

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-GEL YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN
NANOKRİSTAL ZnO:Ga İNCE FİMLERİNİN
OPTİK VE MİKROYAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yusuf BİLGİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Ahmet Yavuz ORAL

GEBZE
2008

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-GEL YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN
NANOKRİSTAL ZnO:Ga İNCE FİMLERİNİN
OPTİK VE MİKROYAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yusuf BİLGİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Ahmet Yavuz ORAL

GEBZE
2008

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: Sol-Gel yöntemiyle üretilen nanokristal ZnO:Ga ince filmlerinin optik ve mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi.

YAZAR ADI: Yusuf BİLGİN

Ga katkılı ve katkısız ZnO filmler sol-gel spin kaplama yöntemiyle cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Filmler farklı katkılama konsantrasyonları ve farklı ısıtım sıcaklıklarında elde edilmiştir. Çalışmada çinko kaynağı olarak çinko asetat (ZnAc) kullanılmıştır. Çözücü olarak 2-propanol kullanılmıştır. ZnAc 2-propanol içinde çözüldükten sonra arzu edilen katkılamayı elde edebilmek için çözeltiye değişik kütlelerde Galyum(III)Nitrat Hidrat eklenmiştir. Filmler katkısız, %0,05-%0,1 ve %0,2 Ga katkılı olmak üzere dört farklı katkılama konsantrasyonunda elde edilmiştir. Elde edilen çözeltiler, cam altlık üzerine spin kaplayıcı ile kaplanmıştır. Her film 10 kez döndürme işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama esnasında her döndürme işleminden sonra filmler 250 °C’de 1 dakika ısıtım işlemine tabi tutulmuştur. En son elde edilen filmler 500–550 ve 600 °C olmak üzere üç farklı son ısıtım işlemine tabi tutulmuştur.

Filmlerin optik ve mikroyapısal özelliklerini incelemek amacıyla X ışını kırınımı (XRD), UV-Vis. fotospektrometre ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri yapılmıştır.

Yapılan ölçümler sonucunda katkılama konsantrasyonu ve fırınlama sıcaklığı arttıkça genel olarak filmlerde (002) düzlemi XRD pik şiddetlerinde artma olurken (101) düzleminin pik şiddetinde azalma gözlenmiştir. Katkılama yükseldikçe bazı filmlerin örgü parametrelerinde yükselme gözlenmiştir. Filmlerin SEM fotoğrafları incelendiğinde bütün filmlerin polikristal yapıda olduğu görülmektedir. 550 °C’de ve 600 °C’de elde edilen filmlerde nano boyuttaki boşlukların birleşmesi ile çatlaklar oluştuğu gözlenmiştir. Filmlerin büyük bir çoğunluğu görünür bölgede %70’in üzerinde geçirgenlik göstermiştir. Filmlerin optik geçirgenliği genel olarak artan ısıtım işlem sıcaklığı ile artış göstermiştir.

SUMMARY

TITLE: Investigating optical and microstructure properties of Sol-Gel derived ZnO:Ga nanocrystal thin films.

AUTHOR: Yusuf BİLGİN

Ga doped and undoped films were deposited on glass substrates by a sol-gel spin coating technique. The film have been synthesized at different temperatures and doping concentrations. Before the coating all substrates were cleaned. Zinc Acetate (ZnAc) was used as metal source and 2-propanol was used as solvent. After ZnAc was solved in 2-propanol, different amounts of Gallium (III) Nitrate Hydrate were added to solutions to obtain desired doping concentration. The Ga concentration used in films are 0% (undoped), 0,05%-0,1% and 0,2% respectively. The solution was coated onto glass substrates by a spin coater. Each film was coated ten times onto glass substrates and dried at 250 °C for 1 minute after each coating. The resulting films were annealed at 500-550 and 600 °C respectively.

The X-Ray Diffraction (XRD), UV-Vis photospectroscopy and Scanning electron microscopy (SEM) used to examine the microstructure and optic properties of the films.

