ZnO (1:0,5) katkılı numuneler.....	136
5.5.4. UV-VIS sonuç.....	138

BÖLÜM 6.

LANTAN KATKILI ZnO TOZ DENEYSEL SONUÇLAR	143
6.1. Giriş.....	143
6.2. Sol-jel ve Toz Hazırlığı.....	143
6.3. XRD Ölçümleri.....	144
6.3.1. Toz numunelerin XRD ölçümleri.....	144
6.3.2. Tablet numunelerin XRD ölçümleri.....	146
6.3.3. XRD sonuç.....	147
6.4. SEM Resimleri ve EDS Değerleri.....	147
6.4.1. Toz numunelerin SEM resimleri ve EDS değerleri.....	147
6.4.2. Tablet numunelerin SEM resimleri.....	149
6.4.3. SEM sonuç.....	150

6.5. UV-VIS Soğurma Spektrumu Sonuçları	150
6.6. Floresans Spektrumları.....	151
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	152
KAYNAKLAR.....	154
ÖZGEÇMİŞ.....	158



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	10^{-10} metre
α	Soğurma katsayısı
°C	Santigrat derece
Dy	Disprosyum elementi
DyAc	Disprosyum asetat
E_g	Yasak enerji aralığı
E_p	Fononun enerjisi
h	Planck sabiti
I, I_0	Işık şiddeti
La	Lantan elementi
LaAc	Lantan asetat
λ	Dalgaboyu
n	Kırılma indisi
nm	Nanometre (10^{-9} m)
μm	Mikron (10^{-6} m)
M	Molarite veya molar
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
T	Sıcaklık (Kelvin cinsinden)
θ	Bragg yansıma açısı
UV-VIS	Moraltı-görünür bölge
ν, ν	Frekans
XRD	X-Işını Kırınımı (X-ray diffraction)
ZnO	Çinko oksit
ZnAc	Çinko asetat

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Amorf ve kristal SiO ₂ camın yapısı.....	5
Şekil 2.2.	İki boyutta a) örgü, b) baz, c) kristal yapı (Akyol, 2011)	6
Şekil 2.3.	(i) Üç boyutta birim hücre. (ii) Üç boyutta nokta örgü.....	6
Şekil 2.4.	Wigner-Sietz ilkel hücresi çizimi.....	7
Şekil 2.5.	Kübik bir kristalde bazı düzlemler.....	8
Şekil 2.6.	Hekzagonal birim hücre.....	8
Şekil 2.7.	Katılarda bant oluşumu.....	11
Şekil 2.8.	Elektron-hol çifti oluşumu.....	11
Şekil 2.9.	İletkenler, yalıtkanlar, katkılı ve saf yarıiletkenler [Lee,2001].....	14
Şekil 2.10.	Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi: a) T = 0, b) T > 0 (Caferov, 1998).....	15
Şekil 2.11.	n-tipi yarıiletken atomik yapısı ve bant yapısı.....	16
Şekil 2.12.	p-tipi yarıiletken atomik yapısı ve bant yapısı.....	17
Şekil 2.13.	İnce bir filmdeki soğurma.....	19
Şekil 2.14.	Foton enerjisi ile uyarılma. (a) Uyarılma, elektron-hol çiftlenimi. (b) Kristale ısı aktarımı. (c) Elektron-hol birleşimi.....	20
Şekil 2.15.	Bir yarıiletkende temel soğurma spektrumu.....	21
Şekil 2.16.	Bir yarıiletkende doğrudan bant geçişi.....	23
Şekil 2.17.	Bir yarıiletkende dolaylı bant geçişi (Ilıcan ve ark.,2005).....	24
Şekil 2.18.	$(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ ye göre değişimi.....	25
Şekil 2.19.	ZnO'nun kristal yapısı (Özgür, 2005).....	28
Şekil 2.20.	ZnO'nun farklı kristal halleri, a) roksalt (B1), b) zink-blend (B3) ve c) vürtzit (B4), Zn ve O atomları sırasıyla gri ve siyah kürelerle gösterilmiştir (Morkoç ve Özgür,2009).	29
Şekil 2.21.	Nadir toprak elementlerinin periyodik tablodaki yeri.....	33
Şekil 2.22.	İnce film üretim teknikleri.....	38
Şekil 2.23.	Sol-jel yöntemi ve basamakları (Keskenler, 2012).....	41

Şekil 2.24.	Daldırma ile kaplama yöntemi.....	43
Şekil 2.25.	Püskürtme ile kaplama yöntemi.....	43
Şekil 2.26.	Döndürme kaplama tekniği şematik gösterimi.....	44
Şekil 2.27.	Spin kaplama cihazında film kalınlığının dönme hızı, süresi, damlatılan sıvı hacmine göre değişim grafikleri.....	45
Şekil 2.28.	Kullanılan spin kaplama cihazı.....	45
Şekil 2.29.	Kimyasal banyo metodu blok diyagramı (Canci, 2009).....	46
Şekil 2.30.	Ardışık düzlemlerde X-ışını kırınımının meydana gelmesi (Polat, 2009).....	49
Şekil 2.31.	XRD cihazı ve mekanizması.....	50
Şekil 2.32.	Kullanılan SEM cihazı ve şematik gösterimi.....	53
Şekil 2.33.	Işının soğurulması ve salınması	54
Şekil 2.34.	UV-VIS spektroskopisinin temel bileşenleri (Polat, 2009).....	55
Şekil 2.35.	Kullanılan UV-VIS spektrometre cihazları.....	55
Şekil 3.36.	Atomik floresans türleri.....	56
Şekil 2.37.	Atomik floresans spektroskopisi.....	57
Şekil 2.38.	Kullanılan floresans spektrofotometre cihazı.....	59
Şekil 2.39.	İnce film üretim aşamasında kullanılan cihazlar.....	61
Şekil 3.1.	α fazındaki Zn_2SiO_4 (willemit) kristal yapısı.....	64
Şekil 3.2.	0,5M ZnO ince filmlerin üretiminin akış diyagramı.....	65
Şekil 3.3.	500°C’de 30dk.tavlanan 0,5M ZnO ince filmin XRD spektrumu.	66
Şekil 3.4.	500°C’de 6 saa tavlanan 0,5M ZnO ince filmin XRD spektrumu.	66
Şekil 3.5.	1000 °C’de 30dk. tavlanan 0,5M ZnO filmin XRD spektrumu....	67
Şekil 3.6.	1000 °C’de 6h tavlanan 0,5M ZnO ince filmin XRD spektrumu..	67
Şekil 3.7.	500 oC’de 30 dk. tavlanmış ZnO ince filmin büyüme yönleri.....	68
Şekil 3.8.	500 °C’de 30dk. tavlanan 0,5M ZnO ince filmin SEM resmi ve EDS değerleri.....	69
Şekil 3.9.	500 °C’de 6saat tavlanan 0,5M ZnO ince filmin SEM resmi ve EDS değerleri.....	70
Şekil 3.10.	1000 °C’de 30 dk. tavlanan 0,5M ZnO ince filmin SEM resmi ve EDS değerleri.....	70
Şekil 3.11.	1000 °C’de 6saat tavlanan 0,5M ZnO ince filmin SEM resmi ve	

	EDS değerleri.	71
Şekil 3.12.	500 °C’de 30 dk.(solda) ve 6saat(sağda) tavlanan 0,5M ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	72
Şekil 3.13.	1000 °C’de 30 dk.(solda) ve 6saat(sağda) tavlanan 0,5M ZnO ince filmin XRD spektrumu.....	73
Şekil 4.1.	Farklı oranlarda Disprosyum katkılı 0,5M ZnO ince filmlerin üretiminin akış diyagramı	77
Şekil 4.2.	%2, Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	78
Şekil 4.3.	%5, Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	79
Şekil 4.4.	%10, Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	79
Şekil 4.5.	%20, Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	80
Şekil 4.6.	%50, Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	80
Şekil 4.7.	%80, Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	81
Şekil 4.8.	%100; 0,2M Dy kullanılan numunenin XRD spektrumu.....	81
Şekil 4.9.	%2 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	82
Şekil 4.10.	%5 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	82
Şekil 4.11.	%10 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	83
Şekil 4.12.	%20 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	83
Şekil 4.13.	%50 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	84
Şekil 4.14.	%80 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	84
Şekil 4.15.	%100; 0,5M Dy kullanılan numunenin XRD spektrumu.....	85
Şekil 4.16.	ZnO içerisine katkılanan 1000 °C’de tavlanan ince filmlerin (i) 0,2M (ii) 0,5M Dy katkıları için XRD deseni; a) katkısız ZnO, b) %2, c) %10, d) %50 Dy:ZnO ve h) %100 Dy ₂ O ₃ ince filmler. Kırınım piklerinin bazılarının ait olduğu fazlar şekil üzerinde gösterilmiştir.....	86
Şekil 4.17.	%2 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	86
Şekil 4.18.	%5 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.....	87
Şekil 4.19.	%10 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.....	87
Şekil 4.20.	%20 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.....	87
Şekil 4.21.	%50 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS	

	değerleri.....	88
Şekil 4.22.	%100; Dy (0,2M) numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	88
Şekil 4.23.	%2 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	89
Şekil 4.24.	%5 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.....	89
Şekil 4.25.	%10 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.....	89
Şekil 4.26.	%20 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.....	90
Şekil 4.27.	%50 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	90
Şekil 4.28.	%80 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.....	90
Şekil 4.29.	%100; Dy (0,5M) numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	91
Şekil 4.30.	%20 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin arakesit alanı SEM resmi.....	92
Şekil 4.31.	%2 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu....	93
Şekil 4.32.	%5 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu....	93
Şekil 4.33.	%10 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu...	94
Şekil 4.34.	%20 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu...	94
Şekil 4.35.	%50 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu...	95
Şekil 4.36.	%80 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu...	95
Şekil 4.37.	%100; Dy (0,2M) kullanılan numunenin soğurma spektrumu....	96
Şekil 4.38.	%2 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu....	96
Şekil 4.39.	%5 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu....	97
Şekil 4.40.	%10 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu...	97
Şekil 4.41.	%20 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu...	98
Şekil 4.42.	%50 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu...	98
Şekil 4.43.	%80 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu...	99
Şekil 4.44.	%100; Disprosyum (0,5M) kullanılan numunenin soğurma spektrumu.....	99
Şekil 4.45.	0,2M Disprosyum katkılı çinko oksit ince filmlerin UV-vis spektrumları (190-250 nm dalgaboyu aralığında resmedilmiştir), a) %2, b) %10, c) %50, Dy katkılı ZnO ince filmler ve d) katkısız ZnO ince film.....	100

Şekil 4.46.	0,2M Disprosyum katkılı çinko oksit ince filmlerin UV-VIS spektrumları (190-250 nm dalgaboyu aralığında resmedilmiştir), a) %2, b) %10, c) %50, Dy katkılı ZnO ince filmler ve d) katkısız ZnO ince film.....	100
Şekil 4.47.	0,2M Disprosyum katkılı çinko oksit ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu; a) %2, b) %10, c) 50, Dy katkılı ZnO ince filmler ve d) katkısız ZnO ince film.....	101
Şekil 4.48.	0,2M Dy ile farklı oranlarda katkılanmış filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ foton enerjisi grafiği; a) %2, b) %10, c) %50, disprosyum katkılı ZnO ince filmler ve d) %100 Dy ₂ O ₃ ince film.....	102
Şekil 4.49.	Disprosyum katkılı çinko oksit ince filmlerin kırma indisi-dalgaboyu grafiği; a) %2, b) %10, c) %50, d) %100 Dy ₂ O ₃ ve e) katkısız ZnO ince filmler.....	103
Şekil 5.1.	Farklı oranlarda Lantan katkılı 0,5M ZnO ince filmlerin üretiminin akış diyagramı.....	107
Şekil 5.2.	%2 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	108
Şekil 5.3.	%5 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	109
Şekil 5.4.	%10 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	109
Şekil 5.5.	%20 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	110
Şekil 5.6.	%50 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	110
Şekil 5.7.	%80 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	111
Şekil 5.8.	%100; 0,2M Lantan kullanılan numunenin XRD spektrumu.....	111
Şekil 5.9.	%2 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	112
Şekil 5.10.	%5 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	112
Şekil 5.11.	%10 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	113
Şekil 5.12.	%20 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	113
Şekil 5.13.	%50 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	114
Şekil 5.14.	%80 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	114
Şekil 5.15.	%100; 0,5M Lantan kullanılan numunenin XRD spektrumu.....	115
Şekil 5.16.	%2 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	115
Şekil 5.17.	%5 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.....	116
Şekil 5.18.	%10 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu (9 kat).	116

Şekil 5.19.	%20 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu (8 kat).	117
Şekil 5.20.	%50 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu (3 kat).	117
Şekil 5.21.	La:ZnO (0,5M:0,5M) ince filmlerin XRD deseni; a) katkısız ZnO (0,5M), b) %2, c) %5,d) %10, e) %20, f) %50, g) %80 ve h) %100 La:ZnO ince filmler. Kırınım piklerinin bazılarının ait olduğu fazlar şekil üzerinde gösterilmiştir.....	118
Şekil 5.22.	%2 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	119
Şekil 5.23.	%5 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	120
Şekil 5.24.	%10 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	120
Şekil 5.25.	%20 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	121
Şekil 5.26.	%50 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	121
Şekil 5.27.	%80 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	122
Şekil 5.28.	%100; La (0,2M) numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	122
Şekil 5.29.	%2 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	123
Şekil 5.30.	%5 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	123
Şekil 5.31.	%10 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	124
Şekil 5.32.	%20 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	124
Şekil 5.33.	%50 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	125
Şekil 5.34.	%80 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	125
Şekil 5.35.	%100 La (0,5M) numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	126

Şekil 5.36.	%2 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	126
Şekil 5.37.	%5 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	127
Şekil 5.38.	%10 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	127
Şekil 5.39.	%20 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	128
Şekil 5.40.	%50 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.....	128
Şekil 5.41.	%2 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.....	129
Şekil 5.42.	%5 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.....	130
Şekil 5.43.	%10 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu....	130
Şekil 5.44.	%20 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu....	131
Şekil 5.45.	%50 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu....	131
Şekil 5.46.	%80 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu....	132
Şekil 5.47.	%100; 0,2M Lantan kullanılan numunenin soğurma spektrumu...	132
Şekil 5.48.	%2 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.....	133
Şekil 5.49.	%5 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.....	133
Şekil 5.50.	%10 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu....	134
Şekil 5.51.	%20 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu....	134
Şekil 5.52.	%50 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu....	135
Şekil 5.53.	%80 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu....	135
Şekil 5.54.	%100; 0,5M Lantan kullanılan numunenin soğurma spektrumu...	136
Şekil 5.55.	%2 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.....	136
Şekil 5.56.	%5 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.....	137
Şekil 5.57.	%10 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.....	137
Şekil 5.58.	%20 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.....	138
Şekil 5.59.	%50 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.....	138
Şekil 5.60.	La:ZnO (0,5M:0,5M) ince filmlerin UV-VIS spektrumları (190-260 nm dalgaboyu aralığında resmedilmiştir), a) katkısız ZnO, b) %2, c) %5, d) %10, e) %20, f) %50, g) %80 lantan katkılı	

	ZnO ve h) 100% lantanyum oksit filmler.....	139
Şekil 5.61.	Lantan katkılı çinko oksit ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu; a) katkısız ZnO, b) %2, c) %5, d) %10, e) %20, f) %50, g) %80 lantan katkılı ZnO ve h) %100 lantanyum oksit filmler.....	140
Şekil 5.62.	0,5M La ile farklı oranlarda katkılanmış ZnO ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ foton enerjisi grafiği.....	141
Şekil 5.63.	Çeşitli katkılama yüzdeliklerindeki E_g değerleri.....	141
Şekil 5.64.	Farklı katkılama oranlarındaki ince filmlerin kırılma indisinin dalgaboyuna göre değişimi, a) %5, b) %10, c) %20, d) %50 e) %80 lantan katkılı ZnO.	142
Şekil 6.1.	Tozların hazırlık aşamasındaki akış diyagramı.....	143
Şekil 6.2.	Toz ZnO, XRD deseni.	144
Şekil 6.3.	%50 katkılı toz La:ZnO, XRD deseni.....	145
Şekil 6.4.	Toz La(OH) ₃ , XRD deseni.....	145
Şekil 6.5.	Tablet ZnO, XRD deseni.....	146
Şekil 6.6.	%50 katkılı tablet La:ZnO, XRD deseni.....	146
Şekil 6.7.	Toz La(OH) ₃ , XRD deseni.....	147
Şekil 6.8.	Toz ZnO'nun SEM resmi ve EDS değerleri.....	148
Şekil 6.9.	%50 katkılı toz La:ZnO'nun SEM resmi ve EDS değerleri.....	148
Şekil 6.10.	Toz La(OH) ₃ 'ün SEM resmi ve EDS değerleri.....	148
Şekil 6.11.	Tablet ZnO'nun SEM resmi.....	149
Şekil 6.12.	%50 katkılı tablet La:ZnO'nun SEM resmi.....	149
Şekil 6.13.	Tablet La(OH) ₃ 'ün SEM resmi.....	149
Şekil 6.14	%50 katkılı toz La:ZnO'nun tanecik yapısı	150
Şekil 6.15.	Toz numunelerin UV-VIS spektrumları (200-1400 nm dalgaboyu aralığında resmedilmiştir), a) %100 La(OH) ₃ , b) %50 La katkılı ZnO ve c) %100 ZnO.	151

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Üç boyutta Bravais örgüleri.....	9
Tablo 2.2.	ZnO bileşiğinin fiziksel özellikleri (Babür,2012).....	30
Tablo 2.3.	Lantanitler ve elektron dağılımları (Tezcan, 2007).....	34
Tablo 2.4.	Lantanit iyonlarının elektron dağılımları (Kittel, 1996).....	35
Tablo 2.5.	Lantanitlerin kullanım alanları (Staff,1975).....	36
Tablo 2.6.	Mikroskopların farklı özellikleri.....	52
Tablo 2.7.	Kullanılan malzemeler ve özellikleri.....	60
Tablo 2.8.	Ölçümde kullanılan cihazların listesi.....	60
Tablo 3.1.	Günümüze kadar ZnO ile ilgili yapılan çalışmalar.....	62
Tablo 3.2.	Elde edilen ZnO ince filmlerin tane boyutu.....	69
Tablo 4.1.	Dy katkı için kullanılan solların yoğunluklarına göre içerdikleri madde miktarları.....	77
Tablo 5.1.	La katkı için kullanılan solların yoğunluklarına göre içerdikleri madde miktarları.....	107
Tablo 6.1.	Toz, tablet ve ince filmler için floresans salma dalgaboyları.	151

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Sol-jel, spin kaplama, lantanit, ZnO, ince film

Bu çalışmada spin kaplama yöntemi ile kuartz cam üzerinde büyütülen farklı molarite (0,2M, 0,5M, 1M) ve yüzdeliklerdeki (%2, 5, 10, 20, 50, 80, 100) lantanit (La, Dy) katkılı, katkısız ZnO ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir.

Giriş bölümünden sonraki ikinci bölümde temel kavramlar verilerek, teorik ve deneysel alt yapı hazırlanmıştır. Üçüncü bölümde 0,5M katkısız ZnO, 500 ve 1000 °C'de 30dk. ve 6 saat tavllanmış numunelere ait sonuçlar verilmiştir. Lantanit katkılar için literatürle uyumlu olabilmesi doğrultusunda sonraki deneylerin 1000 °C'de 6 saat tavlama yapılarak elde edilmesine karar verilmiştir. Dördüncü bölümde ağır nadir toprak elementlerin grubundan seçilen Disprosyum elementi ile beşinci bölümde ise hafif nadir toprak elementleri grubundan seçilen Lantan elementi ile hazırlanan katkılı ve katkısız ince filmler üretilmiştir. Elde edilen filmlerin üretim aşamaları ile yapısal ve optik özelliklerini ifade eden (XRD, SEM, EDS, UV-VIS ölçümlerine ait) sonuçlar ilgili bölümlerde verilmiştir. Altıncı bölümde ise 0,5M'daki lantan asetat ve çinko asetat sollarının %50 oranda karıştırılıp kurutulması ile elde edilen katkılı ve katkısız tozlar 1000 °C'de 6 saat tavllanmış ve elde edilen tozların bir kısmı tablet haline getirilerek oluşan ürünlerin aynı şekilde yapısal optik incelemeleri yapılmıştır. Son bölümde ise sonuçlar özetlenerek ileri çalışmalar için öneride bulunulmuştur.

Yapılan bu çalışmada elde edilen katkılı ve katkısız tüm çinko oksit filmlerin 1000 °C'de 6 saat tavlama durumunda willemite fazının açığa çıktığı gözlenmiştir. UV-VIS spektrumunda tavlama sıcaklığı arttıkça 370 nm'de bulunan temel soğurma pikinin 195 nm civarına doğru kaydığı ve bunun da willemite fazının oluşmasıyla doğrudan ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Disprosyum katkılı ZnO ince filmlerde optik özellikler incelenmiş, soğurma bandının 195 nm civarında, saf disprosyumun E_g yasak enerji bant aralığının 1,5 eV ve katkılı numunelerin ortalama 5,9 eV civarında yasak enerji bant aralıklarına sahip oldukları gözlenmiştir. Lantan katkılı ZnO ince filmlerde 0,5M katkılama seviyesi seçilmiştir. XRD ve SEM sonuçlarından hareketle ZnO ile birlikte birçok fazın (La(OH)_3 , La_2O_3 , LaOOH , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) meydana gelmiştir. Katkılama arttıkça 195 nm'deki soğurma bandının 225 nm'ye doğru kaydığı ve filmlerin yasak enerji bant aralığının 0,3 eV kadar azaldığı gözlenmiştir. Toz lantan katkılı numunelerde sadece La(OH)_3 ve ZnO kristal yapılar kendini göstermiştir. Floresans spektrumlarında toz ve tabletler için salma piklerinin yerinin değişmediği ZnO, La:ZnO ve La(OH)_3 için sırasıyla 505, 468 ve 380nm olduğu tespit edilmiştir.

OPTICAL PROPERTIES OF LANTHANIDE DOPED SEMICONDUCTOR THIN FILMS

SUMMARY

Keywords: Sol-gel, spin coating, lanthanides, ZnO, thin film

In this thesis it is aimed to investigate the structural and optical properties of pure ZnO and La, Dy doped (2, 5, 10, 20, 50, 80, 100%) ZnO thin films on quartz substrates at different molarities (0,2M, 0,5M, 1M) by using spin coating technique.

After the introduction chapter the fundamental principles related to the work is given in Chapter 2. In Chapter 3 the experimental results for the pure ZnO samples annealed at 500 ve 1000 °C for 30min and 6 hours at 0,5 M level are given. From the experimental results the 1000 °C annealing is chosen for the following experiment as it gives the best literature agreement. In Chapter 4 dysprosium is chosen as heavy lanthanide element to be the dopant whereas lanthanum is chosen as the lighter one (Chapter 5). For both elements various dopant levels are used and the thin films are produced. XRD, SEM, EDS and UV-vis spectra are given in related chapters. In Chapter 6 experimental results for the powder form of the lanthanum doped ZnO samples are given. In Chapter 7 the experimental results are summarized and a future work is proposed.

From the experimental results it has been found that the all pure and doped ZnO thin films display the willemite phase if they were annealed at 1000 °C for 6 hours. As the annealing temperature is increased then the main absorption peak at 370 nm seems to shift to 195 nm which is a sign that the willemite phase is present (which is apparent in XRD and EDS result). In the ZnO samples doped with dysprosium, it has been found that the absorption band for pure dysprosium is situated at 195 nm and the energy gap is about 1,5 eV whereas the energy bands for the ZnO doped ones stay about 5,9 eV. For the lanthanum doping 0,5M level is chosen. From the XRD and SEM results, various crystal phases are produced (La(OH)_3 , La_2O_3 , LaOOH , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). It has been found that the increase in doping level shifts the absorption band towards 225 nm. The increase in doping level lowers the engergy band about 0,3 eV. In powder lanthanum doped zinc oxide samples only La(OH)_3 and ZnO crystal structures are observed. In the fluorensence spectra the emission peaks at 505, 468 and 380 nm for ZnO, La:ZnO and La(OH) are observed, respectively.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bir yüzey üzerine kaplanmış ve kalınlığı 0,5 nm ile birkaç μm arasında olan filmler ince film olarak adlandırılabilirler. İnce filmler kullanılan malzemenin farklılaşmasına göre şeffaf, iletken, süperiletken, yarıiletken, alaşımlı, inorganik, polimerik, organik, payroelektrik, ferroelektrik ince filmler olarak çeşitli şekillerde üretilebilmektedir. Bunların arasına yarıiletken filmler ve yarıiletken malzemeler çağımızda en dikkat çeken araştırma konuları arasındadır. Çünkü normal şartlar altında yarıiletkenler yalıtkan olup ısı, ışık, elektriksel gerilim ve ya manyetik etki gibi dış etkiler ile iletken duruma geçmekte bu etkiler ortamdan kaldırıldığında ise tekrar yalıtkan hale geri dönmektedirler. Bu özellikleriyle makro sistemden mikro sisteme hatta nano sisteme kadar pek çok uygulamaları vardır. Bizim çalışmamızın temelini oluşturan yarıiletken ince filmler bu özelliklerinden dolayı teknolojiye yoğun bir şekilde kullanılmakta ve pek çok bilimsel alanda inceleme konusu olmaktadır. Yarıiletkenler üzerinde ayrıca mekanik, optik ve elektriksel özellikleri konusunda araştırmalar yapılmaktadır.

Son yıllarda ince filmler gibi nano yapılar üzerinde yapılan araştırmalar bu boyutlardaki malzemelerde şimdiye kadar bilinmeyen yeni fiziksel ve kimyasal özellikler ortaya çıkarmıştır. Bu malzemelerin parçacıklarının boyutunun değişimi ile özelliklerinin de değişkenlik göstermesi nedeniyle çeşitlilik artmış ve gelecek vadeden bir teknoloji alanının oluşumuna da ön ayak olmuştur (Somer ve ark., 2007)). Bilinen yarıiletken nano malzemeler arasında ZnO , MgO , Al_2O_3 , Cu_2O SnO_2 ve TiO_2 gibi genellikle 3 eV'tan yüksek geniş bant aralıklı metal oksit yarıiletkenler önemli yere sahiptir. Çeşitli altlıklar üzerinde kolay büyütülebilir ve ucuz olması sebebiyle kimyasal sensörler, yüzey kaplamaları ve optoelektronik alanında yoğun olarak kullanılmaktadır.

Literatür incelendiğinde de son zamanlarda ZnO ince filmlerin yapısal, optiksel, elektriksel özelliklerinin iyi sonuç vermesi ve doğrudan bant aralığına (3.27 eV) sahip olması nedeniyle ümit verici oksit malzeme olarak ortaya çıkmıştır. ZnO, II-VI grubu yarıiletkenler arasında sayılmaktadır ve görünür bölgede geçirgen bir malzemedir. Wurtzite yapılı n-tipi yarıiletkenidir. Zehirsiz olması, düşük maliyeti ve kolay üretilmesi açısından dikkat çekicidir. Ayrıca doğrudan bant aralığı özelliğinden hareketle lazer ışığı salabilmesi nedeniyle optoelektronik endüstrisinde aranan yarıiletken bir malzeme olmaktadır. Aynı zamanda ZnO iletkenliği tavlama ve katkılandırma ile kolaylıkla kontrol edilebilen iletken bir malzemedir. Bu eşsiz özelliklerinden dolayı pek çok alanda kullanılmaktadır. Örneğin katkısız ve katkılı ZnO ince filmler; saydam iletkenlerde, güneş pili camlarında, gaz algılayıcılarında, yüzey ses dalga devrelerinde ve düz panel göstergelerinde elektronik ve optoelektronik devre aygıtı olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda katkılı ince filmler üzerinde yapılan araştırmalarda nadir toprak elementlerinin (La, Dy, Nd, Ce, Sm, Gd...) lüminesans, fotokataliz ve diğer elektriksel özelliklere sahip olmasıyla ince filmlere düşük yüzdeliklerde bile katkıldığında sergiledikleri özellikleriyle optoelektronik teknolojisi uygulamalarında kullanılabileceği fark edilmiştir. Üretilen filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri uygun katkı malzemesi secimi ve farklı yüzdeliklerde katkılanmasıyla değişebildiği görülmüştür.

Üretim yöntemlerine baktığımızda saf ve katkılı ince filmlerin eldesinde sol-jel, 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) yöntemleri gibi değişik ıslak ve kuru kimyasal/fiziksel yöntemler kullanılabilmektedir. Bu yöntemler arasında sol jel yöntemlerinden olan spin kaplama (spin-coating) tekniği solüsyonu altlık üzerinde biriktirmenin kolaylığı, kullanılan malzemelerin ve ekipmanların ucuz olması gibi önemli avantajlara sahiptir. Hem kristal hem de amorf yüzeylerde geniş alanlarda kaplama yapılabilir. Ayrıca geleneksel tavlama yöntemleriyle kristal kalitesi arttırılabilmektedir.

Bu tez çalışmasında tüm faktörler göz önüne alınarak yüksek lisans çalışmalarının devamı niteliğinde olacak şekilde ilk etapta ZnO ince filmler üzerinde yoğunlaşmıştır. Nadir toprak elementlerinden (Lantanitler) olan Lantan (La^{+3}) ve Disprosyum (Dy^{+3}) seçilerek ZnO ince filmlerin içerisine farklı yüzdeliklerde, farklı yoğunlukta katkılanarak spin kaplama tekniği ile kuratz altlıkların üzerinde katkı ve saf ince filmler oluşturulmuştur. İkinci etapta ise uygun görülen molaritedeki ve yüzdelikteki Lantan katkı ve saf solüsyonlardaki kimyasallar ısıyla uçurularak yüksek sıcaklıkta ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) uzun sürede (6 saat) tavlannmıştır. Ortaya çıkan toz numunenin bir kısmı tablet haline getirilmiş ve bu numunelerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Üretilen tüm numunelerin XRD, SEM, EDS, UV-VIS ve floresans ölçümleri yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 2. TEORİK VE DENEYSEL ALTYAPI

2.1. Katılar ve Özellikleri

Maddeler doğada katı, sıvı, gaz ve plazma hali olmak üzere dört temel halde bulunurlar.

Sıcaklık ve basınç gibi bir dış etkiye maruz kalmadığı müddetçe sıkıştırılamayan sabit hacimli ve belirgin şekillere sahip sert maddelere genel olarak katı maddeler denir. Tüm maddeler yeteri kadar soğutulduğu zaman katıları oluştururlar veya aksine tüm katılar fiziksel yollarla sıvı, gaz ve plazma haline geçebilirler. Katı maddeler içerisindeki atomların diziliş özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılırsa doğada amorf ve kristal olmak üzere iki durumda bulunabilirler.

2.1.1. Amorf katılar

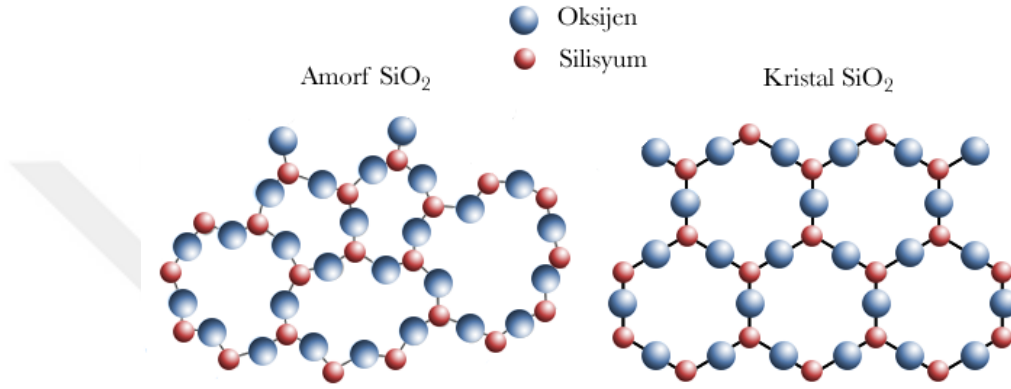
Katılara ait bazı mekanik özellikleri göstermelerine rağmen atom ya da molekülleri belli bir düzene göre istiflenmemiş katılara denir. Kısa mesafelerde atomları arasında bir düzenlilik olsa bile uzun mesafede düzensizlik hâkimdir. Amorf katılar ısıtılınca gitgide yumuşayarak akıcılık kazandıkları için belirli bir erime noktasından bahsedilemez ancak bu katıların mekanik sağlamlığı, kırılma indisi, elektrik iletkenliği, ısı iletkenliği ve sertliği katı üzerinde her yönde aynıdır. Örnek olarak tereyağı, cam, lastik ve plastik verilebilir (Aydın ve ark., 2001).

2.1.2. Kristal katılar

Atom, iyon ya da molekülleri belli bir düzene göre istiflenmiş katılara kristal yapıdaki katılar denir. Düzenli diziliş, tekrarlanan karaktere sahiptir. Herhangi bir doğrultu boyunca gidildiğinde atomlar arası uzaklık ve atomların çevreleri birbirine

özdeşdir. Düzenli yapının en küçük hacimsel birimine birim hücre denir. Birim hücre toplam kristalin bütün geometrik özelliklerine sahiptir. Birim hücrelerin yan yana dizilmesinden yapının tamamı elde edilir. Bütün metaller, bazı seramikler kristal yapıya sahiptirler.

Amorf ve kristal katıların yapısı Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Amorf ve kristal SiO_2 camının yapısı.

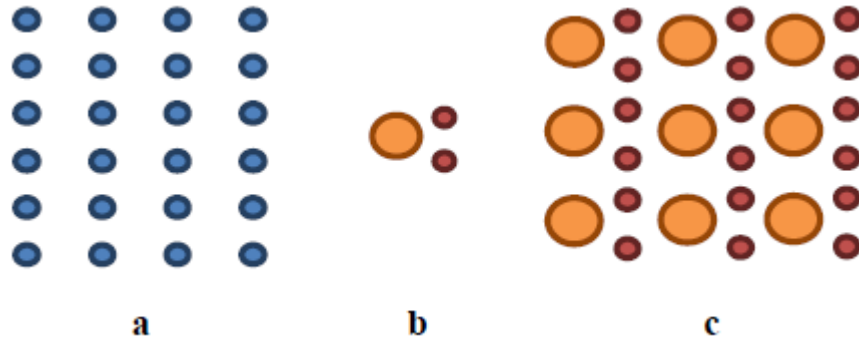
2.1.3. Kristal katılarda temel kavramlar

Kristal örgü: Mükemmel bir kristal, uzayda birbirini tekrar eden, sonsuz bir diziliş periyotlu ve örgü noktalarına özdeş yerleşmiş atom grupları ya da moleküllere sahip örgü adı verilen yapıdan oluşur [Kittel, 1986]. Bütün kristaller örgü ve baz ile tanımlanmaktadır. Örgü her bir noktası özdeş komşuluklara sahip ve sonsuz bir diziliş ile uzayı dolduran yapıya denir. Her biri özdeş olarak birbirini tekrarlayan bu örgü noktaları üzerine tutunan özdeş atom gruplarına da baz denir (Şekil 2.2.). Örgü noktaları özdeş yapılara sahip olduğundan bir örgü noktasından diğerine gidildiğinde örgüde herhangi bir değişim olmaz, üç boyutlu uzayda örgü noktalarının konumları **a**, **b** ve **c** ile gösterilen üç temel dönüşüm vektörüyle tanımlanmaktadır. Bu vektörlerin aralarındaki açılar (α , β , γ) ile gösterilir (Şekil 2.3.(i)).

Bu üç vektörün kombinasyonu bize herhangi bir örgü noktasının uzaydaki konumu olan T dönüşüm vektörünü verir.

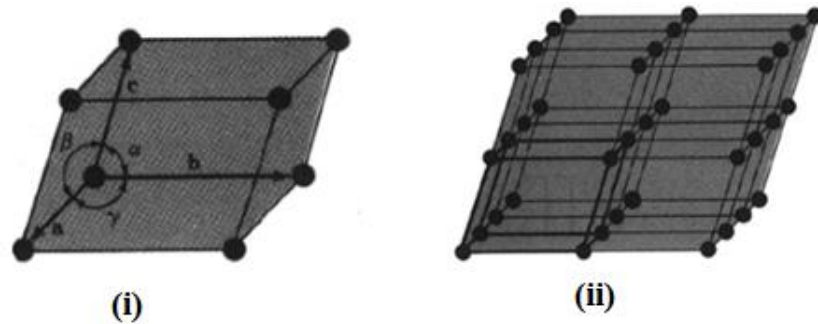
$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (2.1)$$

Burada n_1, n_2, n_3 keyfi tamsayılarıdır. $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ ve $\mathbf{c}$ 'nin seçilen en küçük değerleri 'ilkel örgü vektörleri' olarak adlandırılır. Bu vektörler hücreyi tarif ederler ve hücrenin kristalografik eksenleri adını alırlar.



Şekil 2.2. İki boyutta a) örgü, b) baz, c) kristal yapı (Akyol, 2011).

İlkel örgü vektörlerinin üç boyutlu uzayda tanımladığı hacme ise 'birim hücre' denir (Şekil 2.3.(i)). Birim hücreler de tıpkı örgü noktaları gibi sonsuz bir şekilde uzay içerisinde birbirini takip edecek biçimde bir dizilişe sahiptirler. Kristal yapı en basit şekilde "örgü" ile "bazların" toplamı olarak düşünülebilir (Şekil 2.3.(ii)).

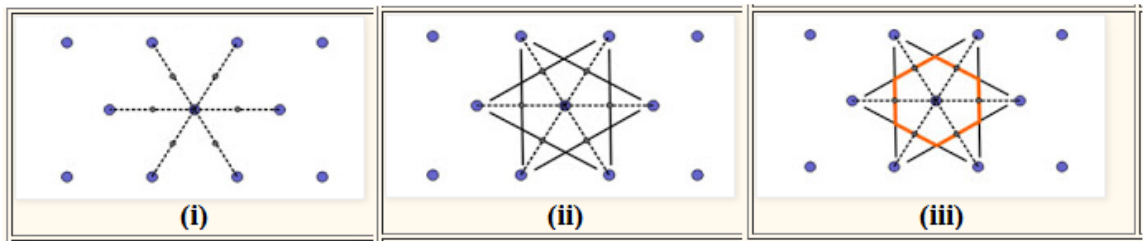


Şekil 2.3. (i) Üç boyutta birim hücre. (ii) Üç boyutta nokta örgü.

İlkel ya da ilkel olmayan dönüşüm vektörleri $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ ve $\mathbf{c}$ 'nin skaler büyüklüklerine 'örgü sabiti' adı verilir. Eğer örgü vektörleri ilkel yani en küçük değerde seçilmişler ise bu vektörlerin toplamının oluşturduğu minimum birim hacme 'ilkel birim hücre' denir ve ilkel birim hücrede daima bir örgü noktası bulunur. İki çeşit ilkel hücre

vardır. Bunlardan biri örgü noktası köşelerde olan ilkel hücrelerdir. İkincisi ise örgü noktaları merkezde olan ilkel hücrelerdir.

Örgü noktası merkezde olan ilkel hücelere Wigner-Seitz hücresi denir. Hücre oluşturulurken ilk olarak bir örgü noktası seçilerek buna en yakın komşularını birleştiren çizgiler çizilir (Şekil 2.4.(i)). İkinci olarak çizgilere dik olan ve ortalarından geçen çizgiler çizilir (Şekil 2.4.(ii)). Son olarak oluşan en küçük kapalı alan Wigner-seitz primitif hücresidir (Şekil 2.4.(iii)).

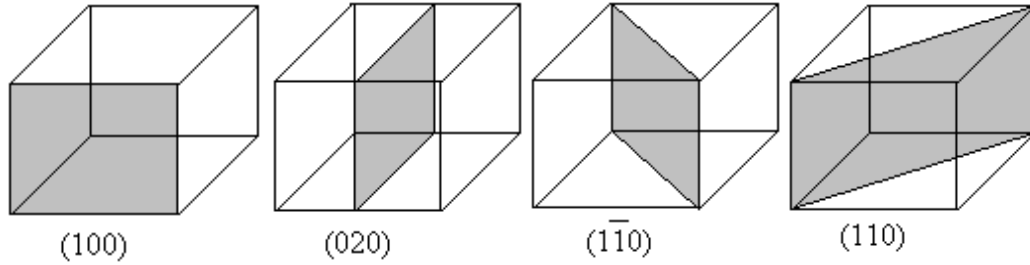


Şekil 2.4. Wigner-Seitz ilkel hücresi çizimi.

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

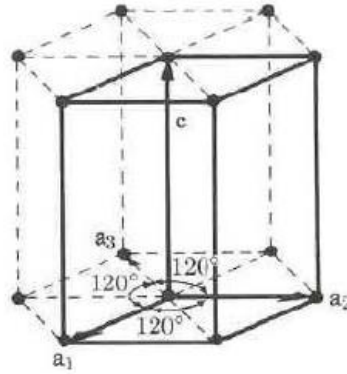
1. P düzleminin a, b ve c eksenlerini kestiği noktaların yerleri sırasıyla a, b ve c örgüsü sabitleri cinsinden bulunur. Bu kesim noktalarına sırasıyla x, y ve z denir.
2. x/a , y/b , z/c oranları hesaplanır.
3. İkinci maddedeki oranların tersleri alınarak yeni a/x , b/y , c/z oranları oluşturulur.
4. Üçüncü maddedeki oranların ortak bir çarpanla çarpımı sonucu en küçük tamsayılar elde edilir. Bu tamsayılar P düzleminin Miller indisleridir ve P

düzlemi (hkl) şeklinde ifade edilir. Şekil 2.5'te kübik kristal sisteminde bazı düzlemler gösterilmiştir (Ertek, 2011).



Şekil 2.5. Kübik bir kristalde bazı düzlemler.

Miller indisleri kullanırken, hekzagonal kristal yapıda bazı karışıklıklar ortaya çıkabilir. Bu yüzden böyle kristal yapılar için, biraz değişik bir gösterim şekli kullanılmaktadır. Hekzagonal kristal yapıda kolaylık için üç yerine dört eksen kullanılır. a_1 , a_2 , a_3 ve c eksenleri ile düzlemler belirlenirse bu eksenlere karşılık gelen indisler (hkil) olarak alınır. Hekzagonal kristal yapıda sözü edilen dört eksen Şekil 2.6.'de gösterilmektedir (Durlu, 1996).

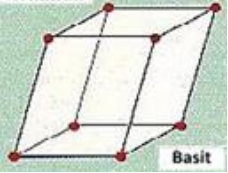
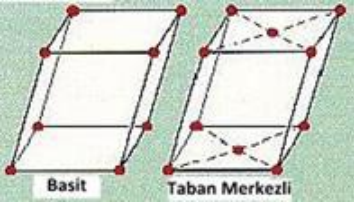
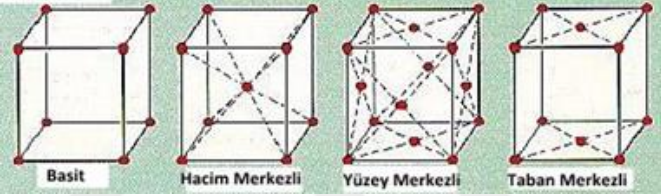
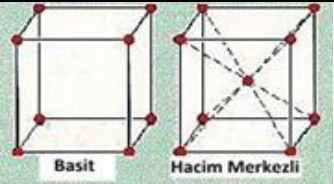
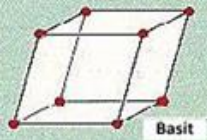
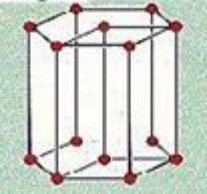


Şekil 2.6. Hekzagonal birim hücre.

Örgüler sahip oldukları simetri türüne göre de sınıflandırılabilirler. Üç boyutlu uzayda örgü vektörlerinin büyüklüğü ve bu vektörler arasındaki açılara ve küresel simetriye bağlı olarak farklı örgü simetrileri oluşur. Farklı simetri sayesinde farklı 7 nokta gruplu örgü tipi oluşur, bu örgülere “Bravais örgüsü” adı verilir. Bu örgü tipleri uzay gruplarına göre de 14 farklı yapı içerirler. Keyfi simetriye sahip olan kristal yapılarının ise nokta grubuna göre 32, uzay grubuna göre ise 230 örgü tipi vardır. Tüm Bravais örgüleri ilkel örgü olacak diye bir kural yoktur, bu tamamen

kristal yapısıyla ve seçilen birim vektörlerle alakalıdır. Tablo 2.1’de üç boyutlu uzaydaki Bravais örgüleri gösterilmektedir (Albayrak, 2012).

Tablo 2.1. Üç boyutta Bravais örgüleri.

Kristal sistemi	Birim hücre özellikleri	Örnekler
Triklinik	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
Monoklinik	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	
Ortorombik	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Kübik	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Trigonal	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$, $\neq 90^\circ$	
Hekzagonal	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$	

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

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

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

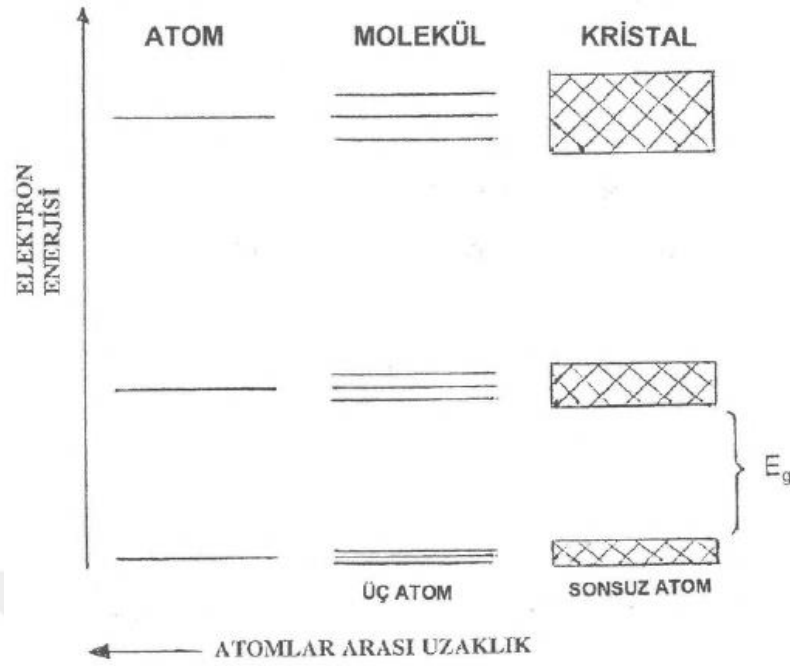
Yüzey Merkezli Kübik: Köşelerde oturan sekiz örgü noktasına ek olarak, her bir yüzeyde bir örgü noktası bulunur. Dolayısıyla her bir yüzeydeki örgü noktasının iki birim hücre tarafından paylaşıldığı düşünülürse birim hücrede ($(1/8 \times 8) + (1/2 \times 6) = 4$) toplam 4 örgü noktası bulunur (Durlu, 1996).

2.1.4. Katıların elektriksel özellikleri

2.1.4.1. Atomlarda enerji seviyeleri ve bant yapıları

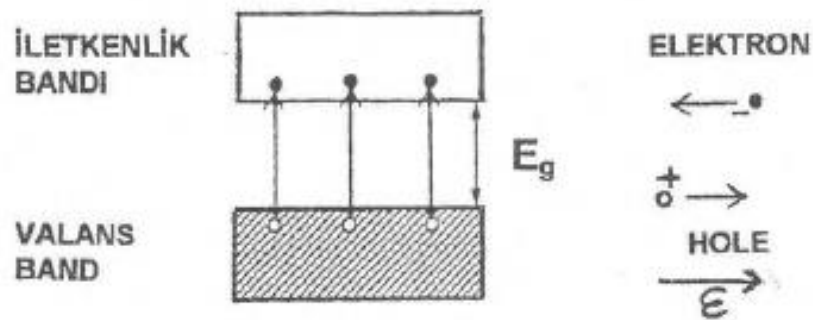
Kuantum mekaniğine göre bir atomda elektronların bulunabileceği belirli yörüngeler vardır. Her elektron yörüngesi bir enerji düzeyidir. Bir katıdaki atomlar birbirine yaklaştığında, yani atomlar arası uzaklık azaldıkça, enerji düzeyleri üst üste biner ve düzeyler bant (kuşak) oluşturacak şekilde genişler (Şekil 2.7.).

Bant içindeki düzeyler arasında 10^{-14} eV kadar küçük enerji farkları varsa da, bantlar sürekli yapı da kabul edilirler. Elektronların bulunduğu en üst enerji bandına “değerlik bandı (valance band)”, bu bandın hemen üstünde belli bir yasak enerji aralığı (E_g) ile ayrılmış bulunan boş enerji bandına da “iletkenlik bandı (conduction band)”denir (Özek, 1998; Gündüz, 1999). Değerlik bandının en üst değeri E_v , iletkenlik bandının en alt değeri E_c ile gösterilir.



Şekil 2.7. Katılarda bant oluşumu.

Mutlak sıfır noktasında (absolute zero: -273°C) tüm elektronlar değerlik bandındadır. Sıcaklık yükseldiğinde, yasak enerji aralığından (forbidden energy gap: E_g) daha fazla enerji kazanan elektronlar iletkenlik bandına yükselerek serbest kalırlar ve arkalarında pozitif yüklü bir "boşluk" (hol) bırakırlar; Şekil 2.8. ve böylece bir elektron-hol çifti oluşur.



Şekil 2.8. Elektron-hol çifti oluşumu.

Elektrik alanı uygulandığında, elektron ve holler zıt yönde hareket eder ve akım oluştururlar.

Maddeler elektrik özelliklerine göre iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olmak üzere üç gruba ayrılırlar (Özek, 1998).

2.1.4.2. İletken

Gerilim uygulandığında elektrik akımını iyi ileten malzemelere denir. Değerlik bandındaki elektron sayısı 4'ten küçük olan maddeler genel olarak iletken özellik sergilerler. İletkenlerde değerlik bandı ya kısmi dolu ya da değerlik ve iletkenlik bantları üst üste binmiş haldedir (Şekil 2.9.). Böylece dolu ve boş moleküler yörüngeler arasında önemli bir aralık yoktur (Sorar, 2008). Bu da gerilim altında madde içindeki elektronların serbestçe hareketini sağlar. Örneğin bakır atomunun son yörüngesinde sadece bir elektron bulunmaktadır. Bu nedenle bakır iyi bir iletkenidir. Altın ve gümüş de iyi iletkenlere örnek olarak verilebilir.

2.1.4.3. Yalıtkan

Gerilim uygulandığında elektriği iletmeyen veya çok alçak düzeyde ileten malzemelere yalıtkan denir. Atom yapısı açısından bakıldığında, son yörüngelerinde (değerlik bandı) 4'ten çok elektron bulunduran tüm maddeler az ya da çok yalıtkandır. İyi bir yalıtkanda değerlik bandı tamamen doludur. Değerlik bandı ve en yakın boş bant arasında geniş bir yasak enerji aralığı (E_g) vardır. Böylece elektronlar serbestçe hareket edebilecekleri boş bir seviyeye geçemez ve iletkenlik sağlanmaz (Şekil 2.9.). Örnek olarak cam, mika, kâğıt, plastik ve tahta verilebilir.

2.1.4.4. Yarıiletken

Gerilim uygulandığında elektrik akımının bir değere kadar akmasına izin vermeyen, bu değerden sonra sonsuz küçük direnç gösteren maddelerdir. Normal halde yalıtkandır ancak ısı, ışık ve manyetik etki altında iletkenlik özelliği kazanırlar. Doğal yarıiletkenlerin değerlik bandında genellikle 4 elektron bulunmaktadır. Örneğin elektronikte yaygın olarak kullanılan yarı iletkenler Germanyum ve Silisyumdur. Tüm yarı iletkenler son yörüngelerindeki atom sayısını 8'e tamamlama

abasinda olduklarından bir germanyum maddesinde komşu atomlar son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortak kullanırlar.

Silisyum ve Germanyum devre elemanı üretiminde saf olarak kullanılmaz. Bu maddelere katkı katılarak Pozitif ve Negatif maddeler elde edilir. Pozitif (+) maddelere “p-tipi”, Negatif (-) maddelerede “n-tipi” maddeler denir. Yalıtkan maddeler de katkılanarak yarıiletken maddeler oluşturulabilir. Yalıtkan ve iletkenlik bandı arasında yer alan katkı bandı bir köprü görevi görür. Böylece yalıtkan bant ve katkı bantları arasında elektronların karşılıklı geçişi mümkün olur (Şekil 2.9.) (Sorar, 2008). Tabiatta basit bir element olarak bulunduğu gibi laboratuvar ortamında ZnO gibi bileşik olarak da elde edilebilir .

Yalıtkanlar için,

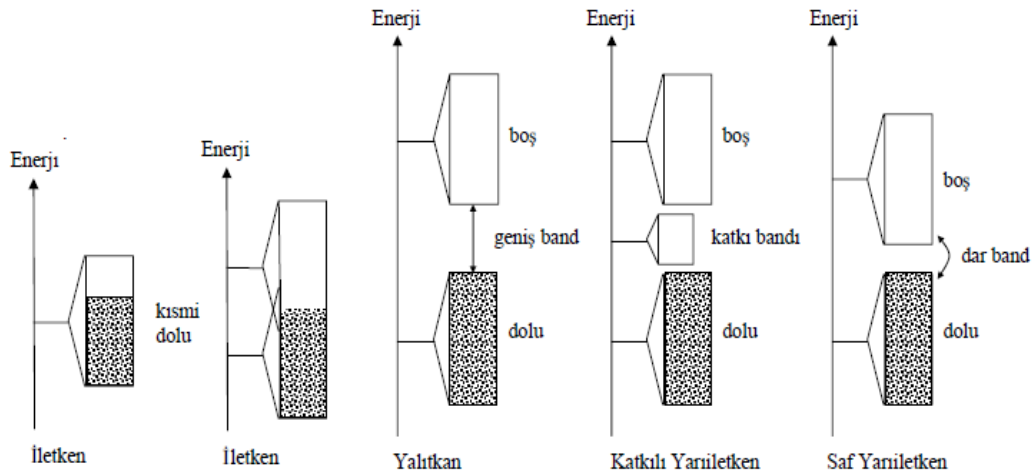
$$E_g \geq 4 \text{ eV} \quad (2.2)$$

ve yarıiletkenler için,

$$0 < E_g \leq 4 \text{ eV} \quad (2.3)$$

tur. Buradaki 4 eV değeri geleneksel olarak alınan bir değerdir ve keskin bir sınırı belirtmez.

Yaklaşık olarak 0,5 eV’un altında bir bant aralığına sahip yarıiletkenler dar-bant aralıklı yarıiletkenler olarak adlandırılır. Eğer E_g sıfıra yakın bir değere sahipse yarımetal denir. 2 eV ve 4 eV arasında bant aralığına sahip malzemeler ise geniş bant aralıklı yarıiletkenler olarak adlandırılır (Klingshirn, 1997).



Sekil 2.9. İletkenler, yalıtkanlar, katkılı ve saf yarıiletkenler [Lee,2001].

2.1.4.4.1. Katkısız yarıiletkenler

İçinde safsızlık bulunmayan yarıiletkenlerdir. Mutlak sıfır derecesinde ($T = -273^{\circ}\text{C}$) hiç bir yük taşıyıcısı (carrier) yoktur. Isı enerjisi alan değerlik elektronları iletkenlik bandına çıkabilir. Böylece yük taşıyıcılar dolayısı ile iletkenlik, oluşur. Taşıyıcılar çiftler halinde olduğundan, iletkenlik bandındaki elektron konsantrasyonu, n , değerlik bandında ortaya çıkan hol konsantrasyonuna eşittir; $n=p$. Elektronun iletkenlik bandına çıkma olasılığı veya bu bantta "bulunma olasılığı", Denklem 2.4'te verilen Boltzmann faktörü ile tanımlanır.

$$e^{-E_g/2kT} = \frac{n}{N_c} \quad (2.4)$$

burada

$$E_g = E_C - E_V$$

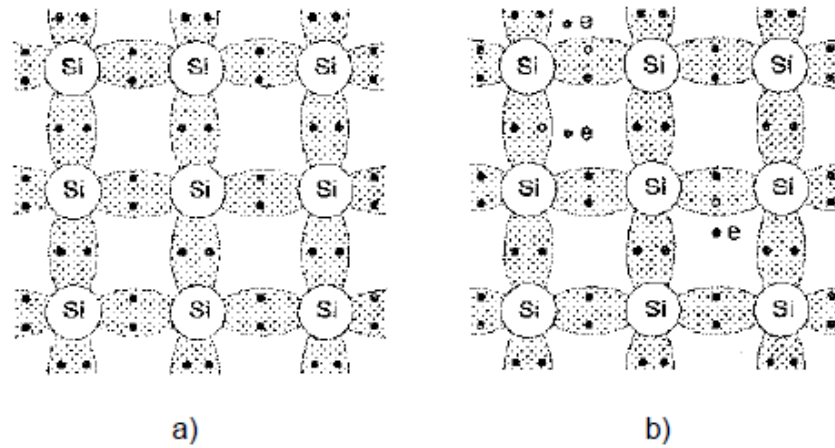
$$k: \text{Boltzmann sabiti} = 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV}/^{\circ}\text{K}$$

$$= 1.38 \times 10^{-23} \text{ Joule}/^{\circ}\text{K}$$

n : İletkenlik bandındaki elektron konsantrasyonu

N : İletkenlik bandında, değerlik elektronlarını kabul edebilecek enerji düzeyleri konsantrasyonu.

Denklem 2.4.'teki kT değeri, elektronun "ortalama termal enerjisi" dir ve 2 sayısının bulunması, elektron ve hollerin çift olarak oluşmasından dolayıdır. Belirli bir kristal için, yani E_g sabittir ve Boltzmann faktörü sadece T sıcaklığına bağlıdır. Sıcaklık arttıkça elektronun iletkenlik bandında bulunma olasılığı da artar. Matematiksel olarak bakıldığında, taşıyıcı sayısını arttırmak için sıcaklığın yükseltilmesi bir yol olarak düşünülebilir. Ancak, bu yol pratik değildir (Özek,1998). Si ve Ge katkısız yarıiletkenlere örnek olarak verilebilir. Saf (yani katkısız ve kusursuz) silisyum yarıiletkenini göz önüne alalım. Silisyum atomu periyodik cetvelin dördüncü grubunda bulunmaktadır ve atom kabuklarında elektronların dağılımı şöyledir: $_{14}\text{Si}$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$). Silisyum atomunun dış (veya değerlik) kabuğunda dört elektron ($3s^2 3p^2$) yerleşmektedir. Silisyum kristali oluştuğunda, her silisyum atomunun dört değerlik elektronları ($3s^2 3p^2$) durumundan (sp^3) durumuna geçmektedirler. Silisyum örgüsündeki kovalent bağların iki boyutta gösterimi Şekil 2.10.'da verilmektedir. Burada örgü düğümlerinde +4 yüklü silisyum iyonları yerleşmektedir. Her silisyum iyonu dört değerlik elektronuna sahiptir. Kovalent bağı oluşturan değerlik elektronları (her bağda iki elektron) Şekil 2.10.'da koyu noktalarla gösterilmektedir. Mutlak sıfırda kovalent bağlarda hiç bir elektron eksikliği söz konusu değilken (Şekil 2.10.a.) ısı enerjisinin etkisiyle bazı kovalent bağlarda kopma meydana gelebilir. Bunun sonucunda kopan elektron serbest kalır ve elektronunun boş yerinde hol oluşur (şekil 2.10.b.). Böylece ısıнын etkisiyle silisyumda elektron ve hol çifti oluşur. Dışarıdan bir elektrik alanı saf yarıiletkene uygulandığında, elektron ve hollerin yönlenmiş hareketinden elektrik akımı meydana gelir (Kırmızıgül, 2008).



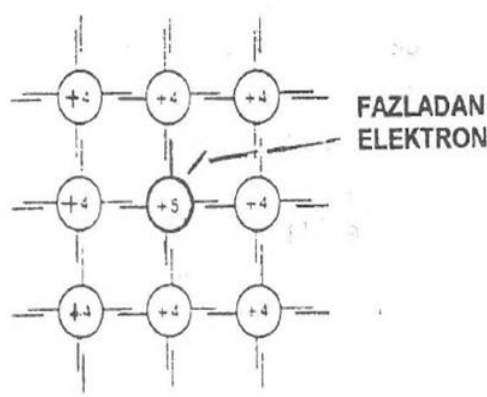
Şekil 2.10. Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi: a) $T = 0$, b) $T > 0$ (Caferov, 1998).

Yarıiletkenlerdeki yüktaşıyıcı sayısını, dolayısı ile iletkenliği, arttırmak için kristale uygun safsızlık katılır (doping). Böylece oluşan "katkılı" yarıiletkenlerde çok daha yüksek oranlarda taşıyıcı sayısı sağlanmış olur.

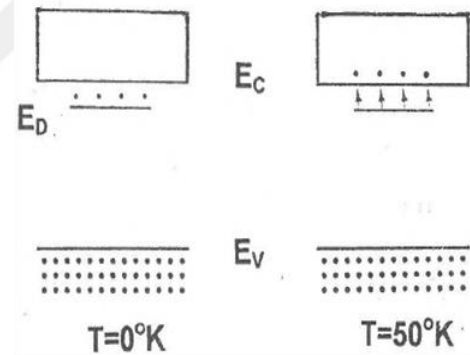
2.1.4.4.2. Katkılı yarıiletkenler

n-tipi yarıiletken: As, P, S, Sb gibi 5 değerlik elektronlu safsızlık elementleri Si veya Ge kristal yapısına eklendiğinde:

- Safsızlık elementinin 4 değerlik elektronu, Si veya Ge'un değerlik bandını 8'e "tamamlar". Geriye kalan 5 nci elektron, ekstra (excess) negatif yük taşıyıcısı olarak ortaya çıkar (Şekil 2.11.(i)).



(i)



(ii)

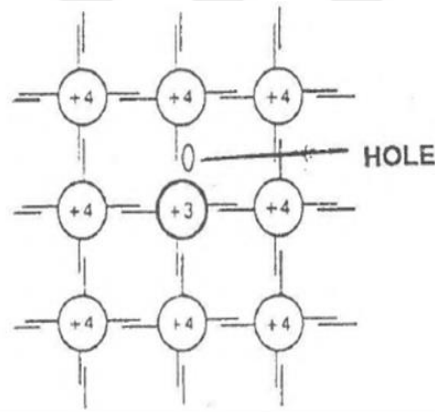
Şekil 2.11. n-tipi yarıiletken atomik yapısı ve bant yapısı.

- Safsızlık elementi, Si veya Ge'un iletkenlik bandına çok yakın bir enerji düzeyi oluşturur (E_D : donör level, donör: verici); (Şekil 2.11.(ii)). Mutlak sıcaklık derecesinde, $T=0^\circ\text{K}$, tüm ekstra elektronlar bu düzeydedirler. Bu elektronların iletkenlik bandına çıkması için çok az miktarda termal enerji dahi yeterlidir. Sonuçta, ekstra elektronlar iletkenlik bandına verilir ve kristalin iletkenliği artmış olur.