In general (002) XRD peaks of the films increased and (101) XRD peaks of the films decreased as the doping concentration and annealing temperature of the films increased. In some of the films, the lattice parameters increased when the doping concentration increased. All films had polycrystalline structure. The films annealed at 550 °C and 600 °C showed cracks and nano pores. In general 0,1% and 0,2% Ga doped films showed larger grain size than undoped and 0,05% doped films. The optical measurements of the films were performed between 350 and 700 nm. The optical transmittance of the films in the visible range (380-750 nm) was about %70 and nearly independent of the wavelength. The direct optical band gap of ZnO films was measured to be between 3.23-3.33 eV. The optical transmittance of the films increased by increasing annealing temperature.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında bana maddi, manevi desteklerini esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. A.Yavuz ORAL’a, Yrd. Doç. Dr. M. Hasan ASLAN’a, Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK’e , Arş. Gör. Necmettin KILINÇ’a ve beni yaşamım boyunca destekleyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLOLAR DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. YARI İLETKENLER	2
2.1 Bant Teorisi	3
2.2. Yarı İletkenleri Katkılama	5
2.2.1 Katkılama Materyalleri	5
2.2.2 Taşıyıcı Konsantrasyonu	6
2.2.3 Bant Yapısına Katkılamanın Etkisi	7
3. XRD	8
3.1. Kırınım ve Bragg Yasası	8
3.2. Diffractometre	9
3.3. X-Işını Kırınımı Teknikleri	10
4. SEM	11
4.1. Elektron Kaynağı	11
4.2. Elektromanyetik Lensler	11
4.3. Görüntünün Oluşturulması	12
4.4. Elektron Demeti İle Materyal Arasındaki Etkileşmeler	13
4.5. Vakum Ortamı	14
5. SOL-GEL	14
5.1 Sol-Jel Kimyası	16
5.2 Sol-Jel Kaplama Yöntemleri	18
5.2.1 Daldırarak Kaplama (Dip Coating)	18
5.2.2 Püskürterek Kaplama (Spray Pyrolysis)	19

5.2.3 Döndürerek Kaplama	19
5.3 Sol-Jel Uygulamaları	20
6. SPİN KAPLAMA (SPIN COATING)	21
6.1 Birinci Adım	21
6.2 İkinci Adım	22
6.3 Üçüncü Adım	22
6.4 Dördüncü Adım	23
6.5 Spin Kaplamada Karşılaşılabilen Sorunlar	24
6.5.1 Kuyruklu Yıldızlar	24
6.5.2 Desenlenmeler	24
7. ZNO'UN ÖZELLİKLERİ	25
7.1. ZnO Nano Yapılarının Fiziksel Özellikleri	25
7.1.1 Mekanik Özellikleri	26
7.1.2 Piezoelektrik Özelliği	27
7.1.3 Elektriksel Özellikler	27
7.1.4 Optik Özellikler	27
7.1.5 Manyetik Katkılama	28
7.1.6 Kimyasal Algılama Özelliği	29
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
8.1 Kaplama Öncesi Hazırlıklar	29
8.2. Çözeltilerin Hazırlanması	30
8.3. İnce Filmlerin Kaplanması	31
8.4. Isıtma İşlemi	31
8.5. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri	33
8.6. Optik Ölçümler	34
8.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	34
9. SONUÇLAR VE İRDELEME	35
9.1 XRD Sonuçları	35
9.2 SEM Sonuçları	39
9.3 Optik Ölçüm Sonuçları	45
10. GENEL SONUÇ VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

λ	Dalga boyu
θ	Kırınım açısı
η	Viskozite
ρ	Yoğunluk
ω	Açısal hız
α	Soğurma katsayısı
v_x	x yönünde ilk rezonans harmoniği
v_y	Enine yönde ilk rezonans harmoniği
a,c	Örgü parametreleri
Al	Alüminyum
at.	Atomik
B	Manyetik alan
CRT	Catot Işın Tüpü
d	Atomlar arası uzaklık, Düzlemler arası uzaklık, Film kalınlığı
DE	Diethylamin
e	Elektronun yükü
E	Elektrik alan
E_g	Bant aralığı
E_{g0}	Temel bant boşluğu
F	Kuvvet
g	Yerçekimi ivmesi
Ga	Galyum
GN	Galyum(III)Nitrat Hidrat
h	Kalınlık
h ν	Foton enerjisi
h_0	Filmin başlangıç kalınlığı
hkl	Dülem indisleri
In	İndiyum
m^*_{cv}	Elektronun azalan etkin kütlesi
$m^*_{d(c)}$	İletken bant durum yoğunluğu etkin kütlesi