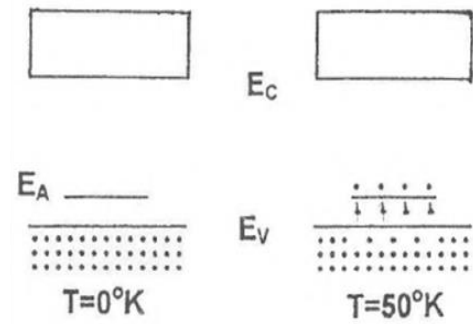
Elektronu donör düzeyinden iletkenlik bandına çıkarmak için gerekli $E_C - E_D$ enerjisi Ge kristali için yaklaşık 0.01 eV, Si için yaklaşık 0.04 eV kadardır.

p-tipi yarıiletken: Al, B, In gibi 3 değerlik elektronlu safsızlık elementleri Si veya Ge' a eklendiğinde:

- Bir elektron noksanlığı, (missing electron), nedeni ile bir hol (boşluk) ortaya çıkar (Şekil 2.12.(i)).
- Safsızlık elementi, Si veya Ge'un değerlik bandına çok yakın bir enerji düzeyi oluşturur (E_A : acceptor level, akseptör: alıcı) (Şekil 2.12.(ii)). Mutlak sıcaklık derecesinde akseptör düzeyi tamamen boştur. Sıcaklık derecesinin çok az yükselmesi ile değerlik bandındaki elektronlar E_A düzeyine alınır ve geride yani değerlik bandında hol bırakırlar. Katkısız yarı iletkene göre çok fazla sayıda hol oluşur, dolayısı ile kristalin iletkenliği artmış olur.



(i)



(ii)

Şekil 2.12. p-tipi yarıiletken atomik yapısı ve bant yapısı.

Akseptör düzeyi, değerlik bandının en üst düzeyinden, Ge kristali için 0.01 eV, Si kristali için ortalama 0.04 eV kadar yukarıdadır (Özek, 1998).

n-tipi ve p-tipi malzemeler yarıiletken devrelerin temelini oluştururlar. Bu iki temel malzemeden varaktör, zener, schottky diyotları; n-p-n veya p-n-p şeklinde birleştirilmesiyle transistörler oluşturularak değişik işlevleri olan termistörler,

entegreler devreler, ışık yayan diyotlar ve güneş panelleri gibi yarıiletken devre elemanları elde edilir.

2.1.4.4.3. Diğer yarıiletken malzemeler

Katkısız yarıiletkenlerden silisyum ve germanyum elektronik yapı elemanlarının üretiminde önemli bir konuma sahiptir. Ancak bu malzemelerin sahip oldukları elektriksel özellikler belirlidir ve değişik bazı uygulamalarda bu özellikler uygun olmamaktadırlar. Bu sebeple silisyum ve germanyum dışında onlarla benzer yarıiletken özelliklere sahip malzemeler üretilmesi düşüncesi ortaya çıkmış ve bu düşünce IV. grup bileşik yarıiletkenler, silisyum dioksit yarıiletkenler, III-V ve II-VI bileşik yarıiletkenlerin ortaya çıkmasına vesile olmuştur.

Silisyum ve germanyum dolaylı bant aralığına sahipken çoğu bileşik yarıiletken doğrudan band aralığına sahiptir. Sadece doğrudan bant aralığına sahip yarıiletkenlerde verimli bir foton emisyonu mümkün olmaktadır, yani sadece bu tipte yarıiletkenler ışık dalgası iletimi, optik bilgi depolanması ve entegre optoelektronik devrelerde kullanılabilir.

Tarihsel olarak optoelektronikte en çok kullanılan III-V bileşik yarıiletkenlerdir (Jones, 1987). Bu yarıiletkenlerin önemli olmasının sebebi kolay sentezlenebilir ve dar bant aralıklı olmasıdır(0,17eV: InSb(İndiyum antimon)). Ancak bant aralığının dar olması elektromanyetik spektrumu yüksek frekanslı bölgelerde çalışan cihazların yapımını engellemektedir. Bunun sonucunda, yasak enerji aralıkları geniş olan yarıiletkenler bu uygulamalara cevap verebilmelerinden dolayı tercih edilmişler ve son yıllarda oldukça fazla önem kazanmışlardır. Yasak enerji aralığı geniş olan yarıiletkenler genellikle II-VI grubuna ait bileşik yarıiletkenler olmakla beraber, bunlar çoğunlukla wurtzite kristal yapısına sahiptirler. II-VI bileşikler hem kübik hem de hekzagonal yapıda olup, iyonik veya kovalent bağlanma yapabilirler. II-VI bileşikler oluşurken II. grup elementlerinden olan Zn, Cd ve Hg VI. grup elementlerinden olan O, S, Se ve Te elementleriyle on iki tane ikili bileşik oluştururlar. Bunlara CdS, CdZnS, ZnS, ZnO... v.b. gibi bileşikler örnek olarak

verilebilir. Günümüzde büyütme yöntemlerinin gelişmesiyle beraber istenen oranda alaşımlar hazırlanabilmekte ve elektromanyetik spektrumun geniş bir bant aralığında çalışan cihazların yapımı mümkün olmaktadır. Yasak enerji aralığı 1,8-4 eV olan bu bileşikler kızılötesi dedektörlerde, güneş pillerinde, lazer yapımında, çeşitli diyotlar vb. bir çok alanda kullanılmaktadırlar (Bulun, 2010).

2.1.5. Katıların optik özellikleri

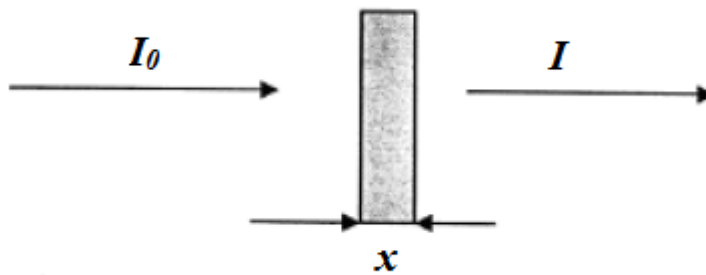
2.1.5.1. Temel soğurma olayı

Yarıiletkenlerin bant yapılarını belirlemek için en yaygın ve basit yöntem, temel soğurma yöntemidir. Elektronun yapı içerisinde bir üst enerji düzeyine yükselebilmesi için dışarıdan (ısı, ışık ve elektrik enerjisi gibi) enerji alması gerekir. Bu durumda atoma "uyarılmış " (excited) denir. Elektronlar dışarıdan foton enerjisi alarak iletkenlik bandına yükselebilirler.

Kalınlığı x olan numuneye I_0 şiddetli ışın gönderilirse bu ışın I şiddeti ile numuneyi geçecektir. Böylece I_0 ile I arasında üstel olarak,

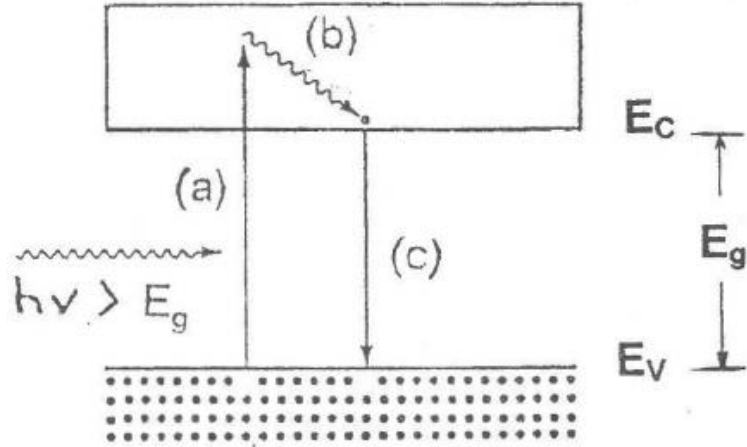
$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.5)$$

şeklinde bir bağıntı olacaktır. Burada; α lineer soğurma katsayısı, x numunenin kalınlığı olarak tanımlanır (Şekil 2.13.). Soğurmanın maksimum olduğu durumda numuneyi geçen ışının şiddeti sıfır ($I = 0$) olacaktır.



Şekil 2.13. İnce bir filmdeki soğurma.

Numuneye gelen foton enerjisinin, $h\nu$, en az $E_g = E_C - E_V$ kadar olması gerekir (Şekil 2.14.). Dolayısıyla frekans $\nu \geq (E_g/h)$ şartını sağlamalıdır. $\nu_0 = (E_g/h)$ frekansı soğurma kenarı olarak adlandırılır.



Şekil 2.14. Foton enerjisi ile uyarılma. (a) Uyarılma, elektron-hol çiftlenimi (b) Kristale ısı aktarımı (c) Elektron-hol birleşimi (recombination).

Değerlik bandına geri dönen elektronun hol ile birleşmesi sonucunda, $E_f = E_C - E_V$ enerjisinde foton yayınlanır. Yayınlanan foton, Denklem 2.6 ile verilir:

$$\lambda = h \cdot c / E_f \quad (2.6)$$

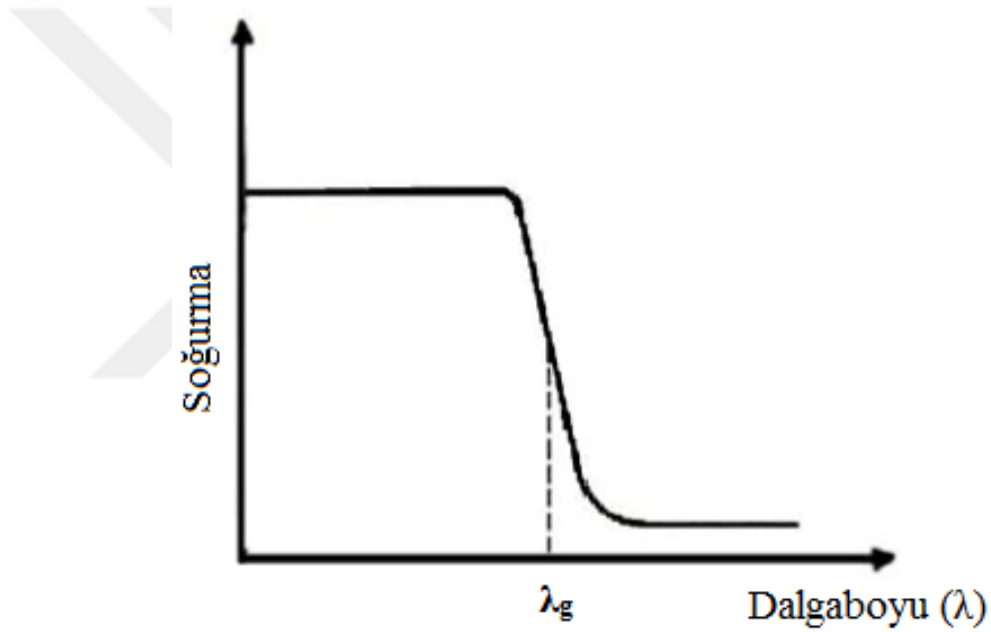
Burada λ dalga boyu, μ ; h Plank sabiti (6.626×10^{-34} J.s); c ışık hızıdır (3×10^8 m/sn).

Elektronun değerlik bandına geri dönüşü sırasında foton (görünür ışık veya infrared) yayınlanması, genel tanımı ile lüminesans (luminescence) olarak adlandırılır ve:

1. Elektron, foton soğurulması ile uyarılmış ise fotolüminesans (photoluminescence) (Şekil 2.14.)
2. Uyarılma, kristale akım verilerek oluşmuş ise elektrolüminesans (electroluminescence)
3. Elektron-hol çiftlenimleri elektron bombardımanı sonucu oluşmuş ise katodolüminesans (cathodoluminescence)

olarak türlere ayrılır (Özek, 1998).

Yüksek dalga boylu ışınlar, yasak enerji aralığını geçmek için yeterli enerjiyi sağlayamayacaklarından yarıiletkenler bu ışınlar için saydamdır. Şekil 2.15.'te gösterildiği gibi λ_g değerinden büyük dalga boylu ışınlarda yani düşük enerjili ışınlarda yarıiletken soğurma yapmazken, gelen ışının dalga boyu λ_g değerine ulaştığında soğurması keskin bir şekilde artmış ve belli bir değere ulaştıktan sonra sabit kalmıştır. Kısaca, yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel soğurma sınırı olarak adlandırılır (Ilıcan ve ark., 2005).



Şekil 2.15. Bir yarıiletkende temel soğurma spektrumu.

Temel soğurma sınırında yarıiletkenlerde bantlar arasındaki geçişler,

- a) doğrudan bant geçişi
- b) dolaylı bant geçişi

olmak üzere ikiye ayrılır.

2.1.5.1.1. Doğrudan (direct) bant geçişi

İletkenlik bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu enerji momentum uzayında aynı k değerinde ise ($k=0$) bu tür geçişlere doğrudan (direct) bant geçişi denilmektedir. Doğrudan bant geçişi gelen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin enerji aralığına eşit olduğu durumda Şekil 2.16.'da 1 geçişi olarak; gelen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin enerji aralığından büyük olduğu durumda ise 2 geçişi olarak görülmektedir. ZnS, GaAs, CdS, ZnO gibi yarıiletken malzemeler doğrudan bant yapısına sahiptirler. $h\nu$ enerjiye sahip bir foton doğrudan bant geçişli bir yarıiletkene geldiğinde, bir elektronu değerlik bandından iletim bandına geçirir. E_i yarıiletkenin ilk durum enerjisi, E_s son durum enerjisi olmak üzere enerjinin korunumu yasasından yola çıkarak enerji farkı;

$$h\nu = E_s - E_i \quad (2.7)$$

eşitliği ile yazılır. Parabolik bantlarda ise;

$$E_s - E_g = \frac{p^2}{2m_e^*} \quad (2.8)$$

$$E_i = \frac{p^2}{2m_h^*} \quad (2.9)$$

ifadeleri ile belirlenir. Burada m_e^* , elektronun etkin kütlesi, m_h^* holün etkin kütlesini göstermektedir. Denklemler düzenlendiğinde

$$h\nu - E_g = \frac{p^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.10)$$

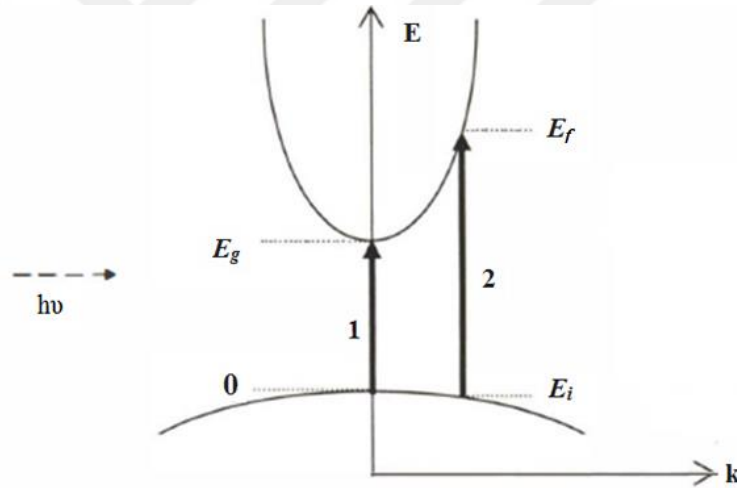
bağıntısı elde edilir. Doğrudan geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa soğurma katsayısı α , gelen fotonun enerjisine ve elektronların bantlardaki yoğunluğuna bağlıdır. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken için soğurulma katsayısı teorik olarak;

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^n \quad (2.11)$$

eşitliğiyle verilir. Buradaki A^* değeri,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)}{nch^2 m_e^*} \quad (2.12)$$

ile verilir. Burada n değeri ise izinli doğrudan geçişler için $1/2$, yasaklı doğrudan geçişler için ise $3/2$ değerlerini alabilen bir sabittir (Pankove, 1971). Ayrıca denklem 2.11'de $\alpha h\nu$ değerini sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerini vermektedir.

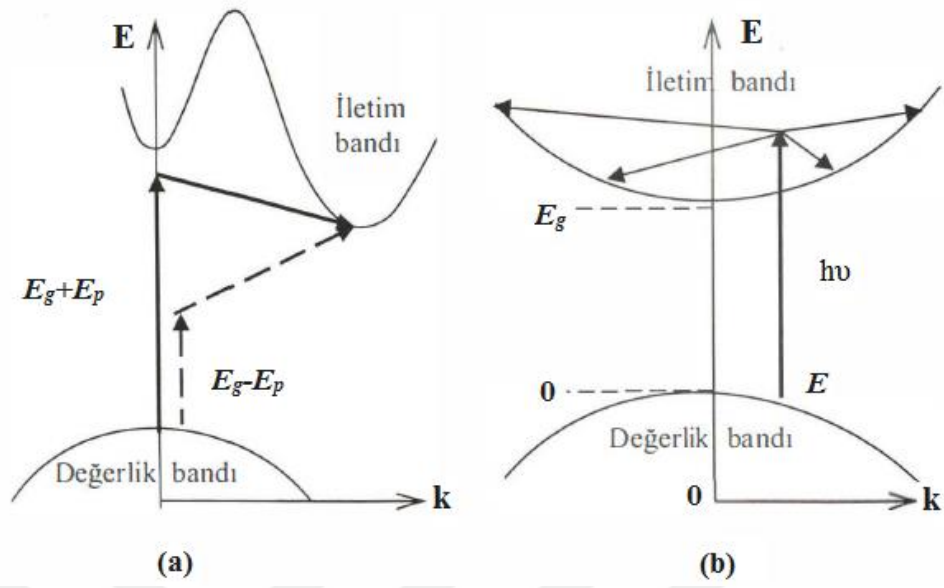


Şekil 2.16. Bir yarıiletkende doğrudan bant geçişi.

Doğrudan bant aralığına sahip malzemeler morötesi, görülebilir ve kızılötesi bölgede endüstriyel ışın detektörleri olarak kullanılabilirler.

2.1.5.1.2. Dolaylı (indirect) bant geçişi

İletkenlik bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu enerji momentum uzayında aynı k değerinde değilse ($k \neq 0$) bu tür geçişlere dolaylı (indirect) bant geçişi denilmektedir (Şekil 2.17.). Burada minimum enerji aralığında doğrudan bir foton geçişi dalga vektörü korunumu şartını sağlamaz.



Şekil 2.17. Bir yarıiletkeninde dolaylı bant geçişi (Ilıcan ve ark., 2005).

Dolaylı geçişlerde enerji korunur, fakat momentum korunumu için iletkenlik bandına elektron geçerken bir fotonun soğurularak bir fononun da salınması veya soğurulması gereklidir. Fonon, örgü titreşiminin bir kuantumudur. Fonon soğurulmasında, soğurulma katsayısı,

$$\alpha_s(h\nu) = \frac{K(h\nu - E_g + E_p)^m}{\exp(E_p/kT) - 1} \quad (2.13)$$

ve salma katsayısı,

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{K(h\nu - E_g + E_p)^m}{1 - \exp(-E_p/kT)} \quad (2.14)$$

ile verilir. Burada α_s soğurma katsayısı ve α_e emisyon katsayısı, E_p fonon enerjisidir. Her iki olasılıkta imkan dahilinde olduğu için

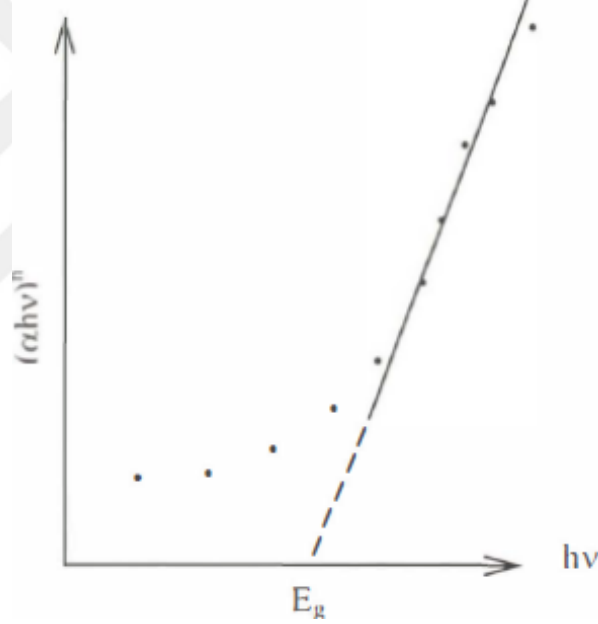
$$\alpha(h\nu) = \alpha_s(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (2.15)$$

olarak yazılabilir. Açık bir şekilde yazıldığında

$$\alpha(h\nu) = \frac{K(h\nu - E_g + E_p)^m}{\exp(E_p/kT) - 1} + \frac{K(h\nu - E_g + E_p)^m}{1 - \exp(-E_p/kT)} \quad (2.16)$$

halinde yazılır. Burada dolaylı vadiler arası dolaylı geçişler (Şekil 2.15.a) için $m=2$, doğrudan vadiler arası dolaylı geçişler (Şekil 2.16.b) için $n=3$ alınır (Tombak, 2012).

Soğurma katsayısı α 'nın karekökünün $h\nu$ ye lineer olarak bağlılığı Şekil 2.18.'de verilmektedir (Ilıcan ve ark., 2005). Böylelikle yarıiletkenin E_g yasak enerji aralığı bulunabilir.



Şekil 2.18. $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ ye göre değişimi.

2.1.5.2. Geçirgenlik

Katı maddenin yüzeyine düşen ışık demetinin şiddeti (I_0) geçen (I_T), emilen (I_A) ve yansıyan (I_R) demetlerin şiddetlerinin toplamına eşit olmalıdır. Geçirgenlik, bir numuneden geçen ışığın şiddetinin numuneye gelen ışığın şiddetine oranı olarak tanımlanmaktadır.

Gelen ışığın, geçen ($T=I_T/I_0$), emilen ($A=I_A/I_0$) ve yansıtılan ($R=I_R/I_0$) oranları toplamı “1” e eşit olmalıdır.

$$T + A + R = 1 \quad (2.17)$$

Çünkü gelen ışık ya ortam tarafından emilir (A) ya da ortam tarafından yansıtılır (R). Kalan ışık ($1-A+R= T$) ortamdan karşıya geçer. İletim ve bir ortamdan yansıma ortamın kırıcılık ve soğurma özelliklerine bağlıdır. Optik geçirgenlik ya da soğurma ölçümleri optik soğurma katsayıları ve belirli safsızlıkları belirlemek için kullanılır. Geçirgenlik ölçümleri sırasında ışık örneğe gelir ve geçirgenlik dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülür. Numunenin yansıma katsayısı, R, soğurma katsayısı, α , kompleks kırıcılık indisi, n_1-jk_1 , ve kalınlığı, x, ile karakterize edilir. Soğurma katsayısı, sönüm katsayısına, k_1 , aşağıdaki gibi bağlıdır:

$$\alpha = 4 \frac{\pi k_1}{\lambda} \quad (2.18)$$

Yarı iletkenin bant aralığı gelen fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak soğurma katsayısının ölçümünden bulunabilir. Geçirgenlik ve soğurma arasındaki ilişki ise,

$$A = -\log T \quad (2.19)$$

eşitliği ile verilir. Soğurma katsayısının yansıma katsayısı ve geçirgenlik katsayısı ile ilişkisi;

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (2.20)$$

eşitliği ile verilir.

Yarıiletken malzeme üzerine düşürülen ışığın malzeme ile yaptığı etkileşmelerden biri de kırılmadır. Kırılma olayı ışığın yarıiletken malzemeye dik geldiği durumlarda

malzemenin içine geçerken yön değiştirmesidir. Yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi (n) olmak üzere,

$$n = n_0 - ik \quad (2.21)$$

eşitliği ile verilir. Burada n_0 ; kırılma indisinin gerçel kısmı, k değeri ise kırılma indisinin sanal kısmıdır ve “sönüm katsayısı” olarak ifade edilir. Kırılma indisinin yansıma cinsinden ifadesi denklem 2.22'deki gibidir:

$$n_0 = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (2.22)$$

Yarıiletken malzemenin kırılma indisi dalgaboyunun bir fonksiyonudur. Yüksek kırılma indisine sahip yarıiletken malzemeler daha fazla yansıtma özelliğine sahip olurlar. Atom numarası arttığında elektron sayısı da artacağından ve kutuplaşma çoğalacağından fotonlar daha fazla etkilenir ve daha fazla kırılmaya uğrarlar. Bu nedenle yarıiletken malzemenin kırılma indisi ve dielektrik sabiti arasında bir ilişki vardır.

Yarıiletken bir malzeme için kompleks dielektrik sabiti (ϵ) olmak üzere,

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 \quad (2.23)$$

eşitliği ile verilir. Yarıiletken bir malzemede yapılan optik ölçümler sonucunda yansıma katsayısı, kırılma indisi ve sönüm katsayısı doğrudan ölçülebilirken dielektrik sabiti ϵ doğrudan ölçülemez. Dielektrik sabiti ϵ ve kırılma indisi n arasında

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (2.24)$$

ilişkisi bulunmaktadır. Dielektrik sabitinin gerçel kısmı,

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.25)$$

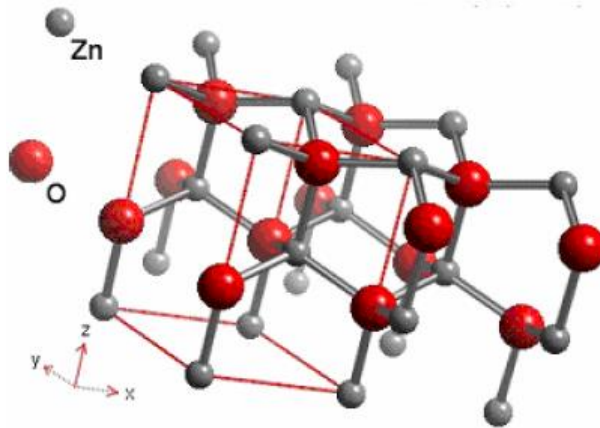
ve sanal kısmı da denklem 3.23 gibi ifade edilir (Tombak, 2012):

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (2.26)$$

2.2. Çinko Oksit (ZnO) ve Özellikleri

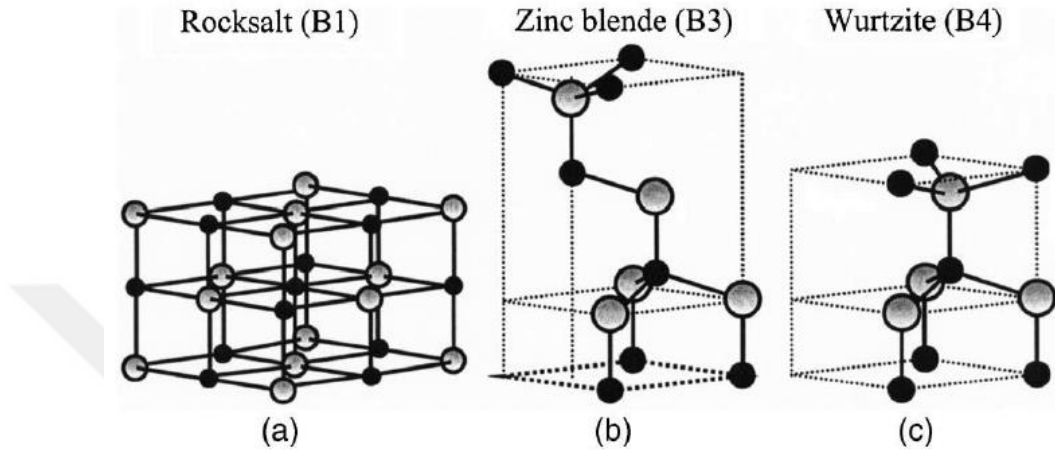
ZnO hakkındaki bilimsel çalışmalar on yıllar öncesine dayanmaktadır. ZnO örgü parametrelerinin incelenmesi 1935'lere dayanır (Bunn, 1935), titreşim özellikleri Raman saçılmasıyla 1966'da incelendi (Damen ve ark., 1966), detaylı optik özellik incelemesi 1954 yılında (Mollwo, 1954) ve kimyasal buhar taşıma yöntemiyle büyütme 1970'de başarıldı (Galli ve Coker, 1970), ZnO/ZnTe p-n eklemi 1975'de yapıldı ve Al/Au omik kontaklar 1978'de rapor edildi (Tsurkan ve ark., 1978).

II-VI grubu bileşiklerin çoğu ya kübik ya zinc-blende (çinko sülfür) ya da hegzagonal würtzite yapısına sahiptir. ZnO' da II-VI grubuna ait olan bir yarı iletkenidir. Çinko ve oksijenin birleşmesi ile oluşan yarı iletken ZnO kristalleri her bir çinko atomunun etrafını 4 adet oksijen atomunun sarması ile oluşan tetrahedral bir görünüme sahiptir (Şekil 2.19.). Bu tetrahedral yapıyı oluşturan bağlar tipik sp^3 kovalent bağlarıdır. Fakat bu materyaller aynı zamanda önemli bir iyonik karakteristiğe de sahiptir (Morkoç ve Özgür, 2009).



Şekil 2.19. ZnO'nun kristal yapısı (Özgür, 2005)

ZnO'nun kristal yapısı würtzite (B4), zinc-blende (B3) veya kaya tuzu (B1) fazlarında olabilir. Şekil 2.20'de bu üç faz şematik olarak gösterilmiştir. Normal şartlar altında termodinamik olarak dayanıklı olan faz würtzite fazdır. Zinc-blende faz kübik yapıların büyümesi ile kararlı hale gelir. Kaya tuzu fazı ise yüksek basınç altında gözlenebilmektedir.



Şekil 2.20. ZnO'nun farklı kristal halleri , a) roksalt (B1), b) zink-blend (B3) ve c) würtzit (B4), Zn ve O atomları sırasıyla gri ve siyah kürelerle gösterilmiştir (Morkoç ve Özgür,2009).

Örgü sabitleri $a = 3,250 \text{ Å}$ ve $c = 5,206 \text{ Å}$ 'dır. c/a oranı 1,60'tır ve ideal olan 1,633'den çok az bir miktar küçüktür. Zn ve O arasındaki mesafe c yönüne (z yönüne) paralel olarak $1,992 \text{ Å}$ ve diğer üç yönde $1,973 \text{ Å}$ 'dur. Özgül ağırlığı $5,72 \text{ gr/cm}^3$ 'dür (Tuncel, 2007). Ayrıca ince filmlerde çinko oksidin hegzagonal würtzite yapısını koruduğu ve tanecik boyları $50\text{-}300 \text{ Å}$ aralığında yer aldığı gözlemlenmiştir (Fend, 1993).

ZnO yarıiletkeni oda sıcaklığında $3,37 \text{ eV}$ (Gao ve ark., 2006) ve 2 K 'de $3,43 \text{ eV}$ (Look, 2001) yasak enerji aralığına sahiptir. Serbest eksiton bağlanma enerjisi 60 meV (Tüzemen ve ark., 2006) olan ZnO yarıiletkenin eksiton bağlanma enerjisi diğer bileşik yarıiletkenlerden ZnSe (20 meV) ve GaN (21 meV)'dan yaklaşık 3 kat daha fazladır (Lin ve ark., 2001). ZnO yüksek kırılma voltajı, güçlü emisyon ve büyük doyma hızı ($\sim 3,2 \times 10^7 \text{ cm/s}$) gibi mükemmel özelliklere sahiptir (Jun ve Yang 2007).

Saf ZnO oda sıcaklığında beyaz renktedir. Ancak ısıtıldığında sarı rengini alır. Bu renk farklılıkları kristal yapıdaki $\% 0,02\text{-}0,03$ oranındaki boşluklardan

kaynaklanmaktadır. Doğal olarak n tipi yarıiletken olan ZnO, toz halinde kokusuz, asit ve alkalilerde çözünen inorganik bir maddedir. Li, Cu (Nalbant, 2012) ve N gibi farklı malzemelerle katkılanıp p tipi yarıiletken oluşturulabileceği gibi doğrudan katkı malzemesi olarak da kullanılabilir. Örneğin, plastik, seramik, cam, kauçuk, boya malzemesi, yapıştırıcı, Zn besin kaynaklı yiyecekler, bataryalar gibi ürünlerde katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çinko oksit amfoter karakterde bir kimyasaldır. Amfoter kimyasallar asitlere karşı baz özellik, bazlara karşı da asit özellik gösteren kimyasaldır. Yani ZnO, hem asidik hem de bazik özellik gösterir (Babür, 2012). ZnO'nun bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. ZnO bileşiminin fiziksel özellikleri (Babür, 2012)

Özellik	Değer
Örgü yapısı	Hegzagonal Wurtzite
Örgü parametreleri	
a	0,32495 nm
c	0,52069 nm
u (c/a)	1,602 (ideal hcp yapıda 1.633)
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Erime noktası	1975 °C
Statik dielektrik sabiti	8,656
Yasak enerji band aralığı	3,436 eV (0 K°), 3,20 eV (300 K°)
Molekül ağırlığı	Zn=65,38 gr , O=16 gr , ZnO=81,38 gr
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Taşıyıcı konsantrasyonu	
Katksız	<10 ⁶ cm ⁻³
n-tipi	maksimum >10 ²⁰ cm ⁻³ elektron
p-tipi	maksimum <10 ²⁰ cm ⁻³ boşluk
e ⁻ hall mobilitesi	
n-tipi yarıiletkenlerde	200 cm ² /Vs
p-tipi yarıiletkenlerde	5-50 cm ² /Vs
Isıl iletkenlik	25,2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Optik geçirgenlik	Yaklaşık %80-%90 optik geçirgenlik
Elektriksel direnç	Yaklaşık 10 ⁻³ -10 ⁻⁵ Ωcm

Direk ve geniş bant aralıklı materyal olmasıyla da ZnO çeşitli uygulamalar için çok çekici bir materyaldir. Zehirli olmaması ve doğada bol miktarda bulunması gibi

özelliklerinden dolayı hala popülerliğini korumaktadır. ZnO yüksek saydamlık, iyi ışık yakalama karakteristiği ve yeterince düşük direnç gösteren sayılı materyallerden olduğundan özellikle fotovoltaikler için önemli bir materyaldir. Güneş pillerinde, lazer diyotlarda ve LED lerde, yüksek hızlı cihazlarda, fotonik araştırmalarda, kısa dalga boylu optoelektronik aygıt uygulamalarında, nanoteknoloji ve biyotıp alanında, uzay elektroniğinde, yarıiletken çok katmanlı cihazlarda, fototermal dönüşüm sistemlerinde, gaz sensörü cihazlarında ve optiksel görüş sensörlerinde ve daha birçok alanda geniş kullanım alanına sahiptir. Ayrıca ZnO düşük sıcaklıklarda radyasyon esnasında elektriksel özellikleri çok az değiştiği için radyasyona dayanıklı bir yarıiletkenidir (Coşkun ve ark., 2004). ZnO, radyasyona diğer yarıiletkenlerden daha fazla dayanıklı olduğu için uzay teknolojisinde ve radyasyon bulunan çevrelerdeki fotonik uygulamalarda da önemli kullanım alanı sağlamaktadır.

2.3. Geçiş Metalleri ve Özellikleri

Geçiş metalleri, periyodik tabloda d ve f yörüngelerine elektronların girmesine karşılık gelen metallere aittir. Periyodik tabloda d-bloğu elementleri, s-bloğunun aktifliği yüksek metalleri ile aktifliği düşük metalleri arasında yani 2A grubu ile 3A grubu arasındaki metaller arasında bir geçişi temsil ettikleri için “geçiş metali” olarak adlandırılır.

Atomik yapıda d yörüngesi beş yörüngeden oluştuğu için her yörünge iki elektronla dolduğundan d bloğunun her sırasında 10 geçiş elementi vardır ve özelliklerinden dolayı en çok ilgi gören elementler bu grupta bulunmaktadır. Örneğin Demir ve bakır, taş devrinden itibaren uygarlığın gelişimine yardımcı olmuş ve günümüzde de en önemli endüstriyel metallere aittir. Bu bloğun diğer elementleri de teknolojiye kullanılan metallere aittir. Titanyum uzay araçları endüstrisinde, vanadyum petrokimya endüstrisinde katalizör olarak kullanılır. Değerli metallere gümüş, platin ve altın örnekleri, az bulunmaları ve bazı yönlerden dayanıklı oluşları ile önem kazanırlar. d-bloğu metallerinin bileşikleri boyar madde üretiminde, güneş ışığının elektriğe dönüştürülmesinde de kullanılır (Bulun, 2010).

Geçiş metalleri genellikle hacim merkezli kübik ve ya hekzagonal yapıya sahiptir. Bu elementlerin tümü adından da görüldüğü gibi metaldir ve elektriği iyi iletirler. Bir elementin yörüngesinde tek sayıda elektron bulunması elementin paramanyetik özellik göstermesine neden olur. Geçiş metallerinin d yörüngeleri genellikle tam dolu olmadığından, geçiş metalleri ve bileşikleri paramanyetiktir. Demir, mangan, kobalt, nikel metalleri 3d yörüngesindeki elektronları yönlendirdiğinden diğer metallere göre daha fazla paramanyetik özellik gösterirler. Böyle maddelere ferromanyetik maddeler denir.

Periyodik tabloda 3B grubu metalleri, skandiyumdan itriyuma, lantandan lütesyuma, aktinyumdan kadar elementleri içine alan gruptur ve geçiş metalleri arasında özel bir ere sahiptir. Lantandan lütesyuma gelen 15 element, lantanitler veya nadir toprak elementleri; aktinyumdan lãvrensiyuma gelen 15 element ise aktinitler yani yapay radyo aktif elementler olarak bilinirler.

2.3.1. Lantanitler

Nadir toprak elementleri (NTE) olarak da adlandırılan lantanitler periyodik tabloda atom numaraları 57'den (Lantan- La) 71'e (Lutesyum- Lu) kadar olan ve kimyasal olarak benzer özellikler gösteren 15 elementi içermektedir. Periyodik tabloda 3. grup, yedinci periyotta bulunurlar ve geçiş metallerinin bir alt serisini oluştururlar. Atom sayısı 39 olan yttrium (Y) ile atom numarası 21 olan skandiyum (Sc) elementleri de lantanitlere benzer kimyasal özellikleri nedeniyle bu gurubun içine dâhil edilmiştir.

NTE grubu elementler atomik ağırlıklarına göre iki alt gruba ayrılmaktadır. Lantan'dan (La) europiyum (Eu) elementine kadar olan ve atom numaraları 57 ile 63 arasında değişen elementler hafif nadir toprak elementler (*Seryum grubu*), atom sayıları 64 ile 71 arasında değişen ve gadolinyum (Gd) ile lutesyum (Lu) arasındaki elementler ise ağır nadir toprak elementler (*Itriyum grubu*) olarak ayrılmaktadır (Şekil 2.21.).

H ¹	AĞIR NADİR TOPRAK ELEMENTLER																He ²								
Li ³	Be ⁴	HAFİF NADİR TOPRAK ELEMENTLER																B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰		
Na ¹¹	Mg ¹²																	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸		
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶								
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴								
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La-Lu	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶								
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac-Lr	Rf ¹⁰⁴	Db ¹⁰⁵	Sg ¹⁰⁶	Bh ¹⁰⁷	Hs ¹⁰⁸	Mt ¹⁰⁹																	
NADİR TOPRAK ELEMENTLER																									
*Lantanid Serisi		La ⁵⁷	Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹									
**Aktinid Serisi		Ac ⁸⁹	Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³									

Şekil 2.21. Nadir toprak elementlerinin periyodik tablodaki yeri.

Nadir toprak elementleri, isminin aksine radyoaktif prometyum (Pm) hariç bütün elementler Dünya’da bol miktarda bulunmaktadırlar (Castor ve Hedrick, 2006). Örneğin Ce, en yaygın olarak bulunan nadir toprak elementi olup, yer kabuğunda bakır ve kurşundan miktarca daha fazladır. Tüm lantanitler (Pm hariç) yer kabuğunda miktar bakımından gümüş ve civa elementlerinden daha fazla bulunurlar (Taylor ve McLennan, 1985). Nadir toprak elementleri olarak adlandırılması doğada serbest halde bulunmadıklarından dolayıdır NTE’ leri içeren minerallerin sayısı oldukça fazladır. Eser miktardan daha fazla lantanit içeren yaklaşık 100 mineral bilinmektedir. En önemli cevher mineralleri bastneazit, monazit, britolit ve ksenotimden üretilir. Fakat bunlardan yalnız iki tanesinin ticari önemi vardır, bunlar bastneazit ve monazittir. Dünyadaki nadir toprak elementlerinin en önemli üretim kaynağı bastneazit mineralidir. En baste gelen üreticiler Çin ve ABD’ dir (Horasan, 2006).

Lantanitlere adını veren baş element Lantanın atom numarası 57dir ve elektron dağılımı, $54\text{Xe } 5d^1 6s^2$ şeklindedir. Lantan ve lantanitlerde elektronlar, Aufbau kuralına göre düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine doğru yörüngelere yerleşirler. Eğer baş ve yörünge kuantum sayıları toplamı $(n+l)$ aynı ise elektron baş kuantum sayısı küçük olan yörüngeye yerleşir. Yani, lantandan sonra gelen 58 numaralı seryumun elektron dağılımı, $\text{Xe } 4f^2 6s^2$ düzeninde; 64 numaralı

gadoliniumun $Xe 4f^7 5d^1 6s^2$; 65 numaralı terbiyumun, $Xe 4f^9 6s^2$ düzenindedir. Tablo 2.3.'te lantanitler ve elektron dağılımları verilmiştir.

Tablo 2.3. Lantanitler ve elektron dağılımları (Tezcan, 2007).

Element	Sembol	Atom No (Z)	Elektro Dağılımı
Lantan	La	57	$Xe 5d^1 6s^2$
Seryum	Ce	58	$Xe 4f^2 6s^2$
Prasedyum	Pr	59	$Xe 4f^3 6s^2$
Neodyum	Nd	60	$Xe 4f^4 6s^2$
Prometyum	Pm	61	$Xe 4f^5 6s^2$
Samaryum	Sm	62	$Xe 4f^6 6s^2$
Europyum	Eu	63	$Xe 4f^7 6s^2$
Gadolinium	Gd	64	$Xe 4f^7 5d^1 6s^2$
Terbiyum	Tb	65	$Xe 4f^9 6s^2$
Disprosyum	Dy	66	$Xe 4f^{10} 6s^2$
Holmiyum	Ho	67	$Xe 4f^{11} 6s^2$
Erbiyum	Er	68	$Xe 4f^{12} 6s^2$
Tulyum	Tm	69	$Xe 4f^{13} 6s^2$
İterbiyum	Yb	70	$Xe 4f^{14} 6s^2$
Lütesyum	Lu	71	$Xe 4f^{14} 5d^1 6s^2$

Lantanitler genellikle bileşiklerinde +3 yükseltgenme basamaklarında bulunurlar. 6s yörüngesindeki iki elektronu verdikten sonra d veya f yörüngelerinden birer elektron verirler. Lantan, Gadolinium, Lütesyum +3; Europyum, Samaryum, İterbiyum, Neodyum, Tulyum +2,+3; Seryum, Prasedyum, Terbiyum +3,+4 değerliklerinde bulunabilirler. Tablo 2.4.'te lantanit iyonlarının elektron dağılımları verilmiştir.

Lantanitlerin atom ve ilk iyonları, metal buharında kendini sınırlayan geçişler ile lazer tasarımına yardımcı olmaktadır. Özellikle neodimyum (Nd), gadolinium (Gd), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (Tm), iterbiyum (Yb) lazer alanında oldukça fazla kullanılmaktadır. Nadir toprak metal buharlarında en uygun aktif medyum seçimi ve araştırılması için osilatör şiddetlerine veya geçiş olasılıklarına ait bir bilgi gerekmektedir.

Tablo 2.4. Lantanit iyonlarının elektron dağılımları (Kittel, 1996).

Element	Sembol	Atom No	Elektro Dağılımı	Yükseltgenme Sayısı	İyon e ⁻ dağılımı		
					2 ⁺	3 ⁺	4 ⁺
Lantan	La	57	Xe 5d ¹ 6s ²	+3		Xe	
Seryum	Ce	58	Xe 4f ² 6s ²	+3,+4		Xe 4f ¹	Xe
Prasedyum	Pr	59	Xe 4f ³ 6s ²	+3,+4		Xe 4f ²	Xe 4f ¹
Neodyum	Nd	60	Xe 4f ⁴ 6s ²	+2,+3,+4	Xe 4f ⁴	Xe 4f ³	Xe 4f ²
Prometyum	Pm	61	Xe 4f ⁵ 6s ²	+3		Xe 4f ⁴	
Samaryum	Sm	62	Xe 4f ⁶ 6s ²	+2,+3	Xe 4f ⁶	Xe 4f ⁵	
Europyum	Eu	63	Xe 4f ⁷ 6s ²	+2,+3	Xe 4f ⁷	Xe 4f ⁶	
Gadolinium	Gd	64	Xe 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	+3		Xe 4f ⁷	
Terbiyum	Tb	65	Xe 4f ⁹ 6s ²	+3,+4		Xe 4f ⁸	Xe 4f ⁷
Disprosyum	Dy	66	Xe 4f ¹⁰ 6s ²	+3,+4		Xe 4f ⁹	Xe 4f ⁸
Holmiyum	Ho	67	Xe 4f ¹¹ 6s ²	+3		Xe 4f ¹⁰	
Erbiyum	Er	68	Xe 4f ¹² 6s ²	+3		Xe 4f ¹¹	
Tulyum	Tm	69	Xe 4f ¹³ 6s ²	+2,+3	Xe 4f ¹³	Xe 4f ¹²	
İterbiyum	Yb	70	Xe 4f ¹⁴ 6s ²	+2,+3	Xe 4f ¹⁴	Xe 4f ¹³	

Yaklaşık 50 yıldır atom ve iyonların gözlenen optik spektrumlarından elde edilen enerji seviyeleriyle birçok hesaplama yapılabilir hale gelmiştir. Ancak oldukça kompleks olan nadir toprak elementlerinin (lantanitler-aktinitler) spektrumlarının ve yüksek iyonlaşmış atomlar üzerine, sahip oldukları deneysel ve teorik zorluklardan dolayı atomik yapı hesaplamalarının eksik olduğu görülmektedir. Ayrıca daha önceki çalışmalarda teorik bilginin ulaşılmazlığından ve deneysel teçhizatın yetersizliğinden kaynaklanan hatalardan dolayı tekrar gözden geçirilmesi gerekmektedir. Lantanitler ve lantanit iyonlarının ışımalı özellikleri geçmiş yıllarda çok fazla çalışılmamıştır. Bu

durum, lantanit atom ve iyonların hesaplamaları çok zor olan tam dolmamış 4f kabuklarından dolayı karmaşık bir konfigürasyona sahip olmaları ve laboratuvar analizlerindeki eksiklikten kaynaklanmaktadır (Özarslan, 2012).

Lantanitlerin kullanım alanları Tablo 2.5.'te verilmiştir.

Tablo 2.5. Lantanitlerin kullanım alanları (Staff, 1975).

Metalurji	Demir ve çelik, süper alaşımlar ve piroforik alaşımlarda alaşım elementi, çakmak taşı.
Cam	Parlatma, renk giderme, renklendirme, filtre, optik ve fotokromik cam (kamera lensleri).
Seramik	Emaye ve sırlamada renklendirici, kaplama, refrakterler ve sağlamlaştırıcı.
Aydınlatma	Karbon arklar, floresan ve civa buharlı lambalar, fosforlar (X-ışınları yoğunlaştırıcıları, monitör ve renkli televizyon).
Elektronik	Kapasitörler, katotlar, elektrotlar, yarı iletkenler, termistörler, miknatıslar, bilgisayar donanımları (garnet ve ferrit) ve hafızalar.
Nükleer	Kontrol çubukları, yanabilir zehirler, seyrelticiler, koruyucular, radyoaktif ısı ve güç kaynakları, dedektörler ve sayıcılar.
Kimya	Katalizörler, eczacılık, su arıtma, kimyasal işlemler ve analizler, organik ve biyolojik kimyada değişim reaktifleri ve işaretleyiciler.
Diğer	Mücevher, fotoğrafçılık, yağlama, termometre, boya ve mürekkep kurutucular, tekstil.

Son yıllarda ince filmler içerisine katılanmış La, Dy, Nd, Ce, Sm, Gd,... gibi Lantanitlerin lüminesans, fotokatalizör ve diğer elektriksel özelliklere sahip olması nedeniyle önemi farkedilmiştir. İnce filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri seçilen katkı malzemesinin uygun konsantrasyondaki ve yüzdelikteki değişimleri ile değiştirilebilmektedir (Güldalı ve Okur, 2016). Bu sebeple her geçen gün bu alandaki çalışmalar artarak devam etmektedir. Biz de bu tez çalışmasında hafif ve ağır nadir toprak elementleri içerisinde seçtiğimiz Lantan (La) ve Disprosyum (Dy) elementinin ZnO ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerine olan etkisini incelemiş bulunmaktayız.

2.4. İnce Filmler ve Kaplama Yöntemleri

Kalınlığı 0,5 nm ile birkaç μm arasında olan filmler ince film olarak adlandırılabilirler. Günlük hayatta kullandığımız mekanik, elektronik ve optik birçok aygıt içerisinde ince film teknolojisinden yararlanılmaktadır. Bu sebeple ince film teknolojisi ile üretilen filmlerin özelliklerinin incelenmesi günümüzde fiziğin en fazla araştırma yapılan alanlarından birini oluşturmaktadır. Üretimde kullanılan malzemelerin cinsine bağlı olarak ince filmler; şeffaf, iletken, süperiletken, amorf, yarıiletken, alaşımlı, inorganik, polimerik, organik, payroelektrik, ferroelektrik ince filmler şeklinde sınıflandırılabilirler.

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

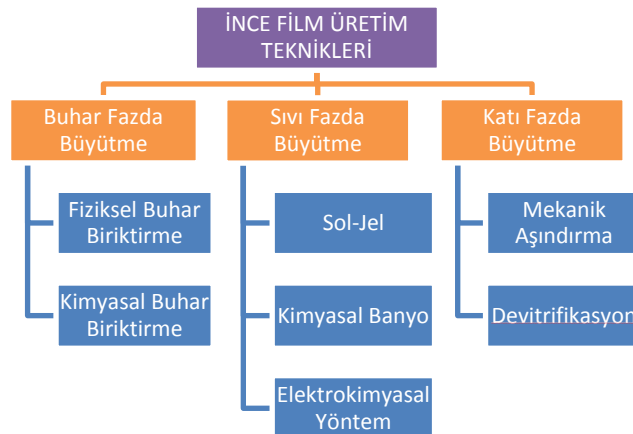
Yarıiletkenlerin kullanımıyla büyük önem kazanan ince film üretme teknikleri, bu tekniklerin çeşitlilikleri nedeniyle de birçok elektronik düzeneğin temelini oluşturmaktadır.

Bir ince film aygıtının en önemli avantajı ince filmin tüm elemanları yüzeye yayıldığından, ölçüm açısından yüzeyin rahatlıkla incelenebilmesidir. İkinci olarak mikro dalgalarla kıyaslandığında optik dalga boyu yaklaşık yüz kez daha küçüktür. Filmler optik dalga boyu ile kıyaslanabilir bir kalınlığa sahiptirler. İnce film optik aygıtlar çok küçük yapılabilirler ve tek bir taşıyıcı üzerine yerleştirilerek bir diğeri yanında yer alabilirler. Böylece daha az yer kaplarlar ve çevresel değişikliklerden daha az etkilenirler. Bunun asıl faydası ise çok küçük hacimler içerisinde birçok işlev görebilen, hızlı elektronik devre elemanlarının yapımını kolaylaştırması ve bu sayede

çağımız teknolojisini giderek geliştirmesidir. Bu ise deneylerin ve aygıtların tasarımında yeni açılımlar yapılmasına zemin hazırlamaktadır.

İnce filmlerin teknolojik uygulamalarına bakılırsa kullanım alanı oldukça geniştir. Genel olarak sınıflandırırsak, ince filmler kimyasal özellikleri ile gaz ve sıvı sensörlerinde; optiksel özellikleri ile girişim filtrelerinde; elektriksel özellikleri ile yalıtım ve iletim kaplamalarında; yarıiletken cihazlar ve piezoelektrik sürücülerde; manyetik özellikleri ile hafıza disklerinde; mekanik özellikleri ile aşınmaya dirençli kaplamalarda; ısı özellikleri ile de ısı azaltımı ve bariyer tabakalarda kullanılırlar. Çok katmanlı üretildiklerinde ise hacimsel özelliklerinden çok daha farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından dolayı elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler. Bu da entegre devre endüstrisinin temelini oluşturur (Smith, 1995).

Teknolojik alanda sıklıkla kullanılan ince filmlerin elde edilmesi için istenilen film özelliklerine göre birçok farklı yöntem bulunmaktadır. Tüm yöntemler kendi içlerinde farklılıklara sahiptir. Birinin getirdiği sınırlandırmalar diğlerinde yoktur. Kaplanacak ince filmlerin özellikleri, filmlerin kullanım alanları, kaynak ve taban malzemelerin sıcaklık değerleri, kalınlığın homojenliği, biriktirme hızı ve ticari maliyetler, ince film üretiminde uygun kaplama tekniğinin belirlenmesini doğrudan etkileyen faktörlerdir. Bundan dolayı istenilen özellikte aygıt elde edebilmek için depolama yöntemleri istenilen film özellikleri doğrultusunda seçilir. Temel olarak ince film üretim teknikleri, Şekil 2.18.'de görüldüğü gibi çeşitli alt gruplara ayrılmaktadırlar.



Şekil 2.22. İnce film üretim teknikleri.

2.4.1. Buhar fazda büyüme

Kaplamaya veya taban malzemeye herhangi bir sınırlama getirmeksizin yüksek kalitede kaplamalar elde etmeyi sağlayan buhar fazında yapılan kaplama teknikleri; kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition - CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition - PVD) olmak üzere ikiye ayrılır.

2.4.1.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

Günümüze kadar geliştirilen farklı kaplama işlemleri ile uygulanan bu tekniğin mekanizması

1. Vakumlu ortamda, bir ısıtıcı ile buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, kaplanacak olan malzeme üzerinde ince bir film katmanı halinde biriktirilmesi.
2. Katı haldeki ham madde yüksek enerji ile iyonlaştırılmış ve reaktif gazlarla oluşturulmuş plazma haline getirilerek, kontrollü olarak, kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması

işlemi olarak özetlenebilir.

19. yüzyıl sonlarında özellikle sanayileşmenin artması ile birlikte aşınma dayanımı ciddi anlamda bir ihtiyaç haline gelmiş ve 1960'lı yıllarda günümüzde kullanılan vakum sistemlerin ilk adımları atılmıştır. Yarıiletken endüstrisinin gelişimi ile kendine endüstride yer bulabilen bu teknik, günümüzde mikro-elektronik, tıp, dekoratif amaçlı, oksidasyon ve korozyona karşı direnç gerektiren uygulamalar gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Vakum ortamında katı veya sıvı halde bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomlarının yüzeyden koparılması ve kaplanacak olan altlık malzemesi yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanan PVD kaplama yöntemi “Buharlaştırma” ve “Sıçratma” olmak üzere iki grupta incelenmektedir (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

2.4.1.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kapalı bir fırın içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir malzeme ile kaplanması yöntemi olarak tanımlanır. Çöktürülen tabakanın kalınlığı, genellikle 10 ilâ 30 μm arasındadır. Kaplama sıcaklığı, yapılan kaplamanın türüne bağlıdır ve genellikle 850 ilâ 1000 $^{\circ}\text{C}$ arasındadır. İşlem süresi yapılan tabaka kalınlığına bağlı olarak, çoğu zaman 2 ile 4 saat arasında değişir.

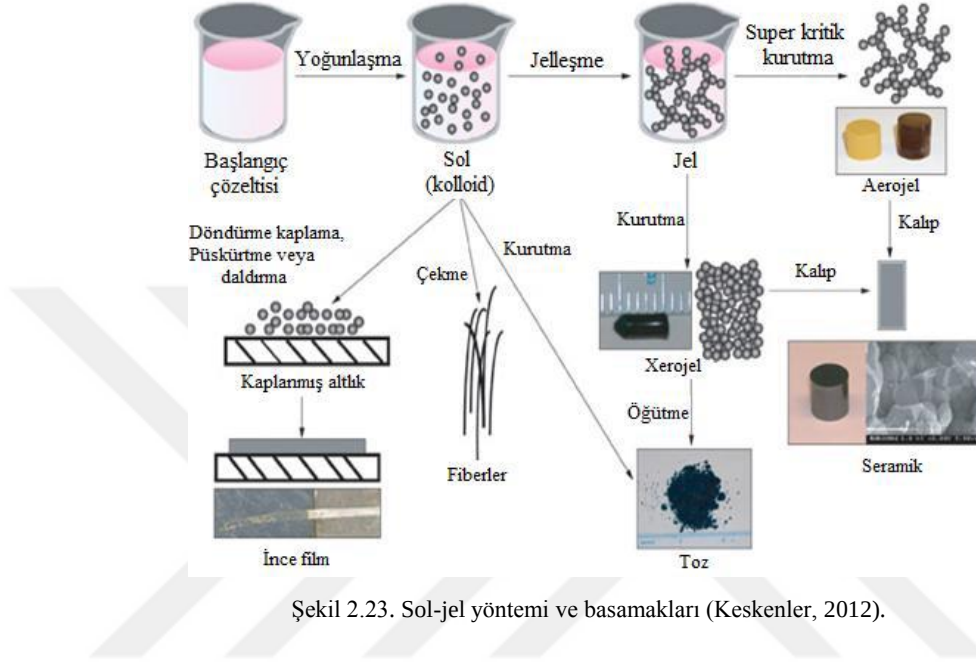
Kimyasal buhar biriktirme ile metalik, elementer ve seramik kaplamalar üretilir. Bunlar yaygın olarak elektronik sanayisinde, makine imalat sektöründe kesici-delici-aşındırıcı yüzey üretiminde, yüzeylere yüksek sıcaklık direnci sağlayan seramik esaslı kaplamalar üretiminde gittikçe artan oranda kullanılmaktadır. Gerek kaplama tekniğinin alışılmış yöntemlerden farkı ve daha gelişmiş donanım ihtiyacı göstermesi, gerekse üretilen kaplamaların ‘ileri teknoloji’ nitelikli olması ‘kimyasal ve fiziksel’ buhar biriktirme yöntemlerini de ‘ileri teknoloji malzemeleri üretim teknikleri’ arasına sokmaktadır (Ertek, 2011).

2.4.2. Sıvı fazda büyütme

2.4.2.1. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yönteminin esası metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, asetatlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesidir. Sol, gözle görülemeyecek kadar küçük ($\sim 500\text{ nm}$) katı taneciklerinin (kolloidal) kararlı bir süspansiyonudur. Bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüüp sistem içerisindeki bütün noktalar ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir. Jel kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeltilerdir (Toplan, 2010). Jel oluşumunun en önemli adımı,

bu jelin çatlak oluşumuna imkân vermeden kurutulmasıdır. Jellerde kurutma, çözücünün (alkol, su) fazlalığının giderilmesidir. Kurutmada jel büzülür ve meydana gelen katı yüksek miktarda gözeneklilik içerir. Bu katıya Xerojel denir (Evcin, 2010).



Şekil 2.23. Sol-jel yöntemi ve basamakları (Keskenler, 2012).

Şekil 2.23.'te gösterilen bu yöntemin kullanılmasında izlenen yol kısaca şöyle özetlenebilir.

1. Kullanılacak malzemeler karıştırılarak homojen bir çözelti hazırlanır ve çözelti sol duruma getirilir.
2. Sol üzerinde kondensasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesi sağlanır.
3. Jelin büyütülmek istenilen taban malzeme üzerine ince film şeklinde büyütülmesi ve ısıtma işlemi gibi uygun işlemlerden geçirilmesiyle arzu edilen malzemeye dönüşmesinin sağlanması şeklindedir.

Bu metot kısaca kimyayı temel alması, düşük sıcaklıkta çalışabilmesi (Langlet ve ark., 2000), saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılması sonucu homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması, filmin yüksek saflıkta elde edilebilmesi, son ürünün optiksel özellikleri, karışımın kontrol edilebilirliği gibi birçok avantaja sahip

olmasından dolayı tercih edilmektedir (Fernandez ve ark., 2008). Bunların yanında kullanılan malzemelerin maliyetinin bazen fazla olabilmesi, kaplama esnasında malzeme kaybının fazla olabilmesi, uygulama süresinin uzunluğu, uygulamada küçük gözeneklerin kalması ve karbon çökeltilerinin oluşması gibi dezavantajları da olabilmektedir.

Bu yöntem, bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir. Seramik ve cam üretiminde sıklıkla kullanılan bir üretim tekniğidir. Özellikle toz, ince film kaplama ve fiber üretiminde önemli bir uygulama potansiyeline sahiptir. Sol-gel metodu kullanılarak hazırlanan ince film ve kaplamaların diğer alanlardaki uygulamaları;

- Optik kaplama (Renkli, Yansıtıcı, Optoelektronik, Optik hafıza).
- Elektronik kaplama (Foto anotlar, Yüksek sıcaklı süperiletkenler, İletken filmler, Ferroelektrik filmler, Elektro-optik filmler, Dielektrik filmler).
- Koruyucu Kaplamalar (Korozyona ve Mekanik gerilimlere karşı direnç arttıran filmler, Pasif filmler).
- Diğer amaçlar için kullanılan kaplamalar (Gözenekli filmler) (Ertek, 2011).

Sol-jel kaplama tekniği 3'e ayrılır. Bunlar;

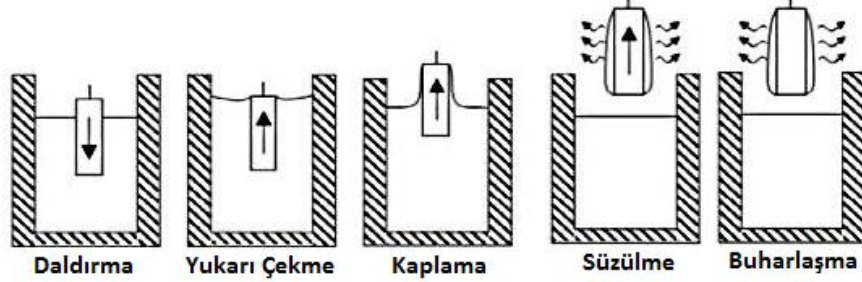
1. Daldırarak Kaplama Yöntemi (Dip Coating).
2. Püskürtme ile Kaplama Yöntemi (Spray Pyrosis).
3. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin Coating).

Bu çalışmada ince filmler, sol-jel yöntemlerinden biri olan döndürerek kaplama metodu ile hazırlanmıştır.

2.4.2.1.1. Daldırarak kaplama yöntemi (Dip coating)

Bu metot genelde saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Daldırarak kaplama metodu, hazırlanan çözelti içine kullanılan altlık malzemesinin belirli bir hızla

daldırılıp ve yine aynı hızla geri çekilmesi esasına dayanır. Daldırma ile kaplama metodu beş aşamada gerçekleşir Bu beş aşama Şekil 2.24.'te gösterilmektedir. Bu safhalar: daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma şeklindedir. Bu işlem sonucunda film oluşturulur (Sönmezoğlu ve ark., 2012).



Şekil 2.24. Daldırma ile kaplama yöntemi.

2.4.2.1.2. Püskürtme ile kaplama yöntemi (Spray pyrolysis)

Püskürtme yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir (Şekil 2.25.). Püskürtme (spray pyrolysis) yöntemi ince film elde etme metotları arasında en kolay ve en ucuz olan yöntemlerden biridir. Püskürtme yönteminin, oldukça basit yapıda olması, gerekli tertibat yönünden daha ekonomik olması, üretim işleminde müdahale için elverişli yapıda olması, ince film üretimi için vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması ve üretim işleminin adım adım takip edilebilmesi nedeni ile diğer metotlara göre çok daha avantajlıdır. Ayrıca bu metot n tipi ve p-tipi katkılama da izin verir. Filmin kalitesi, alttaban sıcaklığı, püskürtme oranı ve filmin kalınlığı gibi deneysel parametrelerle değişir (Sönmezoğlu ve ark., 2012). Sabit bir kaplama kalınlığının elde edilmesinin güç olması dezavantajlarındandır.