$m_{d(v)}^*$	Valans bant durum yoğunluğu etkin kütlesi
n	İletim elektronlarının yoğunluğu
N	Serbest taşıyıcı yoğunluğu
n_i	Öz taşıyıcı konsantrasyonu
p	Elektron hol konsantrasyonu
P	2-Propanol
PG	Polietilen Glikol
R	Alkil
rpm	Dakikadaki dönme sayısı
t	Zaman
T	Optik geçirgenlik
U	Geri çekme hızı
V	Hız
$v.b.$	Ve benzeri
ZA	Çinko asetat
$ZnAc$	Çinko asetat

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 ZnO'nun kristal yapısı.	1
2.1 Yarıiletkenlerin Bant Yapısı.	3
2.2 Fermi-Dirac Dağılımı.	5
2.3 p ve n-tipi materyallerin temas bölgelerinde Fermi düzeylerinin düzenlenmesi sonucu oluşan enerji bandı eğilmesi.	8
5.1 Sol-jel sürecinin şematik gösterimi.	14
5.2 Sol-gel yönteminde alkoksitlerin birleşerek atom grupları oluşturmasının başlaması.	16
5.3 Sol-gel yönteminde atom gruplarının birleşerek daha büyük moleküller oluşturması.	17
5.4 Sol-jel yöntemiyle elde edilen camlar.	17
5.5 Daldırarak kaplama yönteminin şematik gösterimi.	19
6.1 Solüsyonun spin-coater üzerine damlatılması.	21
6.2 Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülmesi.	22
6.3 Spin kaplamada çözeltinin yüksek hızlarda döndürülmesi.	22
6.4 Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülerek jelleşmenin sağlanması.	23
6.5 Spin kaplama yönteminde kuyruklu yıldız oluşumu.	24
6.6 Spin kaplamada oluşan desenlenmeler.	25
7.1 ZnO nano kemerlerinin TEM fotoğrafları (a) durgun (b) x (kalınlık) yönünde ilk rezonans harmoniği, $v_x=622$ KHz, (c) y (enine) yönde ilk harmonik rezonans, $v_y=691$ KHz. (d) ZnO nano kemerlerinin rezonans piki.	26
8.1 Deneylerde kullanılan spin kaplama programı.	31
8.2 Film kaplama aşamalarının özet diyagramı.	33
9.1 500 °C'de fırınlanmış %0,05-%0,1 ve % 0,2 katkılı filmlerin XRD pikleri.	37
9.2 550 °C'de fırınlanmış %0,05-%0,1 ve % 0,2 katkılı filmlerin XRD pikleri.	38