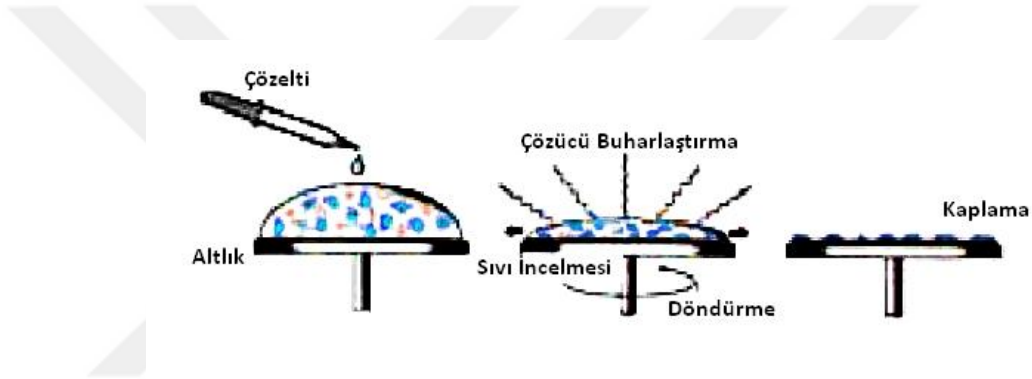


Şekil 2.25. Püskürtme ile kaplama yöntemi.

2.4.2.1.3. Döndürerek kaplama yöntemi (Spin coating)

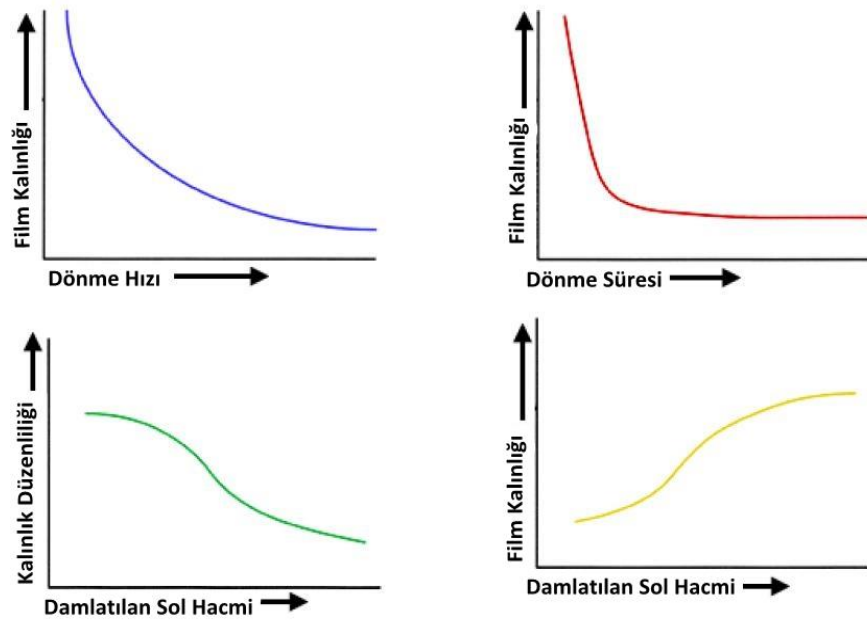
Sert bir tabaka veya az eğimli alttaşlar üzerine ince film üretmek için kullanılan bir işlemdir. Bu işlem için kullanılan alttaşlar daha küçük bir boyuta indirilir. Döndürme işlemi ile film kaplama 4 safhaya ayrılabilir.

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



Şekil 2.26. Döndürme kaplama tekniği şematik gösterimi.

Bu yöntem, taşıyıcının yatay olarak bir eksen etrafında döndürülürken üzerine sol damlatılması ve solün merkezkaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması esasına dayanmaktadır (Şekil 2.26.). Eğer sol fazla miktarda damlatılmışsa, fazlalık sol taşıyıcı üzerinden savrulur. Dönme esnasında, filmin kalınlığı azalır. Dönme sonunda, filmin kalınlığı taşıyıcının her yüzeyinde aynı olur. Bu dışa doğru olan merkezci kuvvet ile içe doğru olan viskozitenin neden olduğu sürtünme kuvvetinin birbirini dengelemesinden olmaktadır (Dislich ve Hussmann, 1981). Ardından buharlaşma aşaması gelir. Taşıyıcı bu işlemten sonra fırınlanır. Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma) bağlıdır (Şekil 2.27.).



Şekil 2.27. Spin kaplama cihazında film kalınlığının dönme hızı, süresi, damlatılan sıvı hacmine göre değişim grafikleri.

Döndürme kaplama metodunun avantajları;

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

Döndürme kaplama metodunun dezavantajları;

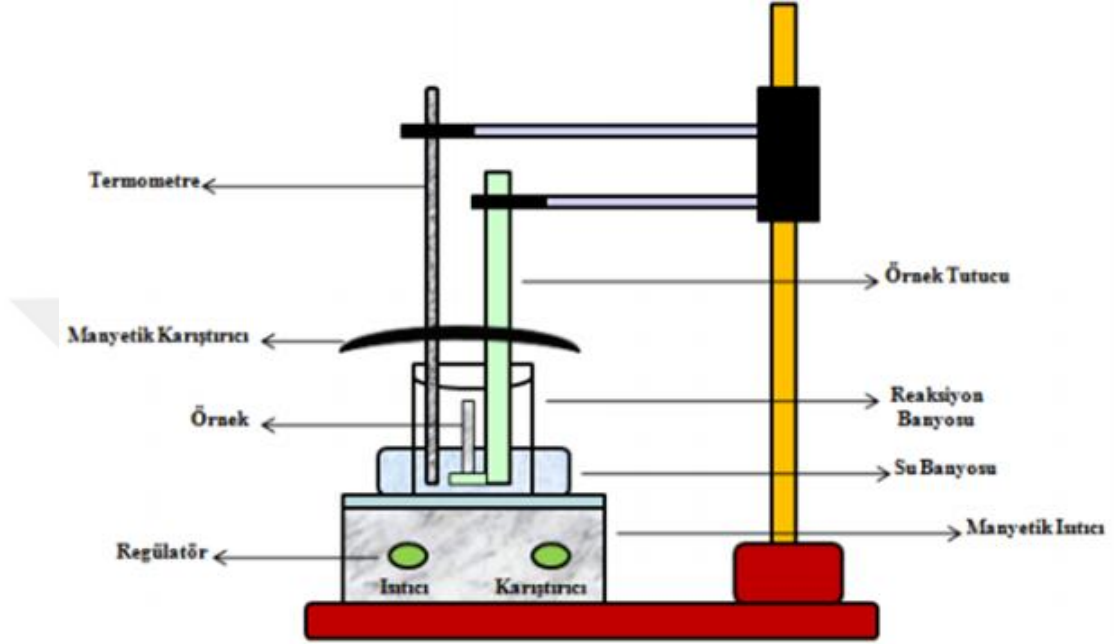
- Yalnızca dairesel taşıyıcılar için uygun bir metoddur.
- Temiz tutulması ve büyük taşıyıcıların homojen kaplanması zordur.
- Yalnızca newtoniyen sıvılar için uygundur.



Şekil 2.28. Kullanılan spin kaplama cihazı

2.4.2.2. Kimyasal banyo metodu (CBD)

Bu sistem esas olarak, bir ısıtıcılı magnetik karıştırıcı, bir su banyosu, magnetik karıştırıcı balığı, bir reaksiyon banyosu, alttaş ve alttaş tutucusu, bir sıcaklık ölçeri ve bir de pH metreden oluşmaktadır.



Şekil 2.29. Kimyasal banyo metodu blok diyagramı (Canci, 2009).

Kimyasal banyo yığma metodu, çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Temizlenmiş cam alt tabanlar, hazırlanmış çözelti içerisinde belirli bir zaman daldırılarak camın yüzeyinde ince filmler oluşturulur. İnce filmi hazırlamak için kullanılan teknikler arasında Kimyasal banyo yığma metodu (CBD) maliyeti oldukça ucuz ve basit olan bir yöntemdir. Bu sistemde film kalitesine ve filmin kalınlığına etki eden parametreleri sırasıyla, çözeltinin pH değeri, sıcaklığı ve reaksiyon zamanı, çözücü konsantrasyonu, kullanılan katalizörlerin yapısı ve konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı ve süresi, kurutma ve kurutma atmosferi gibi sıralayabiliriz.

2.4.2.3. Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal (elektroliz) biriktirme tekniği ile çözeltilerden ince filmlerin kaplanması, maddenin ya metalik ya da metalik olmayan tabanlar üzerinde toplanmasıyla gerçekleştirilir. Özellikle istenilen şekillerin oluşturulması ve büyük alanların kaplanması bu yöntem büyük bir avantaj sağlamaktadır.

Elektrokimyasal biriktirme tekniğinde oluşan ince filmin kalitesini etkileyen bazı parametreler vardır. Bu parametreleri değiştirerek istenilen özelliklere göre ince film üretmek mümkündür. Bu parametreler;

- Depozisyon potansiyeli,
- Elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı,
- Çözelti pH'ı,
- Akım yoğunluğu,
- Elektrolit sıcaklığı,
- Çözelti içine katılan kimyasal katkı maddeleri

şeklinde sıralanabilir (Lin ve Nguyen, 1988; Özdemir, 2010).

2.4.3. Katı fazda büyütme

2.4.3.1. Mekanik aşındırma

Mekanik aşındırma, birçok plastik deformasyonun sonucu olarak iri tanelerin yapısal dekompozisyonu ile nanoyapılı malzemeleri üretmede kullanılır. Mekanik aşındırma, yüksek enerjili değirmenlerdeki toz partiküllerin tekrarlanan birleşme, kırılma ve tekrar birleşme işlemlerini kapsar. Bu işlemlerle saf metallerde, intermetalik bileşenlerde ve karışmaz alaşım sistemlerinde nanokristalli ince film yapılar elde edilir. Ancak bilimsel olarak bu mekanik öğütme işleminin safsızlık oluşumuna sebep olacağı, boyut dağılımının ve yüzey özelliklerinin kontrol edilemeyeceği konularında endişeler bulunmaktadır.

2.4.3.2. Devitrifikasyon

Devitrifikasyon, hızlı katılaştırma metodu olarak da bilinir. Bu amorf alaşımların kontrollü kristalizasyonu (çekirdeklenme oranını artırarak ve büyüme oranını azaltarak) nanoyapılı malzemelerin sentezlenmesinde kullanılır. Bu basit metot nanokristalli malzemelerin manyetik özellikleri üzerinde yapılan çalışmalarda ortak metottur (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

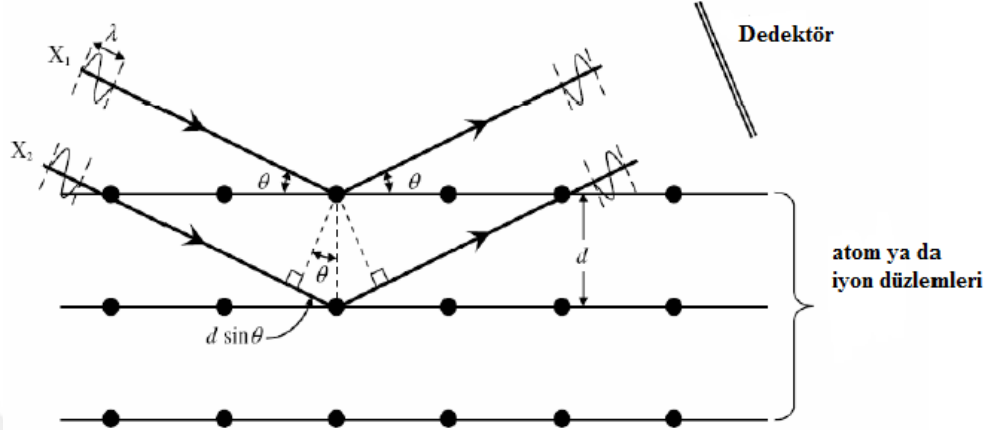
2.5. İnce Filmlerin Karakterizasyonu

2.5.1. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışınları, ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki (Cu, Mo, Fe, Cr, ...) atomlarla çarpışarak kademeli yavaşlatılmasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngelerindeki elektronları uyararak elektronik geçişlerine sebep olarak elde edilen kısa dalga boylu elektromagnetik ışınlardır. X-ışınlarının dalga boyu $0,1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$ aralığındadır ve elektromanyetik spektrumda γ -ışınları ile mor ötesi (ultraviyole) bölge arasında kalırlar. Karakteristik X ışınlarında K_{α} veya K_{β} X-ışınları ise atomların elektronlarının uyarılmış oldukları L tabakasından K tabakasına ve M tabakasından K tabakasına geçişlerinde ortaya çıkar.

Kristal yapıların belirlenmesinde kırınım teknikleri kullanılır. Kırınım bize düzlemlerin arasındaki ortalama mesafeyi, bu düzlemler arasındaki açılar, nokta grubu simetrileri ve atomların konumları hakkında bilgiler verir. Atomlar arası mesafe yaklaşık olarak $1 \text{ \AA}$ civarında olduğundan kristal yapı hakkında bilgi edinebilmek için kullanılacak olan enerji bu dalgaboyu civarında olmalıdır. Dolayısıyla kırınım yönteminde elektromanyetik spektrumun bu bölgesindeki X-ışınları kullanılır. Malzemeye gönderilen X-ışını, yapıdaki atomlara çarparak kırınıma uğrar, yani kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından saçılır. Paralel örgü düzlemlerinin arasındaki uzaklık d , gelen ve yansıyan ışının düzlemle yaptığı açı θ ise, komşu iki düzlemden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Şekil

2.30.'da ardışık düzlemlerden X-ışınlarının saçılması gösterilmektedir. Yapıcı bir girişim olabilmesi için, bu ardışık iki düzlem arasından saçılan ışınların aldıkları yol farkının, dalga boyunun (λ) tam katı olması gerekmektedir.



Şekil 2.30. Ardışık düzlemlerde X-ışını kırınımının meydana gelmesi (Polat, 2009).

Bragg yasasına göre,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n= 1, 2, 3, \dots) \quad (2.27)$$

olarak bilinir. Burada λ kristal örgüsüne düşen X-ışınlarının dalga boyu ($\lambda=0.154$ nm), θ örgüye düşen x-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı, d kristaldeki atomlar arası mesafe veya düzlemler arası uzaklık olarak tanımladığımız ifadedir. Yansıma derecesi n olup, ince filmin kristal örgüsündeki düzlemler arası uzaklık hesaplanacaksa 1 alınır. Kırınım maksimumu Bragg yasası sağlandığında oluşmaktadır. Bunun sağlanabilmesi içinde λ veya θ 'nın sürekli değiştirilmesi gerekir. Bunun için üç farklı yöntem kullanılır:

- Toz yöntemi : λ sabit θ değişken
- Laue yöntemi : λ değişken θ sabit
- Dönen kristal yöntemi: λ sabit θ kısmen değişkendir.

X-ışınları kırınımında en yaygın olarak kullanılan yöntem toz yöntemidir (Comba, 2009). Bu yönteme göre çalışan XRD sistemi temel olarak ışık kaynağı (genellikle

bir elektron tabancası ve bakır bir plakadan oluşan bir X ışınları kaynağı), örneğin üzerine yerleştirildiği ve dönüş açısı ayarlanabilen bir tabla ve bir X-ışınları dedektöründen ibarettir. Örnek döner tablaya yerleştirilir, üzerine X-ışınları gönderilir ve örnek döndürülürken açığa karşı dedektörden okunan sinyal genliği kayıt edilir. Elde edilen desendeki tepe pozisyonları veritabanında kayıtlı veriler ile karşılaştırılarak ölçülen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi alınabilir. Karakteristik X-ışınları spektrumu her element için farklıdır. Eğer numunenin kırınım deseni karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyuşursa (kırınım açıları aynı olursa), numunenin kimyasal bileşimi bulunabilir ve tepenin genişlikleri veya tepe pozisyonlarındaki kaymalar incelenerek kristal yapısı hakkında bilgiler türetilir.



Şekil 2.31. XRD cihazı ve mekanizması.

Tez çalışması kapsamında üretilen ince filmler ve tozlar toz yöntemi esaslı XRD sistemi ile incelenmiş Spektrumlar bakırın $K_{\alpha 1}$ X-ışını çizgisi ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) ile alınmıştır. Elde edilen kırınım deseni veri tabanlarındaki veriler ile karşılaştırılarak büyütülen filmlerdeki kristallerin fazları veya büyüme yönelimleri belirlenmiş ve elde edilen pik genişlikleri incelenerek (Denklem 2.28) Debye-Scherrer formülü yardımıyla tanecik boyutu hesaplanmıştır:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.28)$$

Burada D tane boyutu, λ X-ışını dalga boyu ($\lambda=1.54059$ nm), β pik genişliği (FWHM, rad cinsinden) ve θ kırınım açısını göstermektedir.

2.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağının sınırlılığından dolayı daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan mikroskop gibi optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazların da yetersiz kaldığı durumlar nedeniyle araştırmacılar yeni sistemler geliştirmeye yönelmiş elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanılması prensibine dayanan çok yüksek büyütme değerlerine sahip cihazlar geliştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) bunlardan biridir.

Taramalı elektron mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltiren elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkânı sunar. Mikroskopta oluşan görüntüler, malzeme yüzeyine gönderilen elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışımlar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur. Bunlar ikincil elektron yansımaları (*secondary electron image (SEI)*), geri yansımaya uğramış elektronlar (*backscattered electrons (BES)*), karakteristik X-ışınları, Auger elektronlarıdır (Keskenler, 2012).

Taramalı elektron mikroskobu, optik kolon, numune haznesi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolonun alt kısmında numune haznesi bulunmaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Torr gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanarak, numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu

algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne aktarılmaktadır.

Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskopunun kullanım alanını genişletmektedir. Örneğin 1000X büyütmede optik mikroskopun odak derinliği yalnızca 0.1 μ m iken taramalı elektron mikroskopunun odak derinliği 30 μ m.'dir.

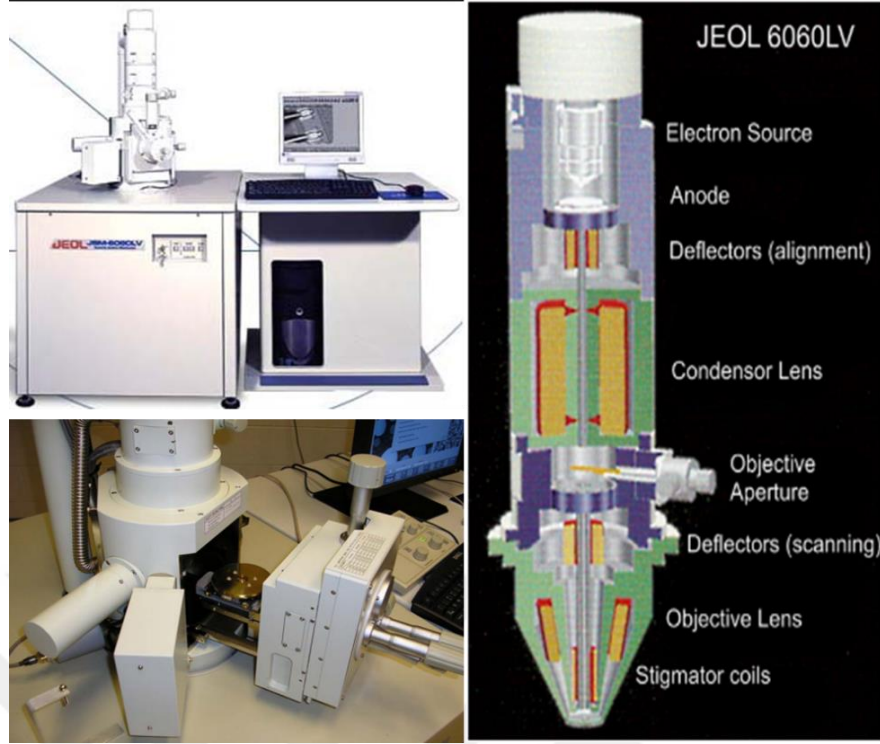
Tablo 2.6.'da ışık mikroskobu ile elektron mikroskobu özellikleri bakımından karşılaştırılmıştır. Günümüzde modern taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü 0,05 nm'ye kadar inmiştir. Büyütme miktarı ise 5X - 300 000X arasında değişmektedir.

Tablo 2.6. Mikroskopların farklı özellikleri.

	Işık Mikroskobu	Elektron Mikroskobu
Aydınlatma Kaynağı	Görünür ışınlar ($\lambda=550$ nm)	Elektron demeti ($\lambda=0.005$ nm)
Çözünürlük	0.25 μ m	0.05nm
Max büyütme	1400X	300000X

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

Bu tez çalışmasında SEM görüntüleri ve EDS spektrumları JEOL 6060 LV model cihaz ile alınmıştır (Şekil.2.32.).

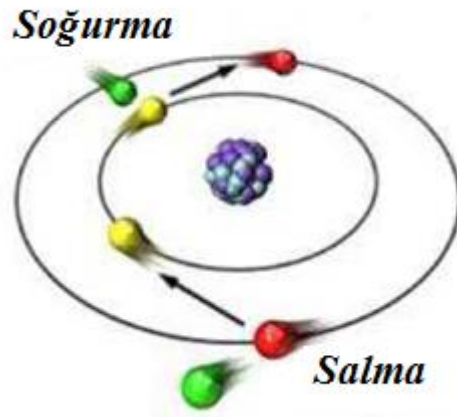


Şekil 2.32. Kullanılan SEM cihazı ve şematik gösterimi.

2.5.3. Spektroskopik ölçümler

Işın-madde etkileşmesini inceleyen bilim dalına *spektroskopi* denir. Spektroskopi, Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan (absorplanan) veya salınan (emisyon) elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve değerlendirilmesi şeklinde de sınıflandırılmaktadır.

Belli bir potansiyel enerji düzeyinde bulunan atomlar $h\nu$ enerjili ışını absorpladıklarında (soğurduklarında) dış elektronları belirli bir üst enerji düzeylerine geçiş yaparlar. Temel düzeydeki bir atomun ışık absorplayarak veya yüksek enerjili elektron, iyon veya moleküllerle çarpışarak yüksek enerjili uyarılmış düzeylere ulaşmasına ait geçişler atomun soğurma spektrumunu oluşturur. Atomun yüksek enerjili düzeylerden daha düşük enerjili düzeylere geçişlerinden dolayı salma spektrumu gözlenir (Şekil 2.33.). Bu ışık yayılması olayına genel olarak fotoluminesans denir.



Şekil 2.33. Işının soğurulması ve salınması.

Salma spektrumlarında “çizgi”, “bant” ve “sürekli” olmak üzere 3 tip bölge bulunur.

Çizgi spektrumu: Bireysel atomların uyarılmasıyla elde edilen bir dizi keskin, iyi tanımlanmış piklerden oluşmaktadır. Gaz fazında seyreltik durumda tek atomlar ışın yaydığında UV ve görünür bölgede çizgi spektrumu oluşur.

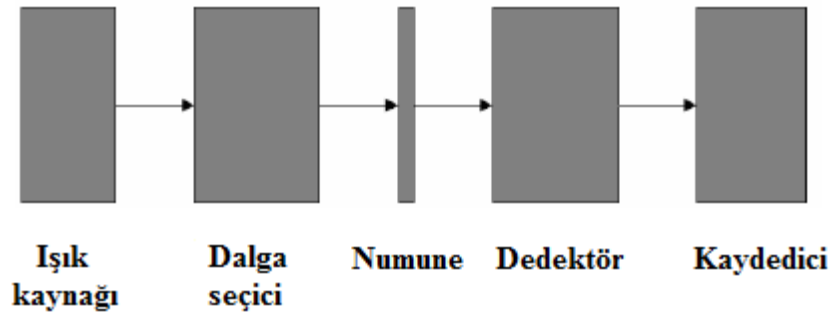
Bant spektrumu: Birbirlerine çok yakın olduğu için tam olarak ayırt edilemeyen bir dizi çizgiden meydana gelmiştir. Bantların kaynağı küçük moleküller veya radikallerdir. Çizgi ve bant spektrumları, sürekli spektrumun üzerine binmiş durumdadır.

Sürekli Spektrum: Spektrumun sürekli kısmı belirgin bir artış gösteren zemin sinyalinin oluşur. Sürekli ışın, katılar ışın yaptığında meydana gelir. Bu tür termal ışın ya da siyah cisim ışıması olarak adlandırılır. Yüzeyi oluşturan maddenin cinsine değil ışın yapan yüzeyin sıcaklığına bağlıdır. Katı içinde büyük sayıda atomik ve moleküler geçişin ısı enerjisiyle uyarılmasından oluşur.

Spektroskopide kullanılan ışık kaynakları yaydıkları ışına göre “sürekli” ve “çizgi” olmak üzere ikiye ayrılır. Sürekli spektrum kaynakları: Bunlar absorpsiyon ve floresans spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Belli bir dalga boyu aralığında tüm dalga boylarındaki ışınları yayarlar.

2.5.3.1. UV-VIS spektrofotometre:

UV-VIS spektrometresi, 4 kısımdan oluşur. Bunlar; ışık kaynağı, dalga boyu seçici, dedektör ve dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometredir (Şekil 2.34.).



Şekil 2.34. UV-VIS spektroskopisinin temel bileşenleri (Polat, 2009)

Işık kaynağı olarak ksenon ark lambalar, tungsten telli lambalar, döteryum ve hidrojen lambalar kullanılır. Işık kaynağından gelen polikromatik ışık, monokromatör sayesinde tek bir dalga boyunda ışık olarak gönderilir. Monokromatör olarak kullanılan parçalar prizma veya optik ağ adını alan parçalardır. Daha sonra tek dalga boylu ışık numune üzerine düşer. Eğer gelen fotonun enerjisi, yasak enerji aralığından daha büyük ise fotonlar soğurulur, küçük ise fotonlar soğurulmadan direkt geçer. Numuneden geçen ışığın ne kadar soğurulduğunu anlamak için geçen ışık demetinin şiddetini ölçmek için düzeneğe dedektör yerleştirilir. Mor ötesi bölgede ve görünür bölgede kullanılan üç türlü dedektör vardır. Bu dedektörler, fotovoltaiik dedektörler, fototüpler ve foto çoğaltıcı tüplerdir (Polat, 2009).



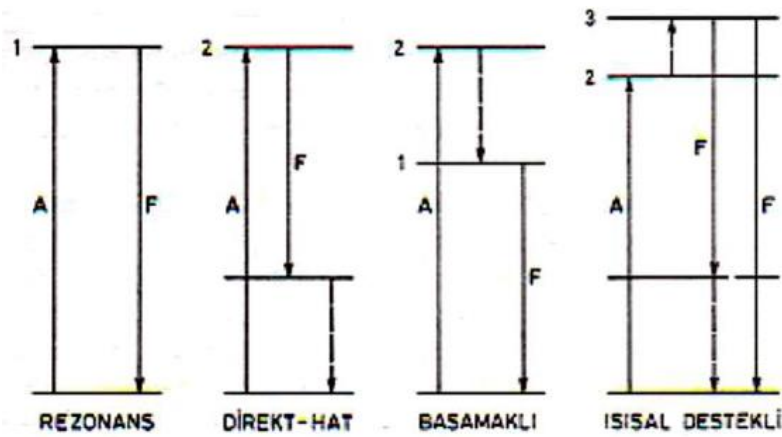
Şekil 2.35. Kullanılan UV-VIS spektrometre cihazları.

Optik ölçümlerde, hazırlanan filmlerin soğurması (A), geçirgenliği (T), kırılma indisi (n), soğurma katsayısı (α), sönüm katsayısı (k) ve filmlerin kalınlığını (t) önemlidir. Bu tez çalışmasında üretilen katkılı ve katkısız ince filmlerinin optiksel analizleri, üniversitemizin Kimya bölümü Anorganik Kimya araştırma laboratuvarında Agilent 8453 UV-VIS Spektrofotometre ve Shimadzu UV-2600 Spektrofotometre cihazları ile yapılmıştır (Şekil2.35.). Bu cihaz ile filmlerin ışığı soğurması ölçülerek Beer Lambert yasası ile geçirgenlikleri analiz edilmiştir. Filmlerin kırılma indisleri ve yasak enerji aralıkları bulunmuştur.

2.5.3.2. Floresans spektrofotometre:

Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denir. Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa da fosforesans denir. Uyarılma (eksitasyon) ortadan kalkınca floresans olayı, 10^{-10} - 10^{-6} s sürer; fosforesans ise 10^{-6} - 10^2 s sürer.

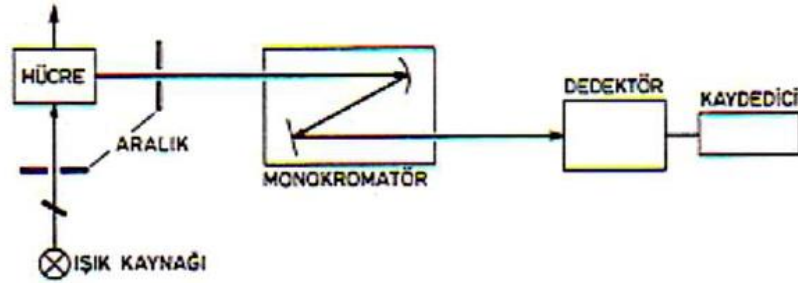
Atomların uyarılması kesikli veya sürekli bir ışık kaynağından yayılan ışımının absorplanması ile gerçekleşiyorsa uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların temel enerji düzeyine dönerken yaydıkları ışımının ölçülmesi ilkesine dayanan yöntemle atomik floresans spektroskopisi (AFS) adı verilir. Atomik floresansın dört önemli türü Şekil 2.36.'da görülmektedir.



Şekil 3.36. Atomik floresans türleri.

1. *Rezonans floresans*: Yayılan ışımın absorplanan ışım ile aynıdalga boyunda olduğu floresans türüdür. Atomik floresans spektroskopisi yönteminde nicel analiz için genellikle bu floresans türü kullanılır.
2. *Direkt hat floresansı*: Uyarılmış enerji düzeyindeki atomun ışım yaparak ilk uyarıldığı enerji düzeyinden daha yüksek enerjili bir düzeye dönmesi sonucu oluşur.
3. *Basamaklı floresans*: Uyarılmış enerji düzeyindeki atomun ışımsız yoldan daha düşük bir enerji düzeyine geçişi ve bu düzeyden temel düzeye dönerken yaydığı floresans ışıması, olarak adlandırılır.
4. *Termal destekli floresans*: Uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atom, yüksek enerjili taneciklerle yaptığı çarpışmalarla daha yüksek enerjili bir uyarılmış düzeye çıkabilir. Atomun bu uyarılmış düzeyden temel düzeye ya da temel düzeyin üstünde bir enerji düzeyine dönmesi sırasında yayılan floresans ışımasına denir.

Bir atomik floresans spektrometresinin temel bileşenleri Şekil 2.37.'de görölmektedir.



Şekil 2.37. Atomik floresans spektroskopisi

Sistem temel olarak bir ışık kaynağı (genellikle bir lazer kaynağı olmakla beraber son zamanlarda led kaynaklar da kullanılmaktadır) ışığı örnek üzerine getiren ve örnekten yayılan ışığın toplandığı optik bileşenler ve örnekten toplanan ışığın spektrumunun ölçölüp kayıt edildiği bir optik spektrometrelerden oluşur. Işık kaynakları ölçölmleri yapılacak malzemelerin bant aralığına göre seçilir.

Bu yöntemde yayılan floresans ışımının şiddeti uyarmayı sağlayan ışık kaynağına dik bir açıda ölçölür. Bunun nedeni, yayılan rezonans floresans ışımının ışık

kaynağının ışıması ile aynı dalgaboyunda oluşudur. Floresans sinyalinin ısısal olarak oluşan emisyon hatlarından ayrılmasını sağlamak için, ışık örneğe bir ışık bölücü yardımı ile belirli bir frekansta gönderilir ve dedektör bu frekansa cevap verecek şekilde ayarlanır. Atomik floresans spektroskopisinde hem sürekli, hem de hat spektrumu yayan ışık kaynakları kullanılabilir. Yöntemin duyarlılığı, ışık kaynağının şiddeti ile doğru orantılı olduğundan, yüksek şiddete sahip ışık kaynakları kullanılır. En çok kullanılan sürekli ışık kaynağı, ksenon ark lambasıdır. Hat spektrumu veren ışık kaynağı olarak da, oyuk katot lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları ve lazerler en çok tercih edilenlerdir. Hat spektrumu veren lambaların ışık kaynağı olarak kullanıldığı uygulamalarda, aletin monokromatörünün ayırma gücünün çok büyük olması gereksizdir. Sürekli ışık kaynağının kullanılması durumunda ise monokromatör, büyük ayırma gücüne sahip olmalıdır. Yayılan ışın, ölçme için floresansı ayıran ikinci bir filtreden geçtikten sonra bir dedektöre ulaşır. Yöntemde dedektör olarak, fotoçogaltıcı tüpler veya silisyum katı hal dedektörleri kullanılır.

Moleküller de atomlarda olduğu gibi uygun enerjili fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorplayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller bu kararsız durumdan fazla enerjilerini yayarak kurtulurlar ve böylece moleküler emisyon gözlenir. Bir molekül UV-VIS fotonunu absorpladığı zaman elektronik enerjisiyle beraber dönme ve titreşim enerjisi de değişebilir. Bu nedenle moleküler spektrum, atomik spektrum gibi basit olmayıp (keskin değil), hem karmaşık hem de geniş bantlar şeklindedir.

Floresans sprktroskopisinde örnekten yayılan ışığın spektrumu incelenerek kristalin bant aralığı hakkında bilgi edinilir. Ancak ideal durumun dışına çıkıldığında bant aralığı içerisinde tuzak düzeyler oluşmuş ise veya bant aralığının değişmesine sebep olacak bir fiziksel olgu mevcut ise daha düşük enerjili fotonlar da salınacağından ölçüm ile elde edilen spektrum kristalin bant aralığının yanısıra kristaldeki kusurlar, safsızlıklar veya bant aralığının değişimine neden olan fiziksel olgular (yüzeyde bant bükülmesi, nano boyutlu kristallerde bant kısılması gibi) hakkında da bilgiler sağlanabilir.

Bu tezde hazırlanan toz ve tablet numuneler Kimya Bölümü araştırma laboratuvarında bulunan Hitachi F-2710 Floresans Spektrofotometre yardımı ile analiz edilmiştir (Şekil 2.38.).



Şekil 2.38. Kullanılan floresans spektrofotometre cihazı.

2.6. Deneyde Kullanılan Malzeme ve Ekipmanlar

Geçmiş yıllarda lantanitlerin karmaşık yapısından dolayı teknik yetersizlikler nedeniyle üzerinde çok kapsamlı araştırma yapılamadığından bahsetmiştik.

Günümüzde tekniklerin gelişimi ile lantanitler üzerinde yapılan çalışmalar da her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle doktora çalışmamızda yüksek lisansta çalıştığımız çinko oksit (ZnO) ince film kaplamaların içerisine lantanit katkılayarak yolumuza devam ettik. Hafif lantanitler grubu içerisinde lantan ve ağır lantanitler içerisinde disprosyum elementini seçerek laboratuvar ortamımızda saf ve değişik oranda lantanit elementler katkılanmış, ince filmler üretilmiş ve üretilen filmlerin mekanik ve optik karakterizasyonları incelenmiştir.

Hazırlanması planlanan saf ve lantanit katkılı yarıiletken ince filmlerin üzerine kaplanacağı kuartz altlıklar, UTT şirketinden ve INTERLAB LAB. ÜRÜN SAN. ve TİC. A.S.'den BAPK doktora projesi çerçevesinde ısmarlanmış ve alınmışlardır. Çözelti hazırlığında kullanılacak olan kimyasallar (lantanit asetatlar ve bazı çözücüler) tedarik edilmişlerdir.

Kullanılan malzemeler karakteristik özellikleriyle Tablo 2.7.'de verilmiştir.

Tablo 2.7. Kullanılan malzemeler ve özellikleri.

Malzeme Adı	Moleküler Formül	Molekül Ağırlık (g/mol)	Yoğunluk (g/mL)	Form
Çiko Asetat Dihidrat	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	219.51		Toz
Lantan(III) asetat hidrat	$La(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$	316.04		Toz
Disprosyum(III) asetat hidrat	$(CH_3CO_2)_3Dy \cdot xH_2O$	339.63		Toz
Monoethanolamin	$NH_2CH_2CH_2OH$	61.08	1.012	Sıvı
2-Methoxyethanol	$C_3H_8O_2$	76.09	0.965	Sıvı

Elde edilen ince filmlerin gerekli ölçümleri Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarları ve Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarında alınmıştır. Kullanılan cihazlar Tablo 2.8.'de verilmiştir.

Tablo 2.8. Ölçümde kullanılan cihazların listesi.

<u>Cihaz</u>	<u>Model</u>	<u>Amaç</u>
Hassas Terazı	Ohaus Pioneer TM, sensitivity:0.0001 gr	Madde miktarının ölçümü.
Ultrasonik Temizleyici	SONICA Mod.1200M	Taban malzeme temizliği.
Manyetik Karıştırıcı	Wisestir, MSH-20A	Homojen solüsyon hazırlığı.
Spin Kaplama Cihazı	Laurell Model WS-650S- &NPP/LITE	İnce filmlerin büyütülmesi.
Kül Fırını	Nabertherm B170	İnce filmlerin tavlama.
XRD	Rigaku D/Max 2200 PC	Filmlerin yapısal incelenmesi.
SEM	JEOL 6060 LV	Filmlerin yüzey incelemesi.
UV-VIS Spektrometre	Agilent 8453 Shimadzu UV-2600	Filmlerin spektroskopik (soğurma) ölçümü.
Floresans Spektrofotometre	Hitachi F-2710	Filmlerin spektroskopik (salma) ölçümü.

Şekil 3.39.'da ince filmlerin üretim aşamasında kullanılan cihazlar gösterilmektedir. İnce filmlerin hazırlığı ve üretim aşamaları ilgili bölümlerde ayrıntılı biçimde ele alınmıştır.



Şekil 2.39. İnce film üretim aşamasında kullanılan cihazlar.

BÖLÜM 3. ZnO İNCE FİLM DENEYSEL SONUÇLAR

3.1. Giriş

Ülkemize internet bağlantısının geldiği doksanlı yıllardan itibaren internet ağlarının yaygınlaşması ile küresel veri tabanlarına erişim kolaylaşmıştır. Akabinde yerli veri tabanlarının da kurulumu ile bilimsel bilgiyle teknolojiyi takibi daha rahat sağlanmaya başlamıştır. ZnO ince filmlerin gelişim tarihi incelendiğinde ilk ince filmin 1970 yılında kimyasal büyütme yöntemi ile başarıyla gerçekleştirildiğinden bahsetmiştik. Science Direct adlı veri tabanından alınan verilere göre ZnO ince filmlerin hakkındaki makalele sayısına bakıldığında araştırmaların günümüze kadar artarak devam ettiği ve hala popülerliğini koruduğu görülmektedir (Tablo 3.1.).

Tablo 3.1. Geçmiş yıllardan günümüze kadar ZnO ile ilgili yapılan çalışmalar.

<u>Yıl</u>	<u>Çalışma Sayısı</u>
1998 ve öncesi	5.345
1999-2004	3.275
2005-2010	9.257
2011-2016	17.807

Bu çalışmalar genel olarak incelendiğinde katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin üretimini, ZnO ince filmlerin taban ya da bariyer olarak kullanılmasını ve sensör, varistör, seramiklerden cam üretimine kadar birçok farklı uygulamayı kapsadığı görülmektedir. Bir de bunların içerisine dâhil edilemeyen ZnO nun katkı olarak kullanıldığı kozmetik sanayi, güneş pilleri, tekstil, meyve-sebze yetiştiriciliği(seracılık), tıp ve hayvancılık gibi farklı alanlara ait çalışmalar da mevcuttur. Buların yanında ZnO yarıiletkeninin temel fiziksel özelliklerinin teorik olarak incelendiği farklı çalışmalara da yer verilmiştir

Katkılı ve katkısız ZnO ince film üretimi ile ilgili yapılan çalışmalarda bir, iki ve üç boyutta (nanometreden mikrometre boyuta kadar) farklı geometrik şekillere sahip (nanotop, nanoçivi vs gibi) ZnO sentezi söz konusu edilmiştir. Katkılı ZnO ince film üretimi ile ilgili çalışmalara yarıiletken, iletken ya da metal gibi farklı atom veya moleküllerin katkı olarak kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır.

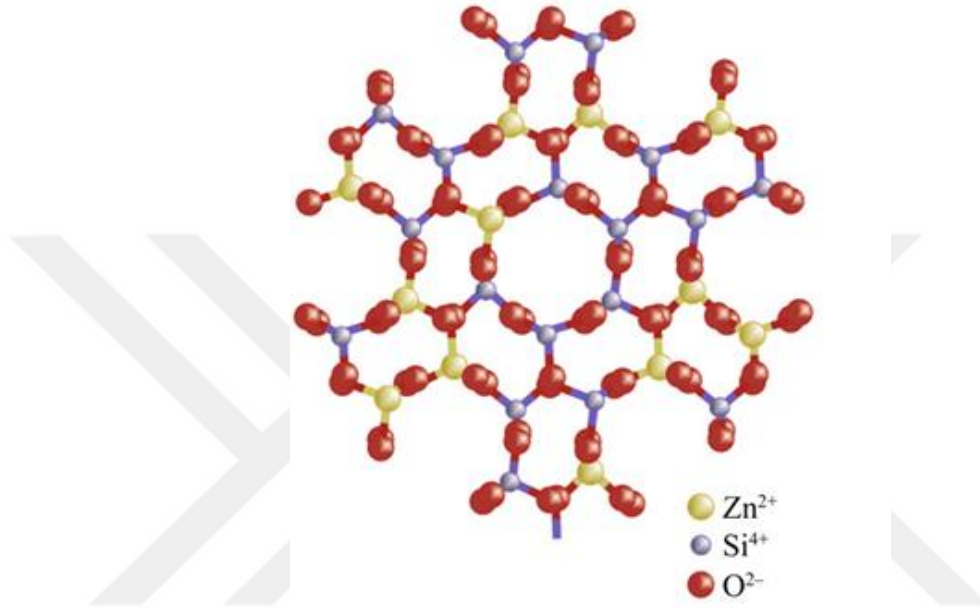
ZnO ince filmlerin oluşturulmasından sonra yapılarının genelde nano boyutlu oldukları, yukarda bahsi geçen bir, iki ve üç boyutlu yapılar için 25 ile 30 nanometre çap, 100-1500 nanometre uzunlukta geometrilerin açığa çıktığı; ZnO ince filmin 300 nm (3,25 eV-yakın UV), 520 nm (~2,38 eV- yeşil), 610-640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

Bir, iki ve üç-boyutlu katkılı ve katkısız ZnO yarı iletken ince film ya da nano yapıların üretilmesindeki hedefler genelde optoelektronik araştırmalarda kullanılacak parçalar (lazer, LED, fiber kablo gibi), gaz sensörü, biyosensör, lazer, güneş pili, seramik eldesi amaçlı olmaktadır.

Daha önce yaptığımız yüksek lisans araştırmasında 0.33M katkısız ZnO ince filmlere uygulanan 350-1050 °C aralığındaki tavlama sıcaklıklarının, amorf ve kristal cam altlıklar üzerindeki filmlerin yapısına süre bağımlı (30dk. ve 8 saat) etkisini incelemiştik. Amorf altlıklarda 850 °C'ye kadar çıkılmış sonrasında erime meydana geldiği için devam edilememiş, kristal altlıklarda ise 1050 °C'ye kadar devam edilebilmişti. Elde edilen filmlerin her iki tip altlık üzerinde 350 °C den itibaren literatürle uyumlu bir şekilde kristalleştiği ve kristalleşen filmlerin tanecik boyutunun 23-35nm aralığında tanecik boyutuna sahip olduğu görülmüştü. Bunun yanısıra 850 °C'den sonra “*willemite*” adında yeni bir faz ortaya çıktığı ve bu fazın kendini 1000 °C den sonra daha net gösterdiği görülmüştü.

Jeologlar tarafından ‘*willemite*’ olarak adlandırılan çinko oksit mineralinin diğer adı çinko silikat (Zn_2SiO_4)’dır. Kuratz cam ve çinko oksitten yapay formda elde edilebildiği gibi doğada çinko yataklarının oksidasyon bölgesinde de oluşur. Hekzagonal yapıya sahiptir ve 3.89-4.19 g/cm³ özgül ağırlığa sahiptir. Fiziksel olarak

camsı ve reçinemsı bir madde iken ultraviole ışık altında yeşil renkli floresans özelliği göstermesi karakteristik özelliklerindendir. İyi bir floresans özelliği göstermesi nedeniyle Mn katılı formu ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$), 1930'lu yıllardan bu yana renkli ve renksiz televizyonlarda, plazma ekran panellerinde, floresan lambalarda kullanılmaktadır (Takesue, 2009). Willemite faz için Şekil 3.1.'e bakılabilir.



Şekil 3.1. α fazındaki Zn_2SiO_4 (willemite) kristal yapısı.

Bu tez çalışmasında lantanit katkılı çinko oksit ince filmlerin üretimi ve optik özelliklerinin incelenmesi planlanmıştır. Bu bölümde ele alacağımız 0,5M konsantrasyonundaki katkısız ZnO ince filmlerin, sıcaklık (500 ve 1000 °C) ve süre bağımlılığına (30dk. ve 6 saat) göre en iyi kristalleşme parametreleri belirlenmiştir. Belirlenen bu parametrelere göre üretilen ZnO ince filmi ileriki bölümler için taban teşkil edecektir.

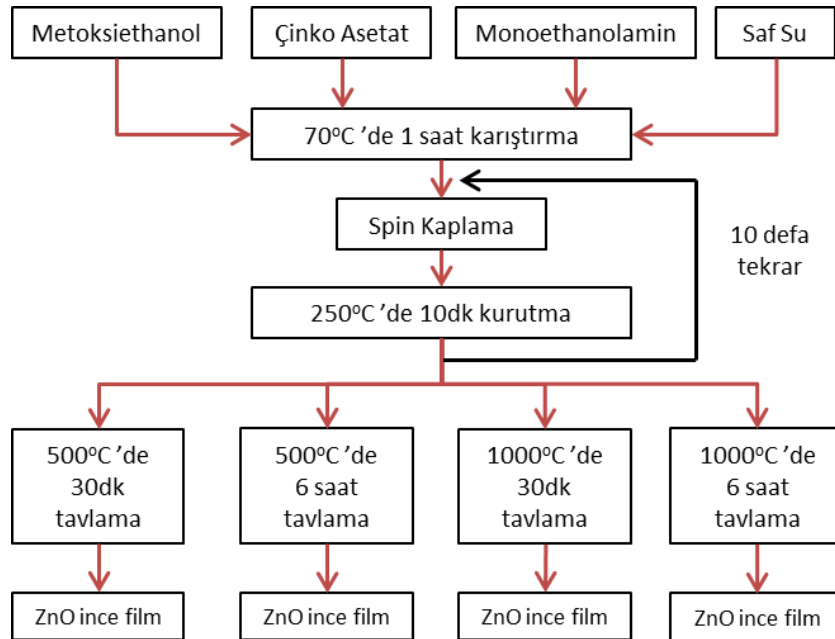
3.2. Sol-jel ve Numune Hazırlığı

Öncelikle yapılması planlanan ZnO ince filmler için hacmi 147 ml 0,5 molarlık (0,5M) çözelti hazırlanmasına karar verilmiştir. Karışımda kullanılan kimyasal malzemelerin miktarları hassas terazide tartılarak hazırlanmıştır. İlk olarak manyetik karıştırıcıda 16,134 g çinko asetatın, 49 g metoksietanol içerisinde çözünmesi

sağlanmıştır. Ardından içine çözünürlüğü artırmak için 49 g monoetanolamin ve 49 g saf su ilavesi yapılarak homojenliğin sağlanması için 70 °C’de 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir.

Ultrasonik temizleyicide aseton içerisinde 10 dk. süre ile temizliği sağlanmış olan mikroskop camı spin kaplama cihazına yerleştirilmiştir. Altlık üzerine belli kalınlıkta film oluşturmak üzere 1000 mikrolitre hacimlerde çözelti damlatılarak 500 tur/s’de (rpm) çalışan spin kaplama cihazının (1. aşama 30 s, 2. aşama 10s, 3. aşama 10 s alınarak) kullanılmasıyla 10 aşamada süreç tamamlanmıştır. Her bir aşamanın ardından bu katmanın kurutulması ve kimyasal atıkların yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla fırında 250°C’de 10dk. tutulmuşlardır. 10 kat film tamamlandıktan sonra hazırlanan dört adet ince filmin, biri 30dk. diğeri 6 saat süre fırında kalacak şekilde çiftler halinde 500 ve 1000 °C’de kül fırında tavlama işlemi yapılmıştır. İşlemin basamakları Şekil 3.2.’deki akış diyagramında gösterilmiştir.

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

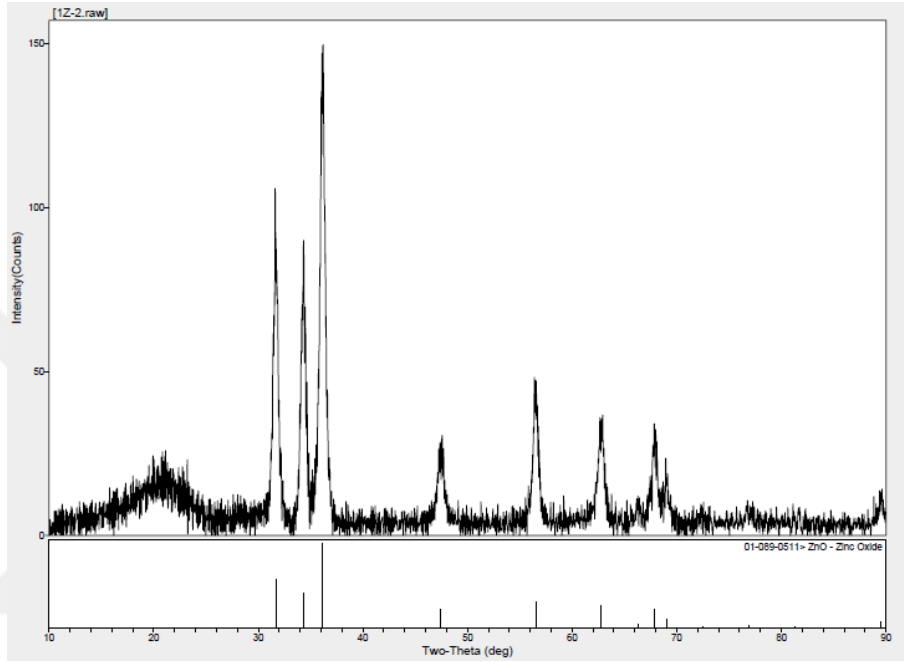


Şekil 3.2. 0,5M ZnO ince filmlerin üretiminin akış diyagramı

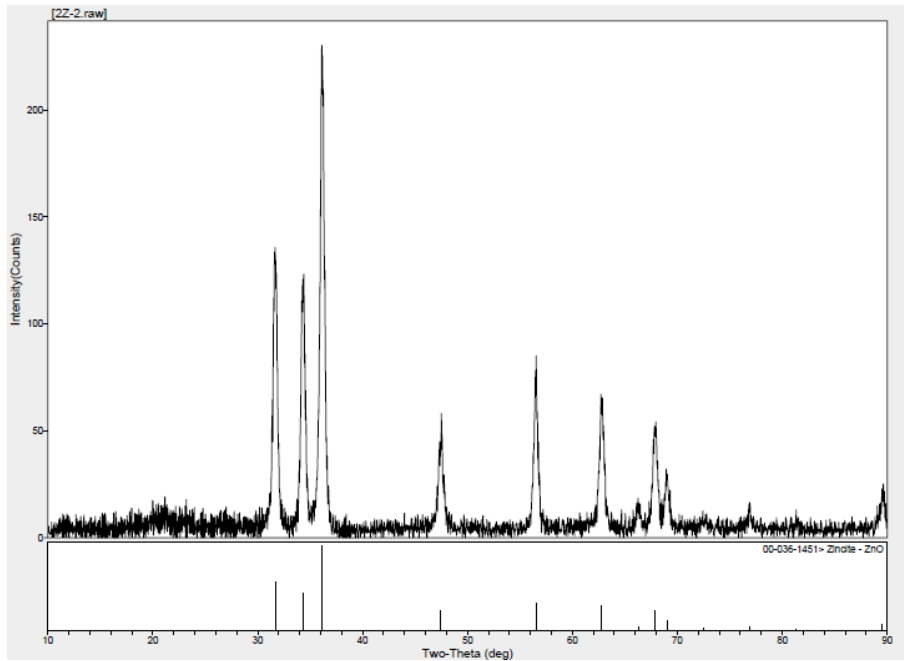
3.3. XRD Ölçümleri

ZnO ince filmlerin XRD sonuçları Şekil 3.3. ile Şekil 3.6. arasında verilmiştir.

3.3.1. 500 °C’de tavllanmış numuneler

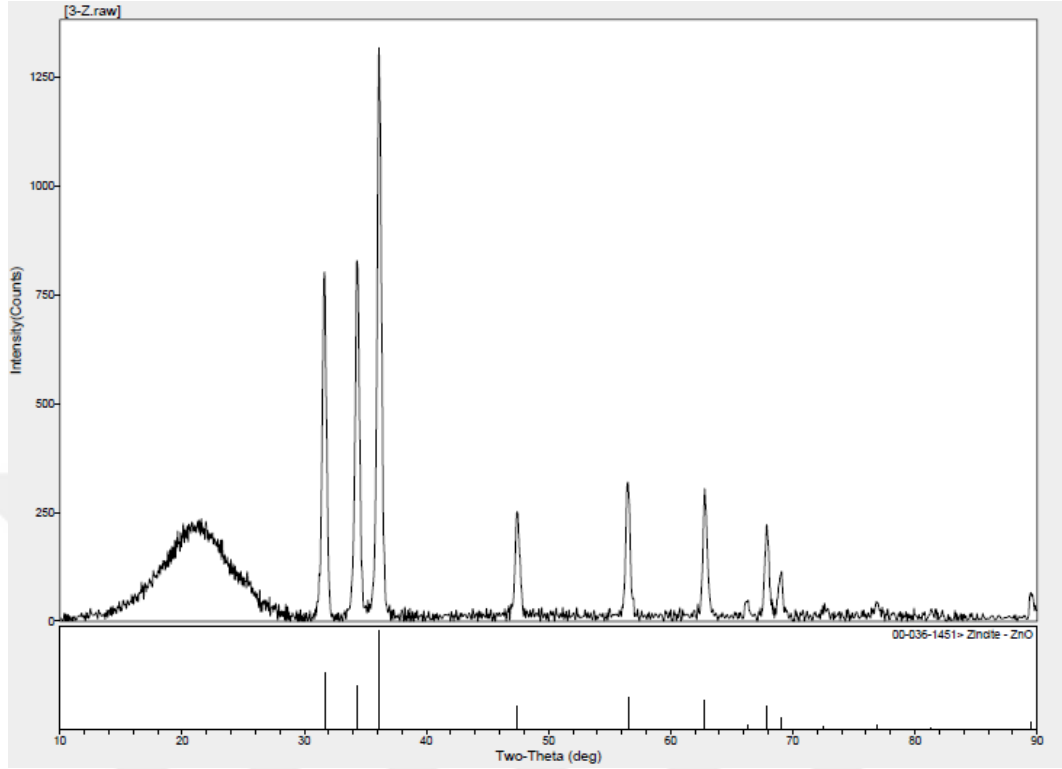


Şekil 3.3. 500 °C’de 30 dk. tavlanan 0,5 M ZnO ince filmin XRD spektrumu.

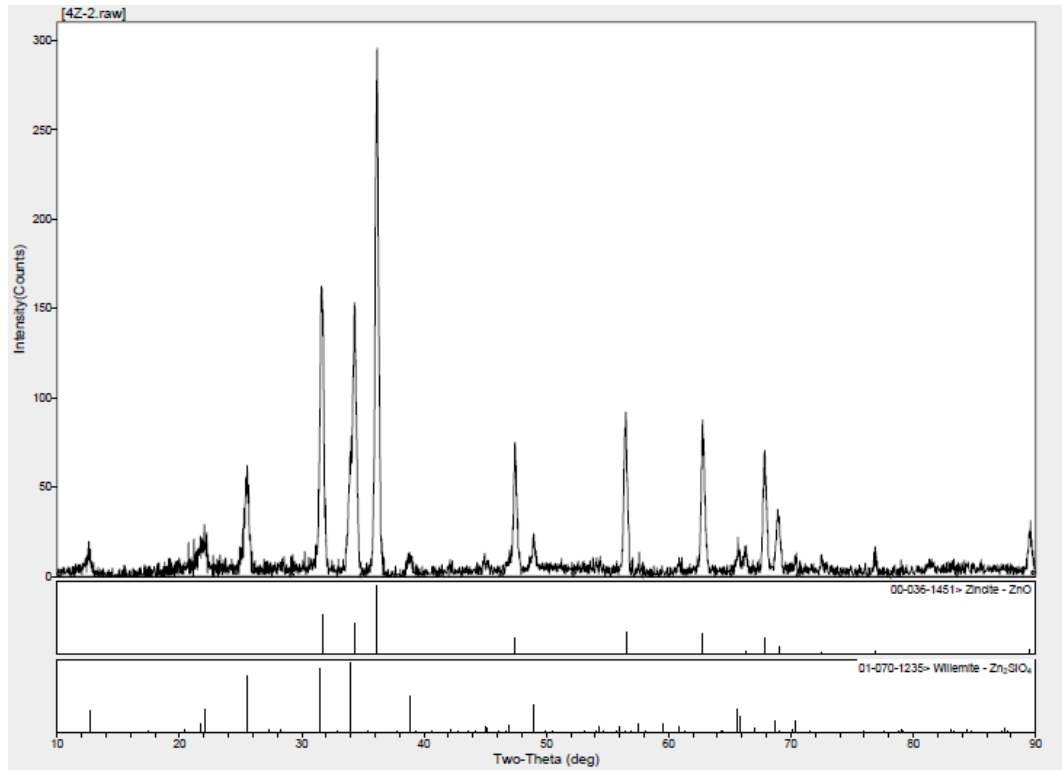


Şekil 3.4. 500 °C’de 6 saat tavlanan 0,5 M ZnO ince filmin XRD spektrumu.

3.3.2. 1000 °C’de tavllanmış numuneler



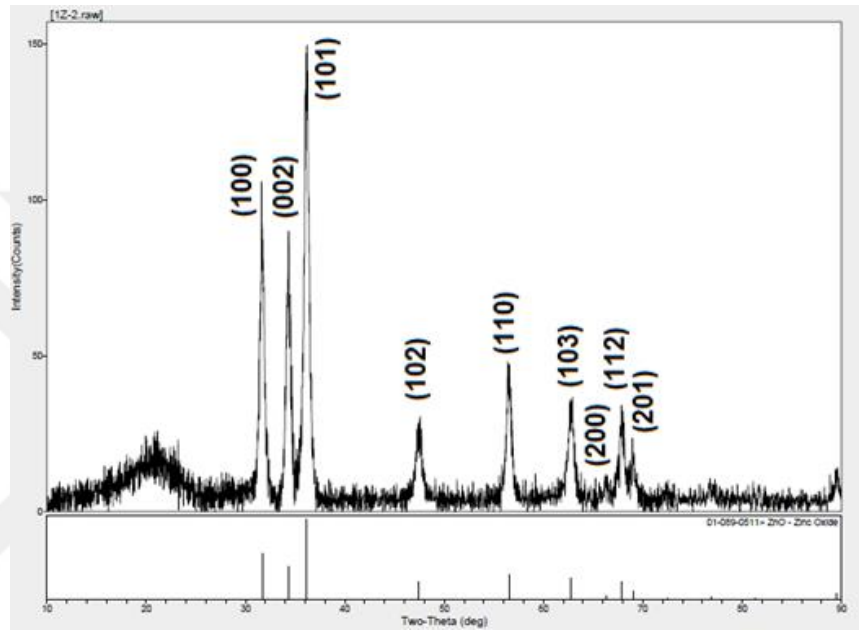
Şekil 3.5. 1000 °C’de 30 dk. tavlanan 0,5 M ZnO ince filmin XRD spektrumu.



Şekil 3.6. 1000 °C’de 6saat tavlanan 0,5 M ZnO ince filmin XRD spektrumu.

3.3.3. XRD sonuç

30 dakika ve 6 saat süreyle tavllanmış numunelerin tamamında ZnO ince filmine ait büyüme yönlerini ifade eden (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) düzlemlerinde pikler literatüre son derece uygun bir şekilde elde edilmiştir. Bu pikler Şekil 3.7.'de 500 °C'de 30 dk. tavlanan numunenin XRD kırınım deseni üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.7. 500 °C'de 30 dk. tavlanan ZnO ince filmin büyüme yönleri.

Elde edilen ZnO yarıiletken ince filmlerin tane boyutları teorik olarak X-ışını kırınımı spektrumu piklerinden hareketle elde edilmeye çalışılmıştır. Bu çerçevede

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

Debye 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 alınmıştır. Hesaplanan tane boyutları kullanılan değerler ile birlikte Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Elde edilen ZnO ince filmlerin tane boyutu.

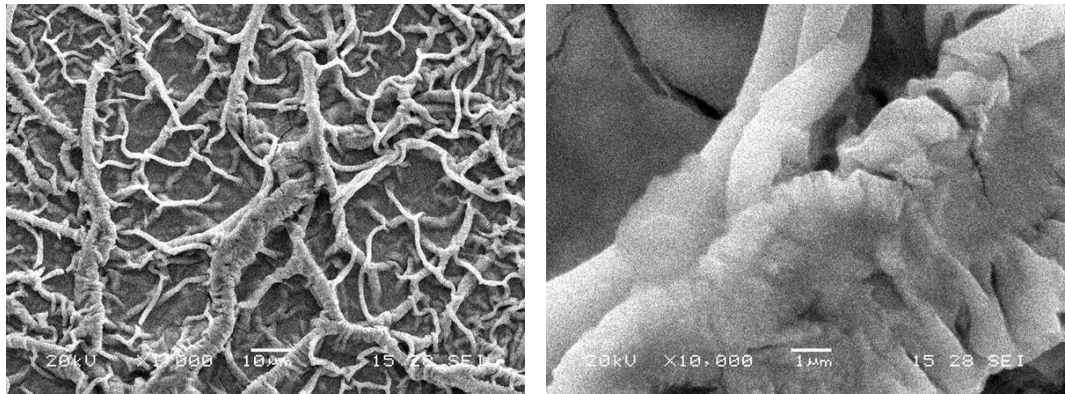
<u>Sıcaklık</u> <u>°C</u>	<u>Süre</u>	<u>2θ</u>	<u>FWHM</u>	<u>Tane</u> <u>Boyutu nm</u>
500	30 dk.	36,150	0,522	16,37
500	6 saat	36,120	0,443	19,29
1000	30 dk.	36,120	0,384	22,25
1000	6 saat	36,170	0,300	28,49

Tablo 3.2.'deki tane boyutunun sıcaklık ve süre ile değişimi incelendiğinde artan süre ve sıcaklıkla beraber tane boyutunun da arttığı görülmüştür. Aynı zamanda yapılan incelemede 1000 °C'de kristalleşmenin daha kaliteli olduğu ve willemite fazının bu sıcaklıkta ortaya çıktığı gözlenmiştir. 30 dakikalık zaman diliminde gözlenmeyen willemite fazının oluşabilmesi için uzun süreyle tavlama yapılması gerektiği düşünülmüştür.