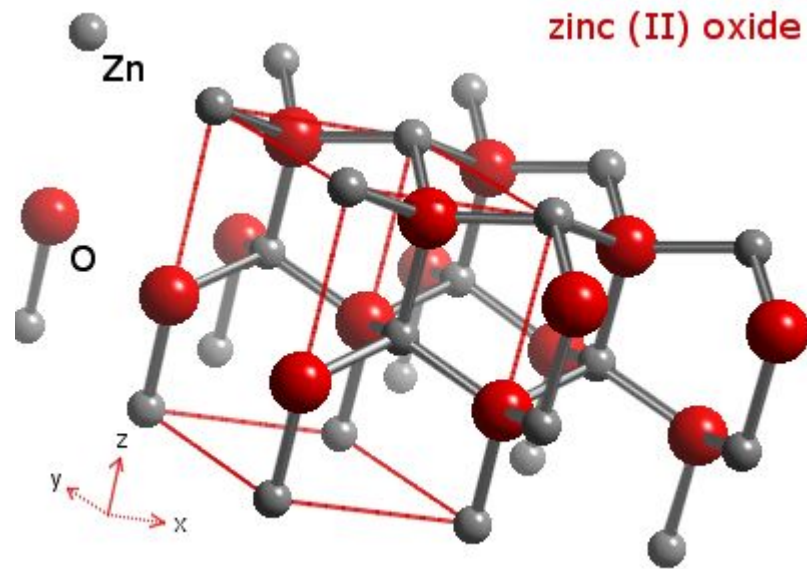
9.3	600 °C’de fırınlanmış %0,05-%0,1 ve % 0,2 katkılı filmlerin XRD pikleri.	38
9.4	500 °C’de fırınlanmış katkısız ZnO filminin SEM mikrografi.	40
9.5	500 °C’de fırınlanmış %0,05 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografi.	40
9.6	500 °C’de fırınlanmış %0,1 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografi.	41
9.7	500 °C’de fırınlanmış %0,2 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografi.	41
9.8	550 °C’de fırınlanmış katkısız ZnO filminin SEM mikrografi.	42
9.9	550 °C’de fırınlanmış %0,05 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografi.	42
9.10	550 °C’de fırınlanmış %0,1 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografi.	43
9.11	550 °C’de fırınlanmış %0,2 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografi.	43
9.12	600 °C’de fırınlanmış katkısız ZnO filminin SEM mikrografi.	44
9.13	600 °C’de fırınlanmış %0,05 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografi.	44
9.14	600 °C’de fırınlanmış %0,1 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografi.	45
9.15	600 °C’de fırınlanmış %0,2 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografi.	45
9.16	500 °C’de ısıtılma tabi tutulmuş filmlerin optik geçirgenlik, dalga boyu grafiği.	46
9.17	550 °C’de ısıtılma tabi tutulmuş filmlerin optik geçirgenlik, dalga boyu grafiği.	47
9.18	600 °C’de ısıtılma tabi tutulmuş filmlerin optik geçirgenlik, dalga boyu grafiği.	47
9.19	550 °C’de ısıtılma tabi tutulmuş katkısız ZnO filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği.	48

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
3.1	Standart bir difraktometrede bulunan parçalar ve bunların işlevleri.	10
4.1	SEM ile materyalden elde edilen salınımlar ve sağladıkları bilgi.	13
5.1	Sol-gel kimyasının anlaşılması için gereken kavramlar.	15
5.2	Sol-jel yönteminin kullanıldığı bazı uygulamalar.	20
5.3	Sol-jel yönteminin üstünlük ve sınırlılıkları.	20
7.1	ZnO'un temel fiziksel özellikleri.	25
8.1	Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, bu maddelerin kimyasal formülleri ve mol ağırlıkları.	30
8.2	Deneylerde kullanılan maddelerin miktarları.	30
8.3	Deneylerde kullanılan katkılama konsantrasyonları ve ısıt işlemler.	32
9.1	Farklı konsantrasyonlardaki, farklı ısıt işlemlere tabi tutulmuş filmlerin örgü parametreleri.	37
9.2	Filmlerin optik bant genişliği.	49

1. GİRİŞ

ZnO, üstün özellikleri ve saydam iletkenliğinden dolayı birçok araştırmaya konu olmuştur (Hartnagel et al, 1995). İndiyum kalay oksit (ITO) veya kalay oksit (SnO_2) gibi materyaller uzun süredir saydam iletken olarak kullanılmaktadır. ZnO indirgenmiş hidrojen karşısındaki kararlılığı ve düşük maliyeti gibi özellikleri nedeniyle ITO ve SnO_2 'nin yerine geçmeye aday bir materyaldir (Major et al.,1986). Amorf silikon güneş pili, sıvı kristal ekran, gaz sensörü, ultrasonik dönüştürücü ve enerji verimli pencereler gibi ZnO uygulamaları önceki araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir. ZnO yüksek saydamlık, iyi ışık yakalama karakteristiği ve yeterince düşük direnç gösteren sayılı materyallerden olduğundan özellikle fotovoltaikler için önemli bir materyaldir. Saf ZnO, n-tipi geniş bant aralığına sahip (3,4 eV) hekzagonal Wurtzite (Şekil 1.1) yapısında bir yarı iletkendir. Normal koşullar altında direnci yüksektir. ZnO'nun optik ve elektriksel özelliklerini geliştirmek için genellikle Group III elementleri (B, In veya Al) katkılaması yapılır. Katkılamanın diğer bir olumlu etkisi filmi yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıya getirmesidir (Minami et al., 1985).