3.4. SEM Resimleri ve EDS Değerleri

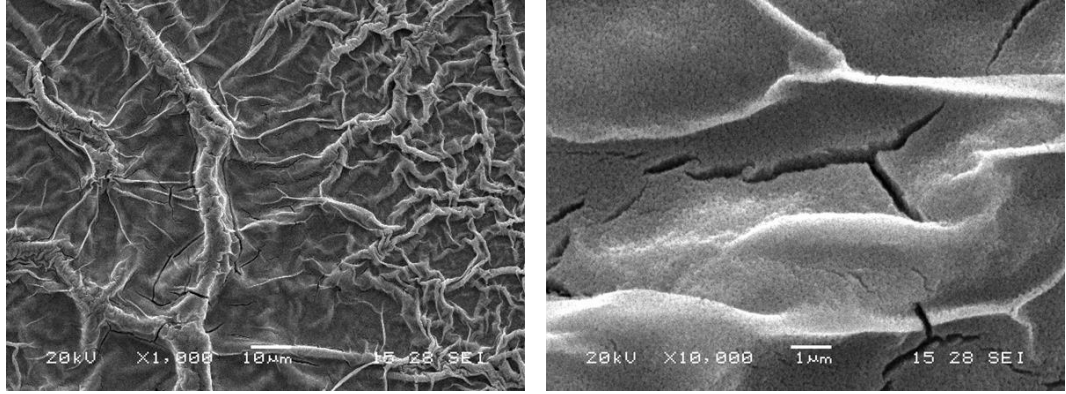
ZnO ince filmlerin SEM ve EDS'leri Şekil 3.8. ile Şekil 3.11. arasında verilmiştir.

3.4.1. 500 °C'de tavllanmış numuneler



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	62.00	4.980	21.005	wt.%	
Si	Ka	14.67	2.422	2.628	wt.%	
Zn	Ka	181.83	8.528	76.368	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

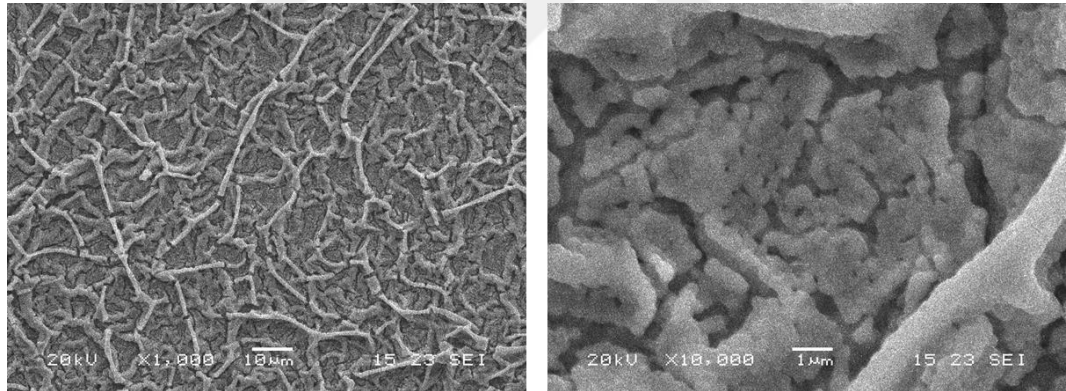
Şekil 3.8. 500 °C'de 30 dk. tavlanan 0,5M ZnO ince filmin SEM resmi ve EDS değerleri.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	67.25	5.186	23.320	wt.%	
Si	Ka	8.30	1.822	1.550	wt.%	
Zn	Ka	170.71	8.262	75.129	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

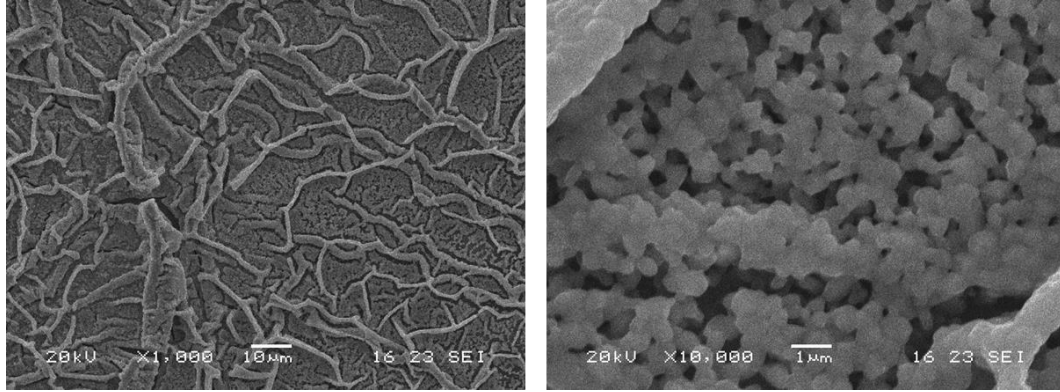
Şekil 3.9. 500 °C’de 6saat tavlanan 0,5M ZnO ince filmin SEM resmi ve EDS değerleri.

3.4.2. 1000 °C’de tavllanmış numuneler



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	63.29	5.030	21.927	wt.%	
Zn	Ka	178.38	8.445	78.073	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 3.10. 1000 °C’de 30 dk. tavlanan 0,5M ZnO ince filmin SEM resmi ve EDS değerleri.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	63.99	5.057	28.582	wt.%	
Si	Ka	101.04	6.355	19.345	wt.%	
Zn	Ka	95.52	6.179	52.074	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 3.11. 1000 °C’de 6saat tavlanan 0,5M ZnO ince filmin SEM resmi ve EDS değerleri.

3.4.3. SEM ve EDS sonuç

Elde edilen ZnO ince filmlerin SEM resimleri ve EDS değerleri dikkatle incelendiğinde alınan XRD spektrumundan elde edilen sonuçlarla son derece tutarlı olduğu kanısına varılmıştır.

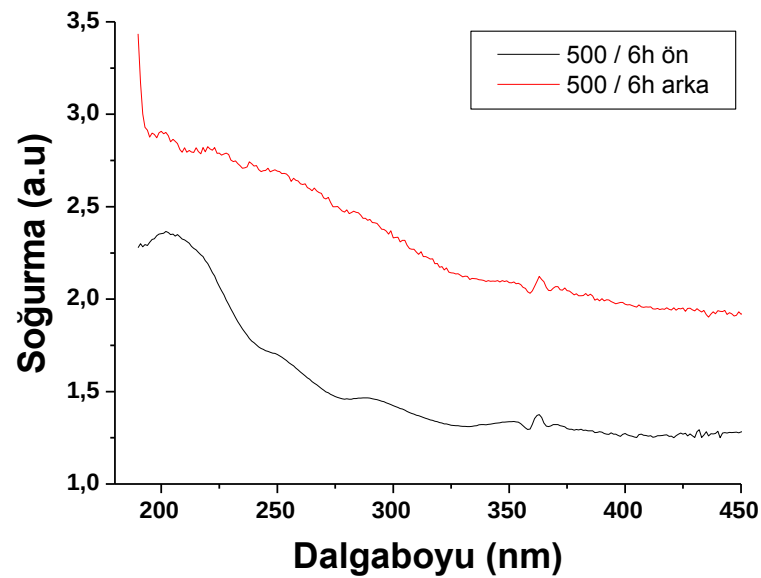
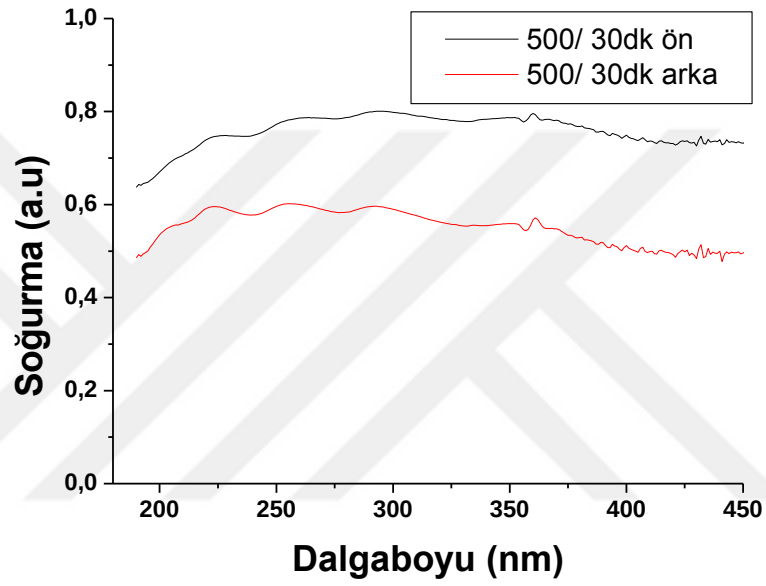
Sıcaklık ve süre artışıyla tane boyutunun arttığı SEM resimlerden de açıkça görülmektedir. Ancak X1000 büyütmede görülen ağsı yapının damarlarının çapı ve boylarının azalmasına rağmen şekillenimlerini yüksek sıcaklıkta da koruduğu gözlenmiştir.

EDS sonuçlarında ince filmlerin yapısında bulunan elementlerin yüzdelikleri incelendiğinde; 500 °C’de yapıda silisyum yok denecek kadar azken, 1000 °C’de 30 dk. tavlama yapıda bulunmamaktadır. Fakat 6 saat tavlamanın sonucuna bakıldığında silisyumun ZnO ince filmin yapısına katıldığı ve Zn₂SiO₄ (willemit, çinkosilikat) yapısıyla bir ara faz oluşturduğu tekrar kendini göstermektedir.

3.5. UV-VIS Soğurma Spektrumları

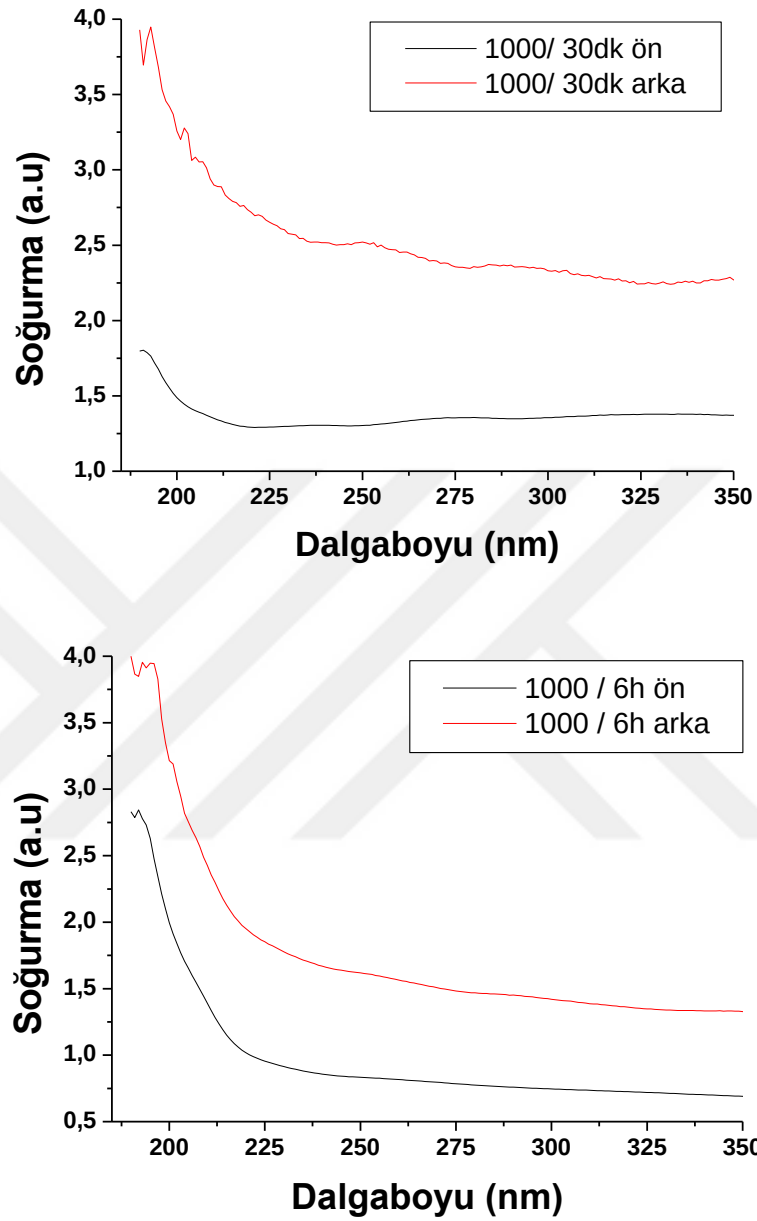
Numunelerin UV-VIS spektrofotometresinde 100-1200 nm arasında ölçülen soğurma spektrumları daha net görüntü elde edebilmek amacıyla 500 °C için 180-450 nm, 1000 °C için ise 185-350 nm aralığında kısıtlanarak Şekil 3.12. ile Şekil 3.13.'de verilmişlerdir.

3.5.1. 500 °C'de tavllanmış numuneler



Şekil 3.12. 500 °C'de 30 dk. (üstte) ve 6saat (altta) tavlanan 0,5M ZnO ince filmin XRD spektrumu.

3.5.2. 1000 °C’de tavllanmış numuneler



Şekil 3.13. 1000 °C’de 30 dk. (üstte) ve 6saat (altta) tavlanan 0,5M ZnO ince filmin XRD spektrumu.

3.5.3. UV-VIS sonuç

Soğurma spektrumları, SAU Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Anorganik kimya Araştırma Laboratuvarındaki Agilent 8453 UV-VIS ile alınmıştır.

Numunelerin yüksek sıcaklıkta yumuşama kritik eşiğine gelebilecekleri ve kaplamaların altlığın camsı yapısı içine nüfuz edebilecekleri ve böylece soğurma spektrumlarında düzlemsel film yapısının ön ve arka yapısında (derin bölgelerde) farklı kuantum noktaları/öbekleri oluşabileceği öngörüsünde bulunulduğu için bunun deneysel olarak gözlenebilirliği test edilmek istendiğinden soğurma spektrumları ince filmlerin ön ve arka kısmından beyaz ışık gönderilerek geçen ışığın spektrumunun analiz edilme yöntemiyle elde edilmişlerdir.

Kuartz cam altlık üzerine kaplanmış (500 ve 1000 °C ; 30 dk.-6 saat) ZnO ince filmlerin soğurma spektrumlarının sıcaklık artışı ile yer değiştirdiği Şekil 3.11. ve Şekil 3.13.'te açıkça görülmektedir. 500 °C'de literatürle uyumlu olarak soğurma piki kendini 370 nm civarında gösterirken 1000 °C'de ise 192-195 nm aralığına kaydığı görülmektedir.

BÖLÜM 4. DİSPROSYUM KATKILI ZnO İNCE FİLMLER

4.1. Giriş

Disprosyum, periyodik tabloda lantanitler grubuna ait simgesi Dy, atom numarası 66 ve atom ağırlığı 162,51 g/mol olan kimyasal bir elementtir. Ağır nadir toprak elementlerindendir. Erime noktası 1412 °C ve kaynama noktası 2562 °C'dir. Fiziksel olarak, parlak gümüş renklidir ve bıçakla kesilebilecek kadar yumuşak bir metaldir. Oda sıcaklığında havada tepkimeye girme eğilimi düşüktür, ancak seyrek veya derişik mineral asitlerinde hidrojen açığa çıkartarak çözünmeye eğilimlidir. Hegzagonal kristal yapıya sahiptir.

Disprosyumun kendine özgü yaygın kullanım alanları henüz bulunamamış olmasına rağmen, lazer yapımı için vanadyum ve diğer elementlerle alaşım halinde kullanılır. Yüksek termal nötron emilim kesiti ve yüksek erime noktası sayesinde nükleer reaktörlerde kontrol çubukları yapımında kullanılmasını sağlar. Disprosyum oksit, nikel çimento içinde nükleer reaktörlerin soğutma çubuklarında kullanılır (Horasan, 2006). Disprosyum-kadmiyum kalkogenitler kimyasal reaksiyon gözlemlerinde kızılötesi ışıyım kaynağı olarak kullanılır. Kompakt disk (CD) yapımında az miktarda kullanılan disprosyum, yüksek paramanyetikliği sebebiyle manyetik rezonans görüntüleme tekniklerinde kontrast ajanı olarak görev yapar (Lagowski, 2004). Lantanitler grubunda olduğı için 4f yörüngesindeki elektronların farklı enerji seviyelere geçişlerinden kaynaklanan lüminesans özelliğine sahiptir. Katkı maddesi olarak kullanıldığında görünür bölgede ışıyım salar. Bu sebeple çok renkli LED'lerin tasarımında potansiyel bir adaydır (Jayachandraiah, 2015).

Yüksek lisans çalışmamızda katkısız ZnO ince filmlerin farklı sıcaklıklardaki (350-1050 °C) yapısal ve optik özelliklerinin değişimini incelemiştik. Bu çalışmalarımızın devamı niteliğindeki doktora çalışmamızda ise ortama lantanitler grubundan Dy ve

La elementini ekleyerek, ZnO içerisine farklı oranlarda katkılamanın ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerini nasıl etkilediğini inceledik. Bu elementleri katkı olarak seçmemizin sebebi ise lüminesans özelliklere sahip ağır atomlar olmaları ve üzerinde az oranda çalışma olup gün geçtikçe artan ilgiye sahip olmalarındandır.

Bu bölümde Dy elementi ile ilgili yapılan ince film çalışmalarımızı ayrıntılı bir biçimde ele alacağız. 0,5M ZnO içerisine spin kaplama yöntemi kullanılarak %2, 5, 10, 20, 50 ve 80 oranlarında 0,2 ve 0,5M konsantrasyonuna sahip Dy katkılanmıştır. Bununla beraber katkısız ZnO ve Dy₂O₃ numuneler de hazırlanarak lantanit katkılı maddelerin yapıda kendini en iyi gösterdiği 1000 °C’de 6 saat süreyle tavlama yapılmıştır (Ökte, 2014). Elde edilen ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenerek yorumlanmıştır.

4.2. Sol-jel ve Numune Hazırlığı

Dy katkılı ZnO ince filmleri elde etmek için 0.5 molar ZnO ve katkı olarak kullanılacak 0,2 ve 0,5 molarlık Dy₂O₃ solüsyonları hazırlanmıştır. Çözeltilerde kullanılacak olan maddelerin molar hesapları aşağıda verilen formüller yardımıyla yapılmıştır:

$$M = \frac{n}{V} \quad (4.1)$$

$$n = \frac{m}{M_A} \quad (4.2)$$

M , molar, n , mol, V , hacim, m , kütle ve M_A , atomik kütle olarak gösterilmektedir. Çözeltilerde kullanılacak maddelerin kütle miktarları Denklem 4.1 ve Denklem 4.2 kullanılarak elde edilen yeni Denklem 4.3’te verilmektedir:

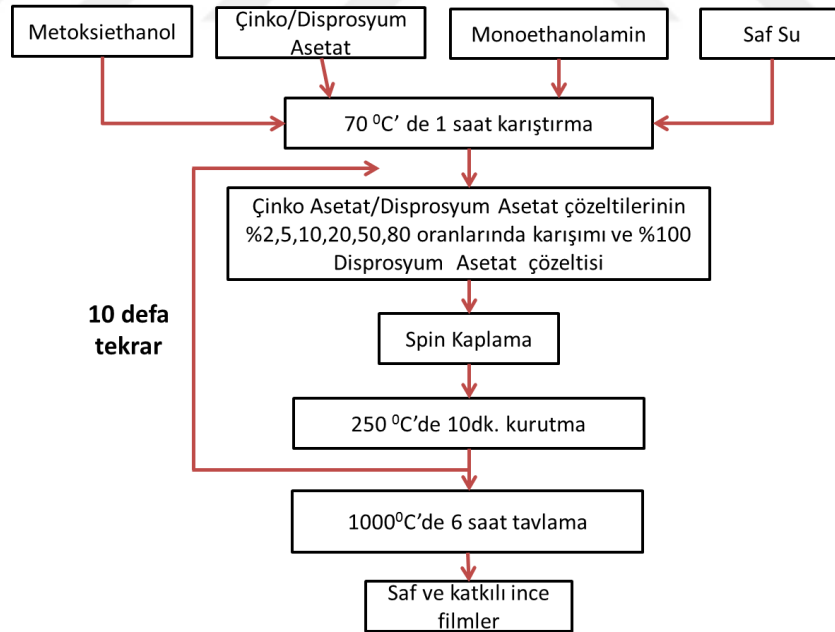
$$m = M \cdot V \cdot M_A \quad (4.3)$$

Numunelerde kullanılan çözelti miktar ve içerikleri Tablo 4.1.’de gösterilmektedir.

Tablo 4.1. Kullanılan sollarin yoğunluklarına göre içerdikleri madde miktarları.

<u>0,5M ZnO (150ml)</u>	<u>0.2M Dy₂O₃ (48ml)</u>	<u>0,5M Dy₂O₃ (60ml)</u>
50 g - 2-metoxiyethanol	16 g - 2-metoxiyethanol	20 g - 2-metoxiyethanol
50 g- monoethanolamin	16 g - monoethanolamin	20 g - monoethanolamin
50 g- saf su	16 g - saf su	20 g - saf su
16,463 g - ZnAc	3,26 g - DyAc	10,189g - DyAc

Öncelikle yapılması planlanan ince filmler için hassas terazi yardımıyla Tablo 4.1.'deki miktarlarda kullanılan malzemelerle ayrı ayrı kaplarda üç adet başlangıç çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler manyetik karıştırıcıda 70 °C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra homojen sollar elde edilmiş olup oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Soğuyan ZnO solü ile diğer sollar istenilen oranda, örneğin %2'lik bir katkılama için 2:98 veya %20'lik bir katkılama için 20:80 oranında, ayrı kaba aktarılmış akabinde yeni sol tekrar manyetik karıştırıcıda homojenliğin sağlanması için 30dk. süreyle karıştırılmıştır.



Şekil 4.1. Farklı oranlarda Disprosyum katkılı 0,5M ZnO ince filmlerin üretiminin akış diyagramı.

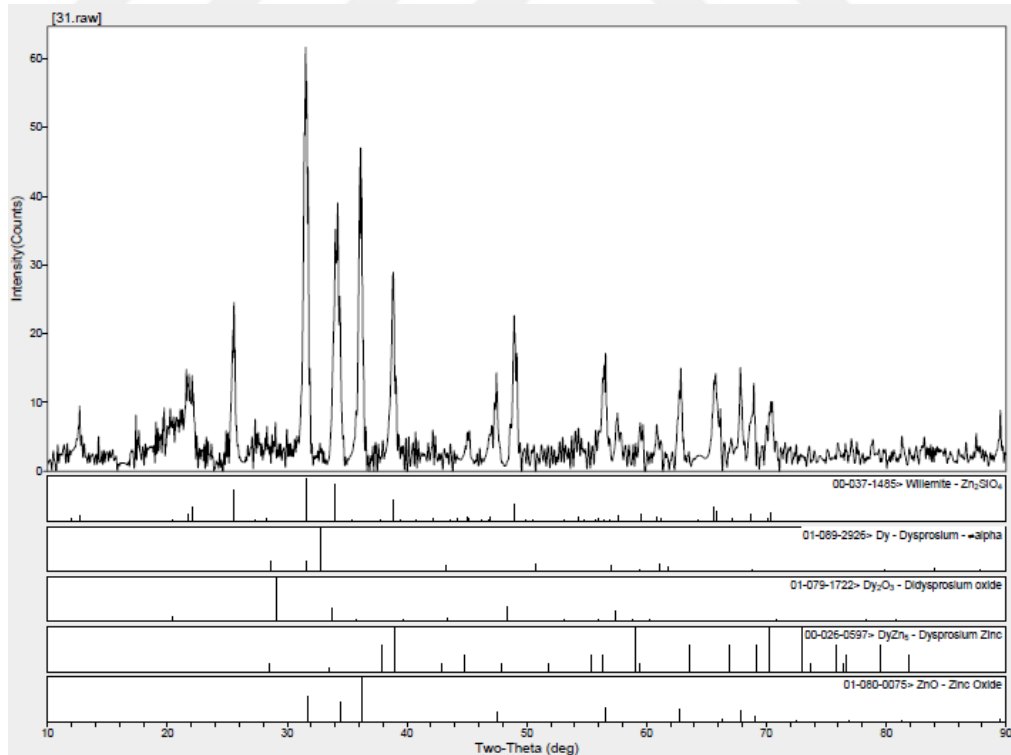
Ultrasonik temizleyicide aseton içerisinde 10 dk. süre ile temizliği sağlanmış olan kuartz cam spin kaplama cihazına yerleştirilmiştir. Altlık üzerine belli kalınlıkta film

oluşturmak üzere 1000 mikrolitre hacimlerde çözelti damlatılarak 500 tur/s’de (rpm) çalışan spin kaplama cihazının (1. aşama 30 s, 2. aşama 10s, 3. aşama 10 s alınarak) kullanılmasıyla 10 aşamada süreç tamamlanmıştır. Her bir aşamanın ardından bu katmanın kurutulması ve kimyasal atıkların yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla fırında 250°C’de 10dk. tutulmuşlardır. 10 kat film tamamlandıktan sonra hazırlanan her ince film, 6 saat fırında kalacak şekilde fırında tavlama işlemi yapılmıştır. Film kaplama aşamalarından sonra hazırlanan ZnO ince filmler, XRD, SEM, EDS ve UV-VIS ölçümleri alınacak hale getirilmişlerdir. İnce film üretim basamakları 4.1.’deki akış diyagramında gösterilmiştir.

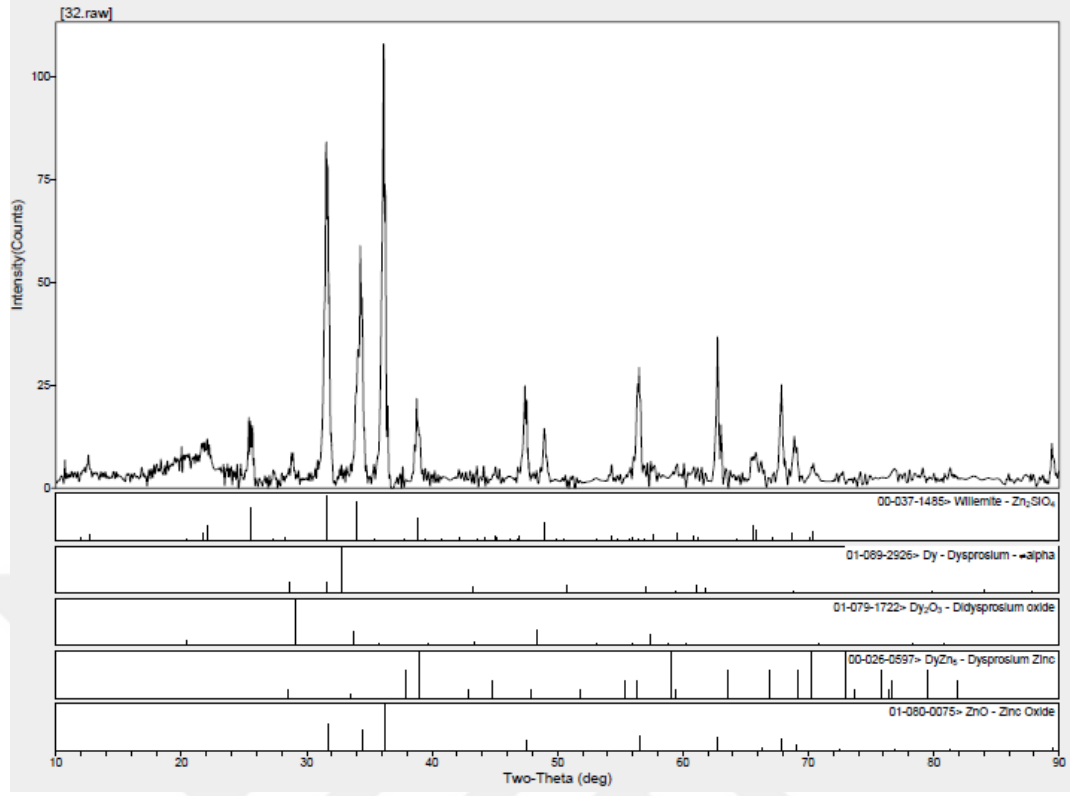
4.3. XRD Ölçümleri

4.3.1. Farklı oranlarda Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numuneler

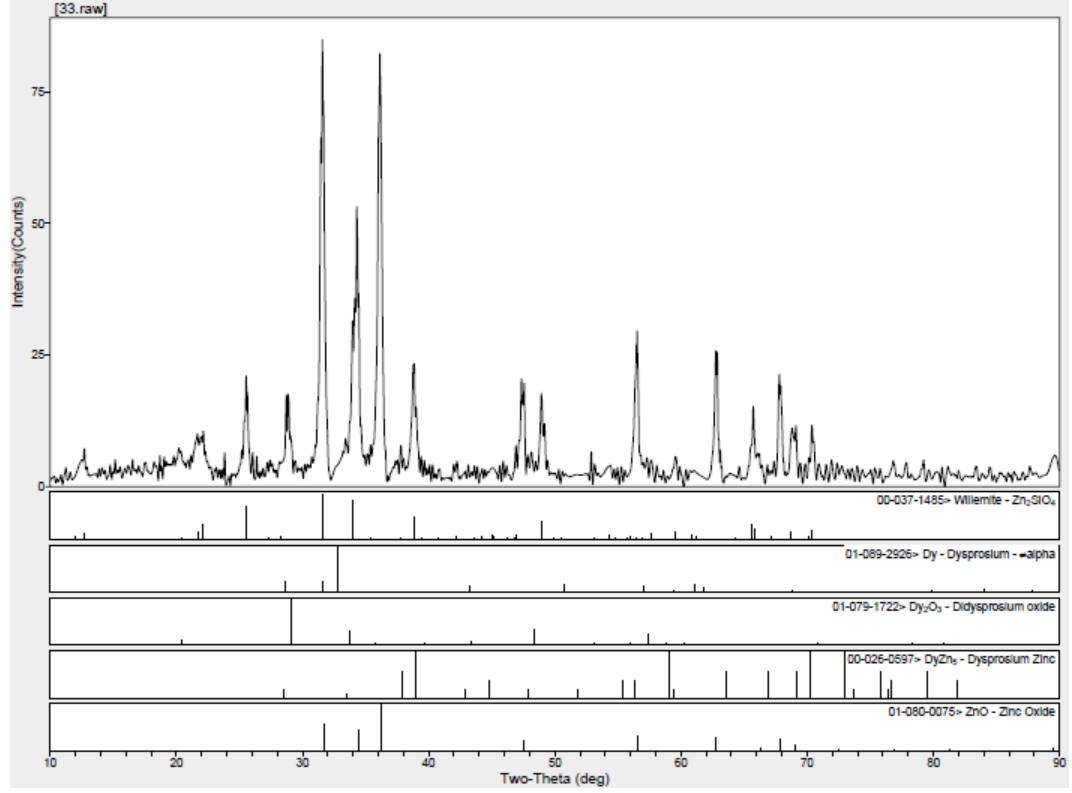
XRD spektrum sonuçları Şekil 4.2. ile Şekil 4.8. arasında verilmiştir.



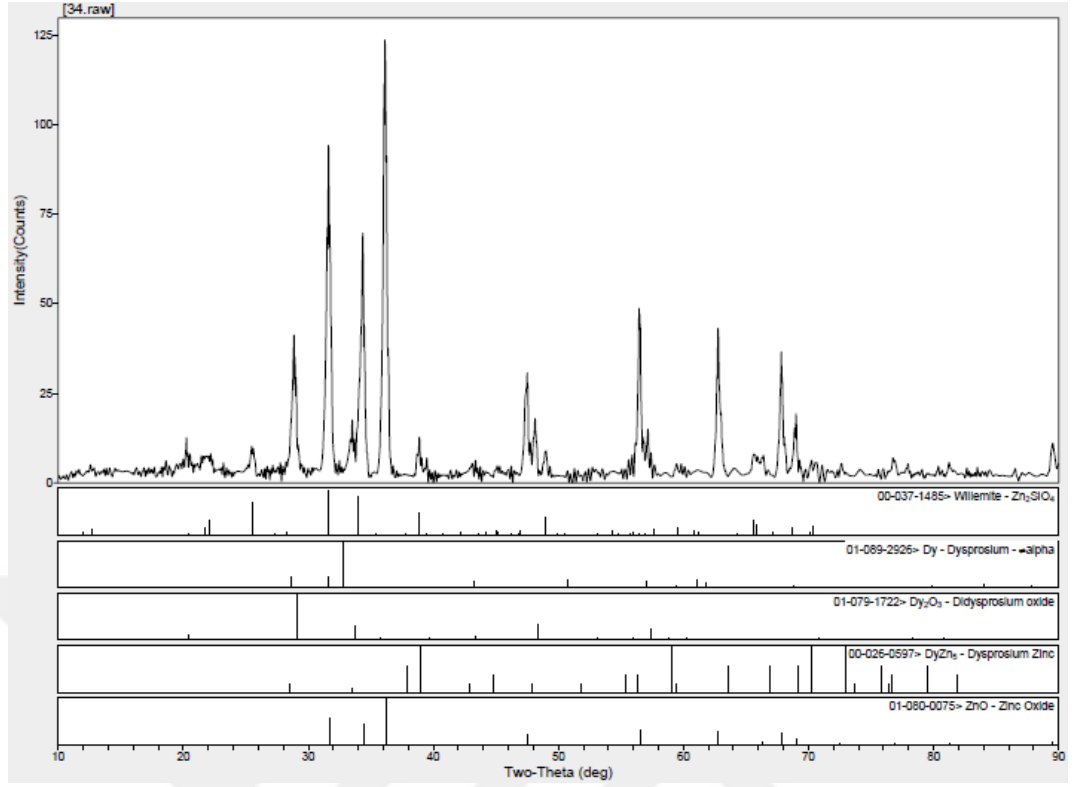
Şekil 4.2. %2 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



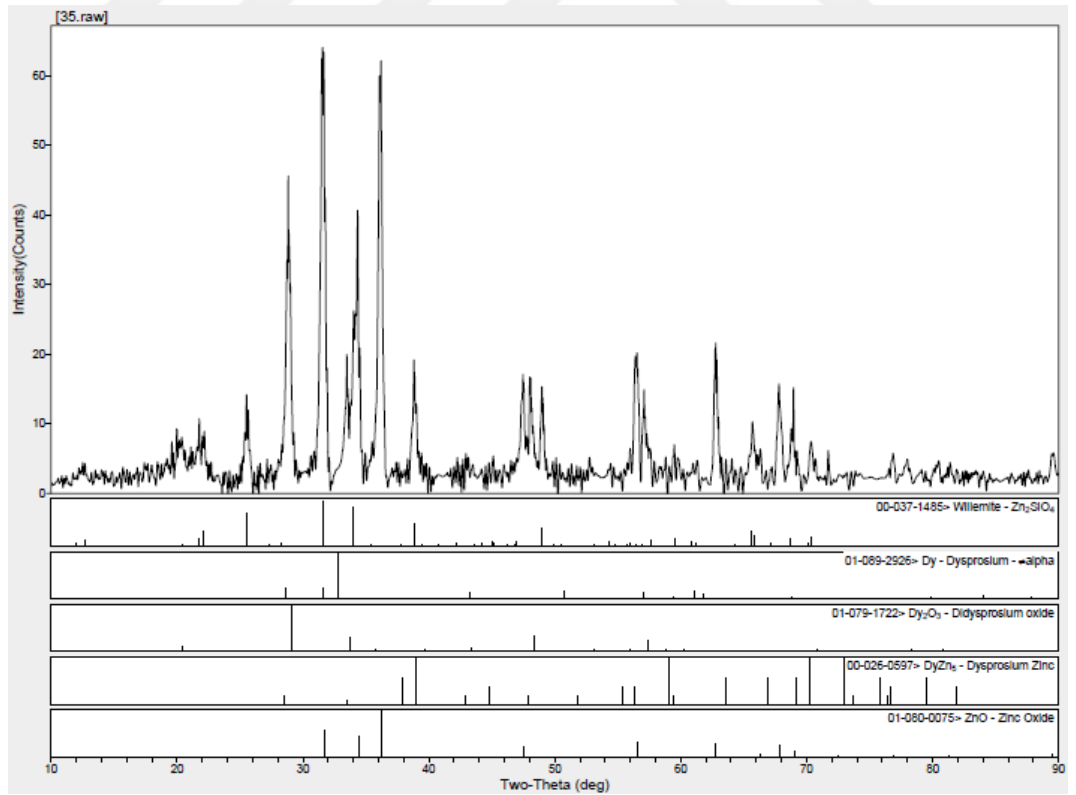
Şekil 4.3. %5 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



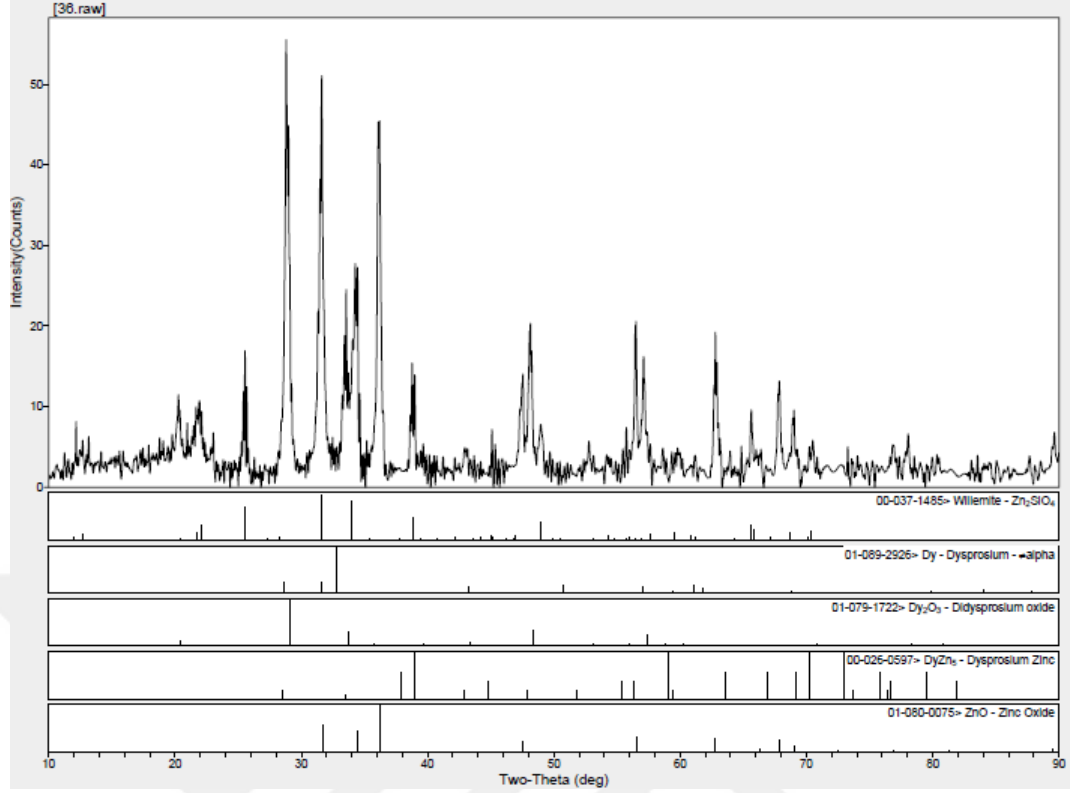
Şekil 4.4. %10 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



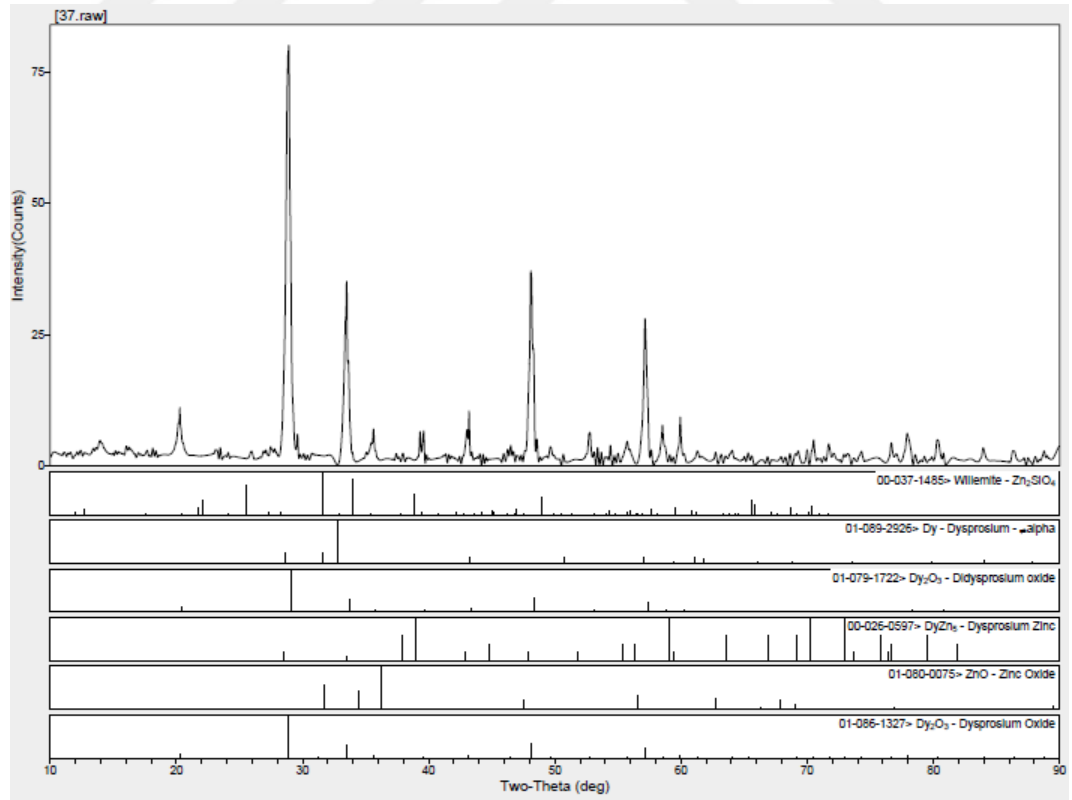
Şekil 4.5. %20 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



Şekil 4.6. %50 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



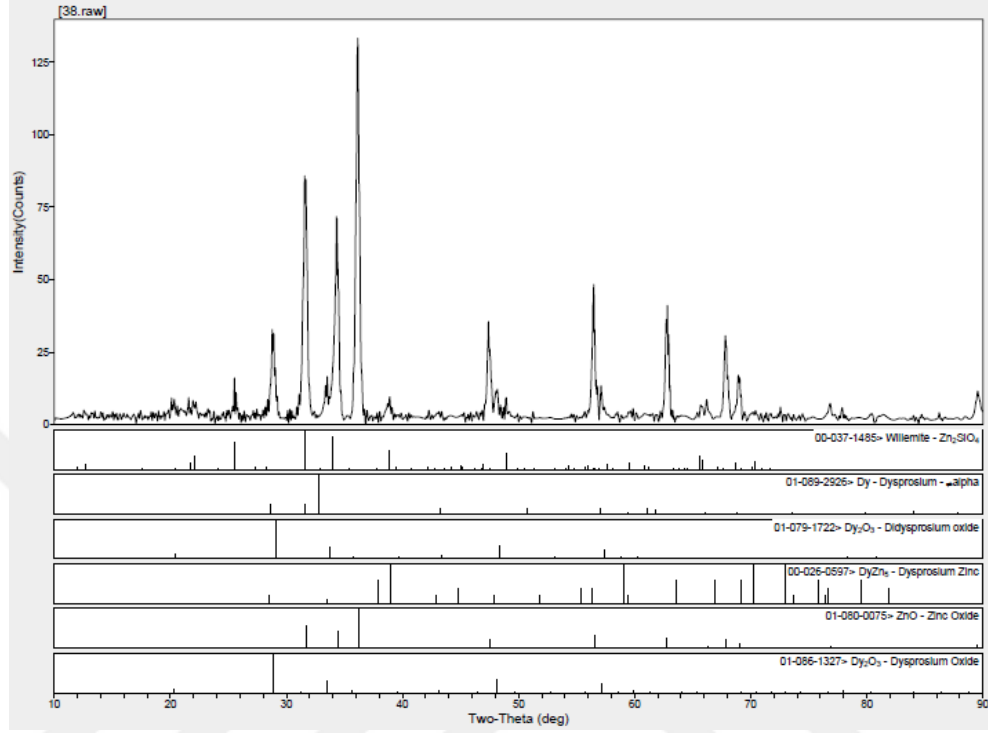
Şekil 4.7. %80 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



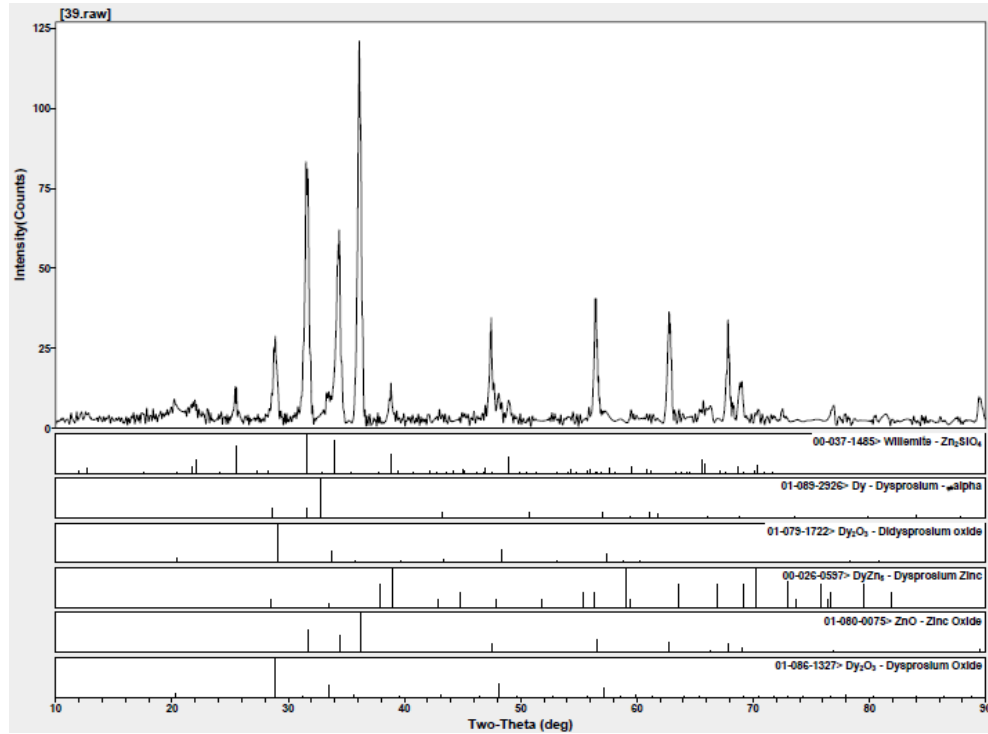
Şekil 4.8. %100; 0,2M Disprosyum kullanılan numunenin XRD spektrumu.

4.3.2. Farklı oranlarda Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numuneler

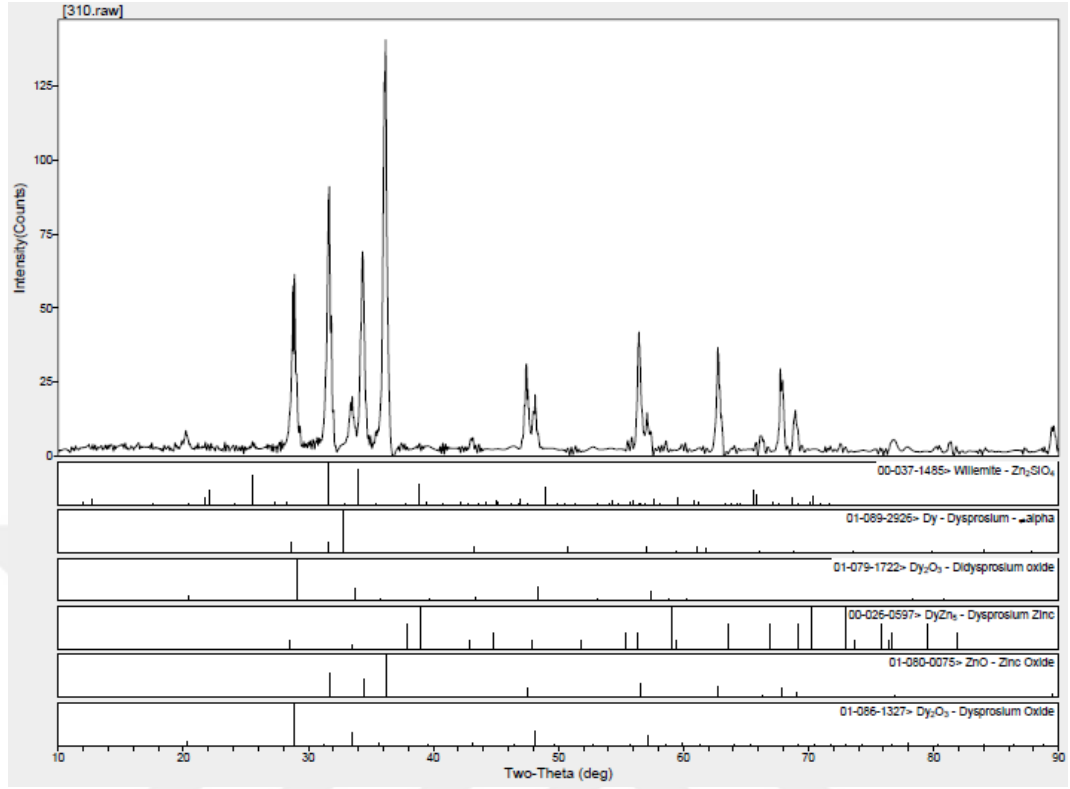
XRD spektrum sonuçları Şekil 4.9. ile Şekil 4.15. arasında verilmiştir.



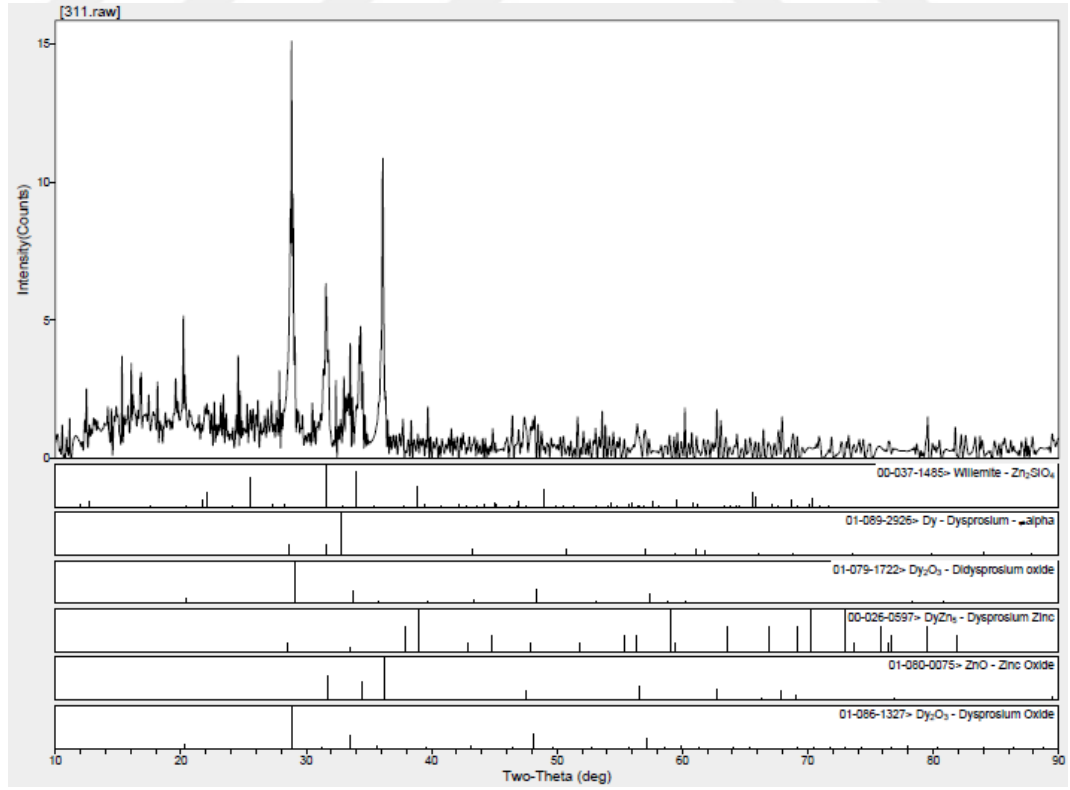
Şekil 4.9. %2 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



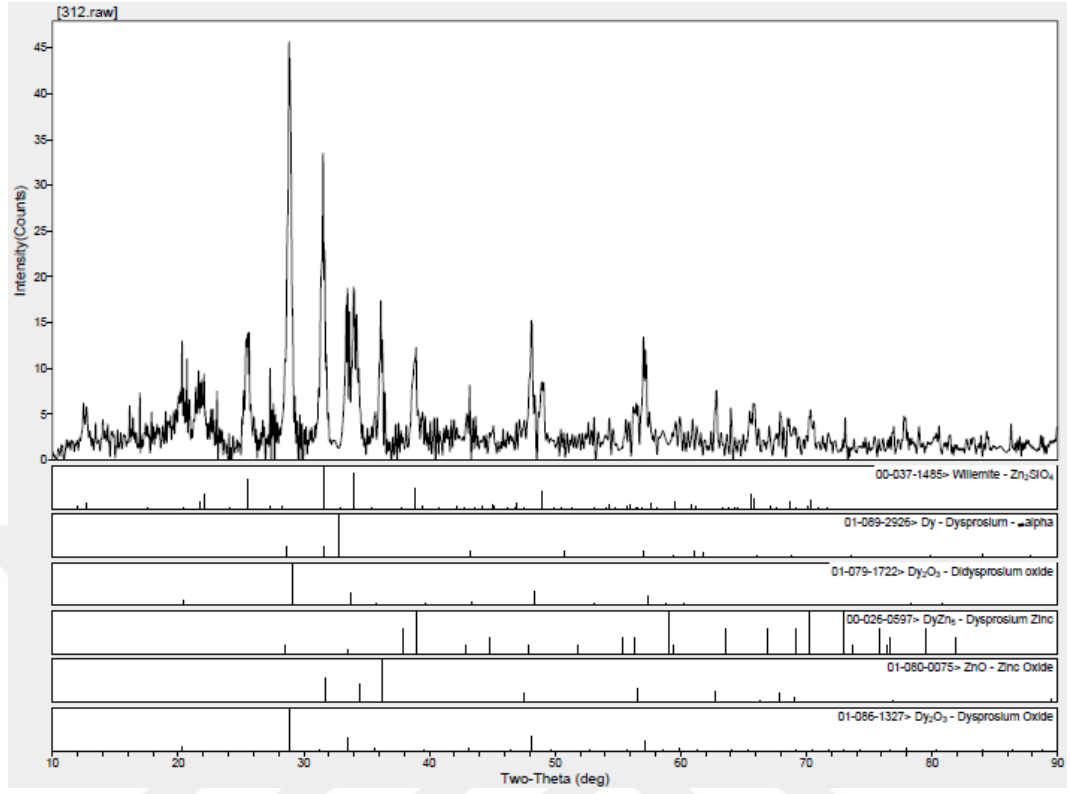
Şekil 4.10. %5 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



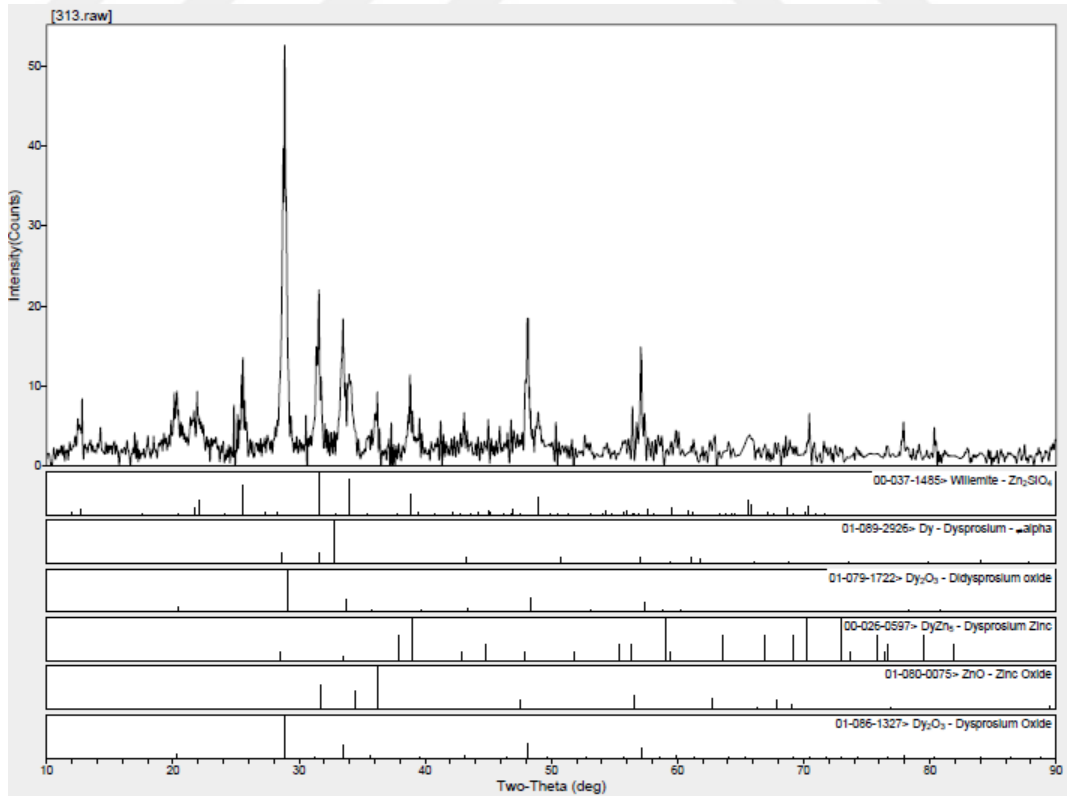
Şekil 4.11. %10 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



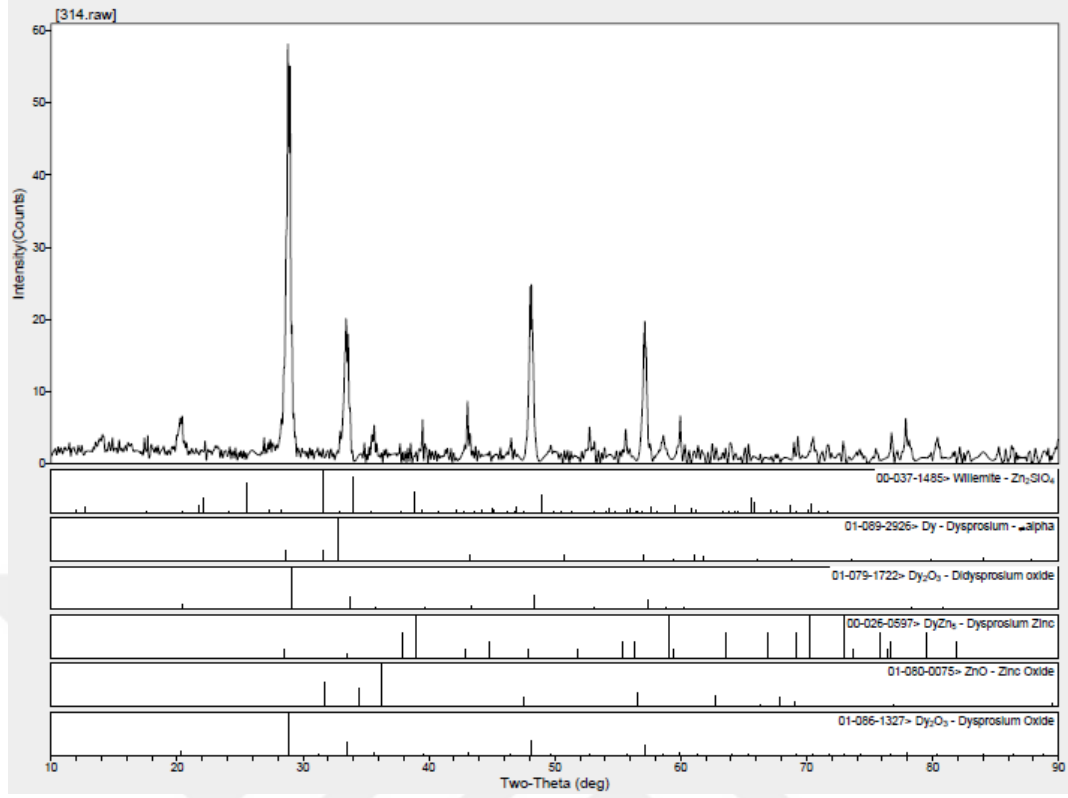
Şekil 4.12. %20 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



Şekil 4.13. %50 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



Şekil 4.14. %80 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.

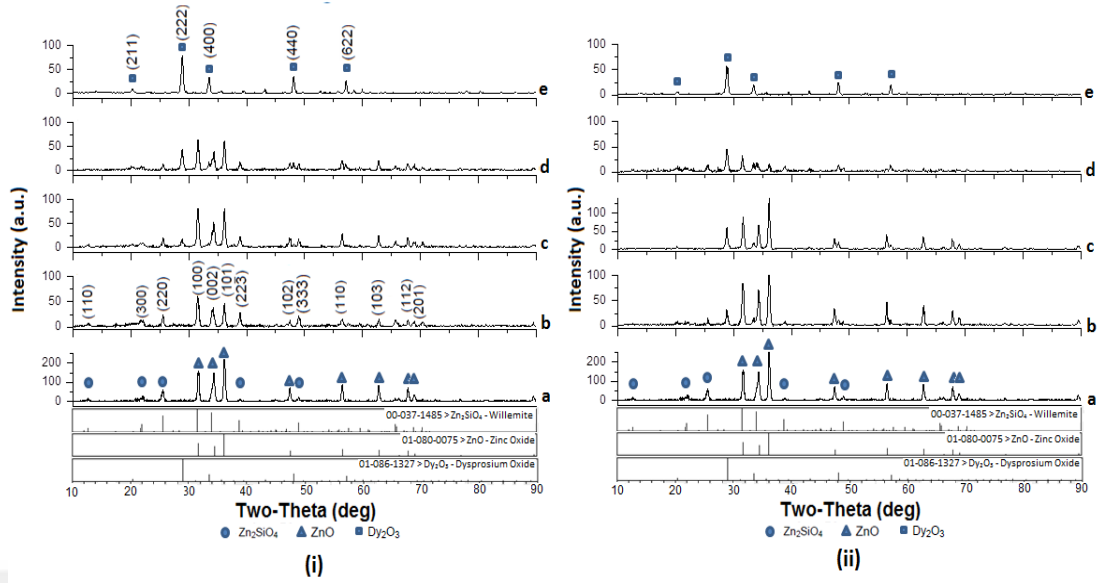


Şekil 4.15. %100 0,5M Disprosyum kullanılan numunenin XRD spektrumu.

4.3.3. XRD sonuç

Elde edilen resimlerden görüleceği üzere 0,2 ve 0,5 molar Dy katkılı ZnO filmler için için her bir yüzdelikte de kristalleşmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Katkısız ZnO ve Dy₂O₃ ince filmlerinin temel kırınım piklerine bakıldığında kırınım piklerinin her birinin katkılı filmler içinde de yerini koruduğu gözlenmiştir. Bu ise her iki kristal fazının da literatürle uyumlu bir şekilde yapı içerisinde beraber yerleşim gösterdiği ve birbirinin yapısını bozmadığı anlamına gelmektedir (Akyol, 2011; Ökte, 2014).