Şekil 1.1 ZnO'nun kristal yapısı

Sputtering, spray pyrolysis, kimyasal buhar kaplaması, sol-gel, lazer kaplama, gibi birçok kaplama tekniği önceki araştırmacılar tarafından metal oksit ince filmlerin üretmek için kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan sol-gel tekniği 1990'ların başında geliştirilen bir yöntemdir ve genellikle Al veya In katkılı ZnO filmleri elde etmek için kullanılmıştır (Tsuchiya et al., 1994). Ga katkılı ZnO filmler elde etmek için genellikle kullanılan kaplama teknikleri spray pyrolysis, sputtering ve kimyasal buhar kaplama teknikleridir. Bu çalışmada ZnO:Ga filmleri sol-gel spin kaplama tekniği ile elde edilmiştir. Sol-gel tekniğinin maliyetinin düşük olması, kimyasal kompozisyonu kontrol etmenin daha kolay olması, vakum pompası, vakum çemberi v.b. araçlara gerek duymaması, uygulanmasının diğer yöntemlere göre daha kolay olması gibi avantajları vardır. Sol-gel tekniğinin film kalınlığını kontrol altında tutmanın daha zor olması ve optimum kalınlık değerleri aşıldığında bazı sorunlarla karşılaşılması, yüksek kalitede ince film kristali elde etmede diğer yöntemlere göre daha az ideal olması ve solüsyonun yüzeye yapışabilir olmasını gerektirmesi gibi sınırlılıkları vardır.

2. YARI İLETKENLER

Yarı iletken elektriksel iletkenliği geçici veya kalıcı olarak geniş bir aralıkta kontrol edilebilen bir katıdır. Yarı iletkenler ekonomik ve teknolojik olarak oldukça büyük öneme sahiptirler. Bilgisayarlar, cep telefonları, dijital ses çalarlar gibi elektriksel cihazların en önemli gereçlerinin birçoğu yarı iletken cihazlardan elde edilir.

Yarı iletkenler yalıtkanlara çok benzer. Yalıtkanlar ile iletkenleri ayıran en önemli özellik elektronları serbest hareket edebilmesi için aşmaları gereken bant aralığıdır. Yarı iletkenlerde yalıtkanlarda olduğu gibi oda sıcaklığında çok az elektron iletkenlik için gerekli olan serbest bant aralığını geçecek termal enerjiye sahiptir. Bu nedenle katkısız yarı iletkenler ve yalıtkanlar dışardan uygulanan bir elektriksel alan olmadıkça benzer elektriksel özellikler gösterirler. Daha küçük bant genişliğine sahip yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerini sıcaklık ile kontrol etmek daha kolaydır.

Yarıiletkenlerin asıl elektriksel özellikleri genellikle safsızlıklar ile elde edilir. Bu işleme katkılama denir. Genellikle her bir safsızlık atomunun katıya serbest hareket eden bir elektron veya bir boşluk eklediğini varsaymak geçerli bir yaklaşımdır. Yeterli katkılama ile yarıiletkenler neredeyse metaller kadar iletken olabilir. Safsızlığın türüne bağlı olarak yarıiletkenin katkılanmış bölgesi daha fazla elektron veya hol içerebilir. Elektronların ilettime daha çok katkı sağladığı yarı iletkenlere n-tipi, hollerin ilettime daha çok katkı sağladığı yarı iletkenlere ise p-tipi yarı iletken denir (Simon,1981).

2.1 Bant Teorisi

Bir atom kesikli enerji düzeylerine sahiptir. İki atom bir araya geldiğinde her bir enerji düzeyi daha yüksek ve daha düşük enerji seviyelerine ayrılarak moleküler orbitalleri oluştururlar. Atom sayısı bir kristaldeki gibi çok yükseldiğinde enerji düzeyleri artar ve bant yapısı ortaya çıkar. Yarıiletkenler birçok bant içerir. Eğer en yüksek işgal edilmiş durum ile en düşük işgal edilmemiş durum arasında büyük bir enerji farkı varsa bir bant genişliği ortaya çıkar.



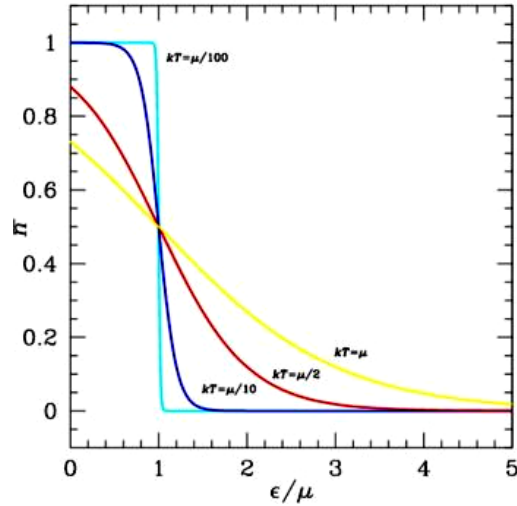
Şekil 2.1 Yarıiletkenlerin Bant Yapısı

Diğer katılarda olduğu gibi yarıiletkenlerde de elektronlar sadece belirli bantlardaki enerjilere sahip olabilirler. Enerji bantlarının her biri farklı kuantum durumları ile ilgilidir ve düşük enerjili (çekirdeğe yakın olan) durumların çoğu doludur. Bu durumlara valans bandı denir. Yarıiletkenler ve yalıtkanlarda metallerden farklı olarak genel durumda valans bandı neredeyse tamamen doludur. Yarıiletkenlerdeki elektronlar valans bandından iletim bandına bant genişliğine bağlı olarak uyarılabilir. Yalıtkanlar ile yarıiletkenler arasındaki fark bant aralığının genişliğinden kaynaklanır. Bir yarıiletkenin sıcaklığı mutlak sıfırın üstüne çıkartıldığında elektronların bir kısmı valans bandından iletim bandına geçecek enerjiye ulaşırlar.

İletim bandına geçen elektronlar valans bandında işgal edilmemiş elektron boşlukları (holler) bırakırlar. Hem iletim bandındaki elektronlar hem de valans bandındaki holler elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Holler tek başlarına hareket etmezler ancak komşu elektronlar bu holleri doldurarak geride yeni bir hol oluştururlar. Bu şekilde holler pozitif yüklü parçacıklar gibi davranırlar.

Katıdaki komşu iki atom arasındaki kovalent bağ tek bir elektron ile atom arasındaki bağdan on kat daha güçlüdür. Bu nedenle serbest elektronlar kristal yapısını bozmaz. Elektronların enerji dağılımı hangi enerji durumlarının boş hangilerinin dolu olduğunu tanımlar. Bu dağılım Fermi-Dirac istatistiği ile tanımlanır. Dağılım elektronların sıcaklık ve Fermi enerjisi veya Fermi düzeyi ile karakterize edilir. Mutlak sıfırın altındaki şartlarda Fermi enerjisi elektronların işgal ettiği en üst enerji düzeyi olarak tanımlanabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda Fermi enerjisi bir durumun işgal edilme olasılığının 0.5'e düştüğü enerji olarak tanımlanabilir.

Elektron enerji dağılımının sıcaklığa bağlılığı yarı iletkenlerin iletkenliklerinin neden sıcaklığa sıkı bir şekilde bağlı olduğunu açıklar.



Şekil 2.2 Fermi-Dirac Dağılımı.

2.2. Yarı İletkenleri Katkılama

Yarı iletkenleri elektronik cihazların imalatında kullanılabilen yararlı materyaller yapan özellik iletkenliklerinin kristal yapılarına müdahale ederek rahatlıkla değiştirilebilmesidir. Yarı iletkenlerde kontrollü olarak kirlilik yaratmaya katkılama denir.

2.2.1 Katkılama Materyalleri

Doğru katkılama maddesinin seçimi hem katkılanacak materyalin hem de katkı maddesinin atomik özelliklerine bağlıdır. Genellikle yarıiletken de istenilen değişikliği yapacak katkılama maddeleri alıcı (acceptor) veya verici (donor) olarak sınıflandırır. Verici atomlar yarıiletkene katkılандığı zaman materyale zayıf bağlı valans elektronları sağlarlar. Bu şekilde katkılama sonucunda yarıiletkende negatif yük taşıyıcı fazlalığı oluşur. Bu zayıf bağlı elektronlar kristal örgüsü içinde görece serbest hareket ederler ve bir elektrik alanının varlığında iletkenliğe katkıda bulunurlar. Verici atomlar iletkenlik bandı sınırının altında ve bu sınıra çok yakın enerji durumları oluştururlar. Bu enerji durumunda bulunan elektronlar oda sıcaklığında

rahatlıkla iletim bandına geçerek serbest elektron olarak davranırlar. Bu durumun tersine alıcılar holler oluşturlar.