Şekil 4.16.'da 0,2M ve 0,5M katkılı ince filmlerin %2, 10, 50 oranındaki katkıları ile %100 Dy₂O₃ saf ince filmlerin XRD spektrumlarını karşılaştırmalı olarak daha yakından incelenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda 0,2M Dy katkılı ZnO ince filmlerde (Şekil 4.16.(i)) yapı içerisinde bir arada bulunan ZnO ve Dy₂O₃ faz yerleşimlerinin ve şiddetlerinin daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Bu da piklerin birbirini baskılamadığı için 0,2M'ın kaliteli film üretimi için daha uygun molarite olabileceği anlamına gelmektedir.

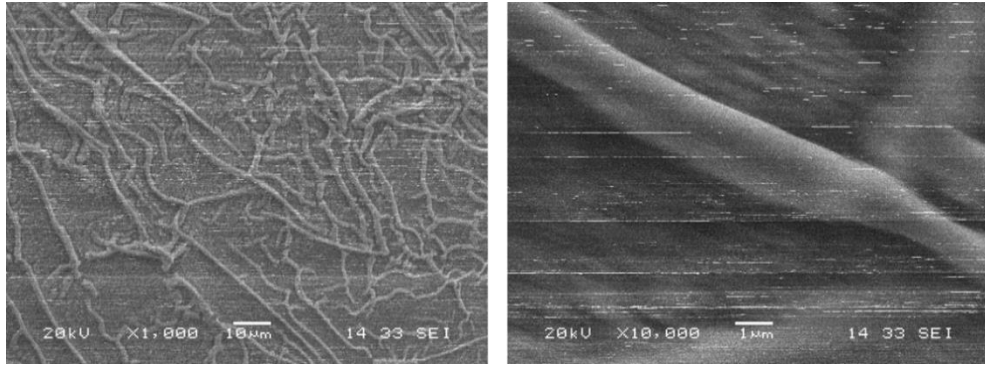


Şekil 4.16. ZnO içerisine katkılanan 1000 °C’de tavlanan ince filmlerin (i) 0,2M (ii) 0,5M Dy katkıları için XRD deseni; a) katkısız ZnO, b) %2, c) %10, d) %50 Dy:ZnO ve h) %100 Dy₂O₃ ince filmler. Kırınım piklerinin bazılarının ait olduğu fazlar şekil üzerinde gösterilmiştir.

4.4. SEM Resimleri ve EDS Değerleri

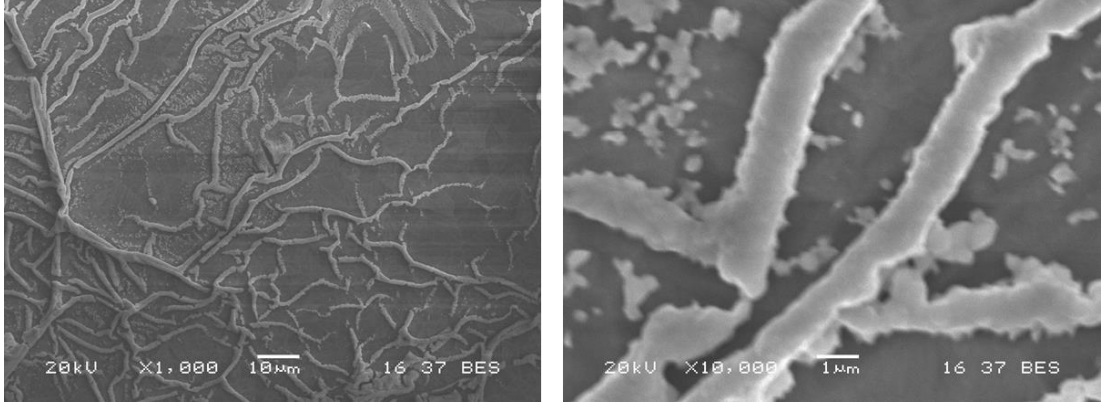
SEM resimleri ve bazı EDS değerleri Şekil 4.17. ile Şekil 4.30. arasında verilmiştir.

4.4.1. Farklı oranlarda Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numuneler

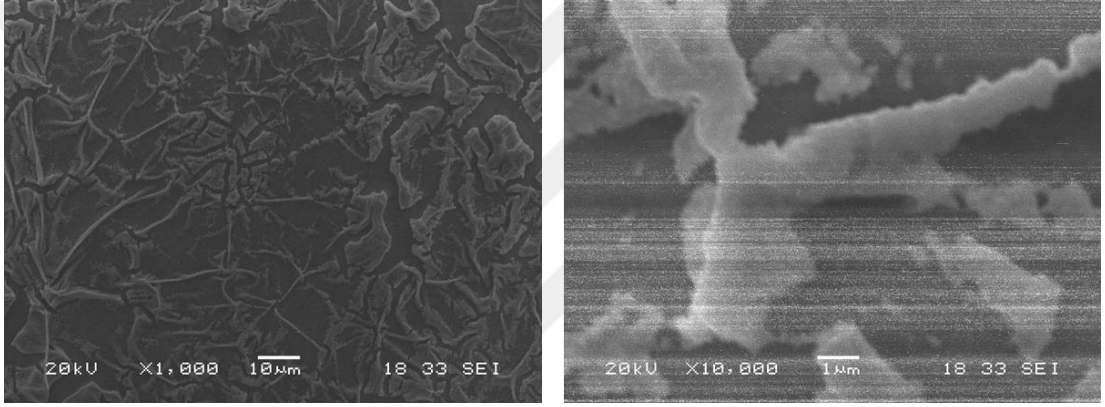


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	136.40	7.386	53.958	wt.%	
Si	Ka	235.21	9.700	32.222	wt.%	
Zn	Ka	24.24	3.114	13.507	wt.%	
Dy	La	0.56	0.473	0.313	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

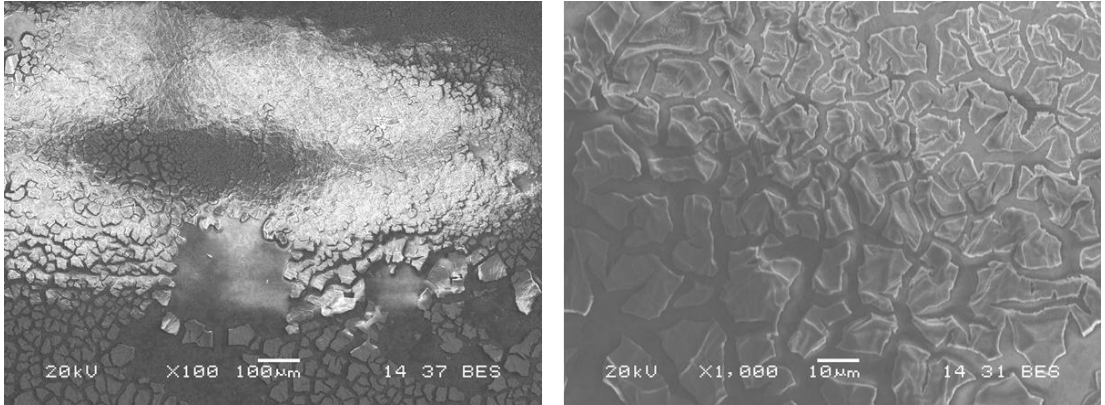
Şekil 4.17. %2 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



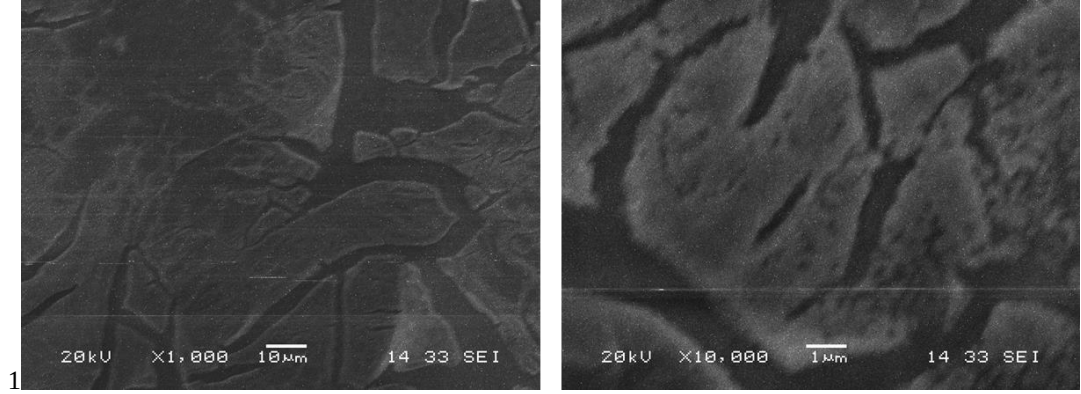
Şekil 4.18. %5 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.



Şekil 4.19. %10 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.



Şekil 4.20. %20 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	123.42	7.024	65.060	wt.%	
Si	Ka	171.97	8.292	31.500	wt.%	
Zn	Ka	3.10	1.113	2.573	wt.%	
Dy	La	0.71	0.532	0.867	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 4.21. %50 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.

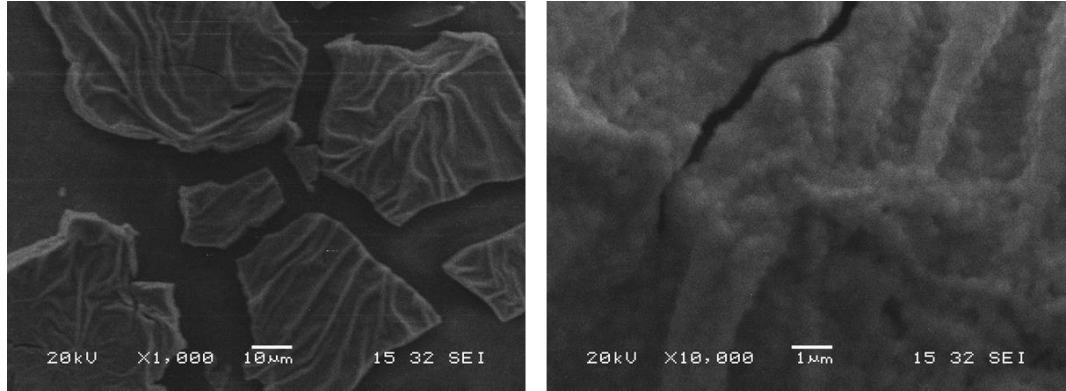
%80 oranında Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılanan numunenin SEM resmi ve EDS değerleri alınamamıştır. Çünkü %80 katkılama da film iyi yapışmadığı için kaplama büyük oranda dökülmüş ve SEM cihazının net görüntü alamadığı çok ince bir tabaka ardında bırakmıştır.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	119.54	6.912	58.097	wt.%	
Si	Ka	139.95	7.479	26.034	wt.%	
Zn	Ka	0.21	0.290	0.158	wt.%	
Dy	La	12.84	2.266	15.711	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

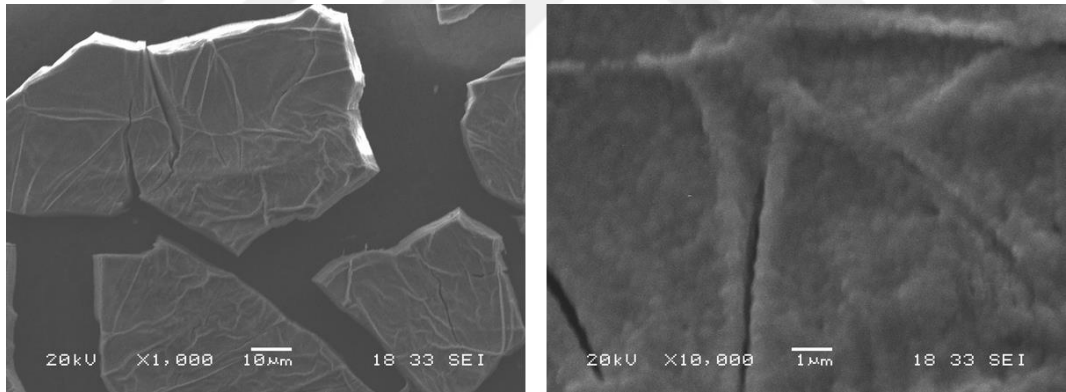
Şekil 4.22. %100 Disprosyum (0,2M) numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.

4.4.2. Farklı Oranlarda Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numuneler

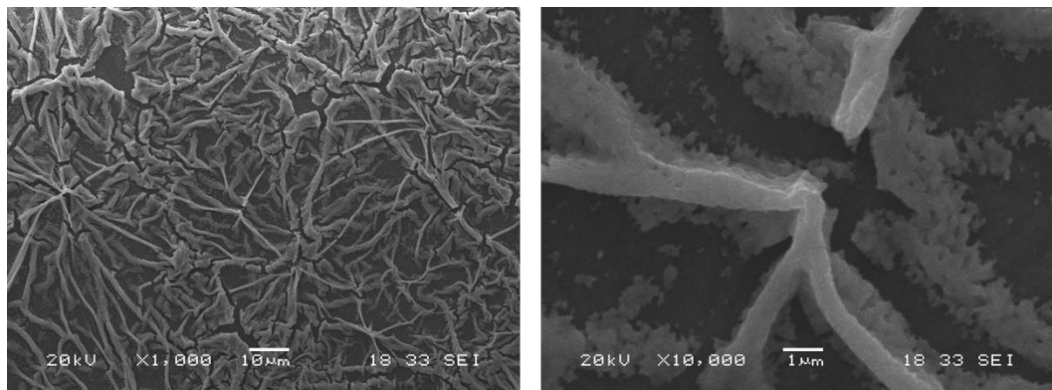


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	84.87	5.825	53.700	wt.%	
Si	Ka	118.95	6.895	28.071	wt.%	
Zn	Ka	12.56	2.241	11.540	wt.%	
Dy	La	6.02	1.552	6.689	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

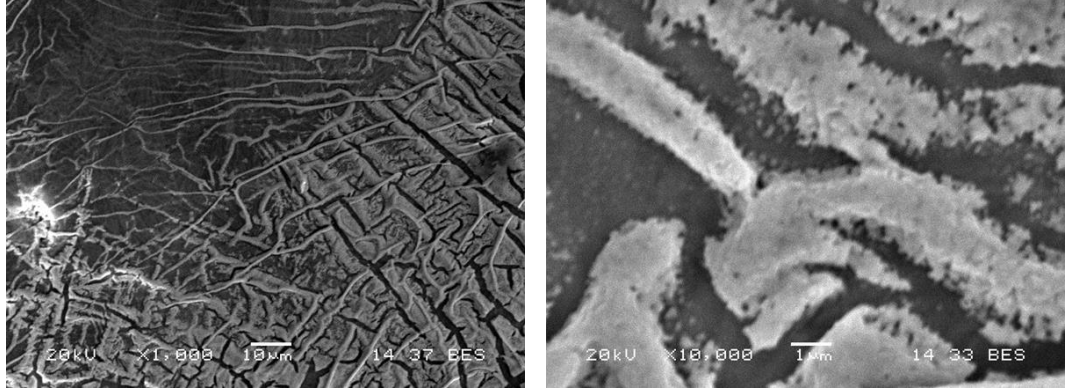
Şekil 4.23. %2 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



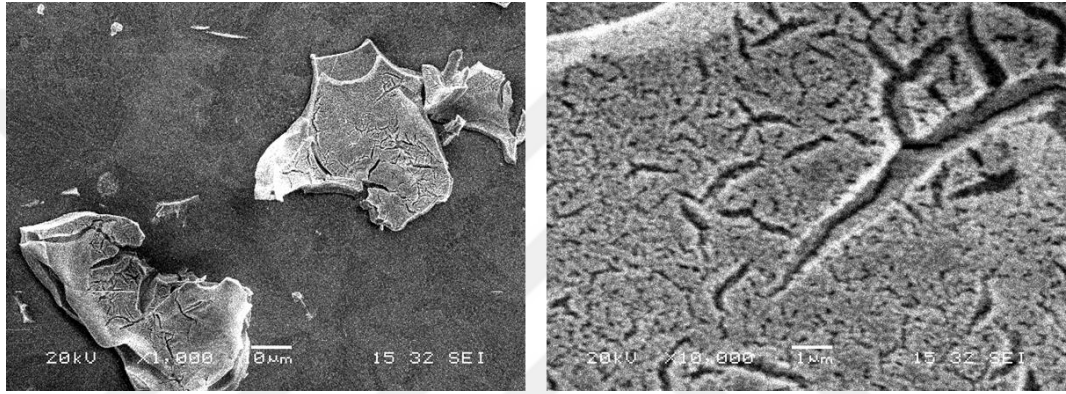
Şekil 4.24. %5 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.



Şekil 4.25. %10 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.

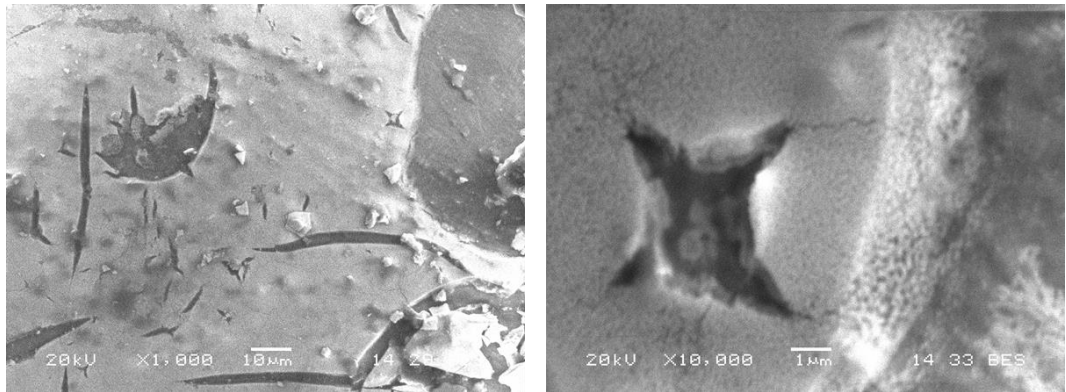


Şekil 4.26. %20 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.

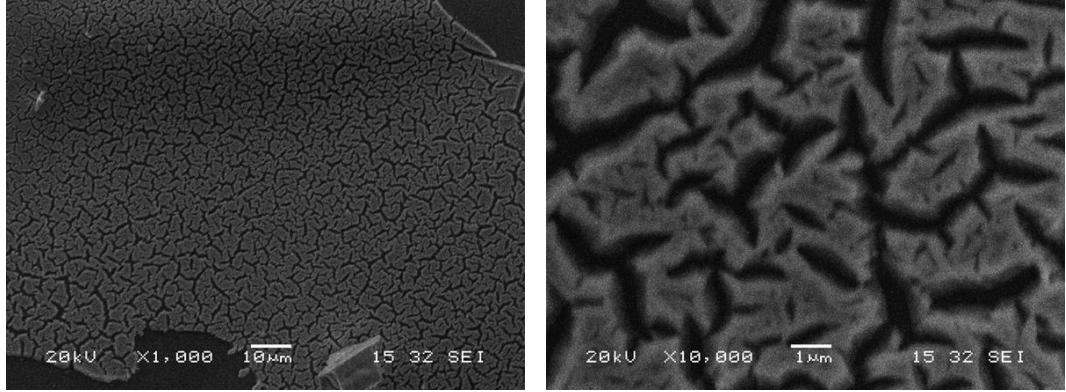


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	144.64	7.603	66.147	wt.%	
Si	Ka	172.47	8.302	28.915	wt.%	
Zn	Ka	1.95	0.883	1.454	wt.%	
Dy	La	2.99	1.093	3.484	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 4.27. %50 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



Şekil 4.28. %80 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	112.00	6.692	41.316	wt.%	
Si	Ka	155.89	7.895	22.583	wt.%	
Zn	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Dy	La	44.88	4.236	36.101	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 4.29. %100 Disprosyum (0,5M) numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.

4.4.3. SEM ve EDS sonuç

SEM mikrokesimlerinden görüleceği üzere genel olarak her iki molarite değeri için de katkılama yüzdeliklerinin artışı ile yüzey şekillerinin nanoağsı damarlı yapının değiştiği bunun yanı sıra tanecik boyutunun gözle görülür bir şekilde azaldığı anlaşılmaktadır. Dikkat edilmesi gereken diğer bir husus katkısız ZnO ince filmlerin nanoçubuk uzunluğu 100 mikrona kadar (Şekil 3.11.) ulaşırken Dy katkılamanın artmasıyla nanoçubuk yapıları kaybolup ince filmlerde oldukça homojen bir yapı ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.21.,22. ve Şekil 4.28.,29.) .

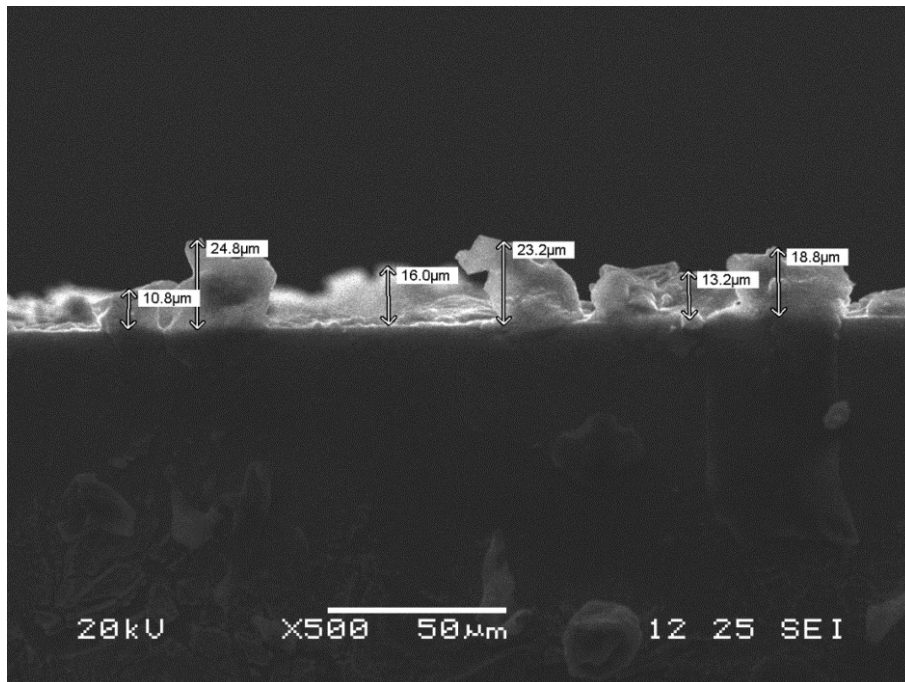
Üretilen numunelerin geçirmeli elektron mikroskopisiyle (TEM) spektrumları alınamadığından, elde edilen ZnO yarıiletken ince filmlerin tane boyutları teorik olarak X-ışını kırınımı spektrumu piklerinden hareketle Debye Scherrer formülü,

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.4)$$

kullanılarak hesaplanmıştır. λ , X-ışınının dalga boyudur ($\lambda = 1,054059 \text{ \AA}$); β , kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişliği (FWHM, rad cinsinden); θ , kırınım açısı; K sabiti yaklaşık 0,9-0,92 arasında alınan katsayıdır.

Gerekli hesaplamalar yapıldığında, 3. bölümde ele aldığımız 1000°C 'de 6 saat tavlanan katkısız çinko oksit yapıda kendisini gösteren ZnO taneciklerinin çapları yaklaşık 28,49 nm olarak hesaplanmıştır. Dy katkılama çalışmamızda 0,5M'lık %2 katkılı ince filmde ZnO taneciklerinin çapı 26,46 nm civarında bulunurken Dy_2O_3 taneciklerinin çapları yaklaşık 21,45 nm, %80 katkılı ince filmde ZnO taneciklerinin çapı 14,8 nm civarında bulunurken Dy_2O_3 taneciklerinin çapları yaklaşık 22,4 nm hesaplanmıştır. %100 disprosyum oksit yapıda ise Dy_2O_3 taneciklerinin çapları yaklaşık 21,45 nm olarak bulunmuştur. Katkılamanın artmasıyla ZnO taneciklerinin küçülüp yerine çaplarında çok fazla değişim olmayan Dy atomları gelmiştir. Oluşan filmlerde tanecikler birbirinin yapısını bozmadan birlikte yerleşim durumundadır.

Üretilen ince filmlerin arakesit görüntüsüne bakıldığında ise kayasal bir yapı görülmekle beraber filmlerin ortalama olarak 10-15 mikron kalınlığında olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.30.).

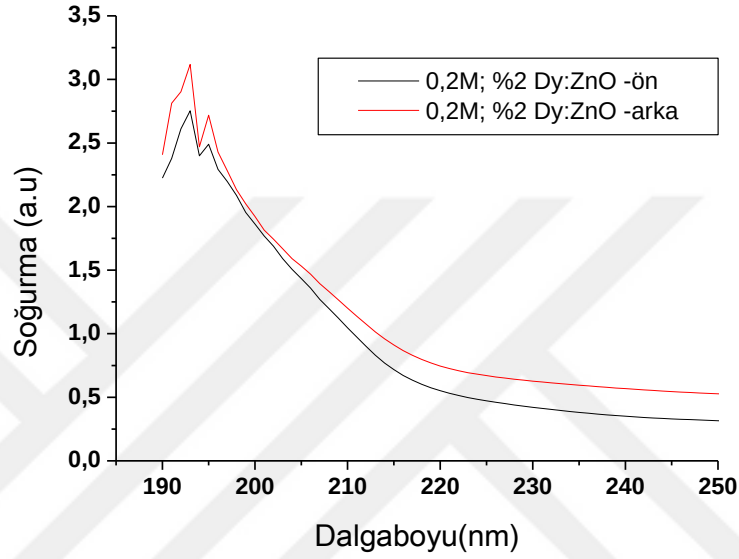


Şekil 4.30. %20 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin arakesit alanı SEM resmi.

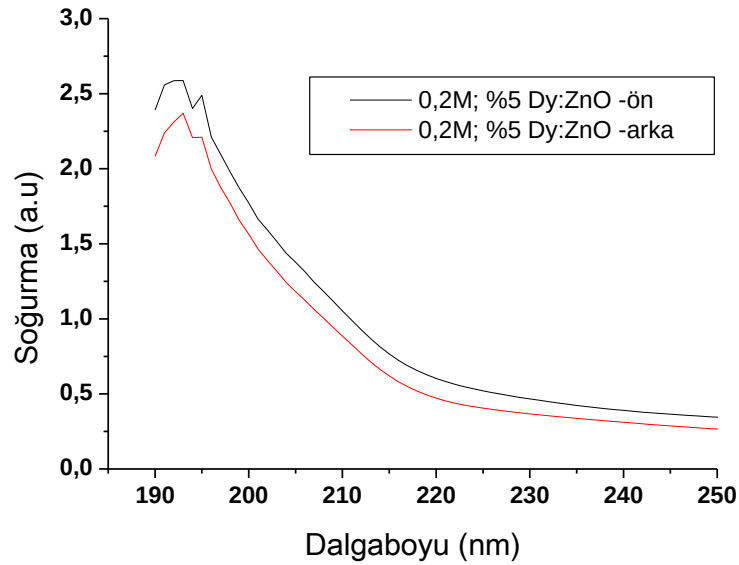
4.5. UV-VIS Soğurma Spektrumları

Numunelerin UV-VIS sonuçları Şekil 4.31. ile Şekil 4.44. arasında verilmiştir.

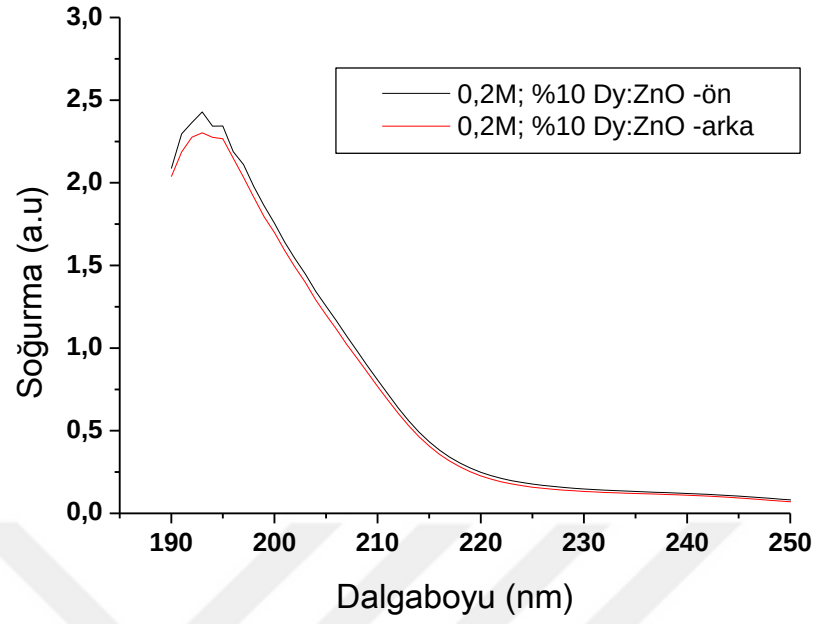
4.5.1. Farklı oranlarda Dy:ZnO (0,2:0,5) katkıli numuneler



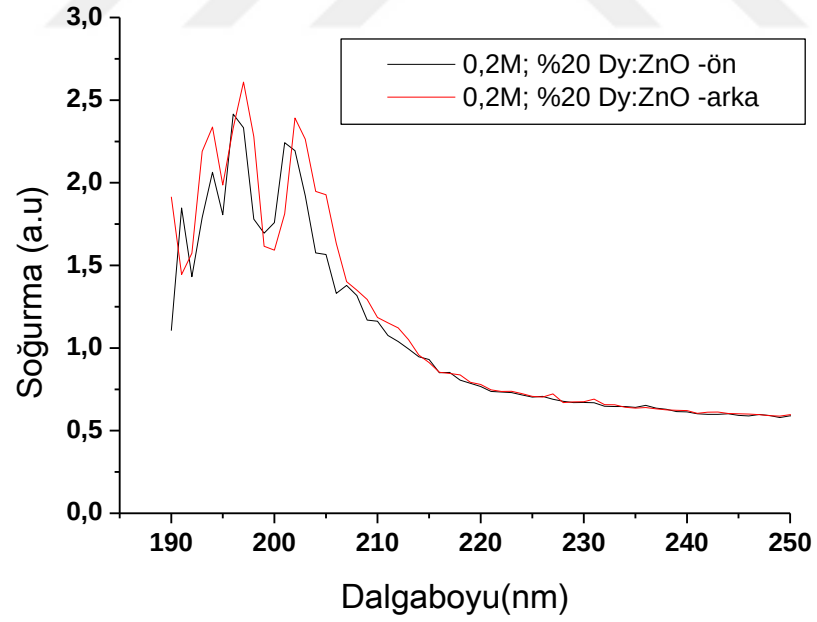
Şekil 4.31. %2 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkıli numunenin soğurma spektrum



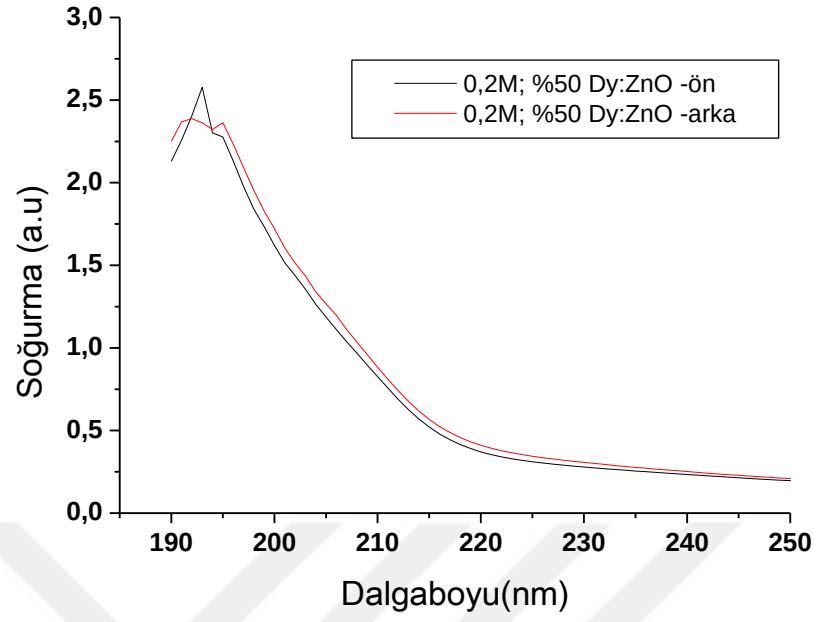
Şekil 4.32. %5 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkıli numunenin soğurma spektrumu.



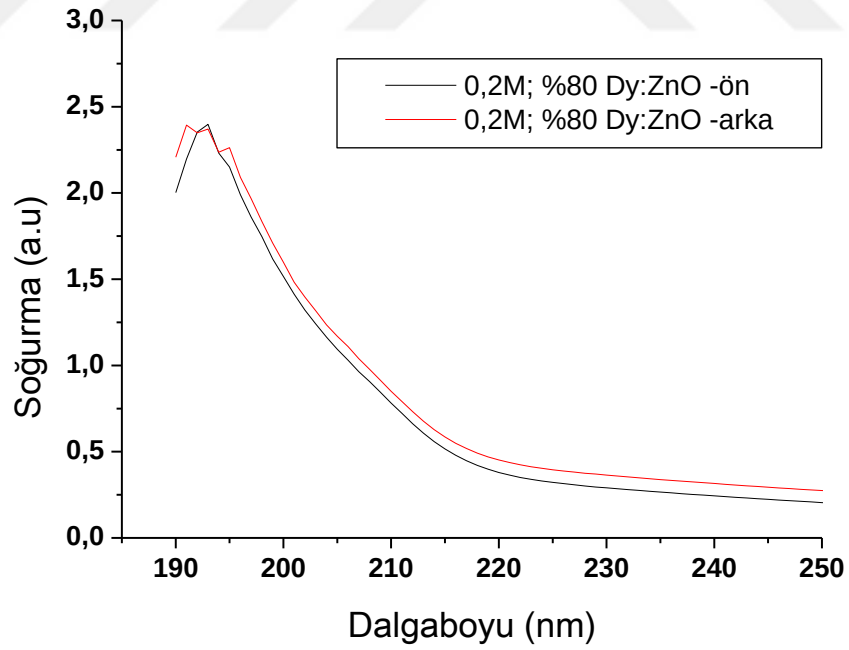
Şekil 4.33. %10 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



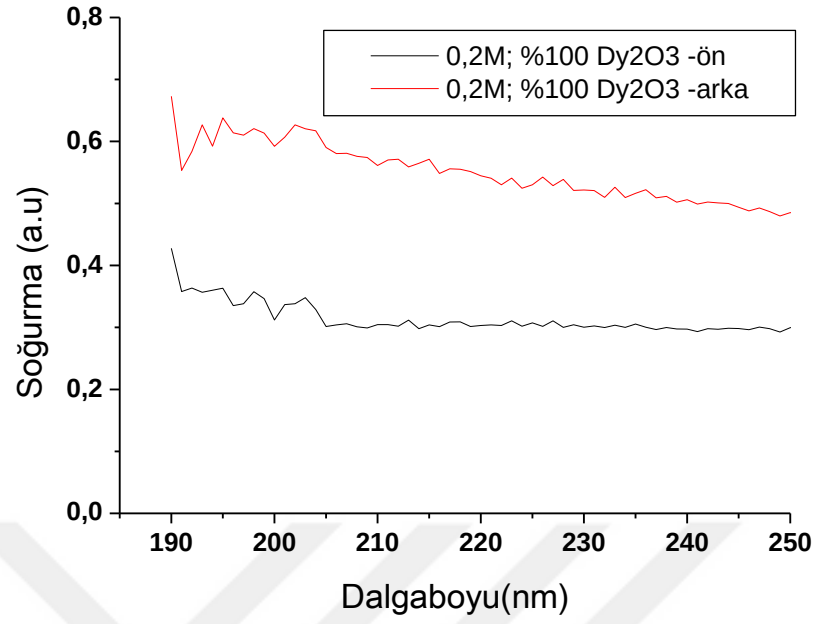
Şekil 4.34. %20 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



Şekil 4.35. %50 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.

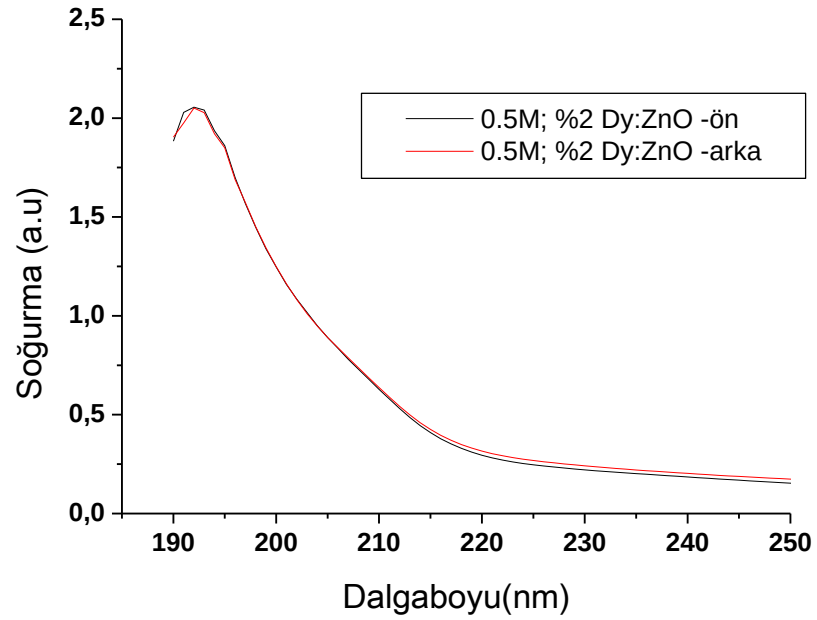


Şekil 4.36. %80 Dy:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.

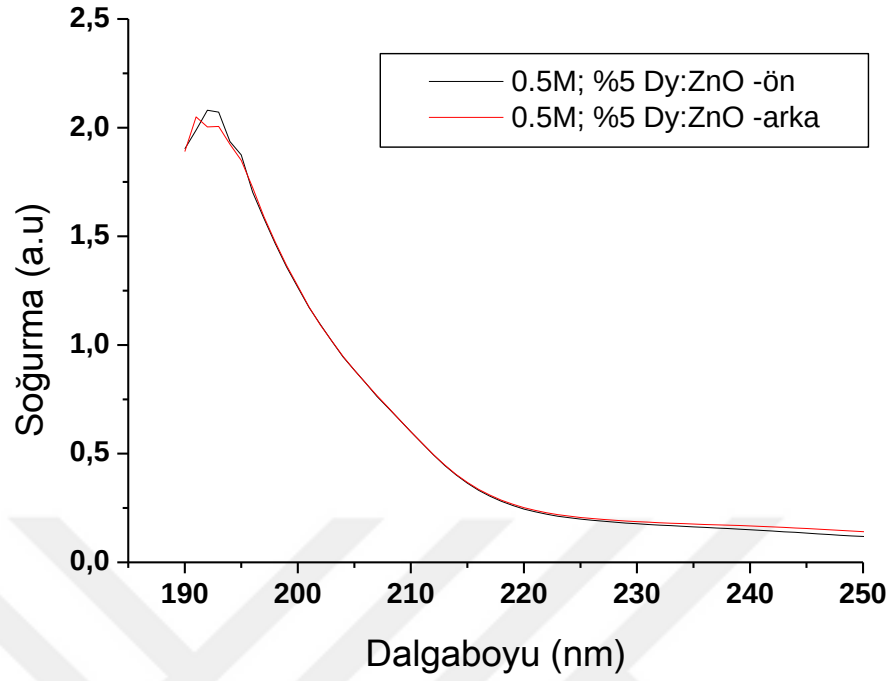


Şekil 4.37. %100 Disprosyum (0,2M) kullanılan numunenin soğurma spektrumu.

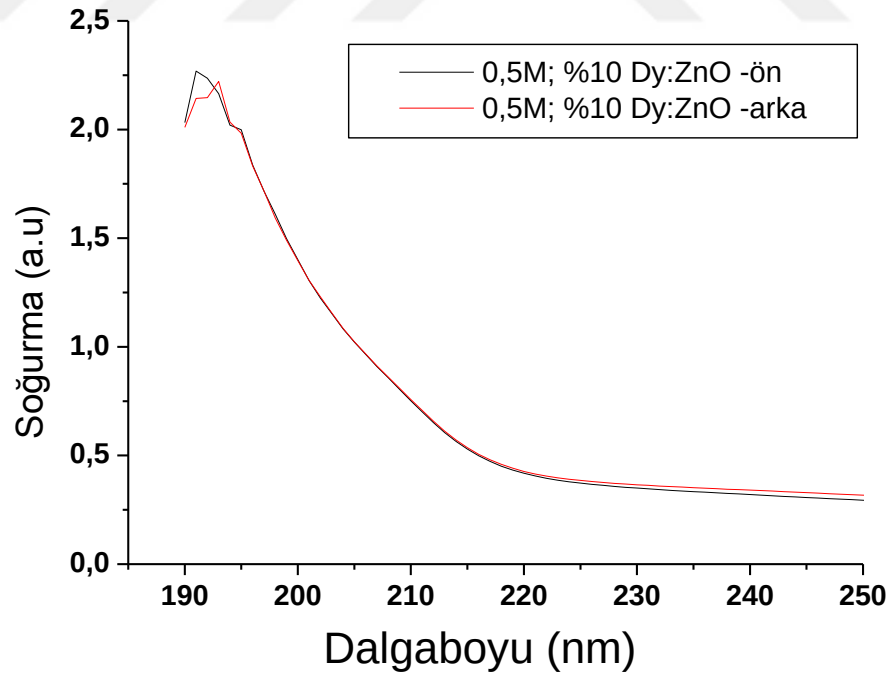
4.5.2. Farklı oranlarda Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numuneler



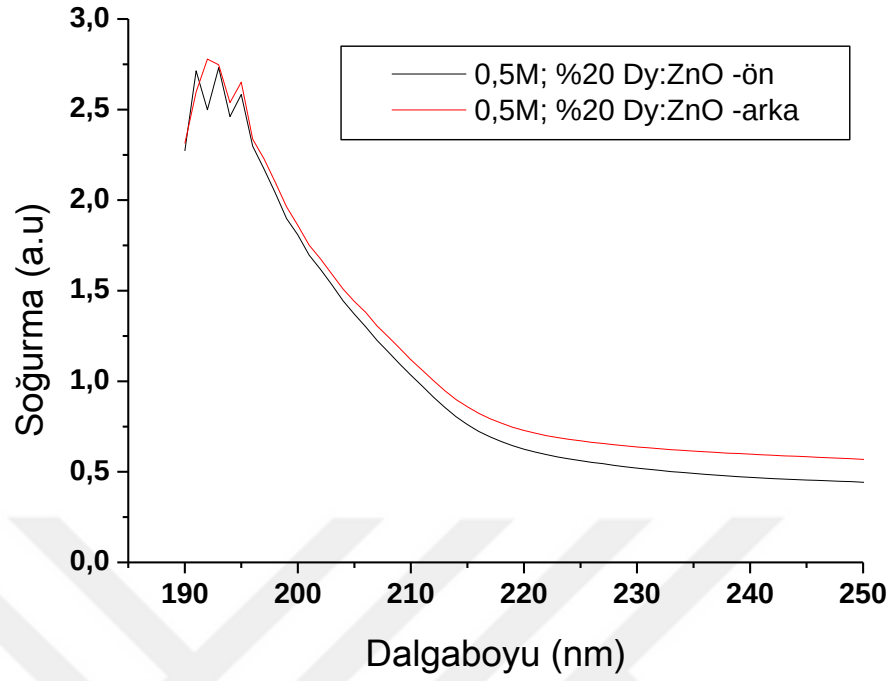
Şekil 4.38. %2 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



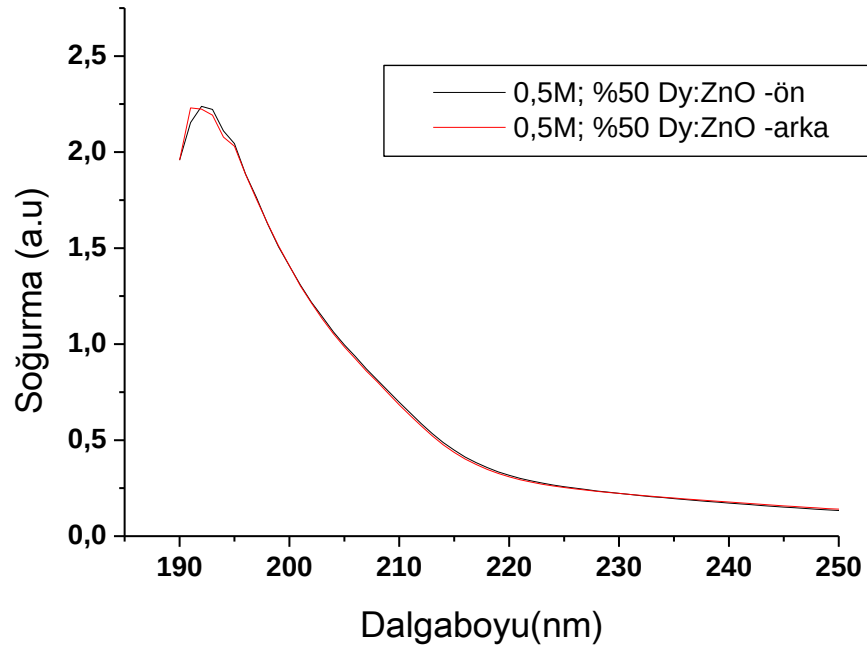
Şekil 4.39. %5 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



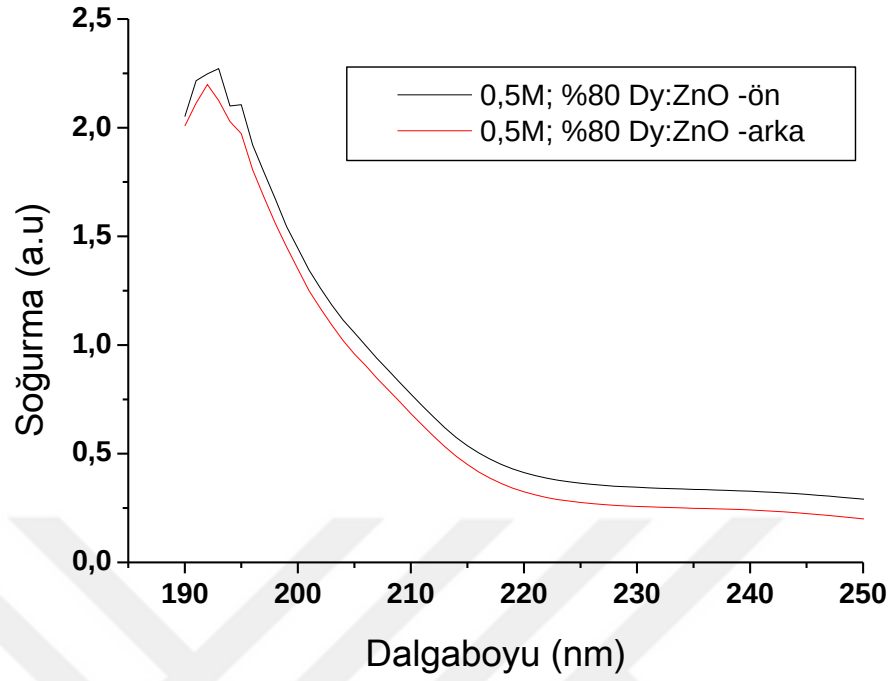
Şekil 4.40. %10 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



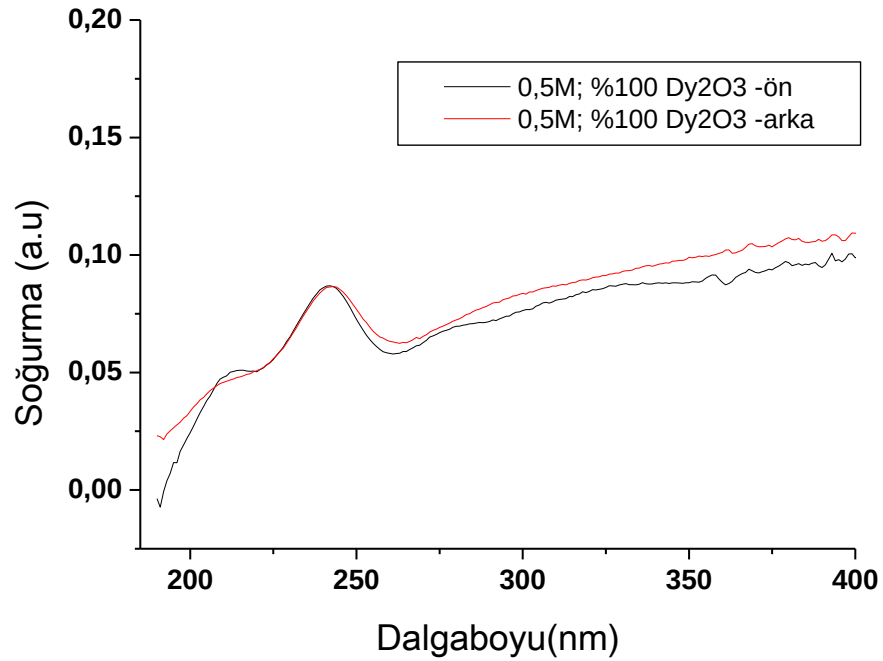
Şekil 4.41. %20 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



Şekil 4.42. %50 Dy:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



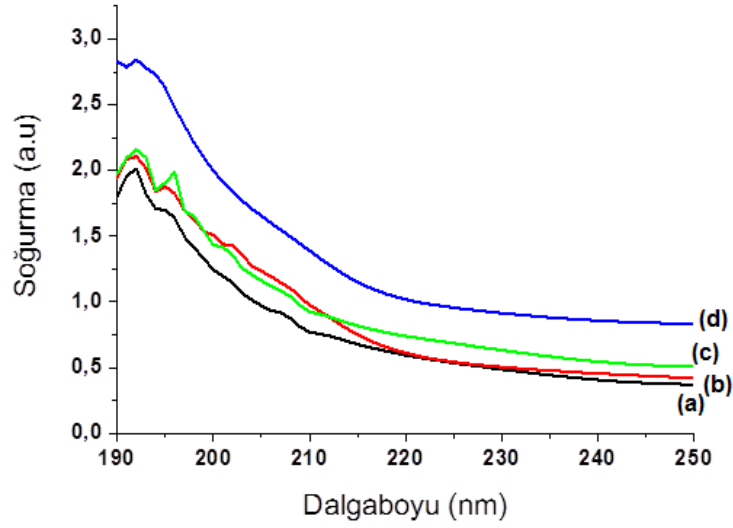
Şekil 4.43. %80 Dy:ZnO (0,5;0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



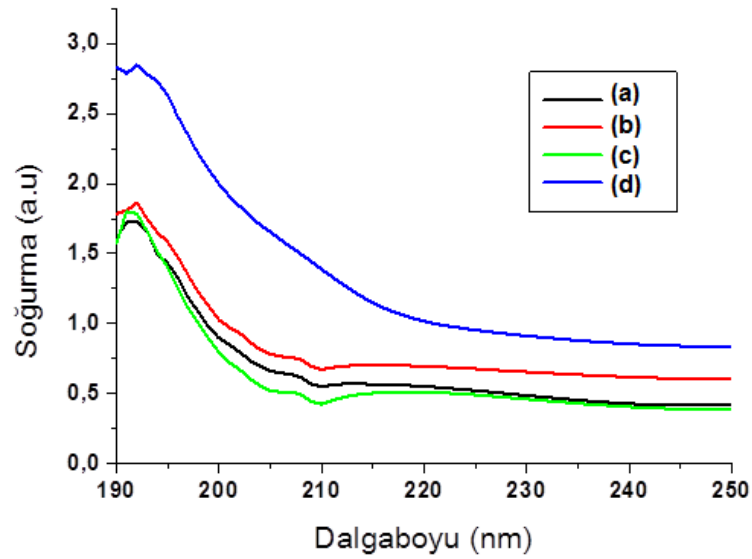
Şekil 4.44. %100 Disprosyum (0,5M) kullanılan numunenin soğurma spektrumu.

4.5.3. UV-VIS sonuç

Katkısız ZnO, Dy₂O₃ ve Dy katkılı ZnO ince filmlerin UV-vis spektrumları Agilent 8453 UV-vis spektrometre kullanılarak ölçülmüştür.



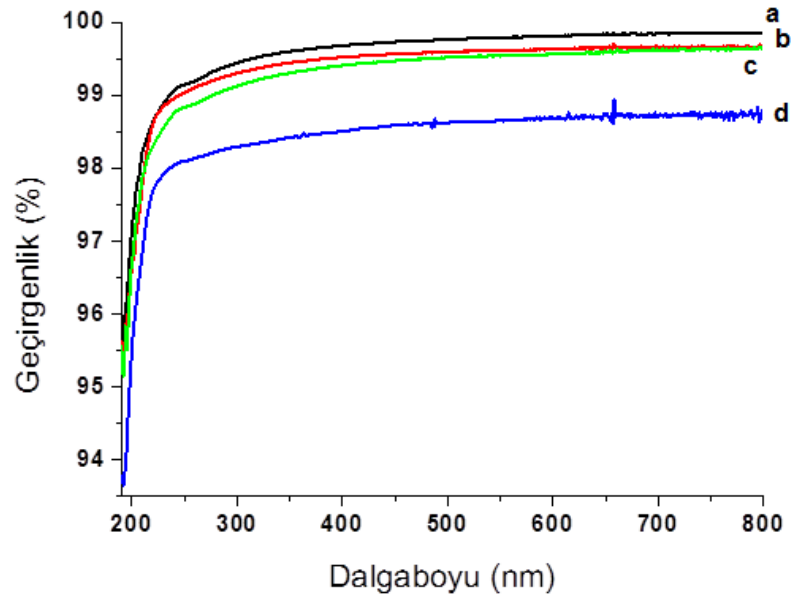
Şekil 4.45. 0,2M Disprosyum katkılı çinko oksit ince filmlerin UV-vis spektrumları (190-250 nm dalgaboyu aralığında resmedilmiştir), a) %2, b) %10, c) %50, Dy katkılı ZnO ince filmler ve d) katkısız ZnO ince film.



Şekil 4.46. 0,2M Disprosyum katkılı çinko oksit ince filmlerin UV-vis spektrumları (190-250 nm dalgaboyu aralığında resmedilmiştir), a) %2, b) %10, c) %50, Dy katkılı ZnO ince filmler ve d) katkısız ZnO ince film.

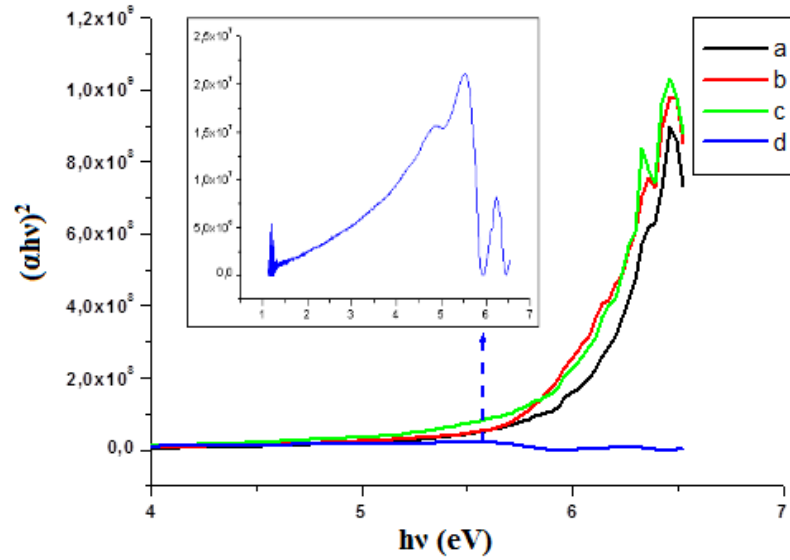
Her bir numunenin önden ve arkadan alınan spektrum resimleri ayrı ayrı incelenmiştir. Molaritesine göre iki gruba ayrılıp farklı oranlarda karşılaştırmalı incelemesi yapıldığında, 0,2 molar ve 0,5 molar için soğurma spektrumlarının birbirine çok yakın olduğu görülmüştür (Şekil 4.45. ve Şekil 4.46.). Bu sebeple soğurma spektrumunu temel alarak inceleyeceğimiz optik özellikler, en uygun molarite olarak yorumladığımız 0,2M Dy katkılı ince filmler üzerinden incelenecek ve genelleme yapılarak verilecektir. Şekil 4.45.'ten görüldüğü üzere daha düşük sıcaklıklarda (örn; 600°C'de) tavlandığında 370nm dalgaboyunda soğurma piki veren saf çinko oksit ince film 1000 °C sıcaklıkta tavlandığı için 193nm'de soğurma piki vermektedir (Nalbant ve ark., 2013). Bu durumun Zn_2SiO_4 fazının 1000 °C'de ortaya çıkışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katkılamanın artması ile bu pik küçük bir miktar kaymakta (redshift) ardından %100 saf Disprosyum oksit ince filmde ortadan kaybolarak oldukça düz bir dispersiyon eğrisi vermektedir. Bu nedenle şekilde saf disprosyum oksit ince film gösterilmemiştir.

İnce filmlerin optik geçirgenliği (T), yasak enerji bant aralığı (E_g) ve kırma indisi grafikleri 0,2 molar için soğurma spektrumundaki (A) veriler ile 2. Bölüm'de ele alınan Denklem 2.17 ve Denklem 2.22 aralığındaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.47. 0,2M Disprosyum katkılı çinko oksit ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu; a) %2, b) %10, c) 50, Dy katkılı ZnO ince filmler ve d) katkısız ZnO ince film.

Şekil 4.47.'deki optik geçirgenlik spektrumundan filmlerin UV ve görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip olduğu kolayca görülmektedir.



Şekil 4.48. 0,2M Dy ile farklı oranlarda katkılanmış filmlerin $(\alpha hv)^2 - hv$ foton enerjisi grafiği; a) %2, b) %10, c) %50, disprosyum katkılı ZnO ince filmler ve d) %100 Dy₂O₃ ince film.

Optik soğurma katsayısı (α), optik geçirgenlik (T) kullanılarak aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanabilir:

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d} \quad (4.5)$$

Burada d ince filmin kalınlığıdır. Genel olarak bu formüldeki soğurma katsayısı, (E_g) enerji bant aralığı değerini hesaplamak için kullanılır. Doğrudan geçişli bant aralığına sahip ince filmler için,

$$\alpha = \frac{K\sqrt{(hv - E_g)}}{hv} \quad (4.6)$$

formülü kullanılır. Burada hv foton enerjisi ve K enerjiden bağımsız sabittir. İnce filmlerin kırma indisi de takip eden formül yardımı ile hesaplanabilir:

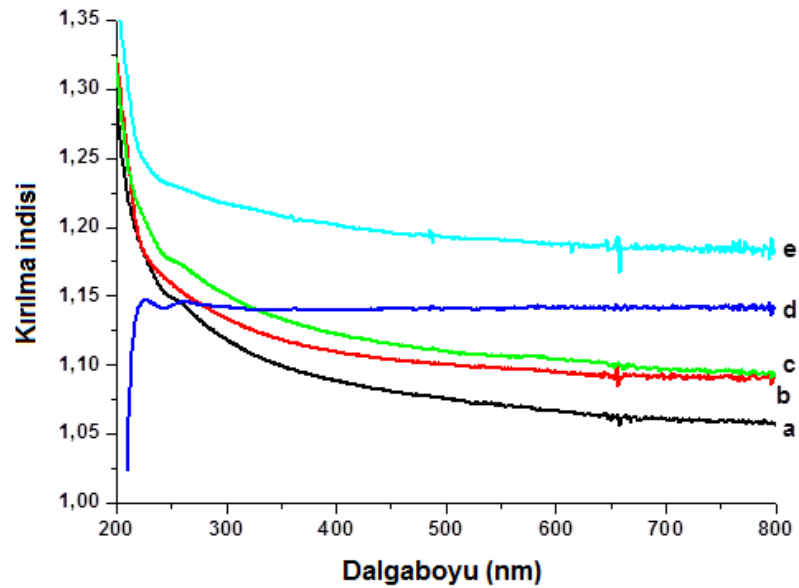
$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} + k^2} \quad (4.7)$$

Formülde k optik sönüm katsayısıdır ve

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4.8)$$

olarak tanımlanır. Burada λ mevcut ışının dalga boyudur. Katı filmlerin optik özellikleri karakterize edilirken kompleks kırma indisi $n^* = n + ik$ şeklindedir

Elde edilen filmlere ait E_g değerleri Denklem 4.5 ve denklem 4.6 eşitlikleri kullanılarak foton enerjisine karşı $(\alpha h\nu)^2$ 'nin değişim grafiğinden elde edilmiştir. Yasak enerji bant aralığı değerleri enerji eksenine izdüşüm yapılarak elde edilmişlerdir (Şekil 4.48.). Bu değerler %2, 10 ve 50 disprosyum katkıları için sırasıyla 5.96 eV, 5.86 eV ve 5.82 eV olarak elde edilmiştir. %100 disprosyum oksit ince film durumunda ince film metalik hale gelmiş ve bu yüzden ayrıca çizdirilen grafik Şekil 4.48. içerisinde gösterilerek E_g değerinin yaklaşık olarak 1.5 eV olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.49. Disprosyum katkılı çinko oksit ince filmlerin kırma indisi-dalgaboyu grafiği; a) %2, b) %10, c) %50, d) %100 Dy₂O₃ ve e) katısız ZnO ince filmler.

Üretilen ince filmlerin kırma indisleri Denklem 4.7 kullanılarak hesaplanmış ve dispersiyon eğrisi Şekil 4.49.'da gösterilmiştir. Şekilden gördüğümüz kadarıyla %2 katkılama ile ansızın kırma indisi azalmakta (Şekil 4.49.a ve 4.49.e), daha sonra katkılama miktarının artışı ile genel olarak kırma indisi de az miktarda artmaktadır. %100 disprosyum oksit ince film durumunda ise kırma indisi dispersiyon eğrisi yaklaşık olarak 1.14 değerinde sabitlenir.



BÖLÜM 5. LANTAN KATKILI ZnO İNCE FİLMLER

5.1 Giriş

Lantan, periyodik tabloda lantanitler grubuna adını veren simgesi La, atom numarası 57 ve atom ağırlığı 138,91 g/mol olan kimyasal bir elementtir. Hafif nadir toprak elementleri grubundandır. Ergime noktası 920 °C ve kaynama noktası 3464 °C'dir. Fiziksel olarak metalik lantan mavimsi gümüş beyazlığındadır. Kırılabilen, bükülebilen ve bıçakla kesilebilecek kadar yumuşak bir metaldir. Mutlak sıfır dereceye yakın sıcaklıklarında süper iletkenlik gösterir. Hava ile temas ettiğinde çok çabuk oksitlenebilir. Kimyasal olarak soğuk su lantana yavaş etki eder, suyun sıcaklığı arttıkça etkileşim hızlanır. Seyreltik asitlerde çözülür. Lantan elementel karbon, azot, bor, selenyum, silisyum, fosfor, kükürt ve halojenlerle doğrudan reaksiyon verir. Lantan ve bileşiklerinin düşükten orta seviyeye kadar zehirlilik sınırları vardır. Bu yüzden deri ile temas ettirilmemelidir.

Lantan, hegzagonal kristal yapıya sahiptir. Lantan elementi 310 °C'de hegzagonaldan yüzey merkezli kübik yapıya ve 865 °C' de ise kübik hacim merkezli yapıya dönüşür. Doğal Lantan ^{138}La ve ^{139}La olan iki kararlı izotopun karışımıdır. Bunlardan başka on yedi tane de radyoaktif izotopu bulunmuştur.