Verici atomlar ile katkılanan yarıiletkenler n-tipi yarıiletken olarak adlandırılırken, alıcı atomlar ile katkılanan yarıiletkenler p-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Yarıiletkenleri n veya p tipi olarak adlandırılması materyaldeki çoğunluk taşıyıcıların yükünün cinsini gösterir.

Örneğin saf silikon dört adet valans elektronuna sahiptir. Silikon için katkılama da genellikle grup III veya grup V elementleri kullanılır. Grup III elementlerinin tümü üç adet valans elektronuna sahiptir. Bu nedenle grup III elementleri silikona katkıldıklarında alıcı olarak davranırlar. Grup V elementleri ise beş valans elektronuna sahiptir. Bu gruptaki elementler silikona katkıldıklarında verici olarak davranırlar. Bu nedenle bor ile katkılanan silikon kristali p-tipi iletkenlik gösterirken fosfor ile katkılanan silikon kristali n-tipi iletkenlik gösterir.

2.2.2 Taşıyıcı Konsantrasyonu

Katkısız yarıiletken eklelen katkı maddesi konsantrasyonu bu yarıiletkenin birçok elektriksel özelliğini dolaylı olarak etkiler. Katkılamanın doğrudan etkilediği en önemli faktör materyaldeki taşıyıcı konsantrasyonudur. Katkısız bir yarıiletkende termal denge durumunda elektron ve hol konsantrasyonu eşittir. Bu durum aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

$$n=p=n_i \quad (2.1)$$

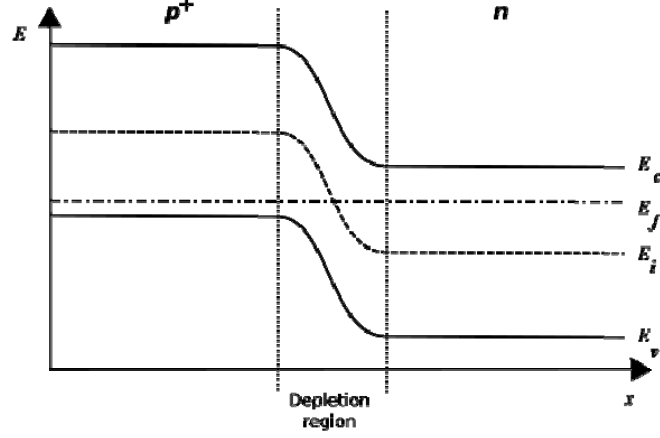
Burada n iletim elektronlarının yoğunluğu, p elektron hol konsantrasyonunu ve n_i materyalin öz taşıyıcı konsantrasyonudur. Öz taşıyıcı konsantrasyonu materyalden materyale değişir ve sıcaklığa bağlıdır. Örneğin silikon için n_i değeri 300 Kelvin sıcaklıkta yaklaşık $1,18 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ tür.

Genellikle katkılama konsantrasyonundaki artış, iletkenlik için daha fazla taşıyıcı yoğunluğu sağlayacağından iletkenlikte artışa neden olur. Katkılanmış yarıiletkenlerdeki örgü kusurlarının konsantrasyonu katkısız yarıiletkene göre daha düşüktür. Örneğin katkısız silikon kristalinde 1 cm^3 'te yaklaşık 5×10^{22} atom vardır. Silikon için katkılama konsantrasyonu 10^{13} ile 10^{18} cm^{-3} arasında değişebilir.

2.2.3 Bant Yapısına Katkılamanın Etkisi

Bir yarıiletken kristalini katkılama bant aralığında katkılama türüne yakından bağlı izinli enerji durumları oluşmasını sağlar. Başka bir ifadeyle verici katkılayıcılar iletkenlik bandına yakın durumlar oluştururken, alıcı katkılayıcılar valans bandı yakınlarında durumların oluşmasına neden olur. Bu enerji durumları ile en yakın enerji bandı arasındaki aralık genellikle katkılama sitesi bağlanma enerjisi (E_B) ile ilişkilendirilir ve görece küçüktür. Örneğin silikon hacmindeki bor için E_B değeri $0,045 \text{ eV}$ 'tur. Silikonun bant genişliği ise $1,12 \text{ eV}$ 'tur. E_B çok küçük olduğundan katkı atomlarının iyonize olması ve iletkenlik veya valans bandında serbest taşıyıcılar oluşturması çok küçük bir enerji gerektirir. Genellikle oda sıcaklığından kaynaklanan termal enerji katkılayıcıların birçoğunun iyonize olması için yeterlidir.