Lantan elementinin kullanım alanlarını incelediğimizde lantanitler arasında en aktif kullanılan elementlerdendir. Lantan cam imalinde, özellikle kırılma indisi yüksek olan merceklerin imalinde kullanılır. La_2O_3 camın alkali direncini artırır ve özel optik cam yapımında kullanılır. Katkı maddesi olarak az miktardaki lantan dökme demir üretmek için kullanılabilir. Lantanitler grubunda olduğu için 4f yörüngesindeki elektronların farklı enerji seviyelere geçişlerinden kaynaklanan lüminesans özelliğine sahiptir. Lantan içeren lantanit bileşikleri ışıklandırma uygulamalarında özellikle

film endüstrisinde kullanılan stüdyo ışıklandırılması ve projeksiyon çalışmalarında kullanılmaktadır.

Literatür incelendiğinde 1000 °C'ye kadar yapılan çalışmalarda lantanitlerin yüksek sıcaklık ve süreye bağımlı olarak daha iyi kristallendiği görülmüştür. Böylece yüksek lisans çalışmalarımızın devamı olarak lantanit katkılı ZnO ince film üretiminde yüksek sıcaklığa odaklanılmış ve alınan sonuçların literatürle uyumulu olduğu görülmüştür.

Bu bölümde La elementi ile ilgili yapılan ince film çalışmalarımızı ayrıntılı bir biçimde ele alacağız. 0,5M ZnO içerisine spin kaplama yöntemi kullanılarak %2, 5, 10, 20, 50 ve 80 oranlarında 0,2 ve 0,5M konsantrasyonuna sahip La katkılanmıştır. Bununla beraber katkısız ZnO ve La₂O₃ numuneler de hazırlanarak lantanit katkılarının yapıda kendini en iyi gösterdiği 1000 °C'de 6 saat süreyle tavlama yapılmıştır (Ökte, 2014). Elde edilen ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenerek yorumlanmıştır.

5.2. Sol-jel ve Numune Hazırlığı

La katkılı ZnO İnce filmleri elde etmek için 0,5 molar ZnO ile 0,2, 0,5 ve 1 molarlık La₂O₃ solüsyonları hazırlanmıştır. Çözeltilerde kullanılacak olan maddelerin molar hesapları Bölüm 4.2.'de anlatılan hesaplama yöntemiyle Deklem 4.3. kullanılarak yapılmıştır. Numunelerde kullanılan çözelti miktar ve içerikleri Tablo 5.1.'de gösterilmektedir.

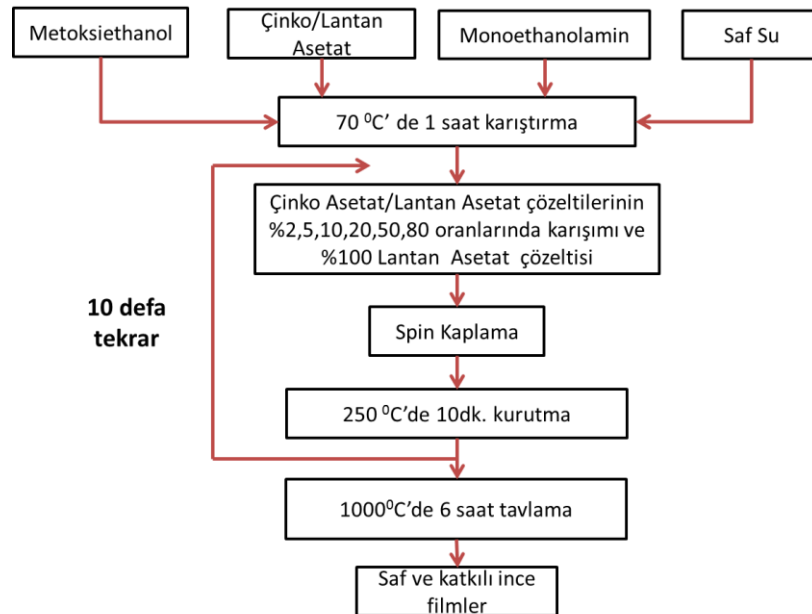
Öncelikle yapılması planlanan ince filmler için hassas terazide tartılan Tablo 5.1'deki miktarlarda kullanılan malzemelerle ayrı ayrı kaplarda üç adet başlangıç çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler manyetik karıştırıcıda 70 °C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra homojen sollar elde edilmiş olup oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Soğuyan ZnO solü ile diğer sollar istenilen oranda karıştırılarak La:ZnO solü oluşturmak için, örneğin %80'lik bir katkılama için 80:20

oranında, ayrı kaba aktarılmış akabinde yeni sol tekrar manyetik karıştırıcıda homojenliğin sağlanması için 30dk. süreyle karıştırılmıştır.

Tablo 5.1. Kullanılan solların yoğunluklarına göre içerdikleri madde miktarları

0,5M ZnO (150ml)	0,2M La₂O₃ (30ml)	0,5M La₂O₃ (45ml)	1M La₂O₃ (18ml)
50g -2-metoksyethanol	10g -2-metoksyethanol	15g -2-metoksyethanol	6g -2-metoksyethanol
50g- monoethanolamin	10g- monoethanolamin	15g- monoethanolamin	6g- monoethanolamin
50g-saf su	10g-saf su	15g-saf su	6g-saf su
16,463g -ZnAc	1,896g -LaAc	7,11g -LaAc	5,689g -LaAc

Ultrasonik temizleyicide aseton içerisinde 10 dk. süre ile temizliği sağlanmış olan kuartz cam spin kaplama cihazına yerleştirilmiştir. Altlık üzerine belli kalınlıkta film oluşturmak üzere 1000 mikrolitre hacimlerde çözelti damlatılarak 500 tur/s’de (rpm) çalışan spin kaplama cihazının (1. aşama 30 s, 2. aşama 10s, 3. aşama 10 s alınarak) kullanılmasıyla 10 aşamada süreç tamamlanmıştır. Her bir aşamanın ardından bu katmanın kurutulması ve kimyasal atıkların yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla fırında 250°C’de 10dk. tutulmuşlardır. 10 kat film tamamlandıktan sonra hazırlanan her ince film, 6 saat fırında kalacak şekilde fırında tavlama işlemi yapılmıştır. İnce film üretim basamakları Şekil 5.1.’deki akış diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Farklı oranlarda Lantan katkılı 0,5M ZnO ince filmlerin üretiminin akış diyagramı

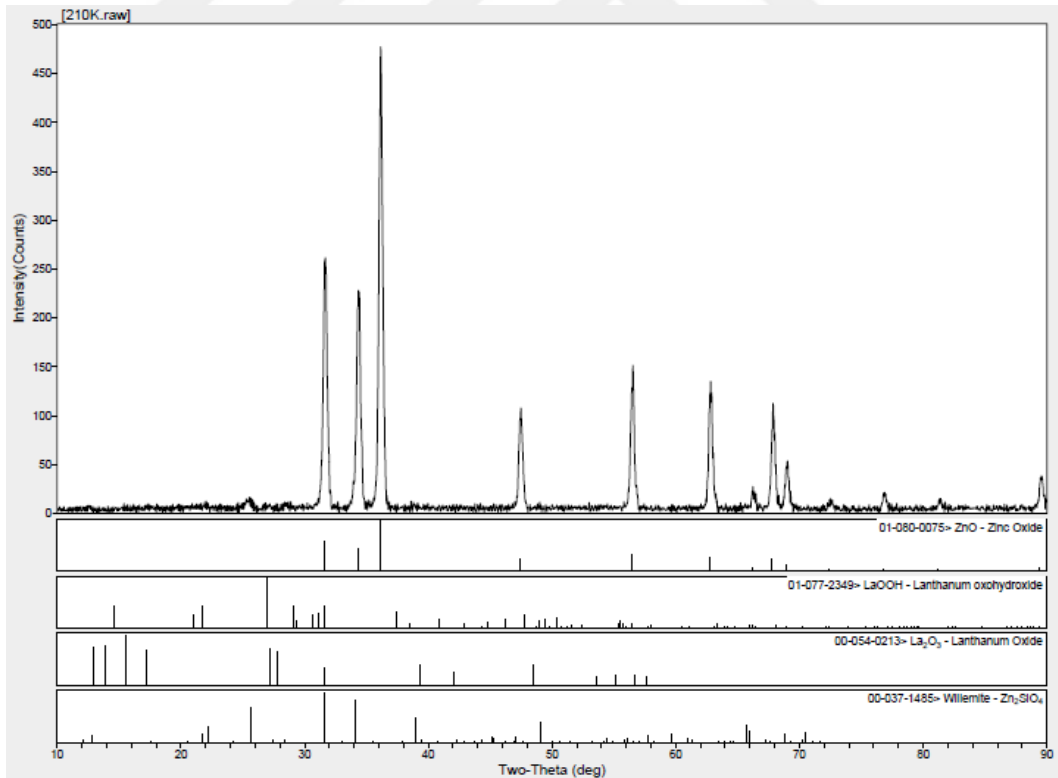
Film kaplama aşamalarından sonra hazırlanan ZnO ince filmler, XRD, SEM, EDS ve UV-VIS ölçümleri alınacak hale getirilmişlerdir.

5.3. XRD Ölçümleri

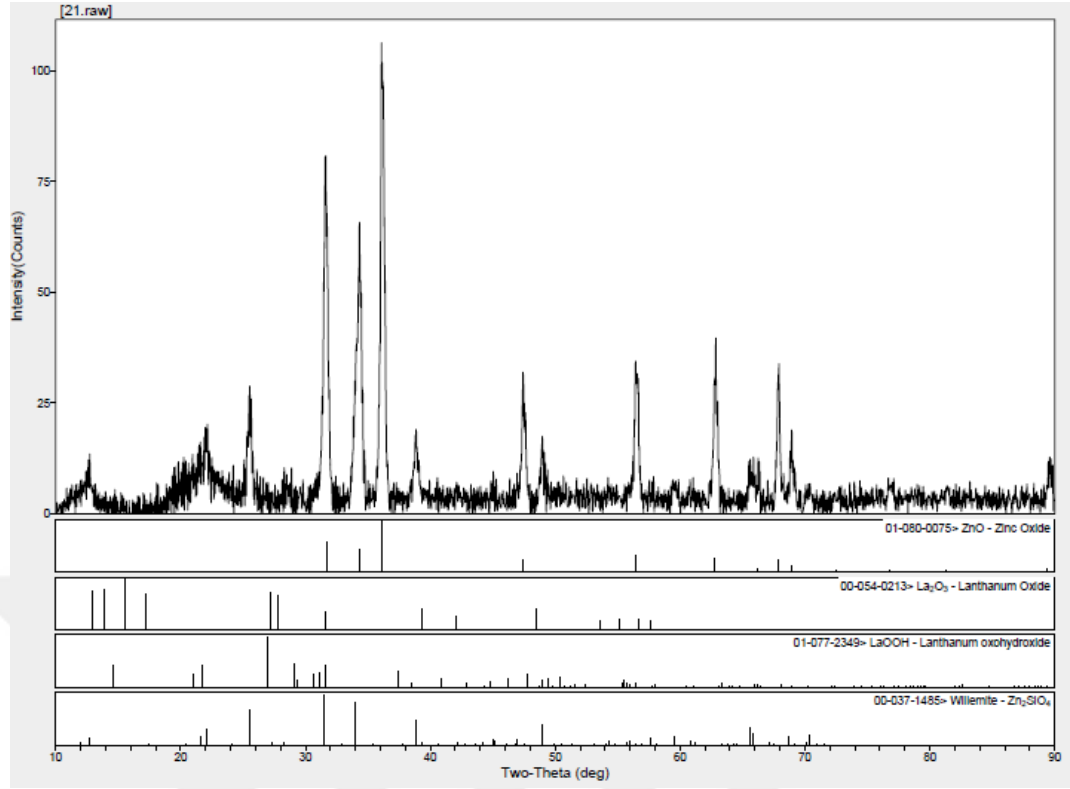
Numunelerin (ince filmlerin) kristalleşip kristalleşmedikleri ilk olarak XRD sonuçları gözlenerek değerlendirilmiştir. Bu çerçevede Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümündeki araştırma laboratuvarında Rigaku D/Max 2200 PC markalı XRD spektrometrede Cu K α bandı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

XRD spektrum sonuçları Şekil 5.2. ile Şekil 5.20. arasında verilmiştir.

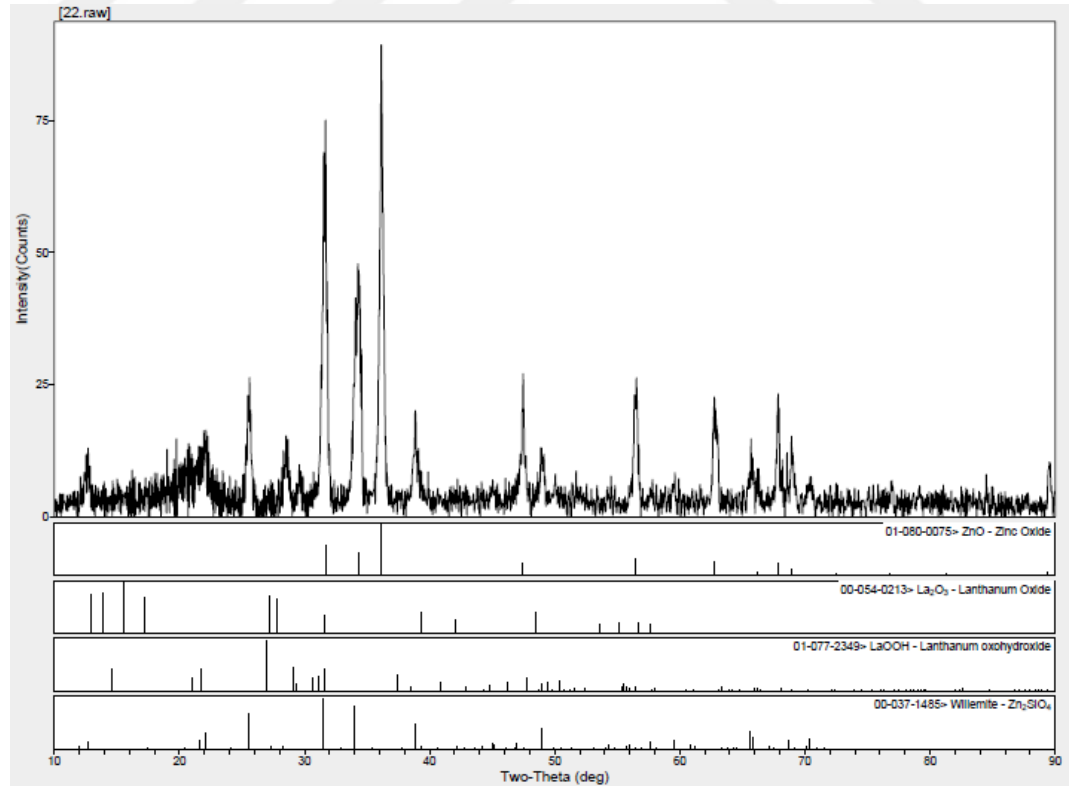
5.3.1. Farklı oranlarda La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numuneler



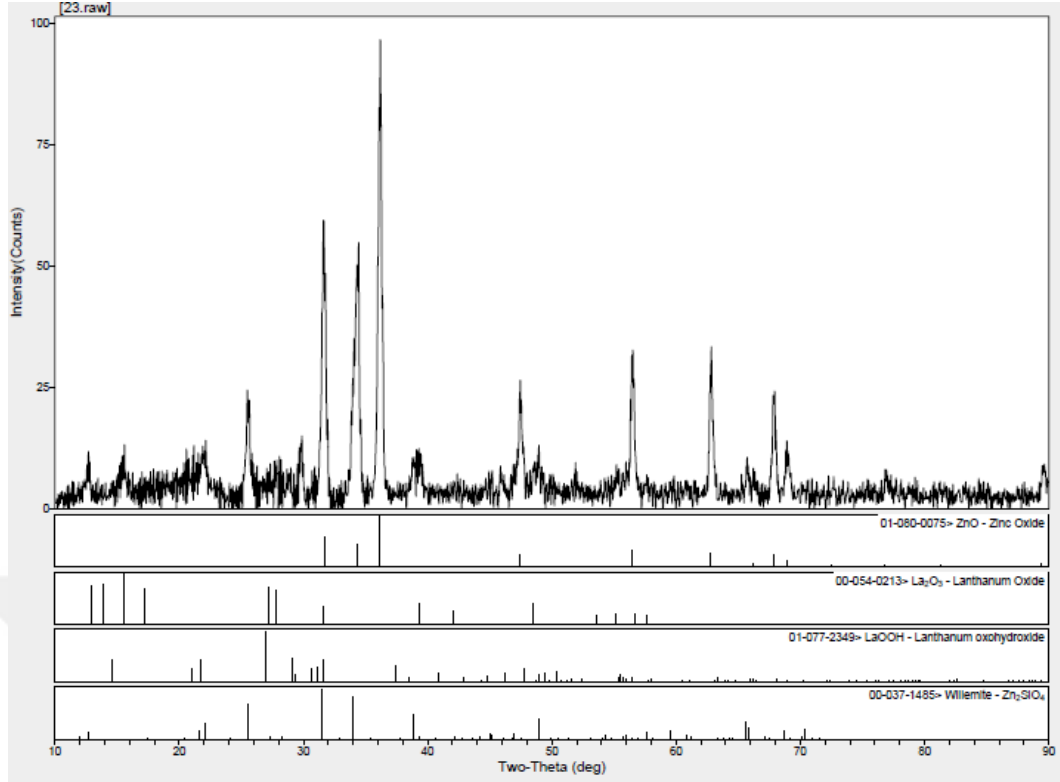
Şekil 5.2. %2 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



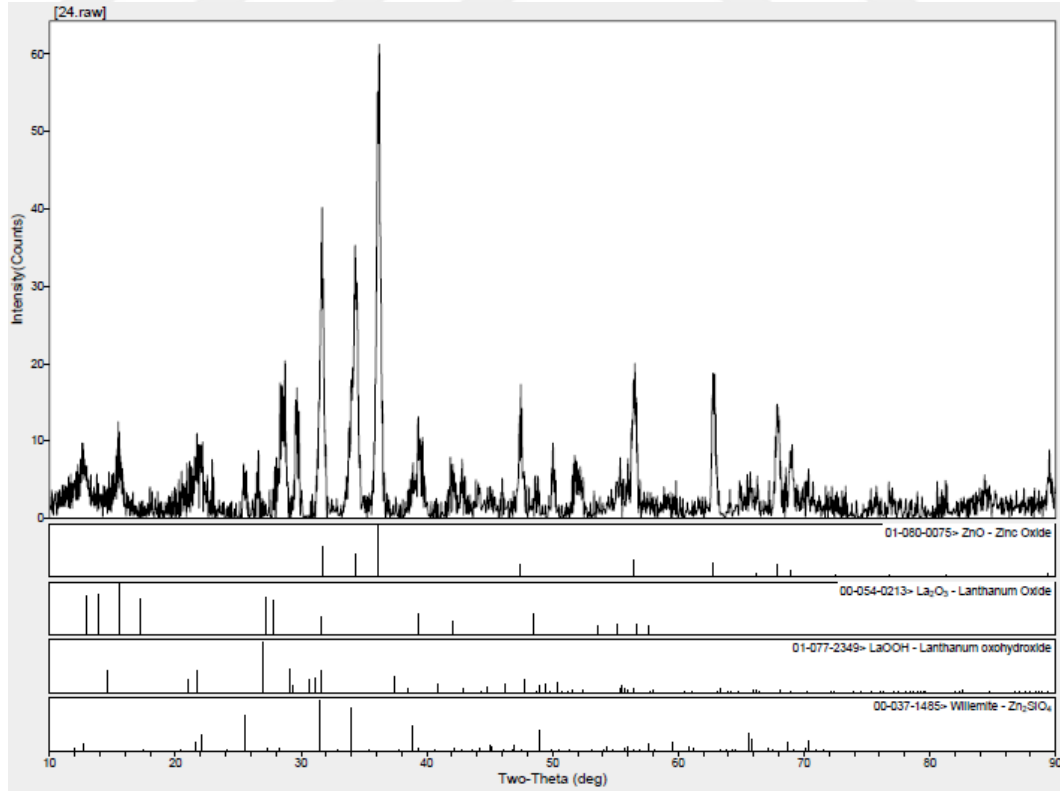
Şekil 5.3. %5 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



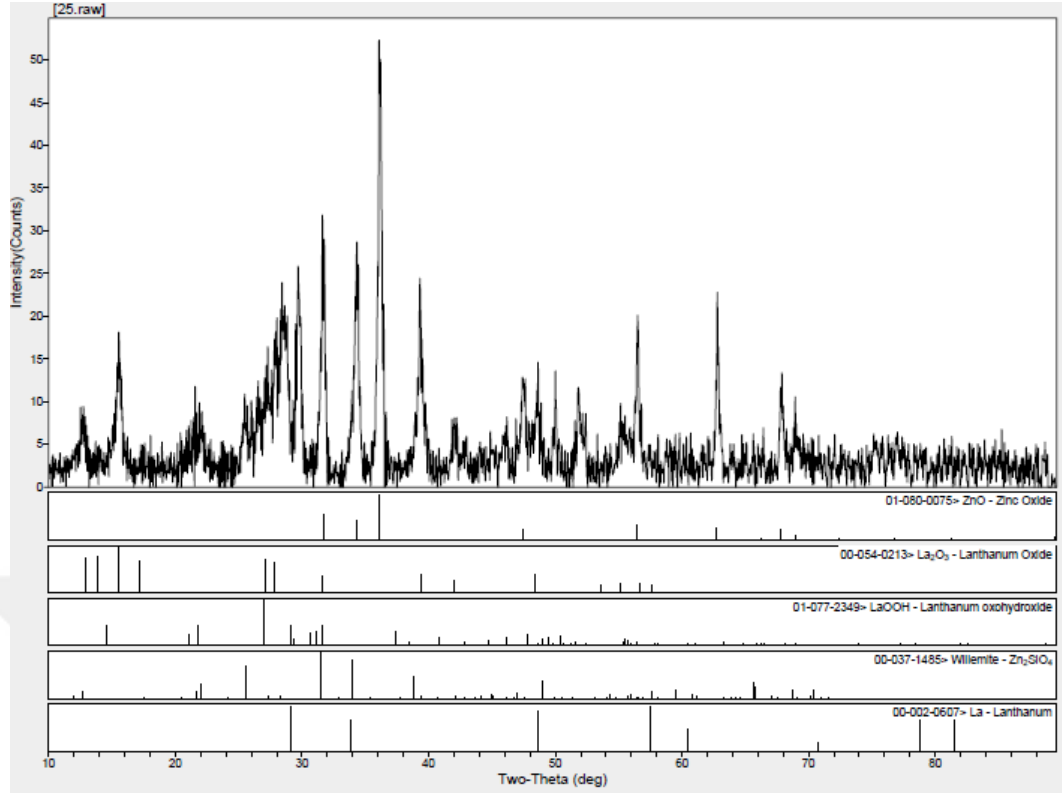
Şekil 5.4. %10 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



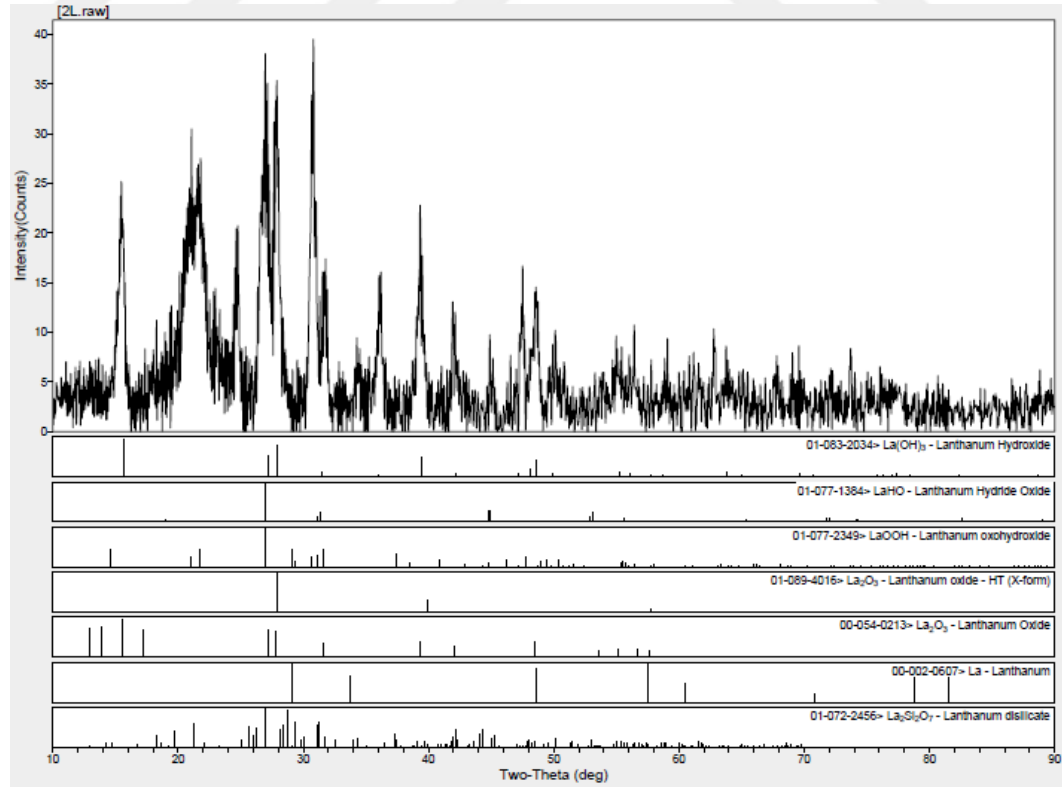
Şekil 5.5. %20 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



Şekil 5.6. %50 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.

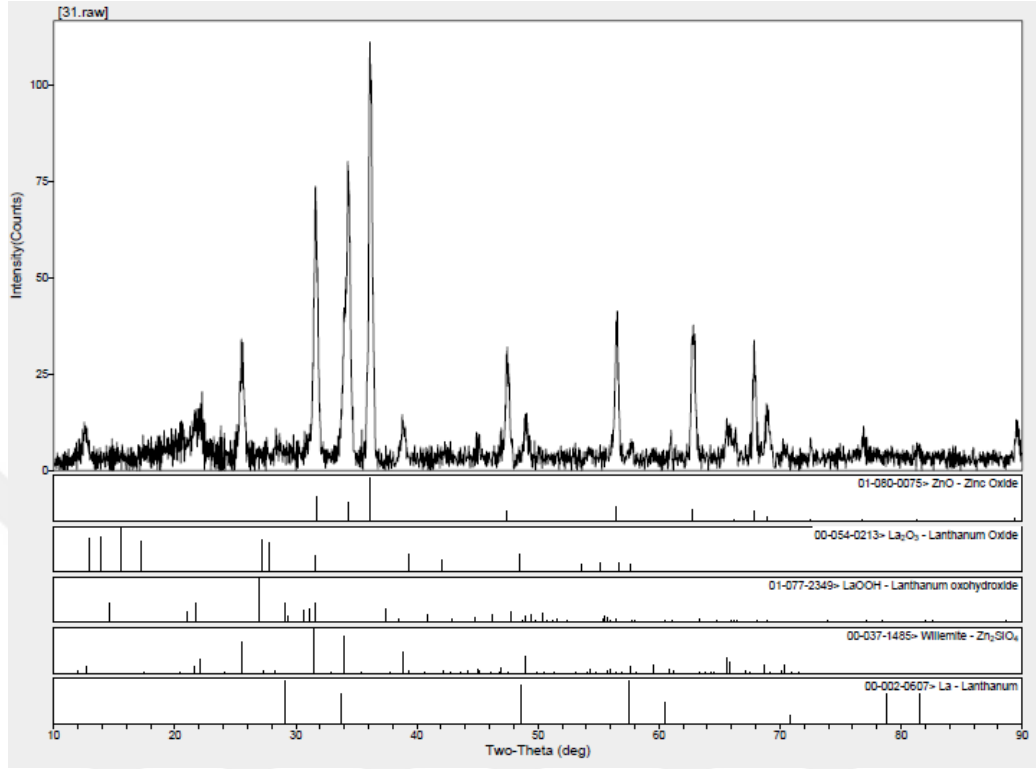


Şekil 5.7. %80 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.

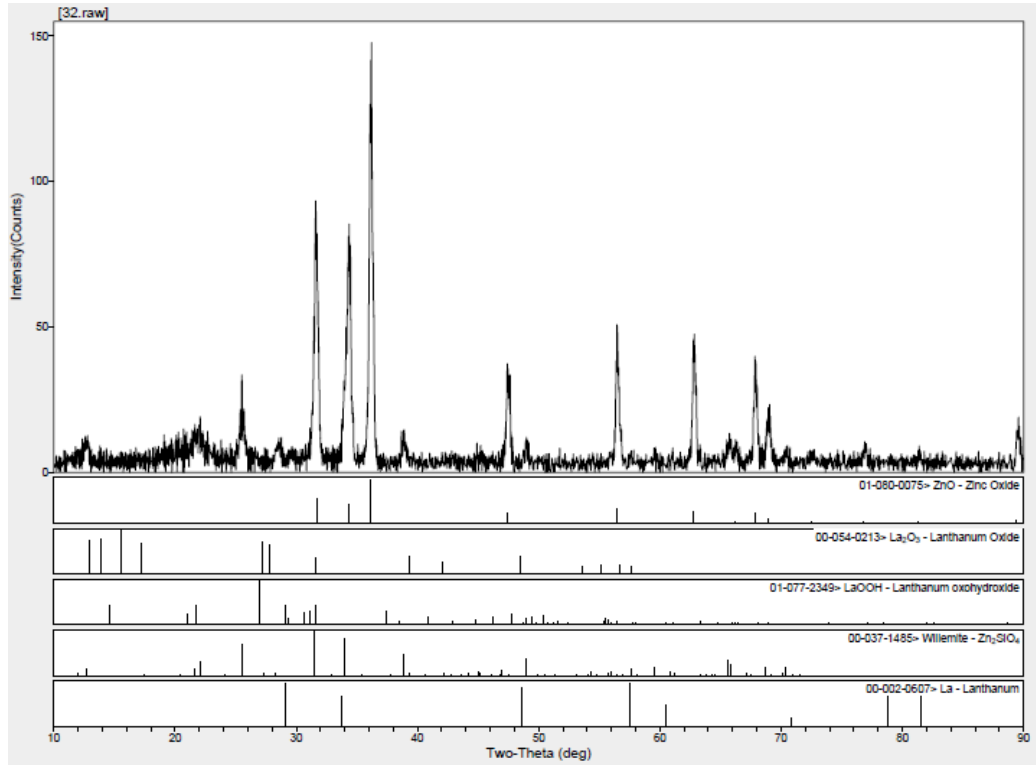


Şekil 5.8. %100; 0,2M Lantan kullanılan numunenin XRD spektrumu.

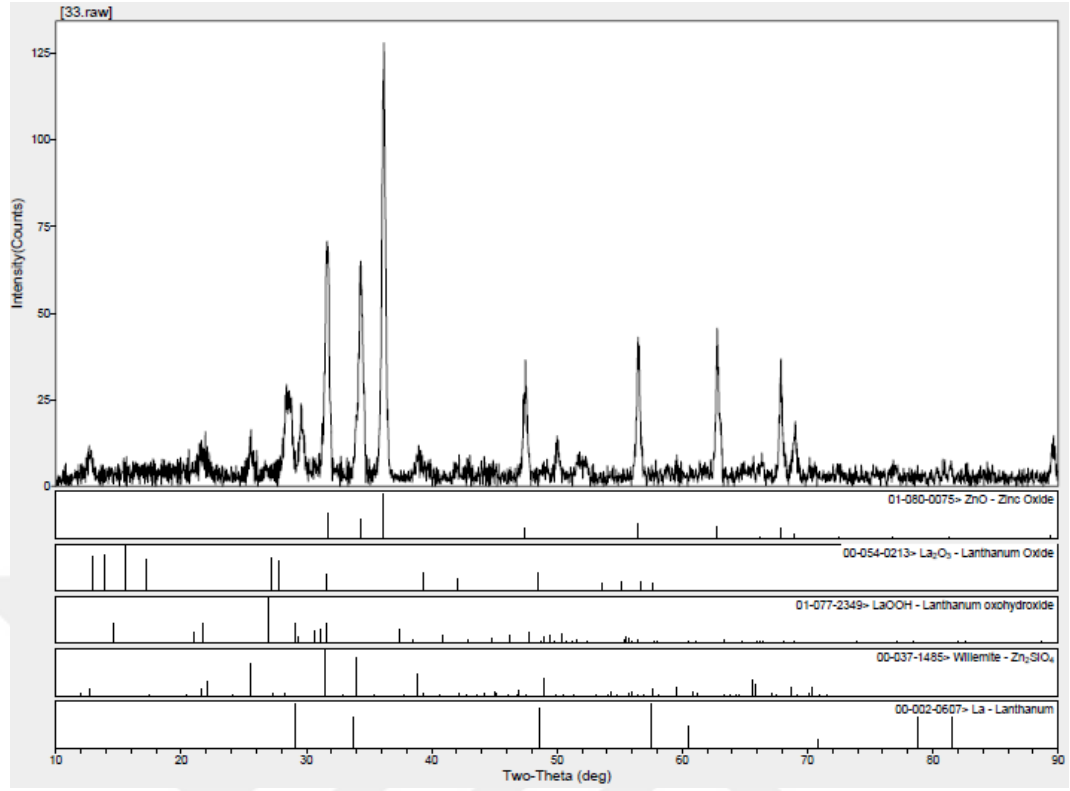
5.3.2. Farklı oranlarda La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numuneler



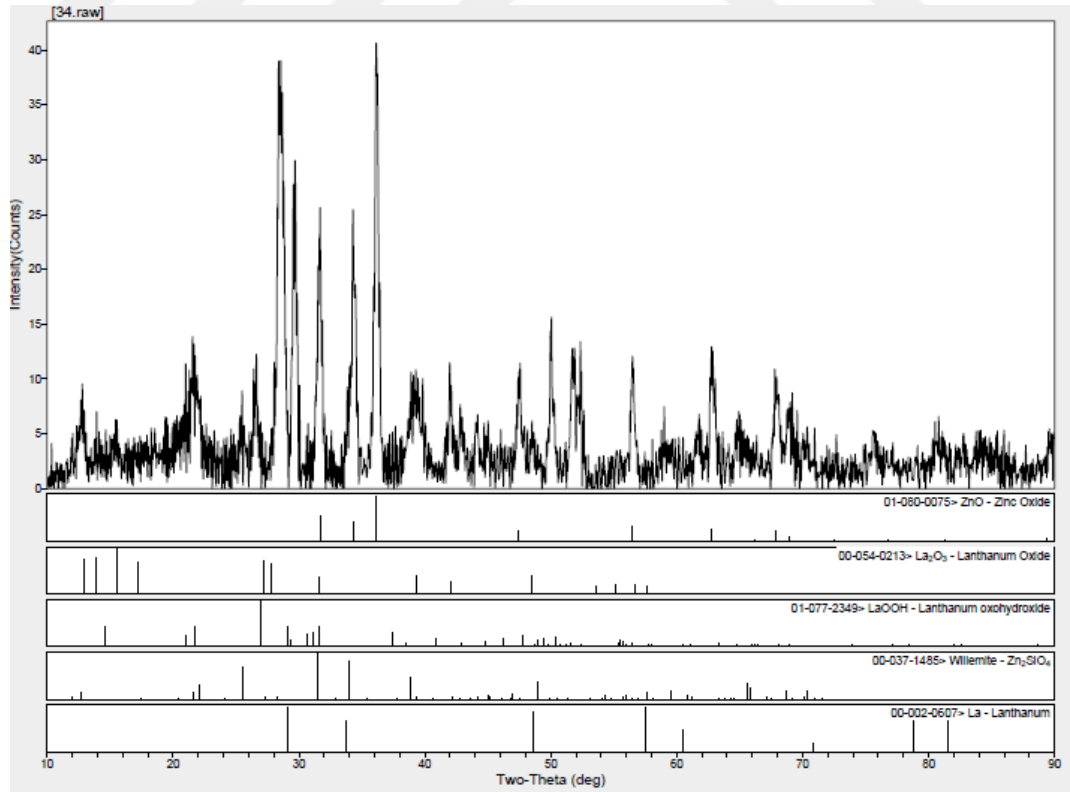
Şekil 5.9. %2 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



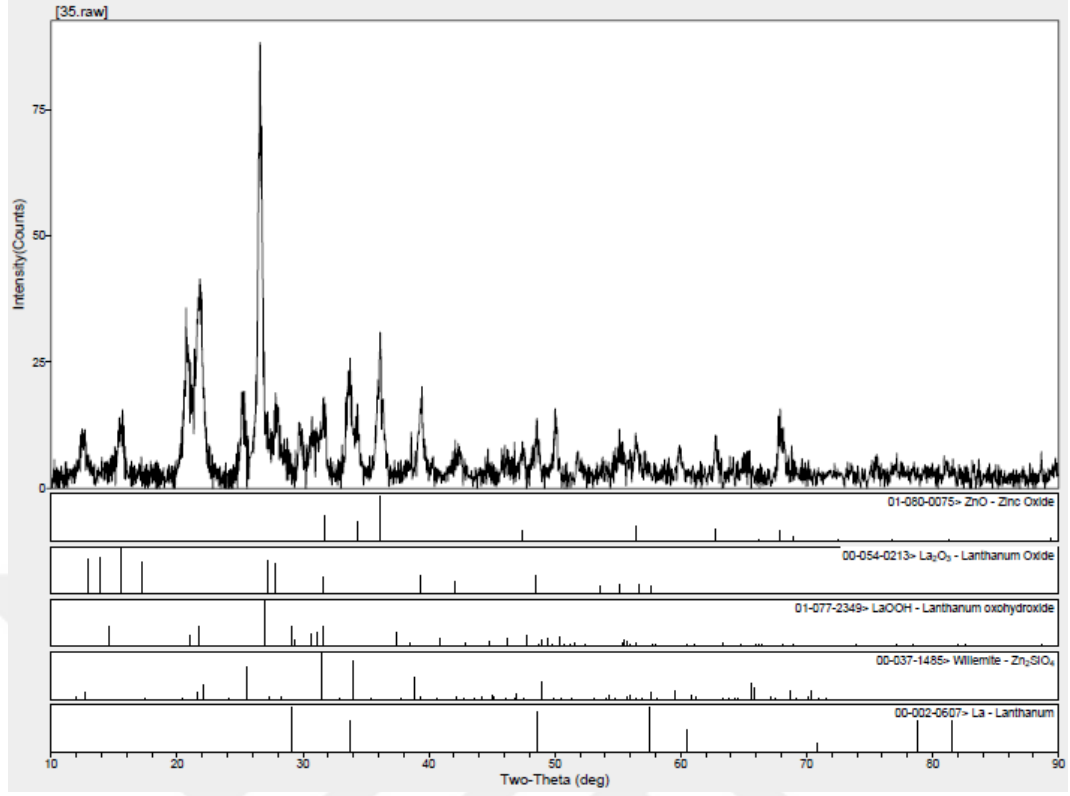
Şekil 5.10. %5 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



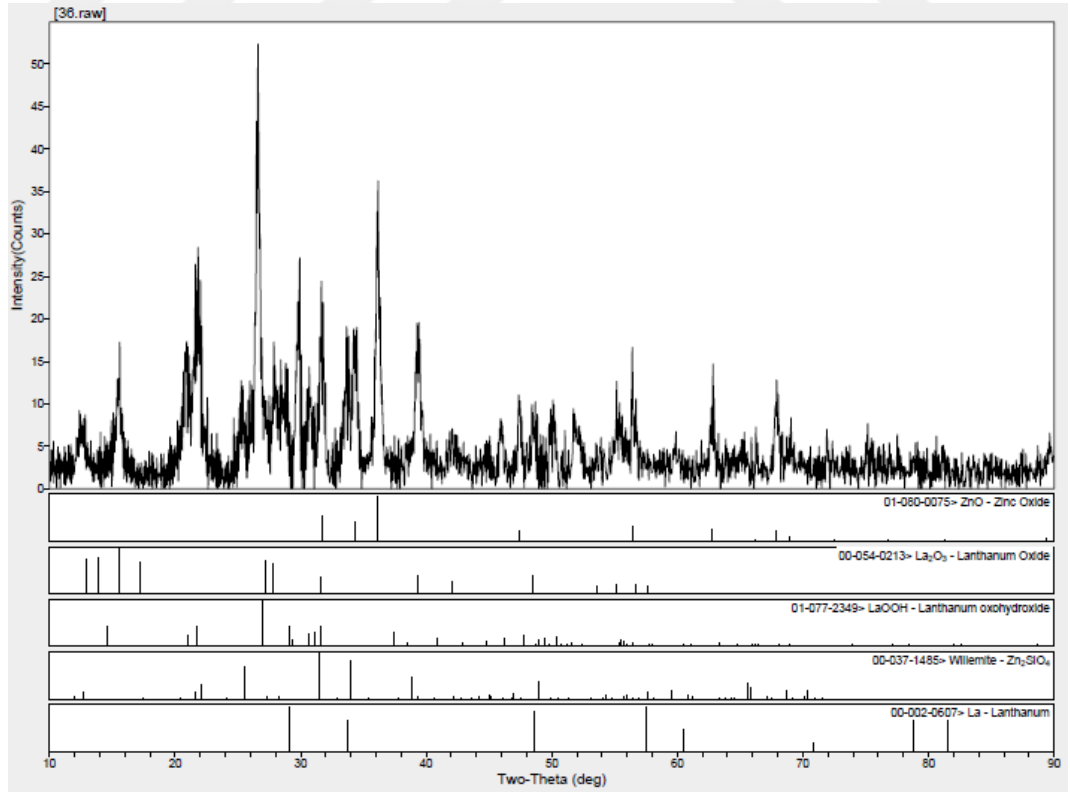
Şekil 5.11. %10 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



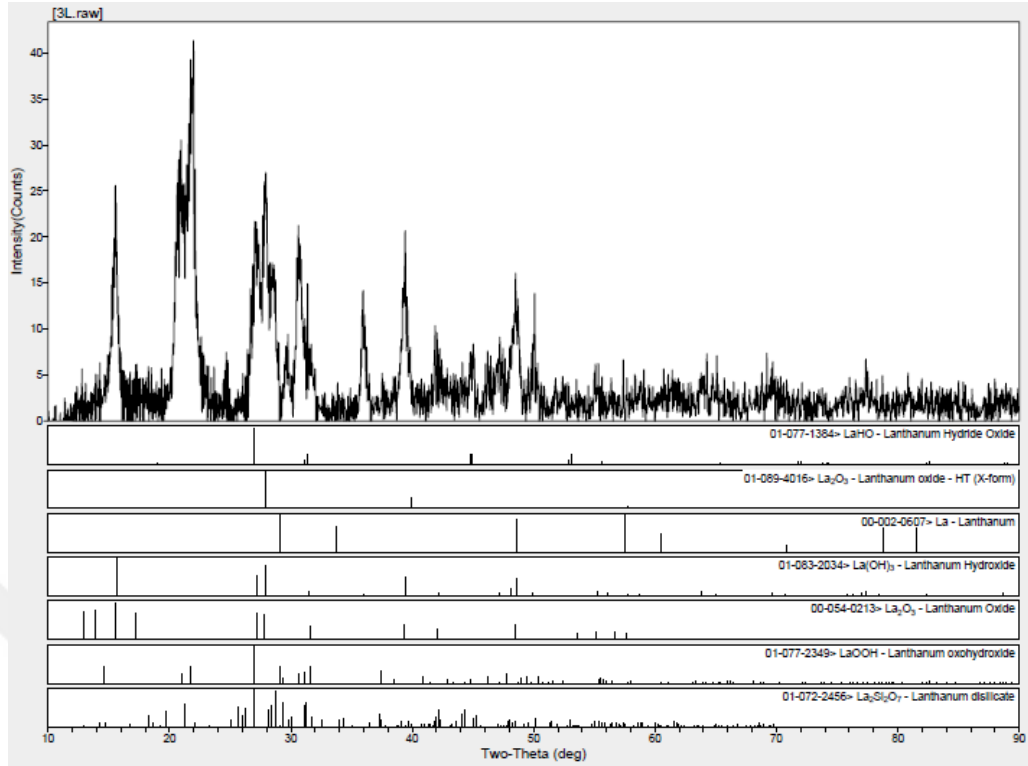
Şekil 5.12. %20 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



Şekil 5.13. %50 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.

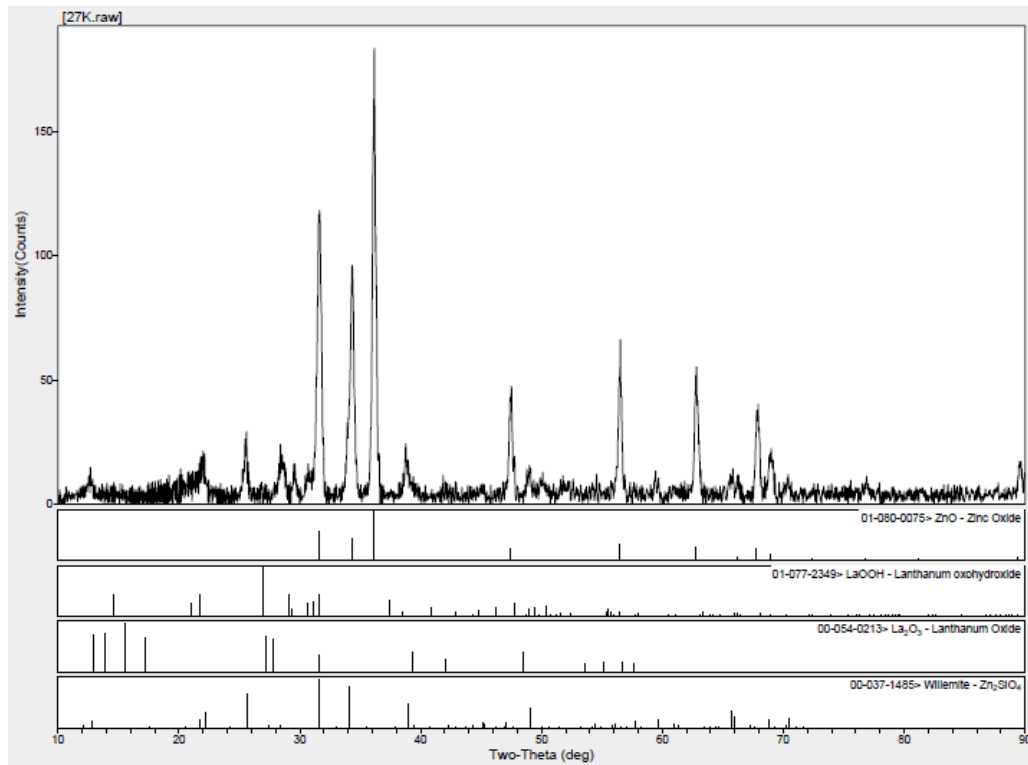


Şekil 5.14. %80 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.

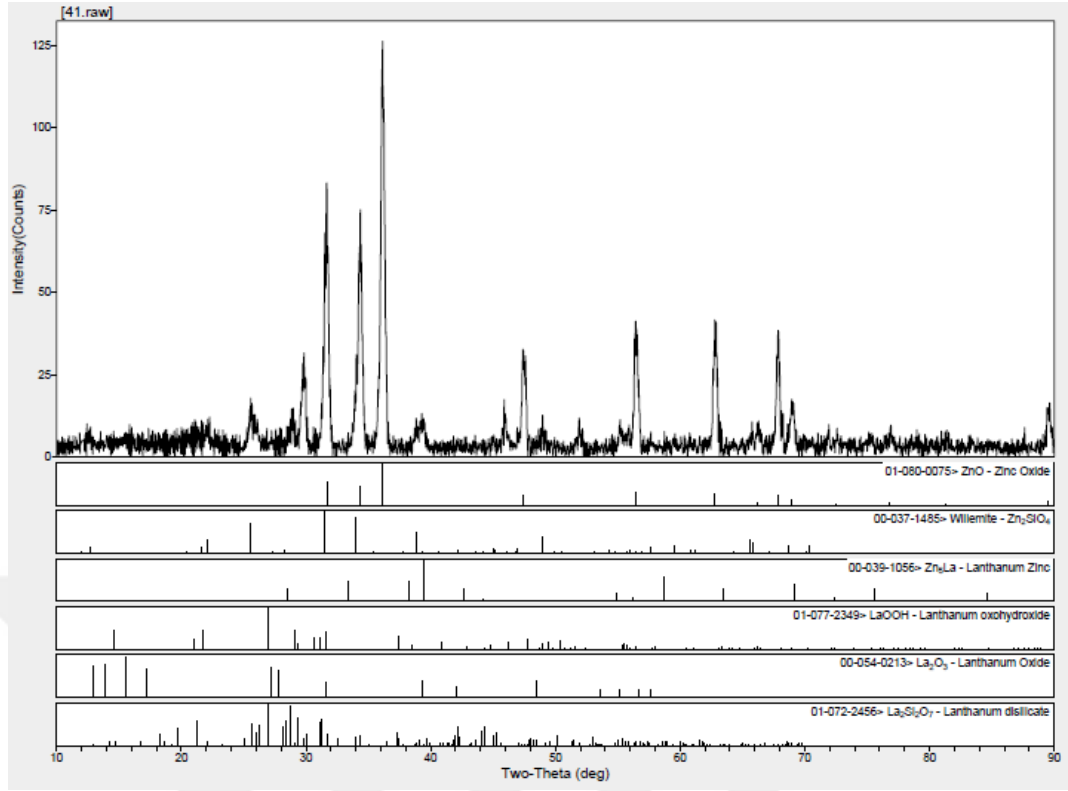


Şekil 5.15. %100 0,5M Lantan kullanılan numunenin XRD spektrumu.

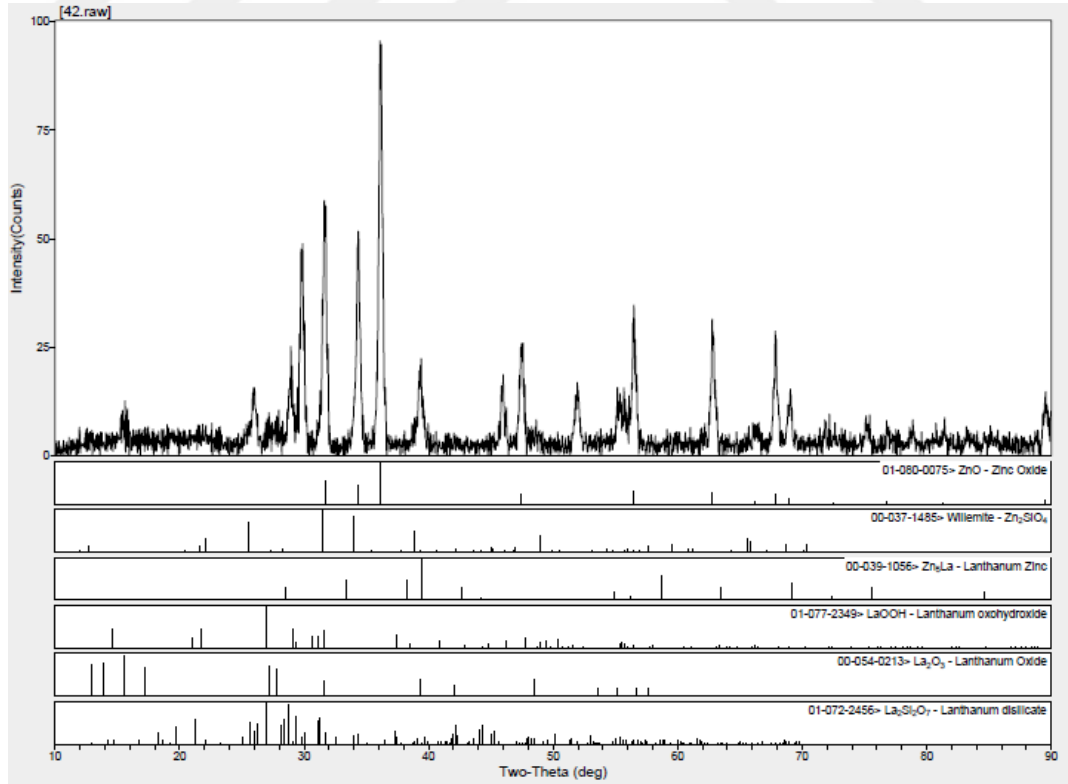
5.3.3. Farklı oranlarda La:ZnO (1:0,5) katkılı numuneler



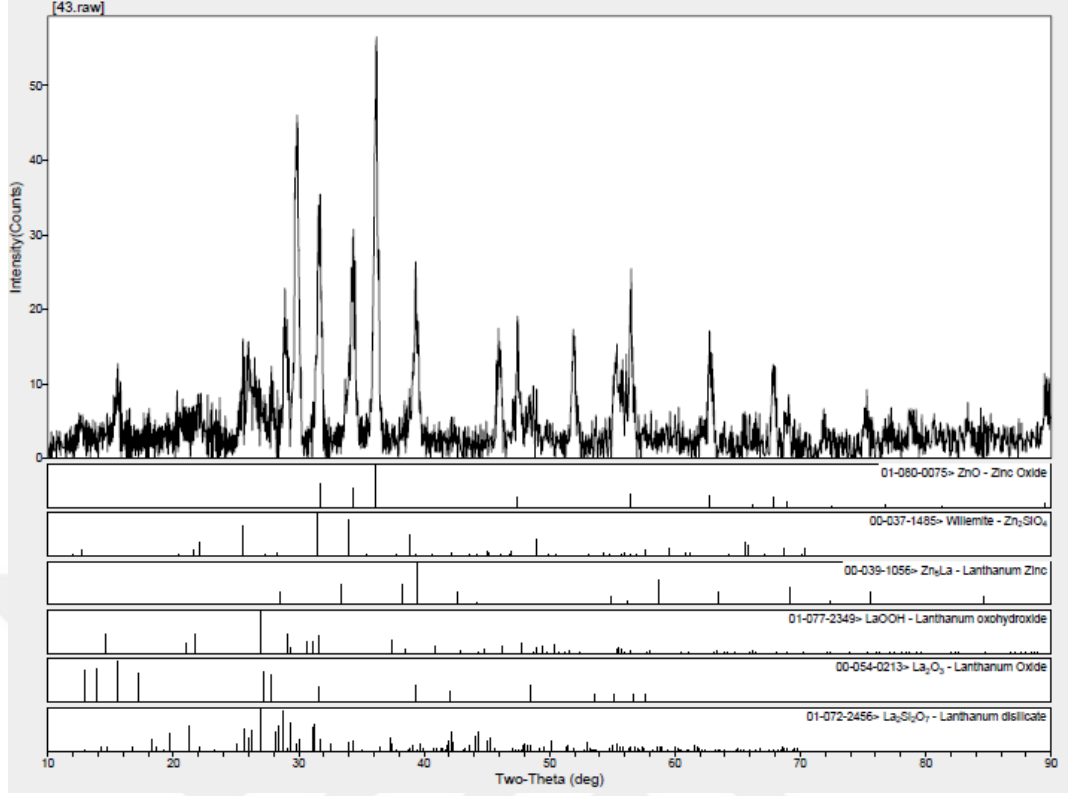
Şekil 5.16. %2 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



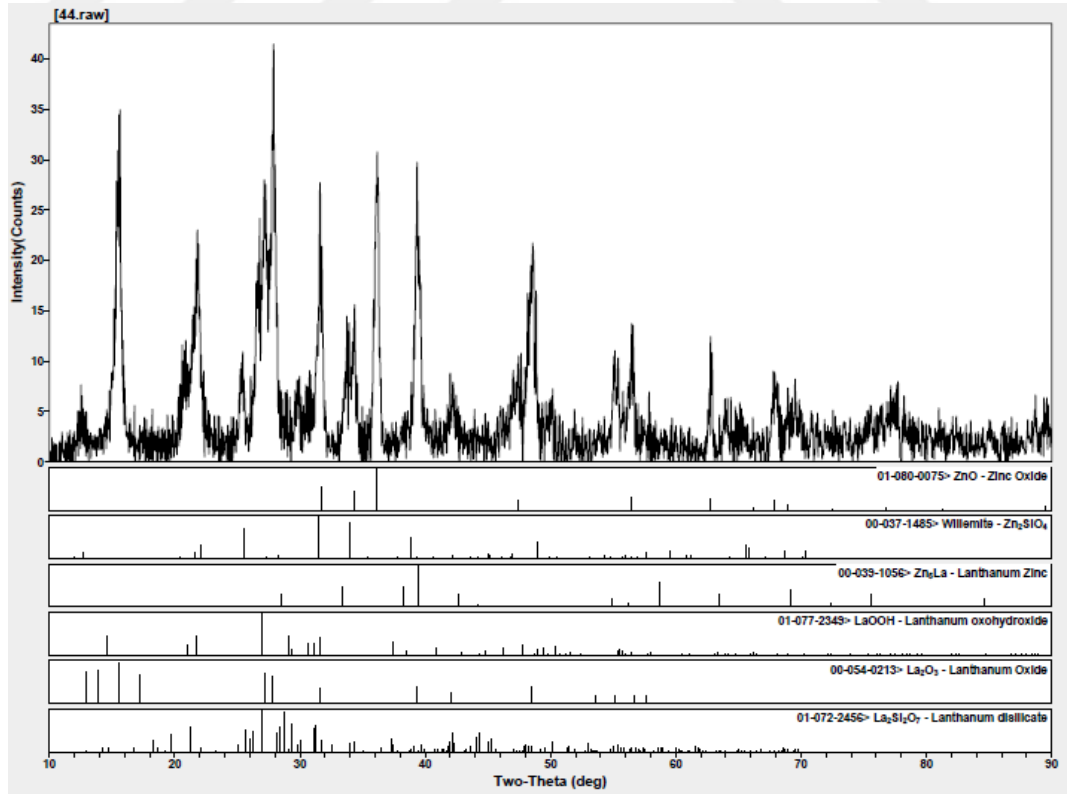
Şekil 5.17. %5 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.



Şekil 5.18. %10 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu. (9 kat)



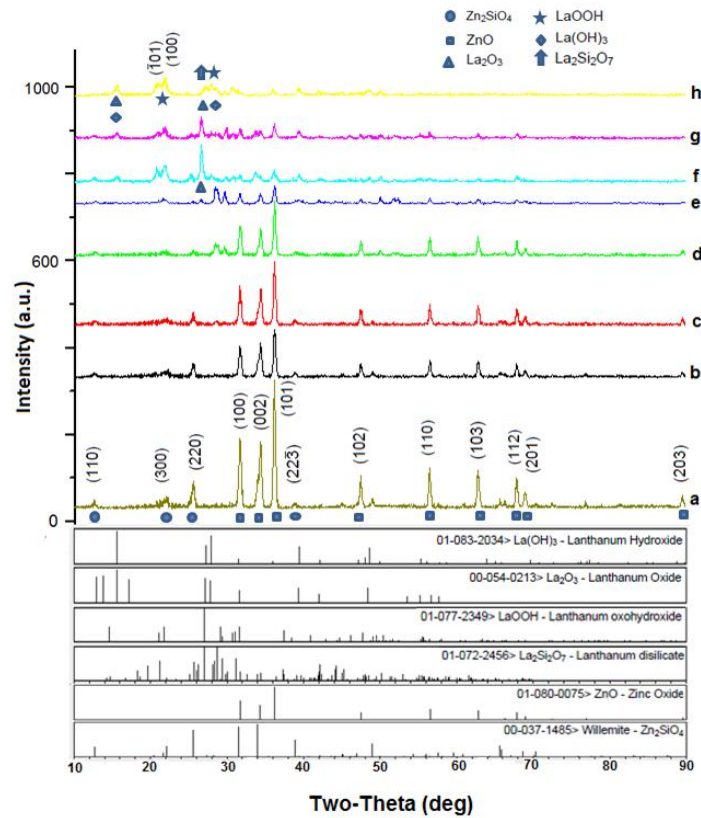
Şekil 5.19. %20 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu. (8 kat)



Şekil 5.20. %50 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin XRD spektrumu.(3 kat)

1M Lantan asetat ile oluşan sıvı viskozitesi yüksek bir sıvı olduğu için yüzdelik arttıkça spin kaplama yapmak zorlaşmış, hatta %50 katkılamadan sonra imkansız hale gelmiştir. Aynı zamanda kat sayısı arttıkça ise filmlerde yanma ve dökülmeler meydana geldiğinden normal şartlarda 10 kat hazırlanan ince filmler %10 katkı için 9 kat, %20 katkı için 8kat ve %50 katkı için ise 3 kat olarak hazırlanabilmektedir.

5.3.4. XRD sonuç



Şekil 5.21. La:ZnO (0,5M:0,5M) ince filmlerin XRD deseni; a) katkısız ZnO (0,5M), b) %2, c) %5, d) %10, e) %20, f) %50, g) %80 ve h) %100 La:ZnO ince filmler. Kırınım piklerinin bazılarının ait olduğu fazlar şekil üzerinde gösterilmiştir.

XRD spektrumlarından görüleceği üzere 0,2, 0,5 ve 1 molar La katkılı ZnO filmler için her bir yüzdelikte de kristalleşmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle oldukça iyi bir uyuma sergilemişlerdir (Li ve ark., 2013).

Elde edilen veriler ışığında, 0,2M, 0,5M ve 1M'lık katkılı ince filmlerin aynı yapıları içerdiği ve benzer kırınım piklerine sahip olduğu görülmektedir. İlerleyen aşamada alınan ölçümlerde 0,5M'lık katkının daha düzenli ve tutarlı sonuç verdiği göz önüne

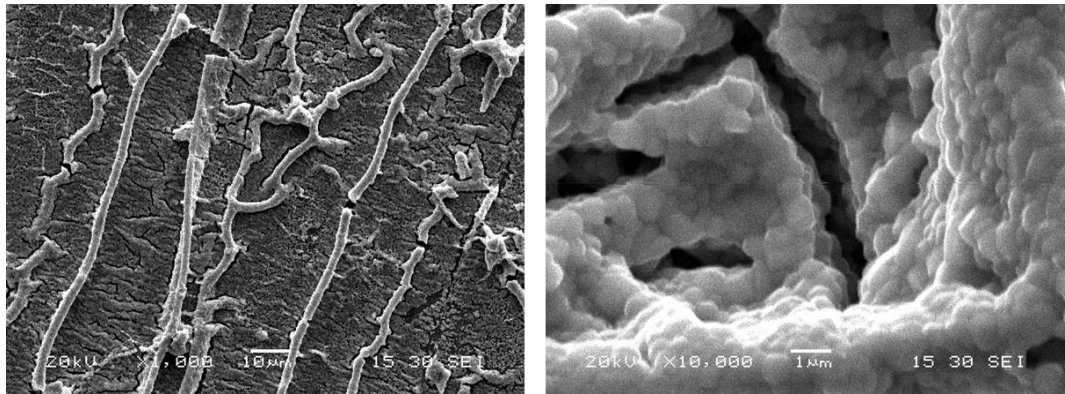
alınarak bu bölümde 0.5M'lık lantan katkılı ZnO ince filmler üzerinde yoğunlaştırılmış ve karşılaştırmalı olarak Şekil 5.21.'deki kırınım deseni verilmiştir.

Şekil 5.21.'deki kırınım desenleri incelendiğinde lantan katkılamanın, analiz ve yorumu zor olacak bir şekilde bir arada bulunan birçok kristal fazın açığa çıkmasına sebep olduğu görülmüştür. Bu fazlara örnek olarak oluşan yapılar içerisinde $\text{La}(\text{OH})_3$ (*Lanthanum Hydroxide*), La_2O_3 (*Lanthanum Oxide*), LaOOH (*Lanthanum oxohydroxide*), $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (*Lanthanum disilicate*) bulunmaktadır. Bulunan bu fazlar temel fazlar olmakla birlikte ölçüm alınan cihazın veri tabanına uymayan ve bu nedenle tanımlanamayan bazı piklerin de olduğu görülmüştür. Eğer ortaya çıkan yapılara dikkat edersek her bir fazın kendini mevcut yapı içerisinde katkılama miktarının artışı ile şiddetleri artacak şekilde gösterdiği görülmektedir.

5.4. SEM Resimleri ve EDS Değerleri

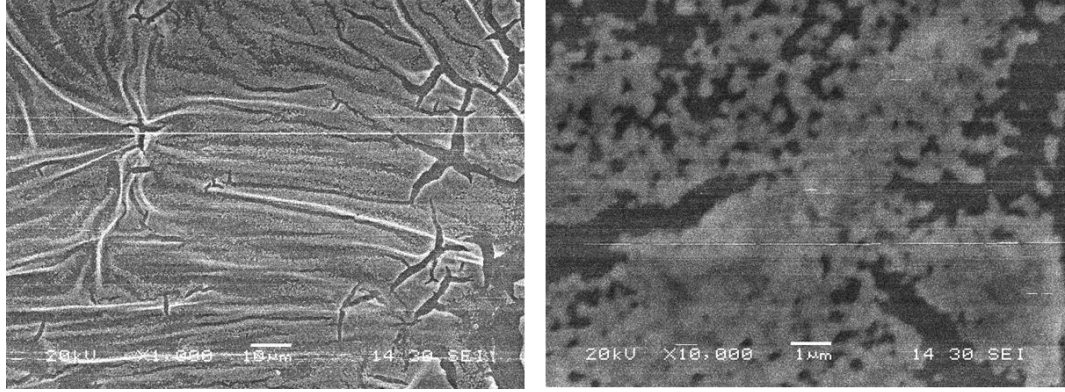
SEM resimleri ve EDS değerleri Şekil 5.22. ile Şekil 5.40. arasında verilmiştir.

5.4.1. Farklı oranlarda La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numuneler



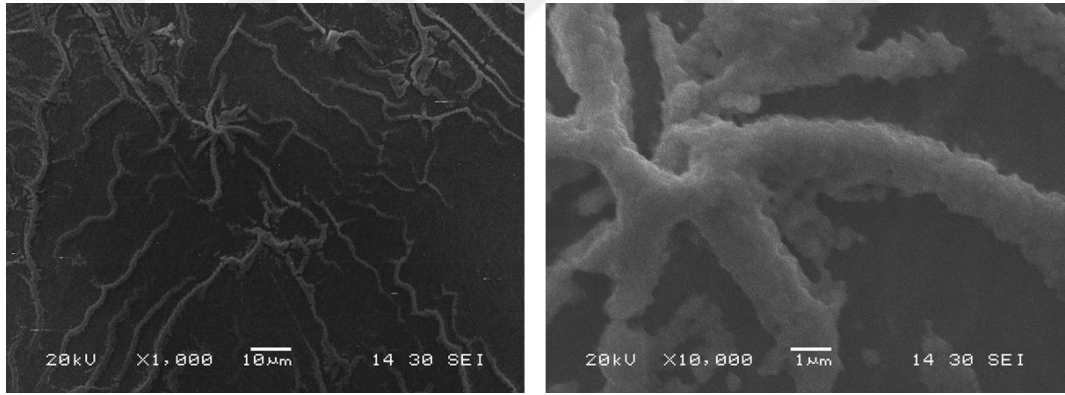
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	44.30	4.208	20.637	wt.%	
Si	Ka	2.84	1.065	0.716	wt.%	
Zn	Ka	134.91	7.344	78.416	wt.%	
La	La	0.77	0.556	0.231	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.22. %2 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



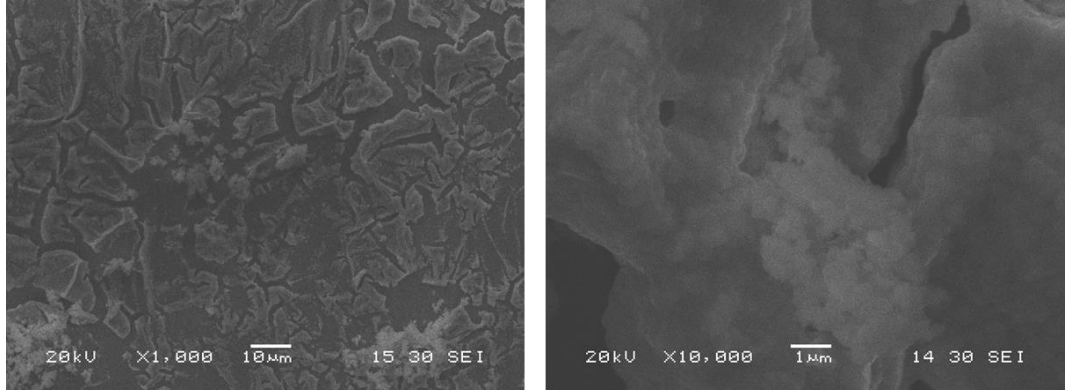
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	111.96	6.692	57.446	wt.%	
Si	Ka	219.31	9.366	36.215	wt.%	
Zn	Ka	6.14	1.567	4.514	wt.%	
La	La	2.39	0.977	1.825	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.23. %5 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



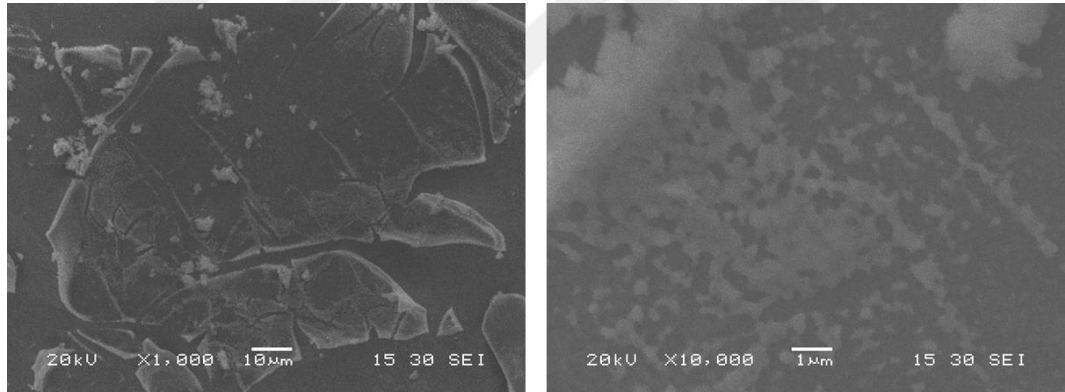
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	102.22	6.393	45.602	wt.%	
Si	Ka	271.51	10.419	38.398	wt.%	
Zn	Ka	22.81	3.020	13.079	wt.%	
La	La	5.18	1.439	2.921	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.24. %10 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



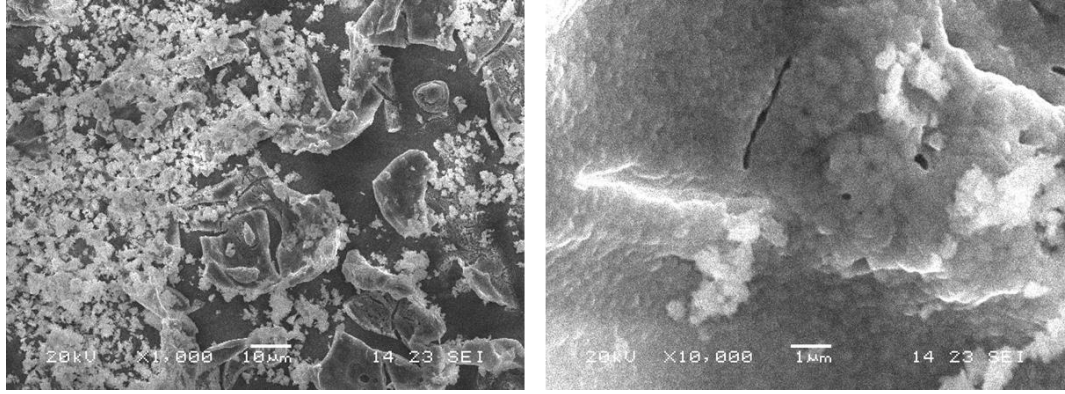
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	118.33	6.876	51.010	wt.%	
Si	Ka	248.00	9.955	35.730	wt.%	
Zn	Ka	14.87	2.438	8.857	wt.%	
La	La	7.31	1.709	4.404	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.25. %20 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



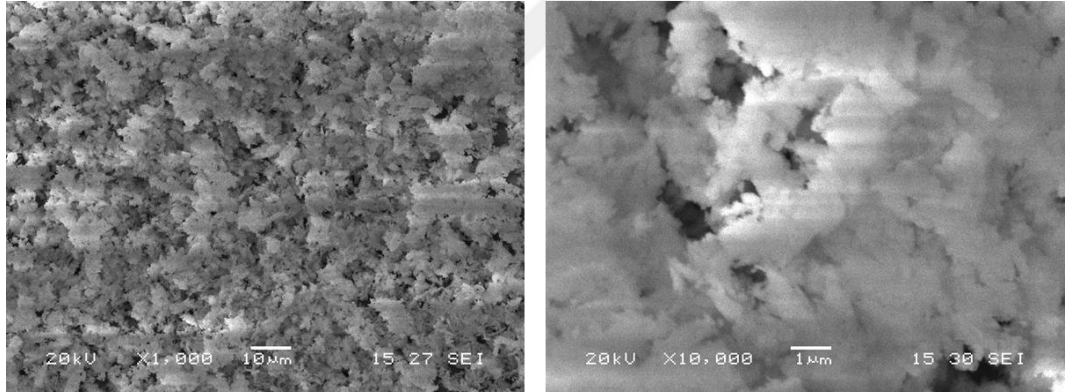
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	103.19	6.424	43.411	wt.%	
Si	Ka	299.82	10.950	39.565	wt.%	
Zn	Ka	24.31	3.118	12.923	wt.%	
La	La	7.78	1.764	4.101	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.26. %50 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	72.79	5.395	41.749	wt.%	
Si	Ka	162.99	8.074	33.792	wt.%	
Zn	Ka	18.53	2.722	14.189	wt.%	
La	La	13.47	2.321	10.270	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

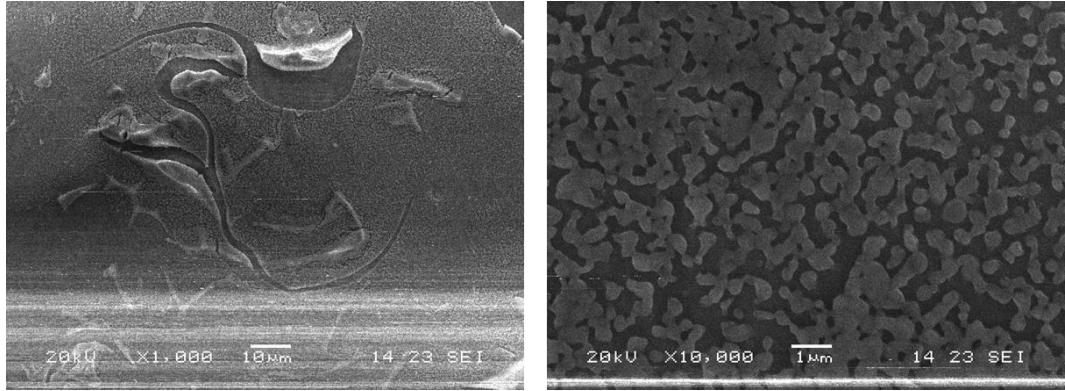
Şekil 5.27. %80 La:ZnO (0,2;0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	112.30	6.699	27.128	wt.%	
Si	Ka	31.87	3.568	5.178	wt.%	
La	La	151.21	7.773	67.693	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

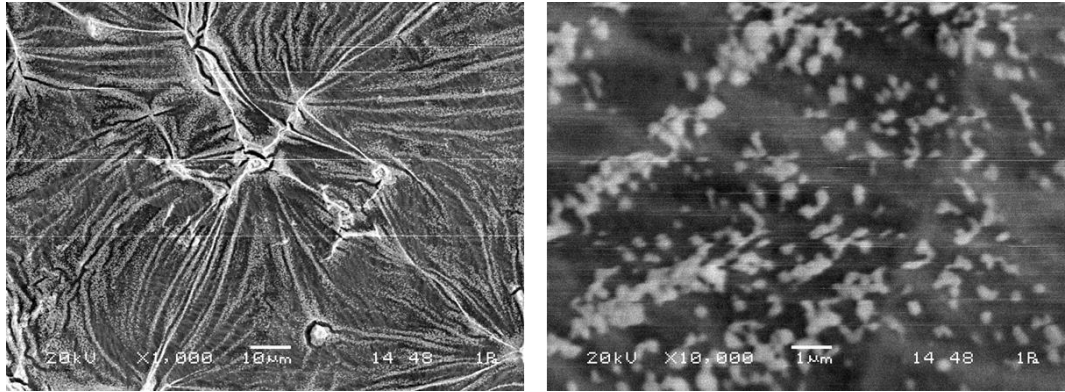
Şekil 5.28. %100 La (0,2M) numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.

5.4.2. Farklı oranlarda La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numuneler



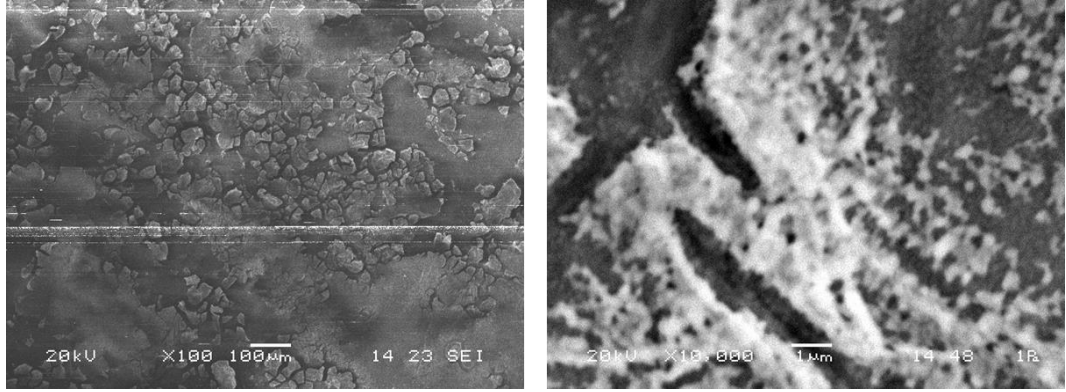
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	76.34	5.524	44.528	wt.%	
Si	Ka	230.12	9.591	40.468	wt.%	
Zn	Ka	19.31	2.778	14.002	wt.%	
La	La	1.42	0.754	1.001	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.29. %2 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



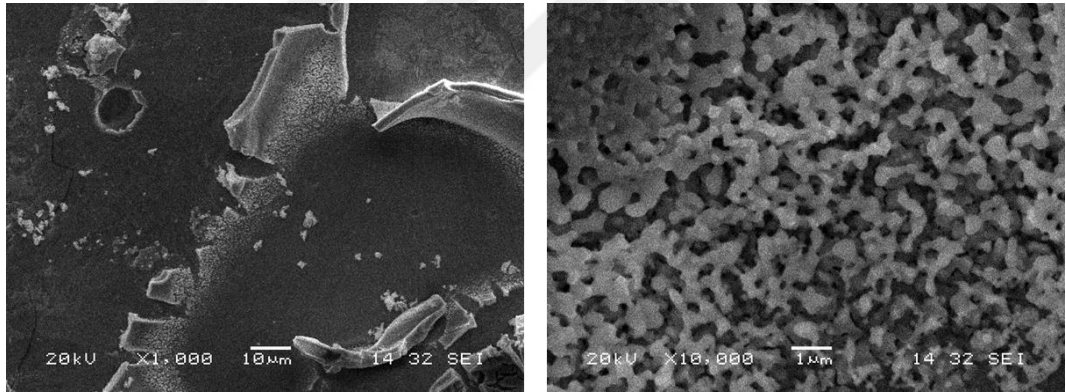
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	76.34	5.524	44.528	wt.%	
Si	Ka	230.12	9.591	40.468	wt.%	
Zn	Ka	19.31	2.778	14.002	wt.%	
La	La	1.42	0.754	1.001	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.30. %5 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



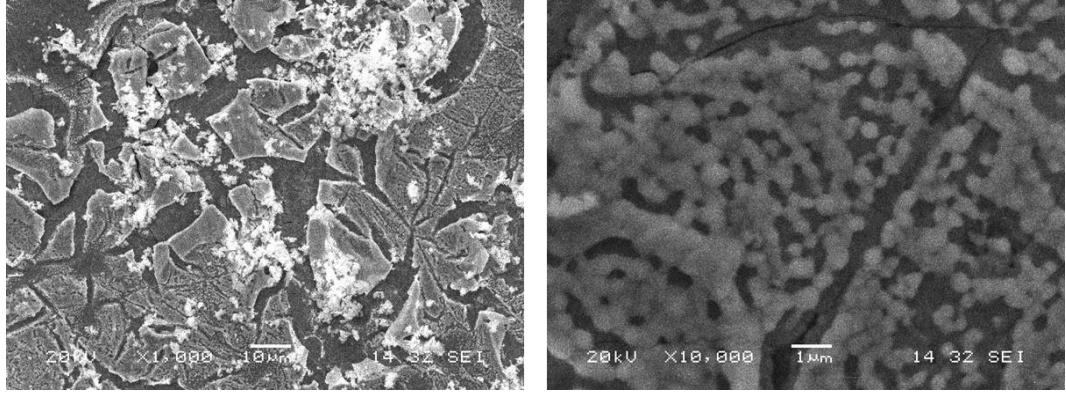
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	104.86	6.475	43.549	wt.%	
Si	Ka	293.72	10.837	38.589	wt.%	
Zn	Ka	29.20	3.417	15.281	wt.%	
La	La	5.09	1.427	2.581	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.31. %10 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



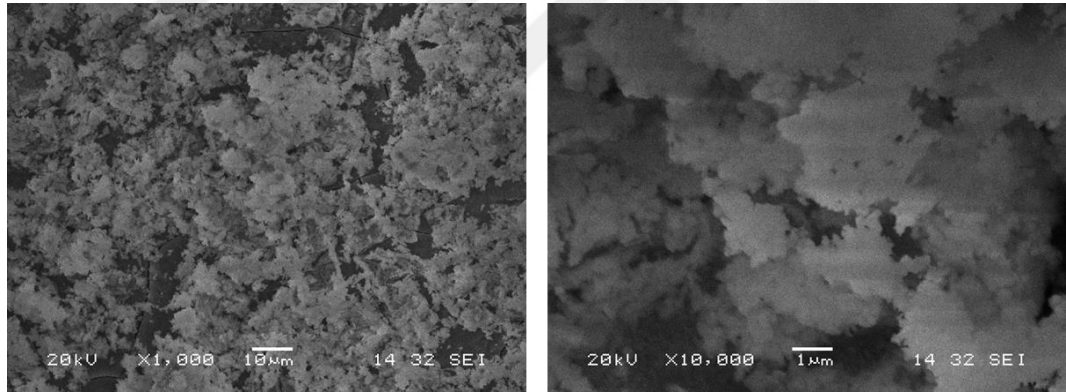
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	117.53	6.854	47.351	wt.%	
Si	Ka	257.48	10.145	35.354	wt.%	
Zn	Ka	21.27	2.916	11.584	wt.%	
La	La	10.51	2.049	5.711	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.32. %20 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



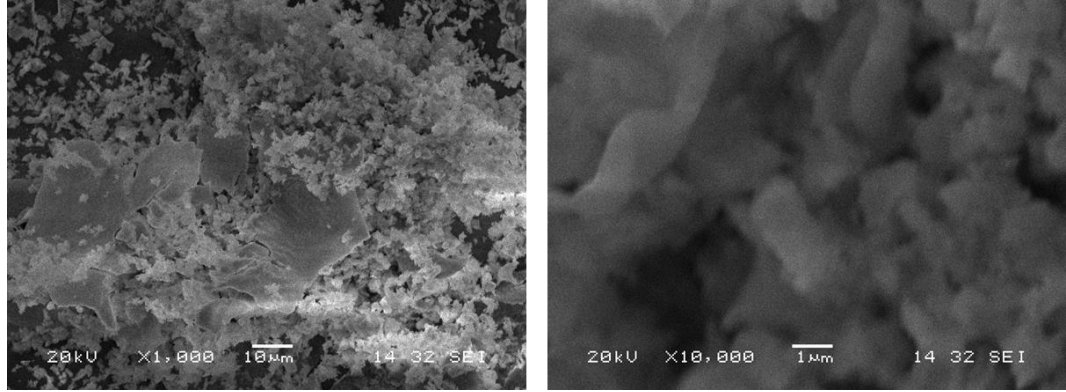
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	122.14	6.988	51.527	wt.%	
Si	Ka	354.01	11.898	42.517	wt.%	
Zn	Ka	8.50	1.844	4.665	wt.%	
La	La	2.25	0.948	1.291	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.33. %50 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	82.77	5.752	29.887	wt.%	
Si	Ka	174.82	8.360	27.105	wt.%	
Zn	Ka	38.53	3.924	18.607	wt.%	
La	La	50.28	4.483	24.400	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

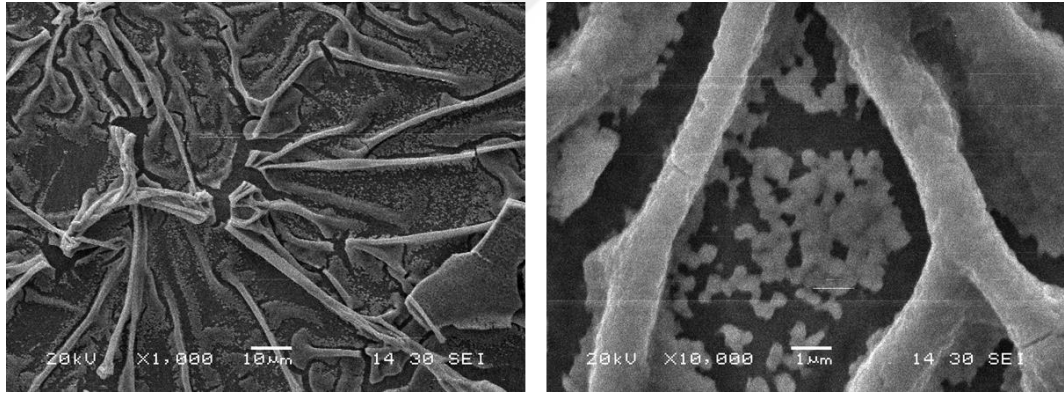
Şekil 5.34. %80 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	129.07	7.182	38.437	wt.%	
Si	Ka	304.55	11.033	34.993	wt.%	
Zn	Ka	0.74	0.542	0.307	wt.%	
La	La	57.59	4.798	26.263	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

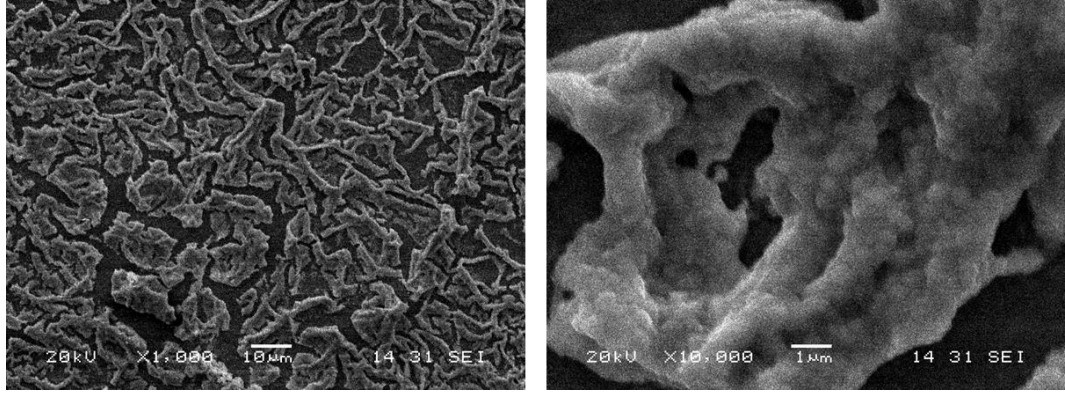
Şekil 5.35. %100 La (0,5M) numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.

5.4.3. Farklı Oranlarda La:ZnO (1:0,5) Katkılı Numuneler



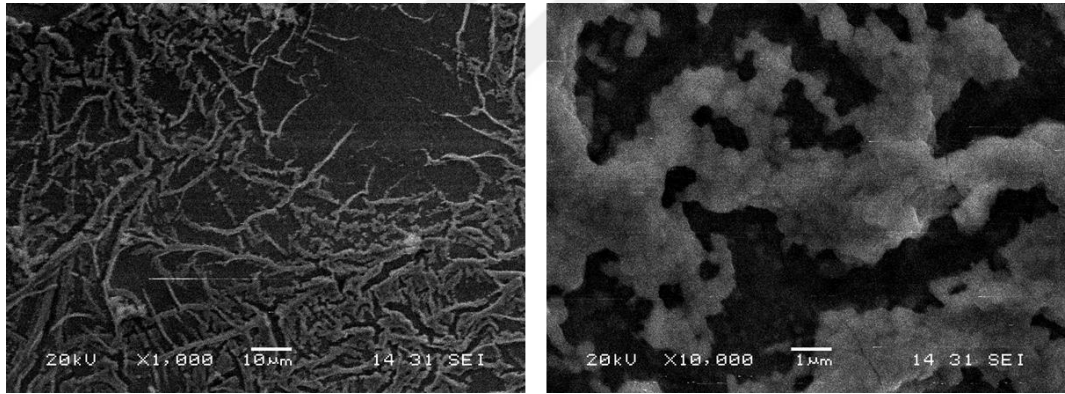
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	94.53	6.147	45.332	wt.%	
Si	Ka	184.92	8.598	31.659	wt.%	
Zn	Ka	32.98	3.631	20.993	wt.%	
La	La	3.47	1.178	2.016	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.36. %2 La:ZnO (1:0,5) katkı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



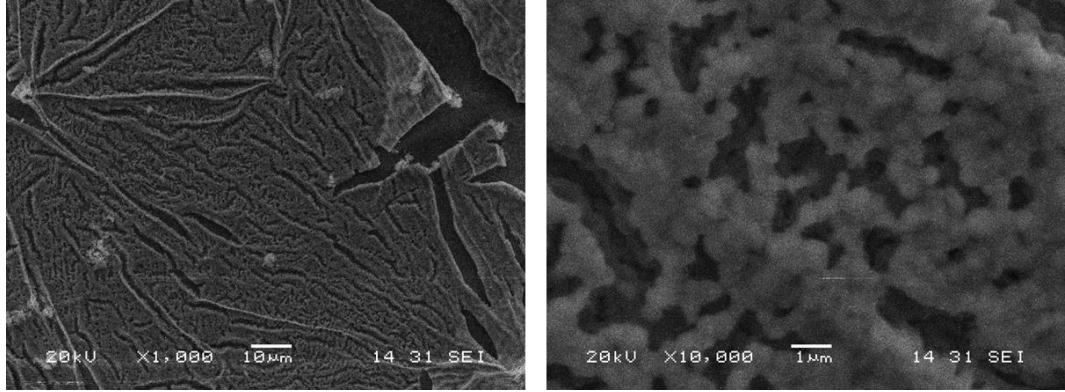
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	78.66	5.607	44.451	wt.%	
Si	Ka	93.89	6.126	22.410	wt.%	
Zn	Ka	36.88	3.839	29.232	wt.%	
La	La	5.75	1.517	3.908	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.37. %5 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



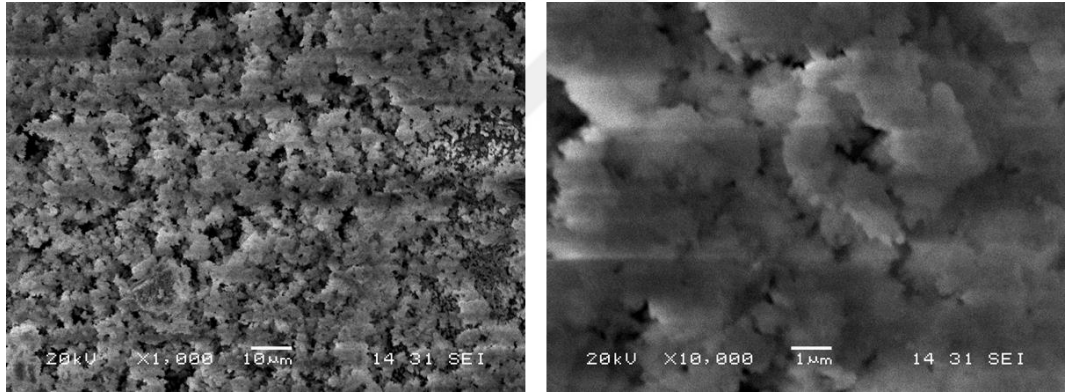
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	64.83	5.090	40.459	wt.%	
Si	Ka	62.61	5.002	17.840	wt.%	
Zn	Ka	40.89	4.043	35.766	wt.%	
La	La	8.15	1.805	5.934	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.38. %10 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	94.98	6.164	43.650	wt.%	
Si	Ka	103.39	6.431	21.657	wt.%	
Zn	Ka	26.26	3.241	18.046	wt.%	
La	La	24.83	3.151	16.648	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.39. %20 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	74.42	5.456	23.875	wt.%	
Si	Ka	14.82	2.435	3.042	wt.%	
Zn	Ka	46.41	4.308	23.126	wt.%	
La	La	99.33	6.303	49.957	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.40. %50 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin SEM resmi ve EDS değerleri.

5.4.4. SEM ve EDS sonuç

Katkılama ve filmlerin üretim aşamasında lantanit katkılamanın ZnO yapıya etki ettiği ve filmlerin yüzeye yapışmasında azalma olduğu saptanmıştır. Bu nedenle bazı

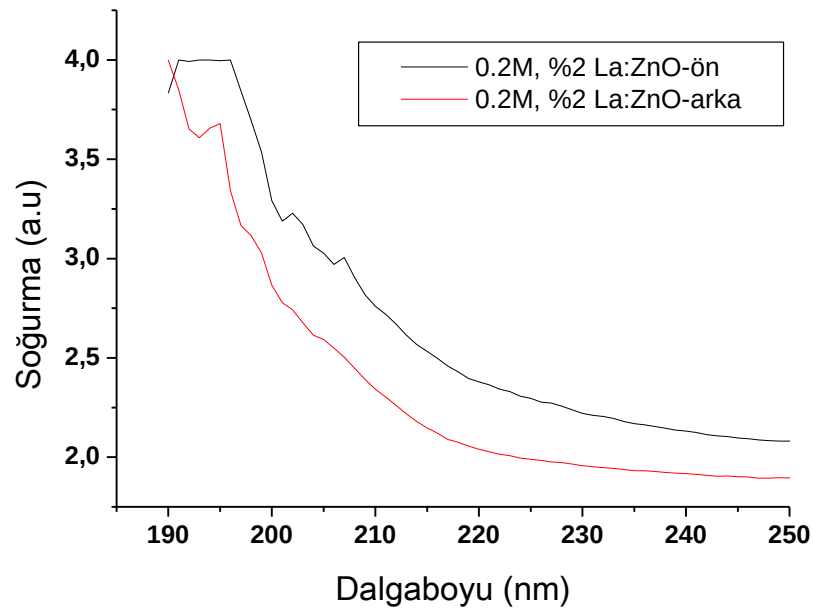
ince filmler kaplama yaptıktan sonra bölgesel dökülmelere uğramış ve geride ölçüm yapılmasını zorlaştıran ince bir tabaka bırakmıştır. Böylece filmin inceliğinden kaynaklı bazı filmler üzerinde ışıdamalar mevcut olduğundan bu da görüntü kalitesinde bozukluğa neden olmuştur.

Elde edilen SEM resimleri incelendiğinde genel olarak katkılama yüzdeliklerinin artışı ile ince filmlerin yüzey şekillenişlerinin değiştiği gözlenmiştir. Katkısız ZnO ince filmlerde oluşan damarlı nanoağ yapısının katkılamanın arışı ile ortadan kalktığı yerine kar taneciklerini andıran porozlu yapıların oluştuğu görülmektedir. Örneğin, 0,5M Lantan katkılı ZnO ince filmler ele alınırsa katkısız çinko oksit yapıda kendisini gösteren çapları 500nm'den başlayan nanoçubuk yapısı 100nm'ye kadar düşüp %10 katkılamadan sonra porozlu bir yapıya dönüşerek kaybolmaktadır.

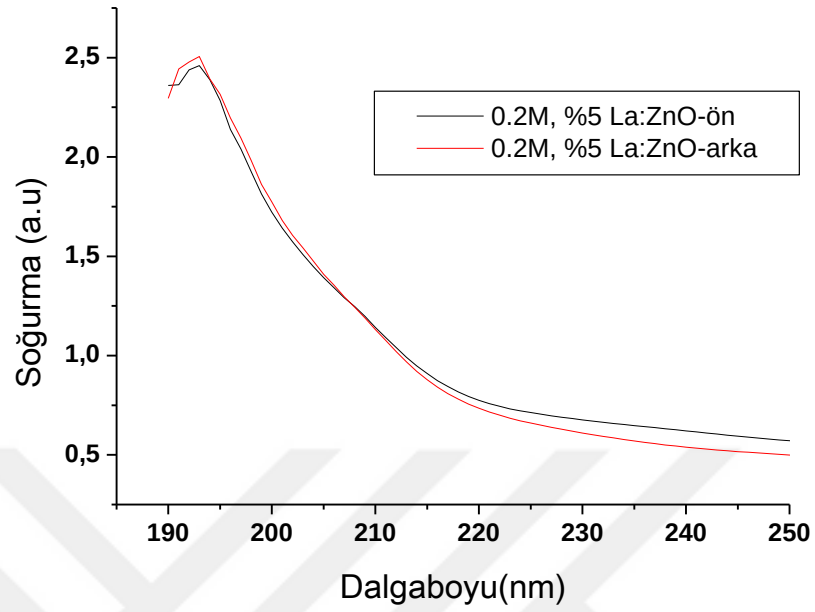
5.5. UV-VIS Soğurma Spektrumları

Numunelerin UV-VIS sonuçları Şekil 5.41. ile Şekil 4.58. arasında verilmiştir.

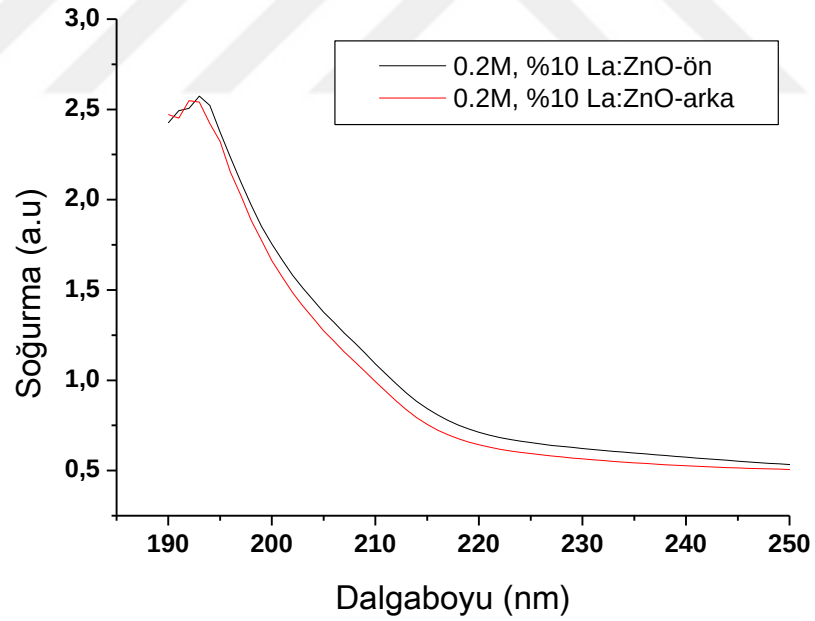
5.5.1. Farklı oranlarda La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numuneler



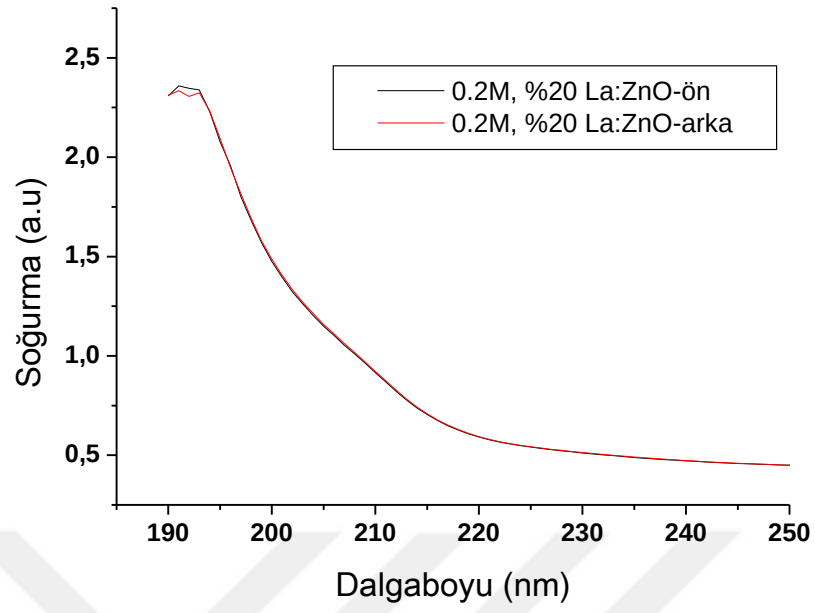
Şekil 5.41. %2 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



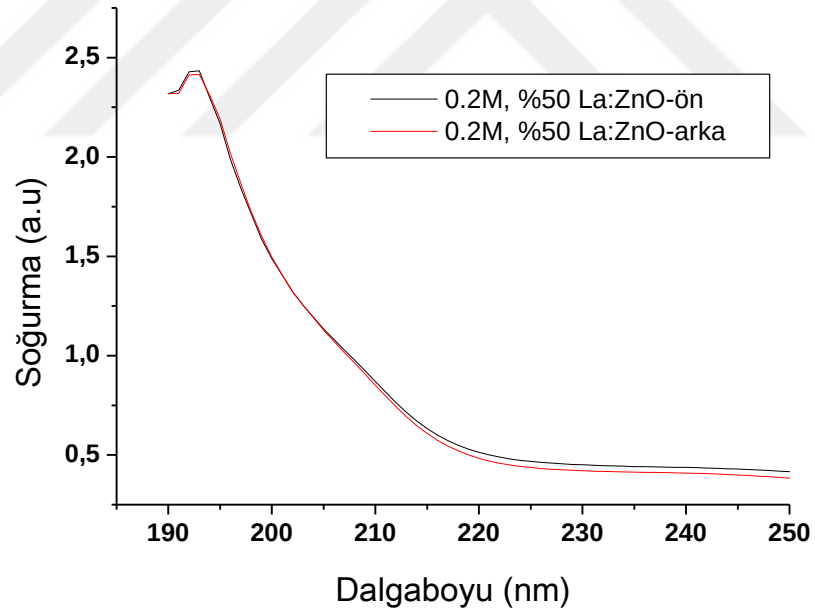
Şekil 5.42. %5 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



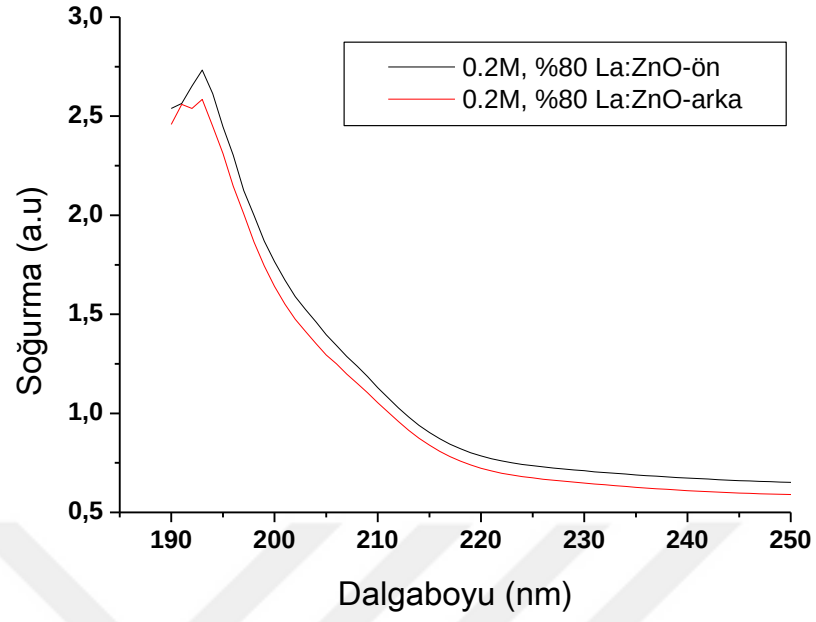
Şekil 5.43. %10 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



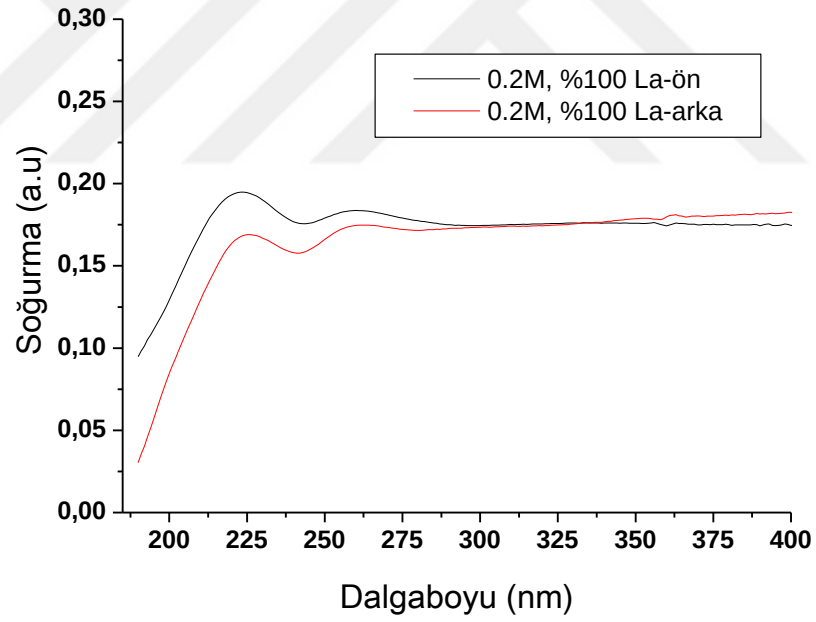
Şekil 5.44. %20 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



Şekil 5.45. %50 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.

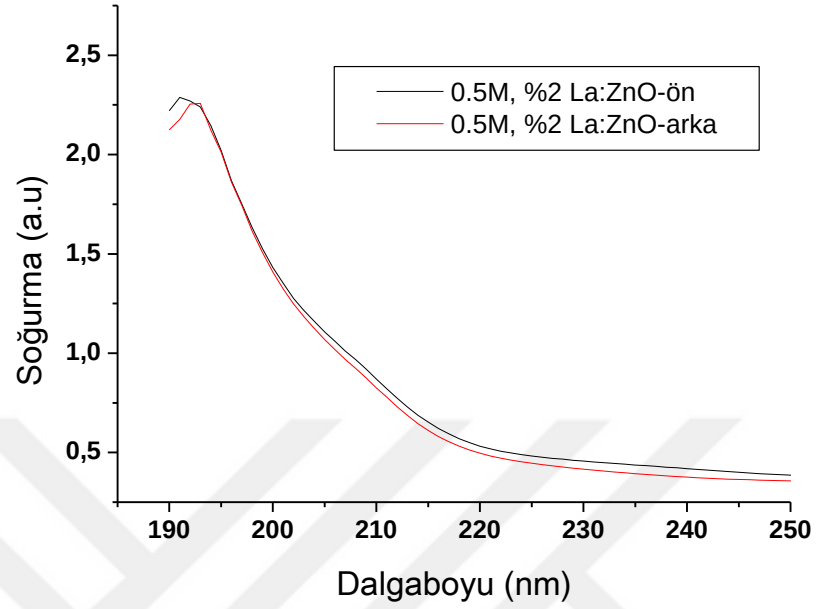


Şekil 5.46. %80 La:ZnO (0,2:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.

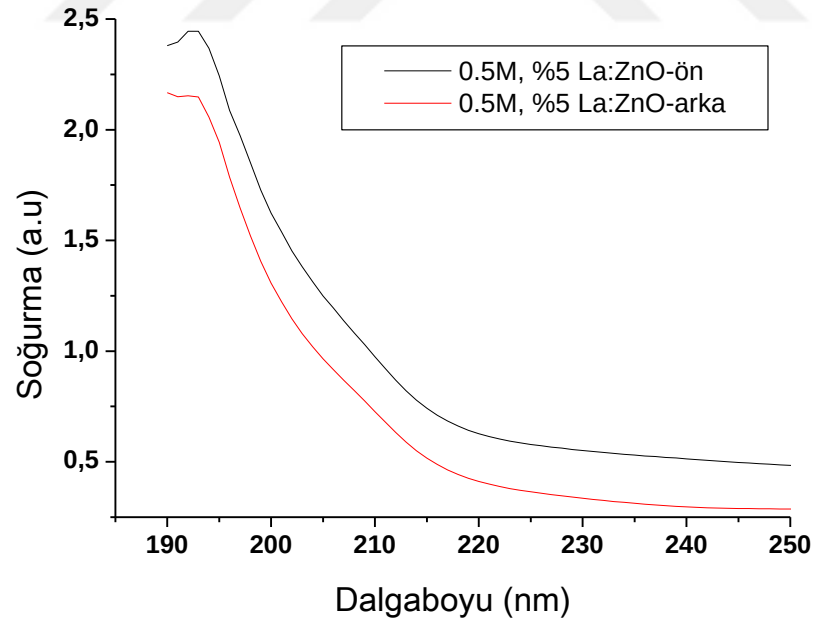


Şekil 5.47. %100; 0,2M Lantan kullanılan numunenin soğurma spektrumu.

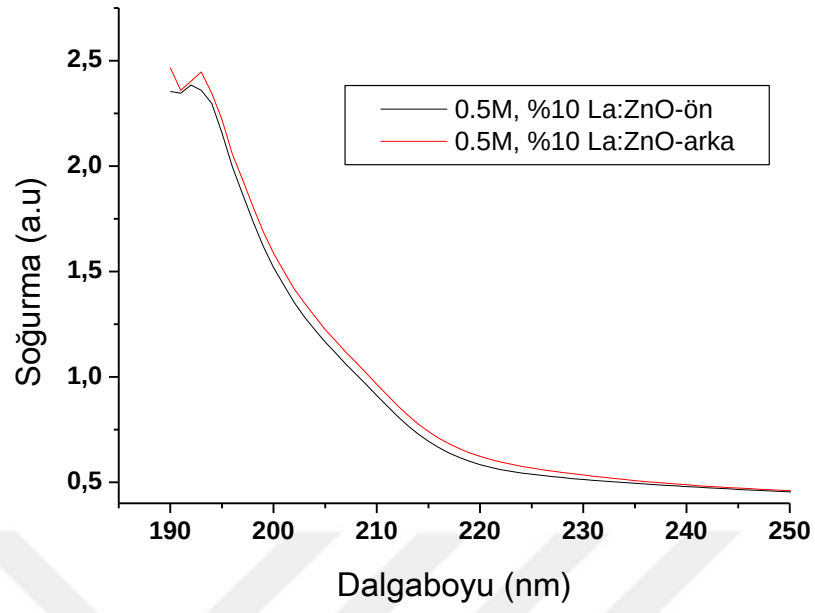
5.5.2. Farklı oranlarda La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numuneler



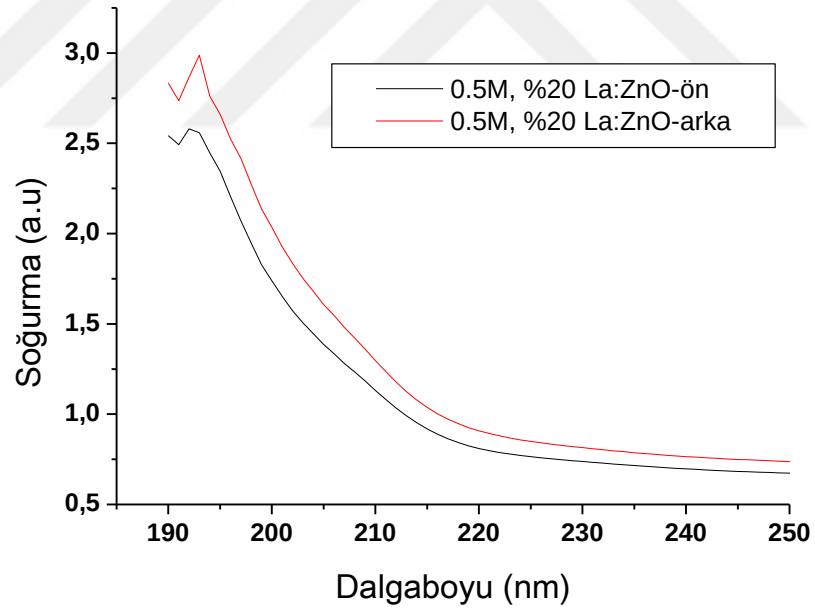
Şekil 5.48. %2 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



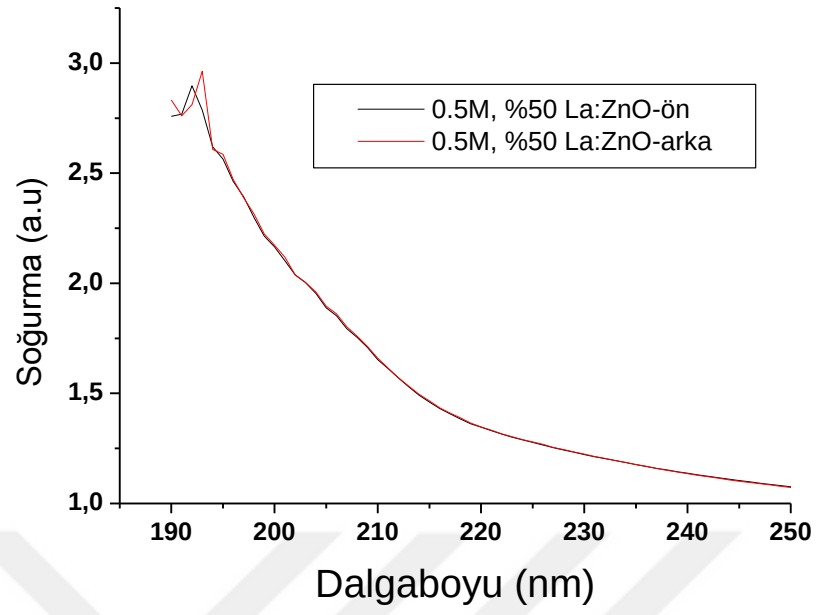
Şekil 5.49. %5 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



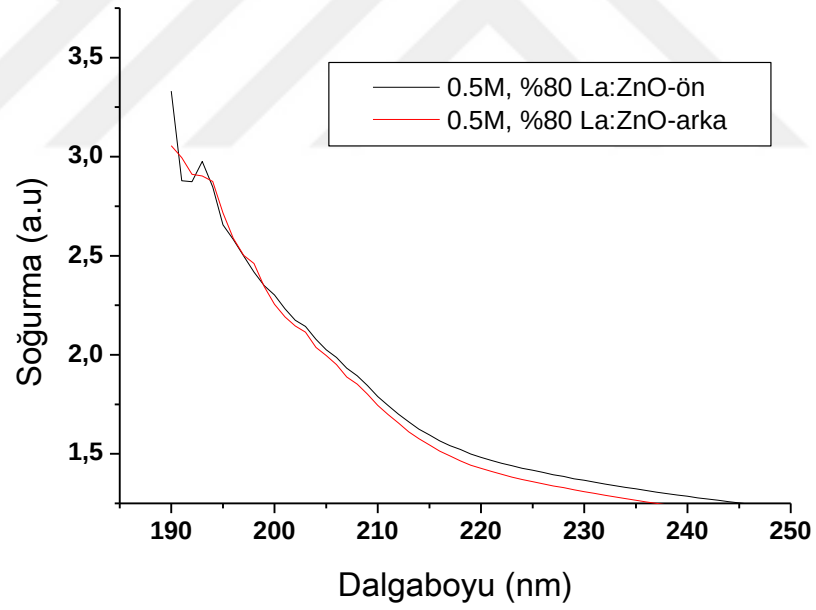
Şekil 5.50. %10 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



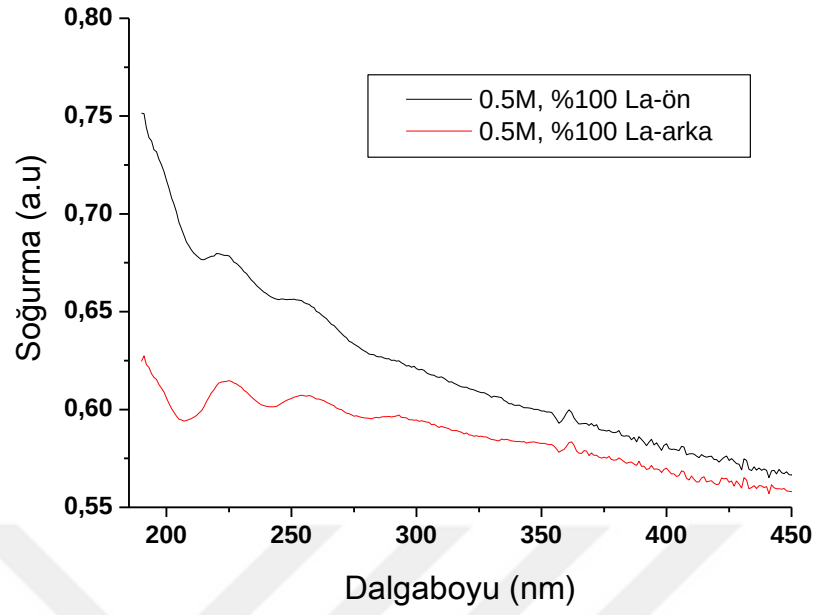
Şekil 5.51. %20 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



Şekil 5.52. %50 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.

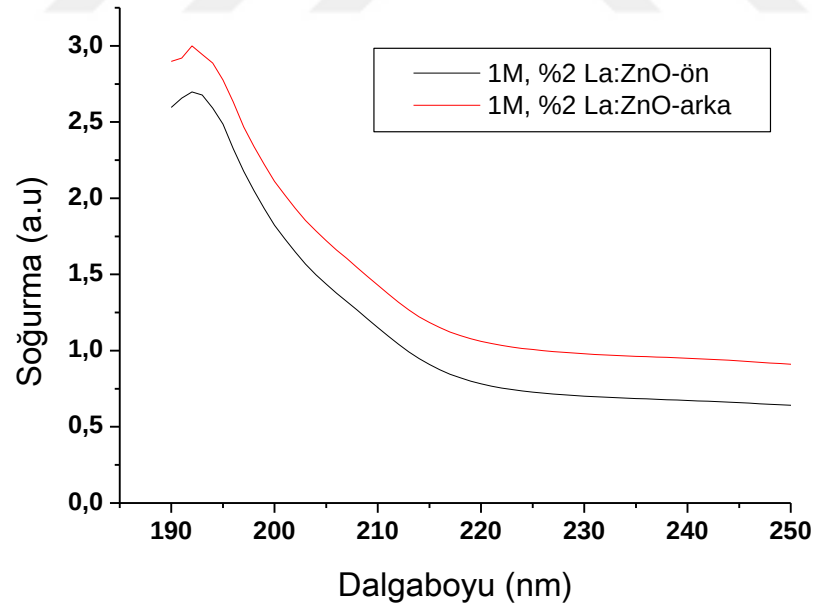


Şekil 5.53. %80 La:ZnO (0,5:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.

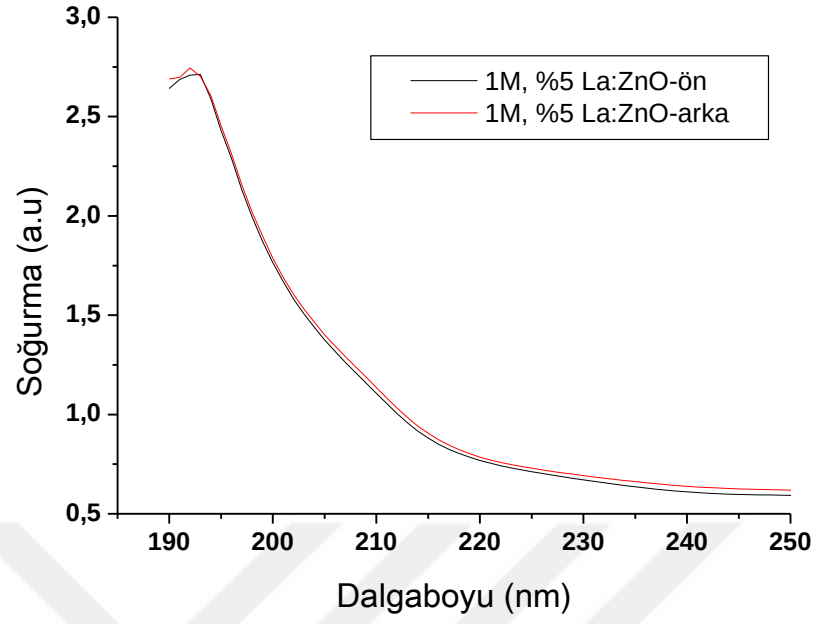


Şekil 5.54. %100 0,5M Lantan kullanılan numunenin soğurma spektrumu.

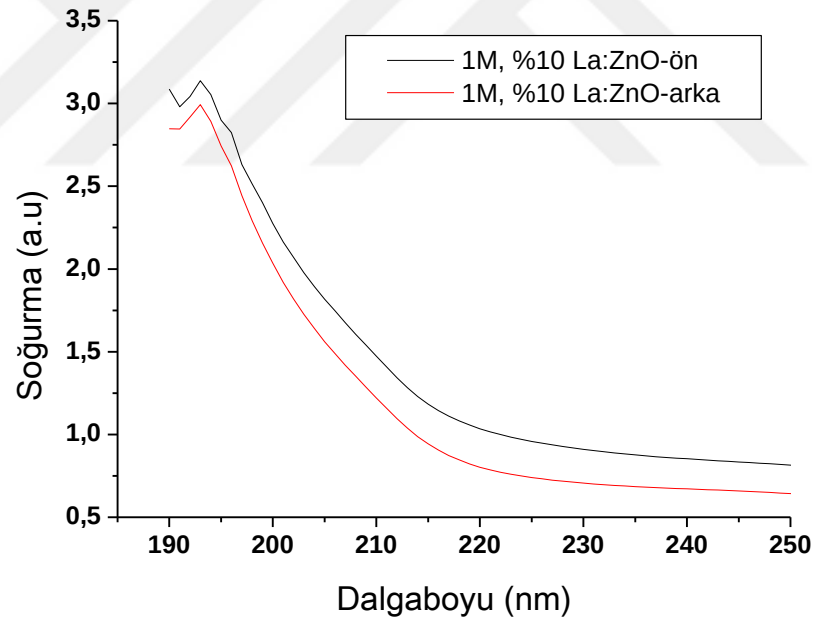
5.5.3. Farklı oranlarda La:ZnO (1:0,5) katkılı numuneler



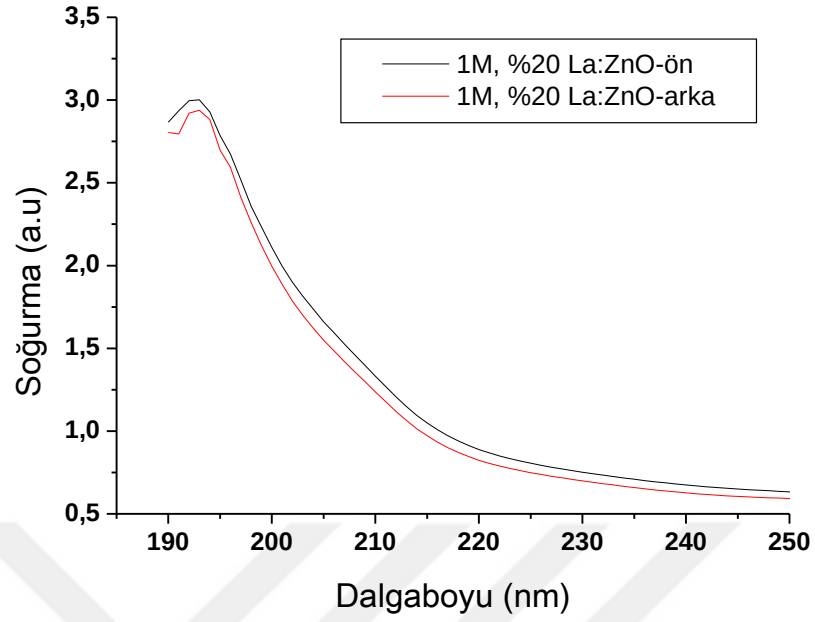
Şekil 5.55. %2 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



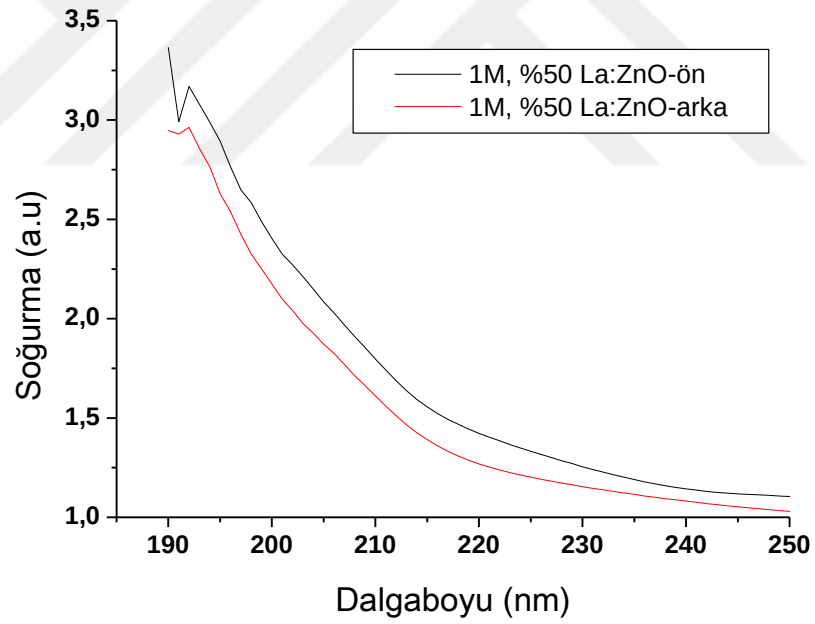
Şekil 5.56. %5 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



Şekil 5.57. %10 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.



Şekil 5.58. %20 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.

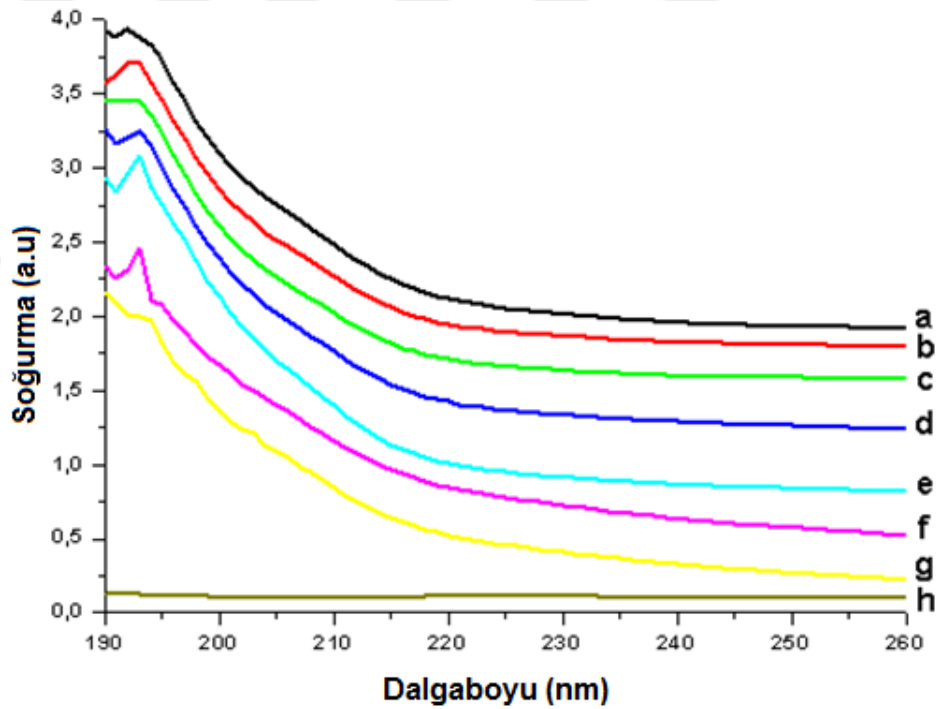


Şekil 5.59. %50 La:ZnO (1:0,5) katkılı numunenin soğurma spektrumu.

5.5.4. UV-VIS sonuç

Katkısız ZnO, La₂O₃ ve La katkılı ZnO ince filmlerin UV-vis spektrumları Agilent 8453 UV-vis spektrometre kullanılarak ölçülmüştür.

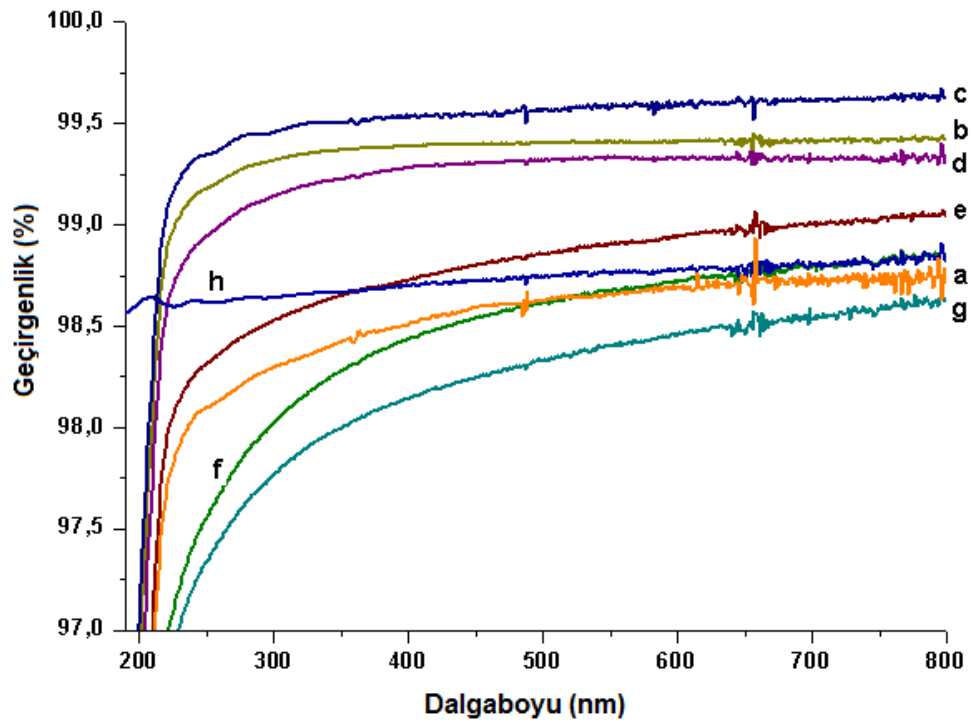
Her bir numunenin önden ver arkadan alınan spektrum resimleri ayrı ayrı incelenmiştir. Molaritesine göre iki gruba ayrılıp farklı oranlarda karşılaştırmalı incelemesi yapıldığında, lantan katkısı için de disprosyumda olduğu gibi 0,2 molar ve 0,5 molar için soğurma spektrumlarının piklerinin birbirine çok yakın olduğu ve kaydadeğer bir değişim olmadığı görülmüştür. Ancak 0,5M'lık katkılı filmlerin soğurma şiddetleri arasında %2'den %80'e kadar sırasıyla katkı miktarının artışı düzenli sıralı bir uyum olduğu görülmüştür. Bunun için soğurma spektrumunu temel alarak inceleyeceğimiz optik özellikler, en uygun molarite olarak yorumladığımız 0,5M La katkılı ince filmler üzerinden incelenecek ve genelleme yapılarak verilecektir (Şekil 5.60.). Şekil 5.41. ile Şekil 5.59. arasında verilen resimlerden görüldüğü üzere daha düşük sıcaklıklarda (örn; 600°C'de) tavlandığında 370nm dalgaboyunda soğurma piki veren saf çinko oksit ince filmlerin soğurma pikinin burada da 194 nm civarına kaydığı görülmektedir.



Şekil 5.60. La:ZnO (0,5M:0,5M) ince filmlerin UV-vis spektrumları (190-260 nm dalgaboyu aralığında resmedilmiştir), a) katkısız ZnO, b) %2, c) %5, d) %10, e) %20, f) %50, g) %80 lantan katkılı ZnO ve h) 100% lantanyum oksit filmler.

Katkılamanın artması ile bu pik küçük bir miktar kaymakta (redshift) ardından %100 saf lantanyum oksit ince filmde ortadan kaybolarak oldukça düz bir dispersiyon eğrisi vermektedir.

İnce filmlerin optik geçirgenliği (T), yasak enerji bant aralığı (E_g) ve kırma indisi grafikleri 0,5 molar için soğurma spektrumundaki (A) veriler ile 4. Bölüm’de anlatıldığı şekilde hesaplanmıştır. İlk önce soğurma spektrumundan Lambert Beer yasasını kullanarak elde ettiğimiz optik geçirgenlik spektrumunda filmlerin UV ve görünür bölgede %98’in üzerinde yani yüksek geçirgenliğe sahip olduğu kolayca görülmektedir (Şekil 5.61.).

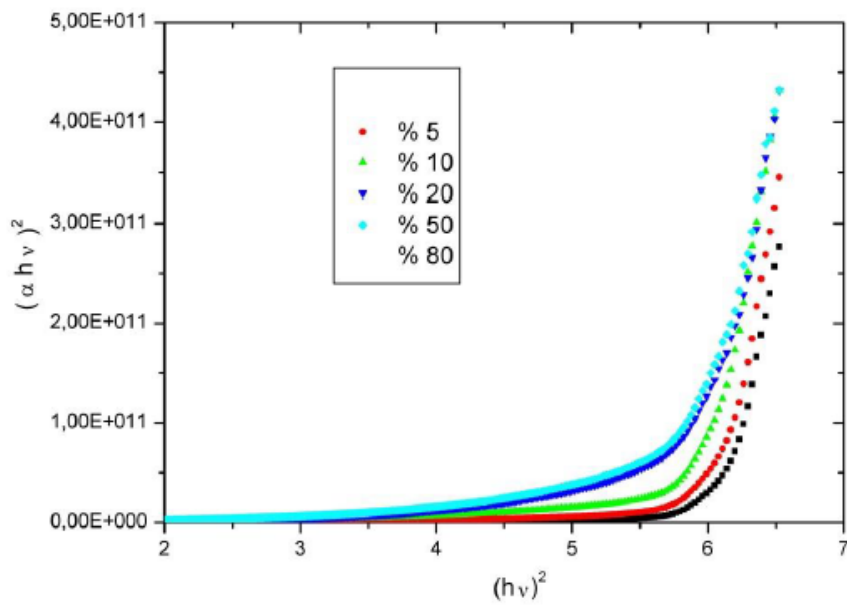


Şekil 5.61. Lantan katkılı çinko oksit ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu; a) katkısız ZnO, b) %2, c) %5, d) %10, e) %20, f) %50, g) %80 lantan katkılı ZnO ve h) %100 lantanyum oksit filmler.

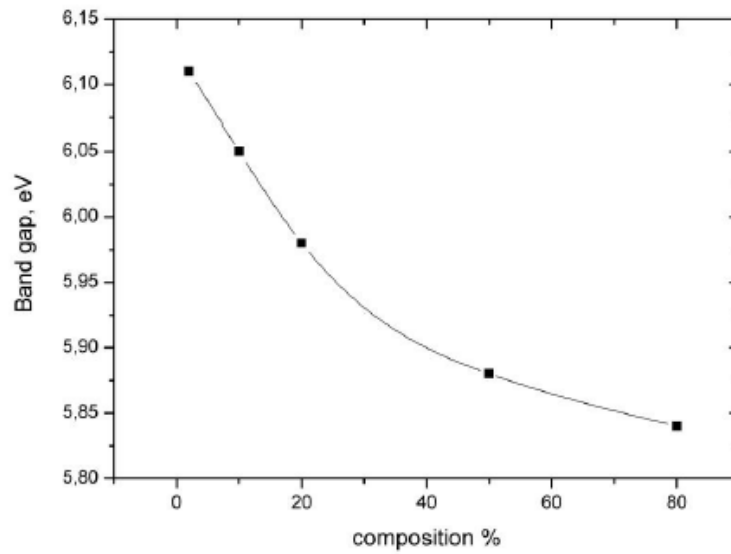
Elde edilen filmlere ait E_g değerleri foton enerjisine karşı $(\alpha h\nu)^2$ nin değişim grafiğinden elde edilmiştir. Yasak enerji bant aralığı değerleri enerji eksenine izdüşüm yapılarak elde edilmişlerdir (Şekil 5.62.).

%100 lantan katkılı durumda ince film metalik hale gelmiş ve bu yüzden yasak enerji bant aralıkları bu grafikten elde edilememiştir. Ancak yapılan hesaplamalarımız bu enerji değerinin 2 eV civarında olacağını göstermiştir. Burada

elde edilen ilginç bir sonuç artan lantan katkı oranıyla yasak enerji aralığı değerinin üstel bir biçimde azaldığı gerçeğidir (Şekil 5.63.). Bu üstel azalış $\exp(-fp)$ (p katkı yüzdesi ve f bir sabit olmak üzere) ifadesiyle anlatılabilir. Elde edilen (Şekil 5.63.) grafikten yola çıkarak f değerinin $4.7 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ civarında bir değere sahip olduğu tespit edilmiş ve bu sabitin katkı elementine açıkça bağlı olduğu, yani başka bir lantanit elementi katkılama durumunda başka bir sabitin söz konusu olabileceği sonucuna varılmıştır.

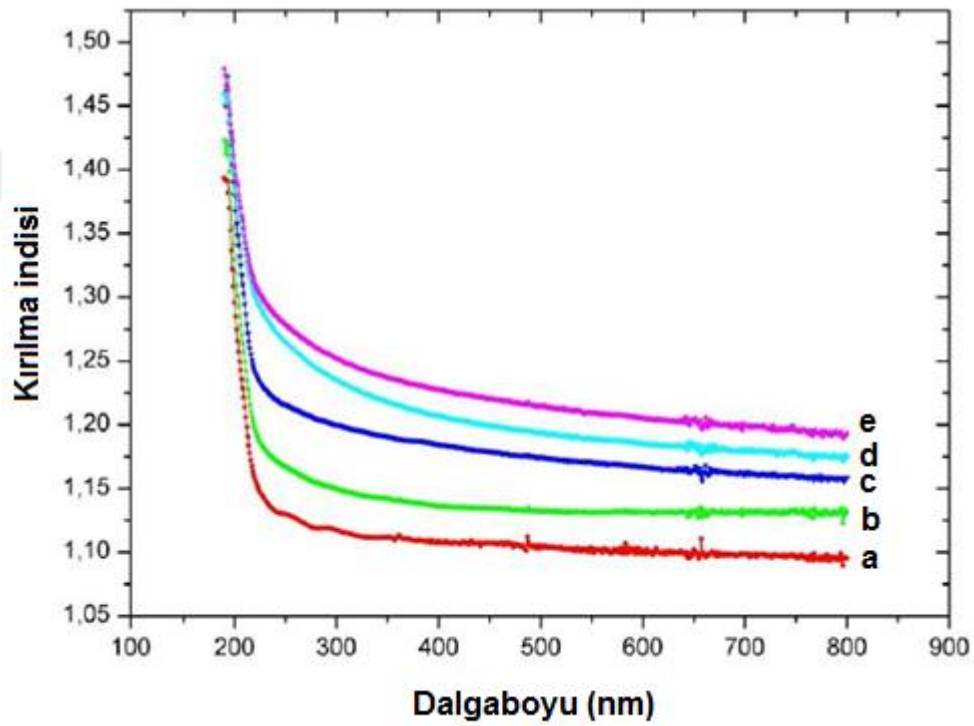


Şekil 5.62. 0,5M La ile farklı oranlarda katkılanmış ZnO ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ foton enerjisi grafiği



Şekil 5.63. Çeşitli katkılama yüzdeliklerindeki E_g değerleri.

Üretilen ince filmlerin kırma indisleri 4. Bölümdeki Denklem 4.7 kullanılarak hesaplanmış ve dispersiyon eğrisi Şekil 5.64.'te gösterilmiştir. Şekilden gördüğümüz kadarıyla %5 katkılama ile kırma indisi azalmakta (Şekil 5.64.a ve 5.64.e), daha sonra katkılama miktarının artışı ile genel olarak kırma indisi de az miktarda artmakta yaklaşık 1.10 değerinden 1.20 değerine çıkmaktadır.



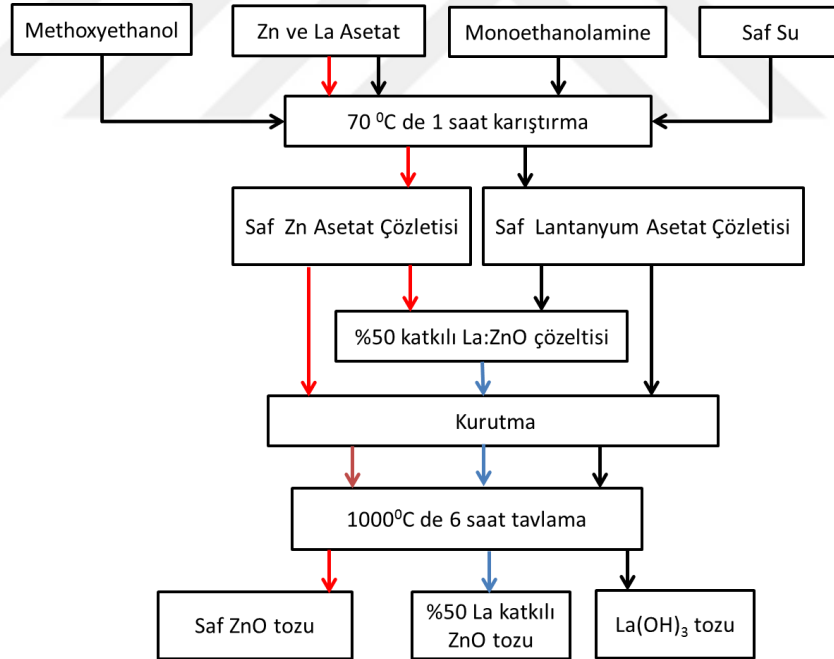
Şekil 5.64. Farklı katkılama oranlarındaki ince filmlerin kırılma indisinin dalgaboyuna göre değişimi, a) %5, b) %10, c) %20, d) %50 e) %80 lantan katkılı ZnO.

BÖLÜM 6. LANTAN KATKILI ZnO TOZ DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Giriş

Bu bölümde, bir önceki bölümden farklı olarak lantan katkılı ZnO yapıların toz metalürjisi araştırılmaya çalışılmıştır. Üretilen tozlardan tablet de elde edilerek toz ve tablet yapıların XRD, SEM ve EDS sonuçlarıyla floresans spektrumlarına bakılmıştır. Elde edilen spektrumlar ile bir önceki bölümdeki sonuçlar karşılaştırılmıştır.

6.2. Sol-jel ve Toz Hazırlığı



Şekil 6.1. Tozların hazırlık aşamasındaki akış diyagramı.

Üretilen toz numunelerin solları Şekil 6.1. akış diyagramında gösterildiği 5. Bölümdeki aynı ölçülerle ve aynı şekilde hazırlanmıştır. Kısaca özetlersek toz halinde bulunan lantan ve çinko asetat bileşiklerinin her biri metoksiethanol,

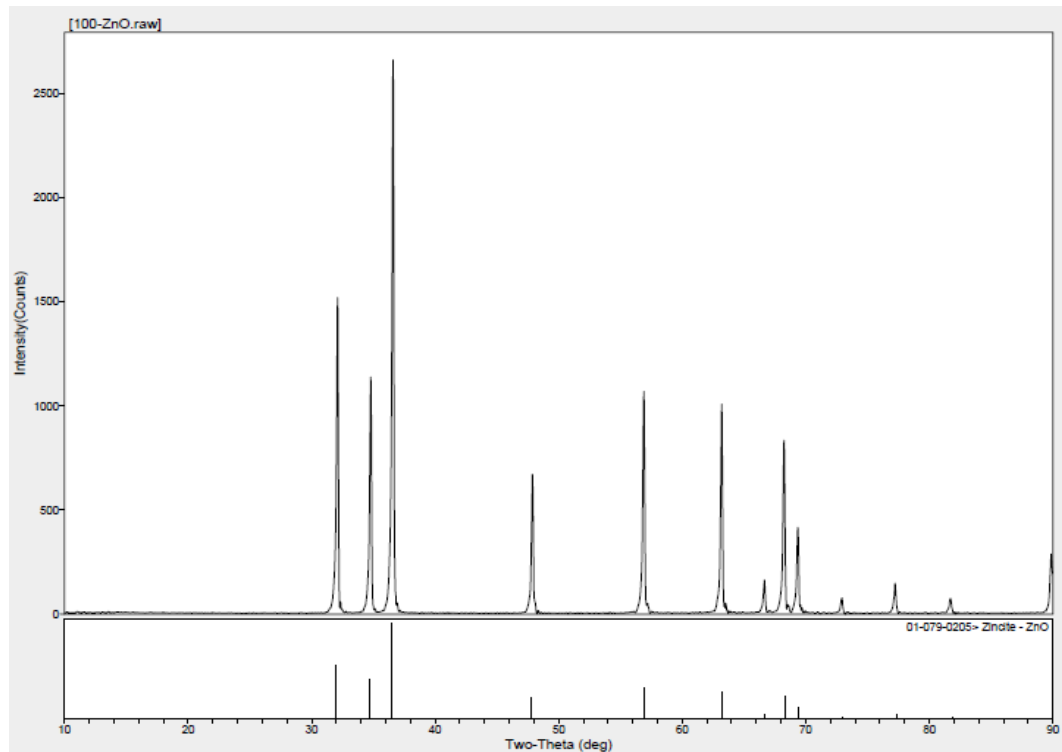
monoethanolamin ve saf su ile uygun şartlarda karıştırılıp 0,5M'lık çözeltiler hazırlanmış gerekli sürede ısıtma işlemleri uygulanarak Lantan ve ZnO solleri elde edilmiştir. Elde edilen çözeltilerin bir kısmı bire bir oranda karıştırılarak da %50 katkılı La:ZnO çözeltisi elde edilmiştir. Üretilen üç çözelti ayrı ayrı seramik kaplarda ısıtılarak kurutulduktan sonra 1000 °C'de 6 saat süreyle tavlanarak daha önce ince film yapımında kullandığımız kaplamaların toz hali üretilmiştir. Üretilen toz numunenin bir kısmı 2 tonluk basınçta tablet haline getirilip aralarındaki özelliklerinin değişim izlenmiştir.

Böylece tozu ve tableti hazırlanan numunelerin XRD, SEM, UV-vis ve floresans ölçümleri yapılarak sonuçlar yorumlanmıştır.

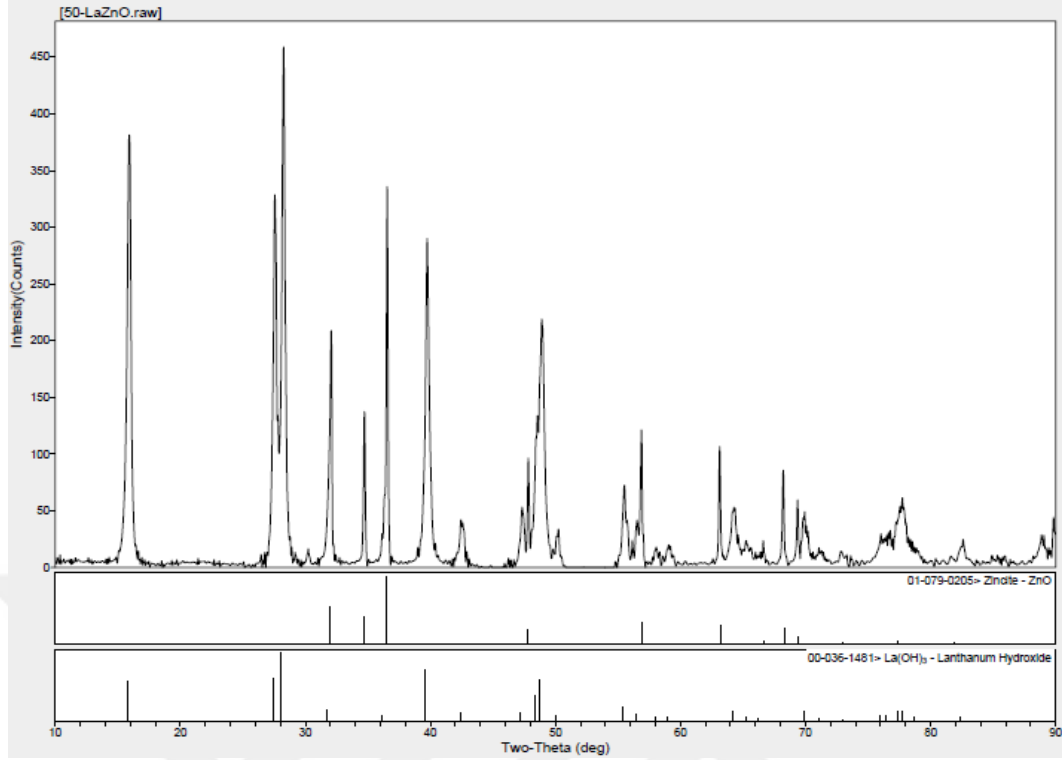
6.3. XRD Ölçümleri

XRD spektrum sonuçları Şekil 6.2. ile Şekil 6.7. arasında verilmiştir.

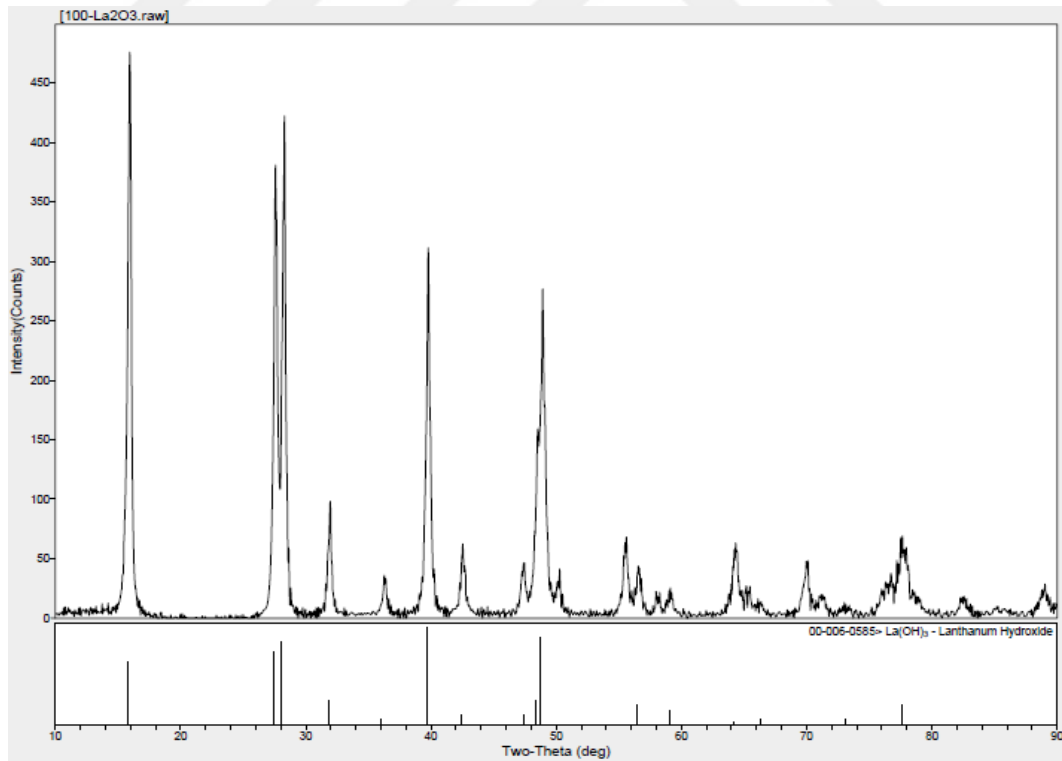
6.3.1 Toz numunelerin XRD ölçümleri



Şekil 6.2. Toz ZnO, XRD deseni.

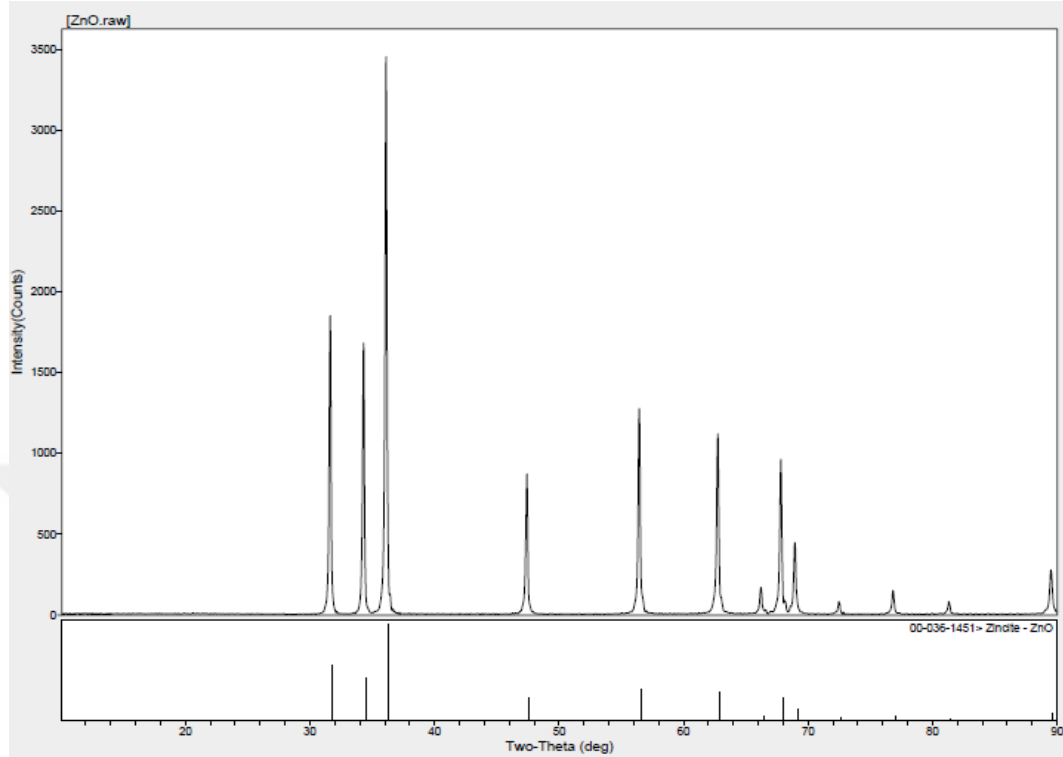


Şekil 6.3. %50 katkılı toz La:ZnO, XRD deseni.

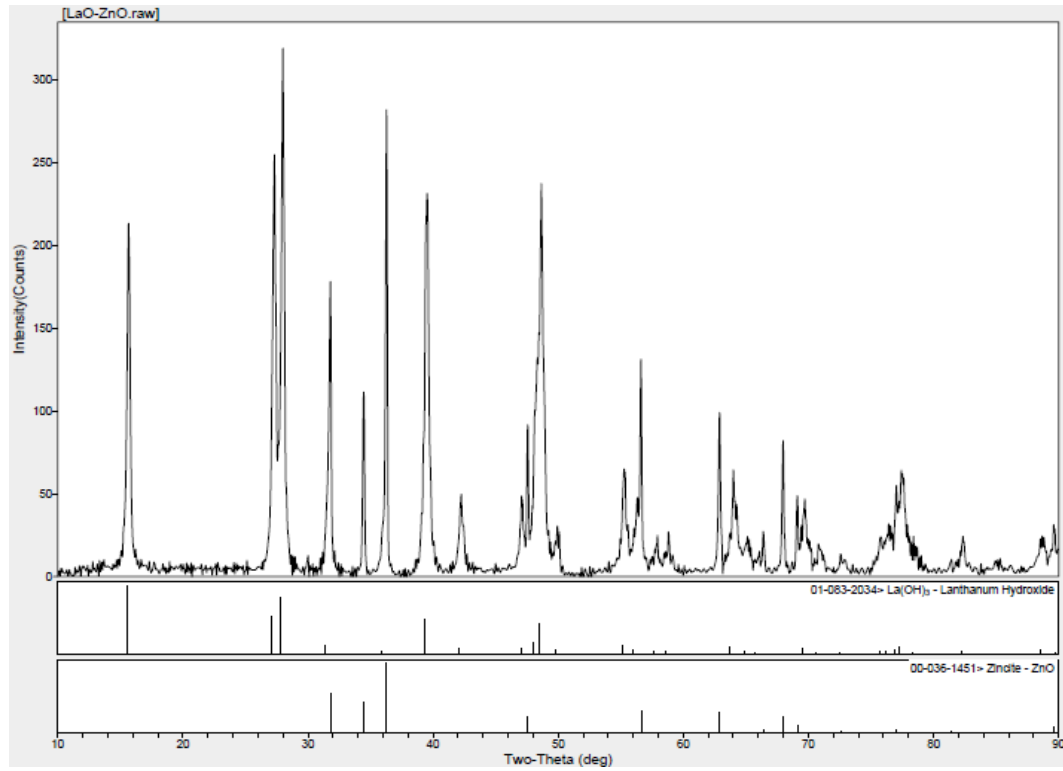


Şekil 6.4. Toz La(OH)₃, XRD deseni.

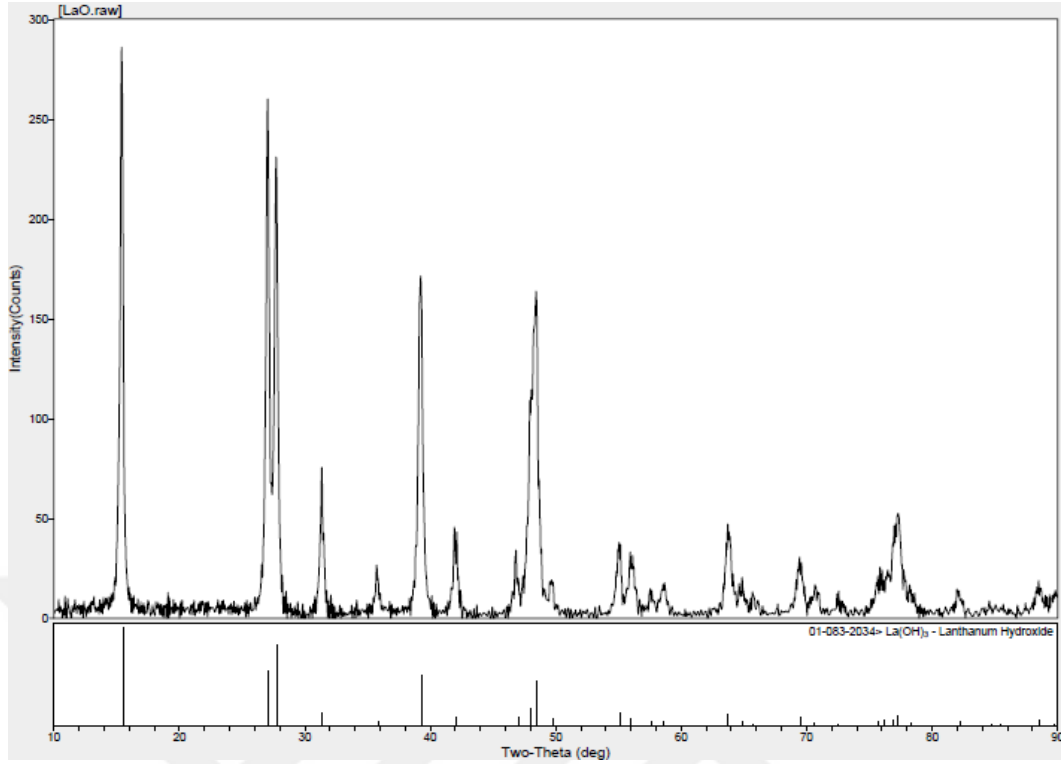
6.3.2. Tablet numunelerin XRD ölçümleri



Şekil 6.5. Tablet ZnO, XRD deseni.



Şekil 6.6. %50 katkılı tablet La:ZnO, XRD deseni.



Şekil 6.7. Tablet La(OH)₃, XRD deseni.

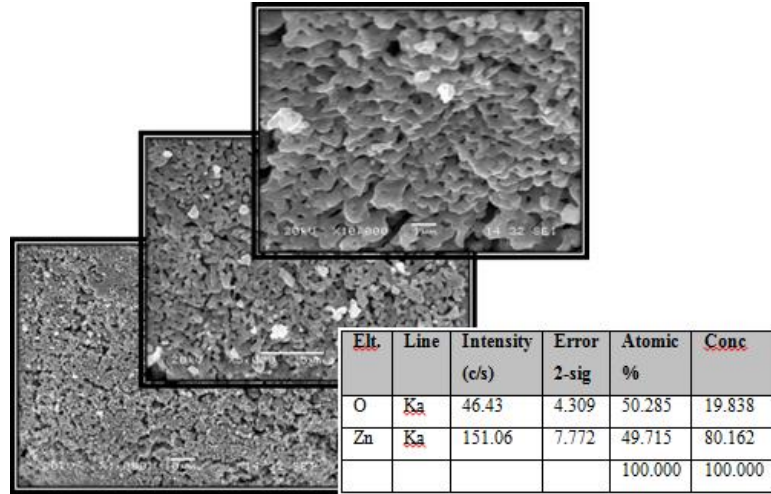
6.3.3. XRD sonuç

Üretilen saf çinko oksit (ZnO), lantanyum hidroksit (La(OH)₃) ve lantan katkılı çinko oksit (La:ZnO) tozlara ait XRD desenleri verilmiştir. Elde edilen resimlerden her birinde kristalleşmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda katkılı tozda ZnO ve La(OH)₃ kristal fazlarının yapı içerisinde birlikte yerleşim gösterdiği görülmüştür. Lantan katkılı ince filmlerde görülen birçok faz burada ortadan kaybolmuş yerini sadece iki yapıya bırakmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürle oldukça iyi bir uyuşma sergilemişlerdir. Toz numunelerden elde edilen tabletlerde de kristal yapısı bozulmadan kalmış aynı yönde büyümeler kendini göstermiştir.

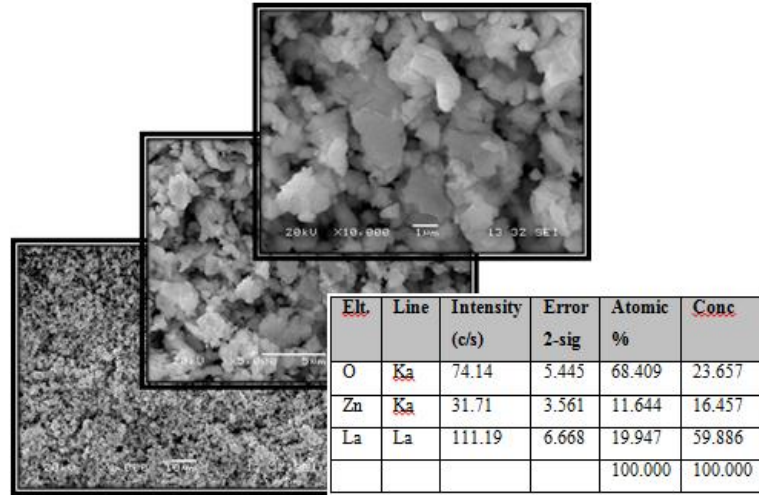
6.4. SEM Resimleri ve EDS Değerleri

6.4.1 Toz numunelerin SEM resimleri ve EDS değerleri

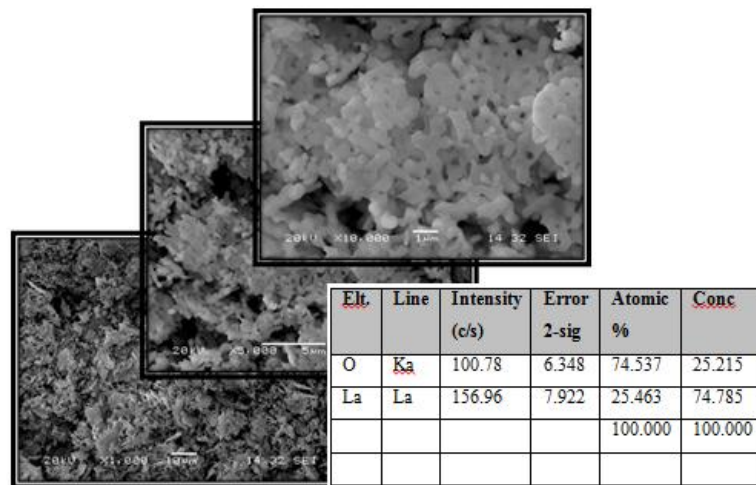
Elde edilen toz numunelerin SEM resimleri ve EDS değerleri Şekil 6.8. ile Şekil 6.10. arasında verilmiştir.



Şekil 6.8. Toz ZnO'nun SEM resmi ve EDS değerleri.

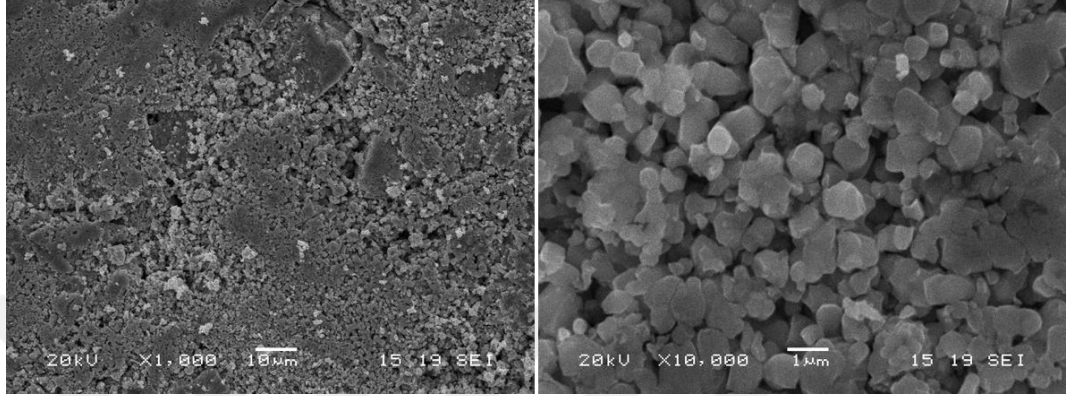


Şekil 6.9. %50 katkılı toz La:ZnO'nun SEM resmi ve EDS değerleri.

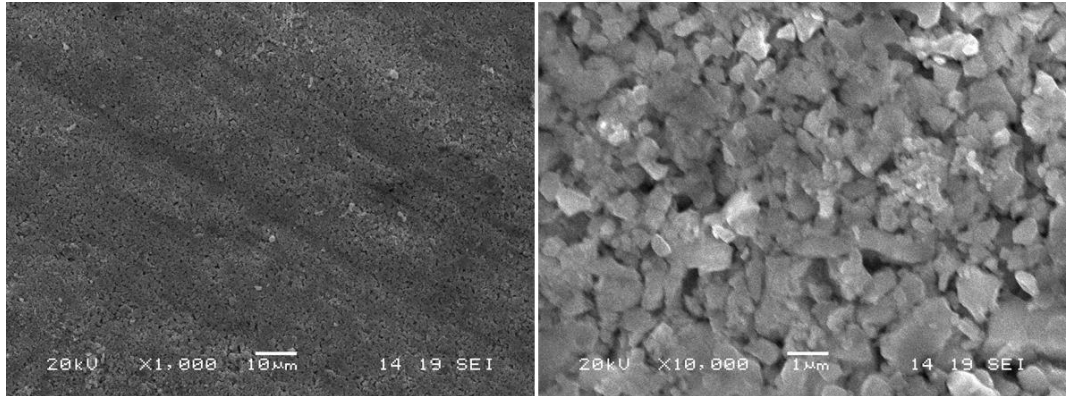
Şekil 6.10. Toz La(OH)₃ 'ün SEM resmi ve EDS değerleri.

6.4.2. Tablet numunelerin SEM resimleri

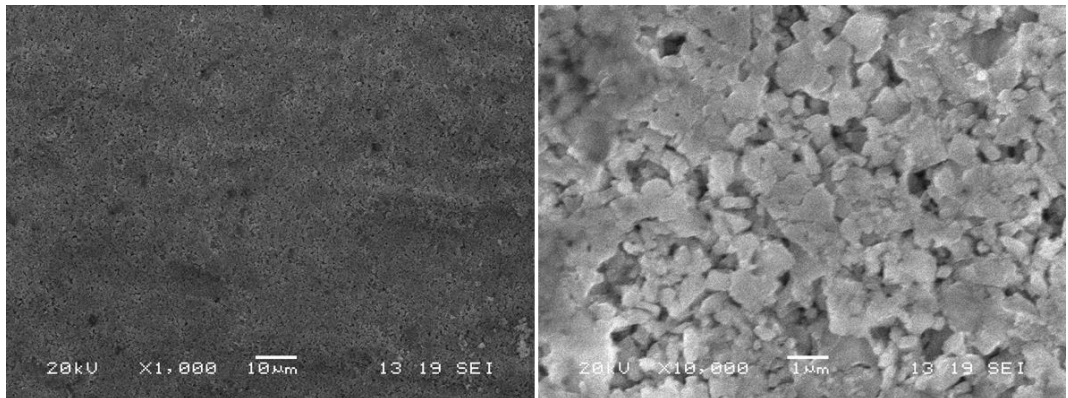
Elde edilen tablet numunelerin SEM resimleri Şekil 6.11. ile Şekil 6.13. arasında verilmiştir.



Şekil 6.11. Tablet ZnO'nun SEM resmi

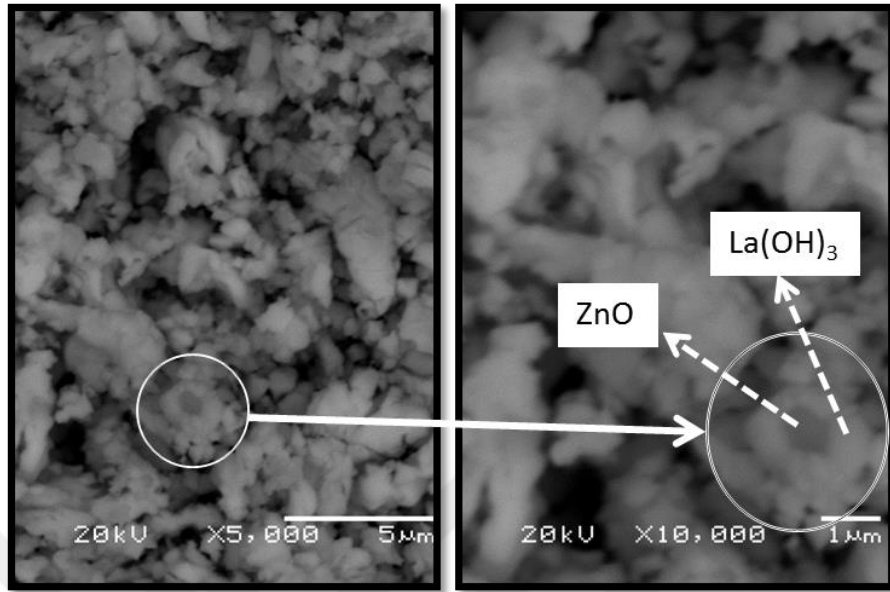


Şekil 6.12. %50 katkıli tablet La:ZnO'nun SEM resmi



Şekil 6.13. Tablet La(OH)₃ 'ün SEM resmi

6.4.3. SEM sonuç



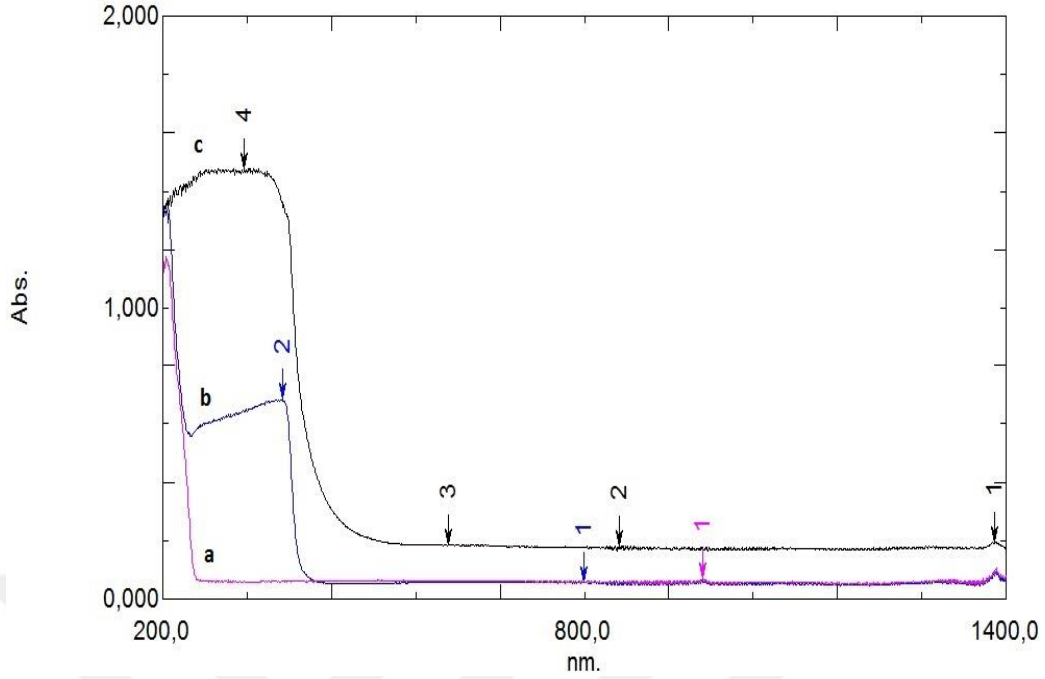
Şekil 6.14. %50 katkılı toz La:ZnO'nun tanecik yapısı

SEM görüntüleri ZnO ile La(OH)_3 yapının birbirlerini kuşatıp karışmadıklarını ve yapıda uyumlu bir yerleşim gösterdikleri bunun da XRD sonuçlarıyla uyum içinde olduğu bulunmuştur.

6.5. UV-VIS Soğurma Spektrumu Sonuçları

ZnO, La(OH)_3 ve La katkılı ZnO tozların UV-VIS spektrumları SHIMADZU UV-2600 UV-VIS spektrometre kullanılarak ölçülmüş elde edilen sonuçlar Şekil 6.15.'te verilmiştir.

1000 °C' de 6 saat tavlanan toz numunelerden La(OH)_3 tozu 202 nm'de pik verirken ZnO, 3. Bölüm'de gördüğümüz gibi düşük sıcaklıkta (500 °C) pik verdiği 370 nm dalgaboyu yakınlarında pik verdiği görülmektedir. Bu da yüksek sıcaklıkta (850 °C ve üzeri) tavlanan ZnO ince filmlerdeki soğurma pikinin 195 nm'ye kaymasının sebebinin arada oluşan willemite fazı kaynaklı olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 6.15. Toz numunelerin UV-VIS spektrumları (200-1400 nm dalgaboyu aralığında resmedilmiştir), a) %100 La(OH)_3 , b) %50 La katkılı ZnO ve c) %100 ZnO.

6.6. Floresans Spektrumları

Tablo 6.6.'dan görüldüğü gibi toz ve tablet numuneler için floresans dalga boyları aynı değerde iken ZnO ince filmde 440 nm'ye, La:ZnO katkılı ince filmde 450 nm'ye kaymaktadır. Ancak La(OH)_3 için her durumda aynı olduğu görülmektedir.

Şekil 6.16. Toz, tablet ve ince filmler için floresans salma dalgaboyları.

	Toz	Tablet	İnce Film
ZnO (0,5M)	505 nm	505 nm	440 nm
La:ZnO (0,5M)	468 nm	468 nm	450 nm
La(OH)₃ (0,5M)	380 nm	380 nm	380 nm

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada spin kaplama yöntemi ile kuartz cam üzerinde büyütülen farklı molarite (0,2M, 0,5M, 1M) ve yüzdeliklerdeki (%2, 5, 10, 20, 50, 80, 100) lantanit (La, Dy) katkılı, katkısız ZnO ince filmler ve lantan katkılı sollerin kurutulması ile elde edilen tozların 1000 °C’de 6 saat tavllanması sonrasında oluşan numunelerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir.

Yapılan bu çalışmayla elde edilen çinko oksitin 1000 °C’de 6 saat tavllanması durumunda çinko oksit kristal yapısıyla birlikte, özellikle 850 °C’den sonraki yüksek sıcaklıklarda willemite fazının açığa çıktığı gözlenmiştir. UV-vis spektrumunda tavlama sıcaklığı arttıkça 370 nm’de bulunan temel soğurma pikinin 195 nm civarına doğru kaydığı ve bunun da willemite fazının (XRD ve EDS sonuçlarıyla da uyum içinde olacak şekilde) oluşmasıyla doğrudan ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Çinko oksitte elde edilen tane boyutlarının 16 ile 20 nm arasında oldukları Debye Scherrer formülü ile hesaplanmışlardır. SEM sonuçları sıcaklık artışıyla ağısı yapının damarlarının çap ve boyları küçülmekle beraber genel yapılarını korudukları gözlenmiştir.

Disprosyum katkılı ZnO ince filmlerde farklı molariteler için XRD pikleri elde edilmekle beraber 0,2 M’da Dy₂O₃ ve ZnO için daha net pikler elde edildiğinden bu molaritede katkılı ZnO ince film üretimi tercih edilmiştir. Elde edilen numunelerin UV-vis spetktrumlarından hareketle optik özellikler elde edilmiş ve genelde soğurma bandının 195 nm civarında olduğu ancak katkılama %100 oranına ulaştığında (saf disprosyum oksit için) bu bandın 215 ve 240 nm civarında yeni iki pik verecek şekilde açığa çıktığı gözlenmiştir. Saf disprosiyumun E_g yasak enerji bant aralığının 1,5 eV civarında olduğu ve çinko oksit katkılı numunelerin ortalama 5,9 eV civarında yasak enerji bant aralıklarına sahip oldukları gözlenmiştir. Bu

numunelerde %100 disprosyum numunelerde kırma indisi 1,15 iken katkılama ile bu değerin 1,05 ile 1,25 arasında değiştiği hesaplanmıştır. Filmlerin yüksek geçirgenliğe sahip oldukları (%98 civarında) belirlenmiştir.

Lantan katkılı ZnO ince filmlerde 0,5M katkılama seviyesi seçilmiştir. XRD ve SEM sonuçlarından hareketle ZnO ile birlikte birçok fazın ($\text{La}(\text{OH})_3$ (*Lanthanum Hydroxide*), La_2O_3 (*Lanthanum Oxide*), LaOOH (*Lanthanum oxohydroxide*), $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (*Lanthanum disilicate*)) meydana gelmiştir. Bulunan bu fazlar temel fazlar olmakla birlikte ölçüm alınan cihazın veri tabanına uymayan ve bu nedenle tanımlanamayan bazı piklerin de olduğu görülmüştür. Katkılama arttıkça damarlı nanoağ yapısının ortadan kalktığı ve bundan ziyade kar taneciklerini andıran porozlu yapıların oluştuğu görülmüştür. Katkılama arttıkça 195 nm'deki soğurma bandının 225 nm'ye doğru kaydığı tespit edilmiştir. Katılama arttıkça filmlerin yasak enerji bant aralığının 0,3 eV kadar azaldığı gözlenmiştir. Numunelerin geçirgenlikleri son derece yüksek (%98) ve kırılma indisi katılama artışıyla birlikte 1,1 ile 1,23 arasında olacak şekilde tespit edilmiştir.

Toz lantan katkılı numunelerde XRD piklerinin ince filmlere benzemekle beraber sadece $\text{La}(\text{OH})_3$ ve ZnO kristal yapılar kendini göstermiştir. SEM görüntüleri ZnO ile $\text{La}(\text{OH})_3$ yapının birbirlerini kuşatıp karışmadıklarını ve bunun da XRD sonuçlarıyla uyum içinde olduğu bulunmuştur. Floresans spektrumlarında toz ve tablet numuneler için dalga boyları aynı değerde iken (ZnO için 505 nm; La:ZnO için 468 nm; $\text{La}(\text{OH})_3$ için 380 nm) ZnO ince filmde 440 nm'ye, La:ZnO katkılı ince filmde 450 nm'ye kaymaktadır. Ancak $\text{La}(\text{OH})_3$ için her durumda aynı olduğu görülmektedir.

Bu çalışmanın devamında başka lantanit elementlerinin ZnO ile birlikte katkılama sonuçlarının incelenmesi ilginç sonuçlar açığa çıkarabilecek kapasiteye sahip olarak görülmektedir. Ayrıca lantanitlerin ZnO dışında MgO, CdO, CuO gibi yarıiletken diğer yapılarla birlikte düşünülerek benzer çalışmaların yapılabilceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Albayrak, E. 2012. Bazı Kendiliğinden Düzenlenmiş Organik İnce Filmlerin Helyum Kırınım Metoduyla İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi.
- Aydın, A.O. Sevinç, V., Şengil, İ.A., 2001. Temel Kimya, Aşıyan Yayınları, 165-166.
- Babür, G., 2012. Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Bor Katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü. Yüksek Lisans Tezi.
- Bulun, G. 2010. 3d-Geçiş Metali Ni Katkılı Zn1-XNiO ve 4f-Lantanit Gd Katkılı Zn1-XGdxO Bileşiklerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizi Bölümü. Doktora Tezi.
- Bunn, C.W. 1935. Proceedings of the Physical Society, 47, 835.
- Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği-1. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul. 200s.
- Canci, U., 2009. CBD Yöntemiyle Hazırlanmış Katkılı ve Katkısız CdS İnce Filmlerin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Castor, S. B. and Hedrick, J. B., 2006, Rare earth elements, Industrial Minerals and Rocks, 769-792.
- Coşkun, C., Look, D.C., Farlow, G.C., Sizelove, J.R., 2004. Radiation hardness of ZnO at low temperatures. Semicond. Sci. Technol. 19 752–754.
- Damen, T.C., Porto, S.P.S. and Tell, B. 1966. Physical Review, 142, 570.
- Dislich, H., and Hussmann, E., 1981. Thin Solid Films, Vol. 98, pp. 129.
- Durlu, T. N., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş, İstanbul.
- Ertek, Ö., 2011. Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilmiş ZnO İnce Filmlerin Sıcaklığa Bağlı Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü. Yüksek Lisans Tezi.
- Evcin, A., 2010. Toz üretim teknikleri sunumu. Afyon Kocatepe Üniversitesi. <http://www.kimmuh.com/evcin>.
- Fend, Z.C. 1993. Semiconductor Interface, Microstructures and Devices, IOP Publishing Ltd.

- Fernandez, T., Samersen, U.K., Joseph, X., Unnikrishnan, N.V., 2008. Non-hydrolytic sol-gel synthesis and characterization of Eosin-Y doped titanosilicate thin films for waveguiding applications. *Journal of Materials Processing Technology*, 202, 528-535.
- Galli, G. and Coker, J.E. 1970. *Applied Physics Letters*, 16, 439.
- Gao, Y.-F., Nagai, M., Masuda, Y., Sato, F., Koumoto, K., 2006. Electrochemical Deposition of ZnO Film and Its Photoluminescence Properties. *J. Crystal Growth*, 286.
- Güldalı Ertek, Ö., Okur, İ., 2016. Optical and structural effects of Dy doping in ZnO thin films on quartz glasses using the spi coaing method. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, Vol. 54, pp. 99-104.
- Horasan, E.G., 2006. Değişik Çözelti Ortamlarındaki Lantanyumun Nicel Analizi İçin Uygun Yöntemlerin İncelenmesi. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü. Yüksek lisans tezi.
- Ilıcan S., Çağlar Y., Çağlar M. 2005. CdZnS ve ZnO Yarıiletken Filmlerinin Yasak Enerji Aralıkları, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 9.Cilt, 1.sayı, 48-51.
- Jayachandraiah, C., Siva Kumar, K., Krishnaiah, N., Madhusudhana, R., 2015. Influence of Dy dopant on structural and photoluminescence of Dy-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* 623, 248-254.
- Jones, K.A. 1987. *Introduction to optical electronics*, Harper& Raw Publishers, 282-285.
- Jun, W., Yang, Y., 2007. Deposition of K-Doped p-type ZnO Thin Films on (0001) Al₂O₃ Substrates. *Materials Letters*.
- Keskenler E. F., 2012. Sol-Jel Yöntemiyle Büyütülen ZnO İnce Filmlerinin Optik, Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Kırmızıgül, F., 2008. CdO İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemi İle Hazırlanması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizi Bölümü. Yüksek Lisans Tezi.
- Kittel C., 1986. "Introduction to Solid State Physics", J. Wiley & Sons,.
- Kittel, C., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. Güven yayınevi, İstanbul, 434s.
- Klingshirn, C.F. 1997. *Semiconductor Optics*, Springer, Berlin.
- Langlet, M., Burgos, M., Coutier, C., Jimenez, C., Morant, C., Manso, M., 2000. Low temperature preparation of high refractive index and mechanically resistant sol-gel TiO₂ films for multilayer antireflective coating applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 139-150.
- Lee, J.D. 1991. *Concise Inorganic Chemistry*, Chapman and Hall, London.
- Li, C., Hun, R., Qin, L., Ding, R., Li, X., Wu, H. 2013. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/La₂O₃ composite modified by potassium for phenol degradation. *Materials Letters*, 113, 190–194.

- Lin, B., Fu, Z., Jia, Y., Liao, G., 2001. Defect Photoluminescence of Undoping ZnO Films and Its Dependence on Annealing Conditions. J. Electrochemical Soc. 148(3), G110- G113.
- Lin, C., Nguyen, T., 1988. Electrochemical Technique Rapidly Evaluating Protective Coating Metals, s. 19, U.S. Dept. of Commerce.
- Look, D., 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. Materials Science and engineering B80 383–387.
- Mollwo, E. 1954. Zeitschrift fur Angewandte Physik, 6, 257.
- Nalbant, A., Ertek, O., Okur, I., 2013. Producing CuO and ZnO composite thin films using the spin coating method on microscope glasses: Materials Science and Engineering B, 178, 368-374.
- Ökte, A.N., 2014. Characterization and photocatalytic activity of Ln (La, Eu, Gd, Dy and Ho) loaded ZnO nanocatalysts; Applied Catalysis A: General, 475, 27–39.
- Özarslan, S., 2012. Ağır Atomlarda Atomik Yapı Hesaplamaları. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü. Yüksek Lisans Tezi.
- Özdemir, R., 2010. Elektrodepolama Yöntemi ile Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.
- Özek, F., 1998. Katıhal Elektronığı, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, 6-15.
- Özgür, Ü., 2005. Comprehensive Review Of Zn materials And Devices. Journal Of Applied Physics, 98, 2-103
- Özgür, Ü., Morkoç, H., 2009. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. ISBN: 978-3-527-40813-9. Weinheim.
- Pankove, J.I. 1971. Optical Processes in Semiconductor, Princeton Press., New Jersey.
- Polat, G., 2009. Sol-Jel yöntemi ile bakır ve kalay katkılı ZnO ince filmlerin üretilmesi, optik ve mikroyapısal karakterizasyonu. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek lisans tezi.
- Smith, D.L. 1995. “ Thin-Film Deposition Principles and Practice”, s.1-8.
- Somer, M., Hacıoğlu, D., Demirel L.A., Owyang, C., Cabrera, W. C. 2007. Nadir Toprak Metaloksit Nanoparçacık Sentezi, Karakterizasyonu ve Teknolojik Uygulamaları. Proje no: MİSAG-252(102M098), İstanbul, 13.
- Sorar, İ. 2008. Katkılı Ve Katkısız Çinko Oksit (Zno) ince Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S., 2012. İnce Film Üretim Teknikleri, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5):389-401.
- Staff, 1975. Mineral Facts and Problems, Bureau of Mines Bulletin 667, United States Department of the Interior, pp. 891-904.

- Takesue, M., Hayashi, H., Smith Jr, R.R. 2009. Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A Review, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 55, 98-124.
- Taylor S., R. ve Mc Lennan, S. M., 1985. The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell Scientific Publications, 46 pp.
- Tezcan, R., 2007. Metaller Kimyası. Nobel Yayınları, Ankara, 288s.
- Tombak, A. 2012. Al:ZnO İnce Filmlerin Optik Ve Elektriksel Özelliklerine Gama Işınlarnın Etkileri. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü. Yüksek Lisans Tezi.
- Toplan, N., 2010. Sol-gel metodu ile amorf malzeme üretimi sunumu. Sakarya Üniversitesi. <http://web.sakarya.edu.tr/~toplan/amorf3.pdf>.
- Tsurkan, A.E., Fedotova, N.D., Kicherman, L.V. and Pas.ko, P.G. 1975. Semiconductors, 6, 1183
- Tuncel, B.K., 2007. Çinko Oksitin Mikro Yapısal Özelliklerine Nikel Oksitin Etkisi. Sakarya Üniv. Fen Bil. Enst. Y. Lisans Tezi.
- Tüzemen, S., Gür, E., Yıldırım, T., Xiong, G. and Williams, R.T., 2006. An investigation of control mechanisms of the excitonic behavior in reactively sputtered ZnO on (0001) Al₂O₃. Journal of Applied Physics 100 103513.

ÖZGEÇMİŞ

Özlem GÜLDALI, 25.01.1985'te Kocaeli'nin Gölcük ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini İhsaniye Denizevler İlköğretim Okulu'nda tamamladı. Orta öğrenimini Gölcük İmam Hatip Lisesinde ve lise öğrenimini ise Gölcük Anadolu İmam Hatip Lisesinde bitirdi. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde okumaya başladı. 2005 yılında aynı fakültenin Matematik Bölümü'nde çift anadal programına (ÇAP) kayıt oldu. 2008 yılında Fizik ve Matematik Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik EABD'de Yüksek Lisans Eğitimi yapmaya başladı. 2011 yılında Yüksek Lisansını tamamlayarak aynı yıl Fizik EABD'de Doktora programına başladı. Evli ve bir çocuk annesidir.