Aynı zamanda katkılayıcılar materyalin Fermi düzeyinin en büyük katkılama konsantrasyonu ile ilişkili enerji bandına doğru kaymasında önemli bir etkiye sahiptirler. Bir sistemde termodinamik denge durumunda Fermi düzeyinin sabit kalması gerektiğinden farklı özelliklerdeki materyal katman yığınları birçok yaralı elektriksel özelliğin doğmasına neden olurlar. Örneğin p-n eklemine özellikleri, p ve n-tipi materyallerin temas bölgelerinde Fermi düzeylerinin düzenlenmesi sonucu oluşan enerji bandının eğilmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.3 p ve n-tipi materyallerin temas bölgelerinde Fermi düzeylerinin düzenlenmesi sonucu oluşan enerji bandı eğilmesi.

Bu etki yukarıdaki bant diyagramında gösterilmiştir. Bant diyagramı valans bandı ve iletkenlik bandı sınırının uzaysal boyutlara (genellikle x eksenine) bağlı değişimini göstermektedir. Diyagramda katkılı kristalin Fermi enerjisi ve katkılanmadığı durumdaki Fermi enerjisi de gösterilmektedir. Bu diyagram kullanılarak birçok yarıiletken cihazın çalışma prensibi açıklanabilmektedir.

3. XRD

X-ray saçılması teknikleri kristalik yapı, kimyasal kompozisyon, fiziksel özellikler hakkında bilgi sağlayan ve yapıya zarar vermeyen analitik teknikler ailesidir. Bu teknikler bir numuneye gönderilen x-ışını demetinin saçılmadan sonraki şiddetinin, ışının gelme ve saçılma açısı, polarizasyon, dalga boyu, enerji gibi faktörlerin fonksiyonu olarak incelenmesine dayanır (Warren, 1969).

3.1. Kırınım ve Bragg Yasası

Dalgalar tekrarlanan uzaklığı dalga boyuna yakın olan düzenli bir yapı ile etkileşime girdiğinde kırınım gerçekleşir. Örneğin ışık, birkaç bin angstrom aralıkları bulunan bir ızgarada kırınımına uğrar.

X-ışını, kristal yapısına sahip bir katıdaki atomlar arası uzaklığa yakın birkaç angstrom civarında bir dalga boyuna sahiptir. Bu durum X-ışınının, düzenli bir yapıya sahip kristal yapısındaki minerallerde kırınımına uğrayabileceğini gösterir. Bu şartlar sağlandığında X-ışını kırınımına uğrar ve yapıcı girişim oluştur. 1912’de W.L. Bragg makul faktörlere bağlı bir bağıntı geliştirmiştir. Bu faktörler şunlardır;

1. Benzer atomik düzlemler arası uzaklık (d).
2. Kırınım açısı teta. Kırınım ölçer bu açığı iki kez ölçer. Bu nedenle ölçülen açığa 2-teta denir.
3. Gelen X-ışının dalga boyu (lamda).

Bu faktörlere bağlı olarak Bragg yasası aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$n.\lambda=2.d.\sin\theta \quad (3.1)$$

Burada n, bir tam sayıdır.

λ , Angstrom olarak dalga boyu.

d, angstrom olarak atomlar arası uzaklık.

θ , derece olarak kırınım açısıdır.

3.2. Difraktometre

Difraktometre herhangi bir kristal yapısındaki katının kırınım desenini elde etmek için kullanılır. Kırınım deseni ile bilinmeyen bir katının yapısı incelenebilir veya bilinen bir katının atomik boyutta yapısı karakterize edilebilir. Binlerce mineralin X-ışını kırınım bilgisi standartlaştırılmıştır. Bunların çoğu “JCPDS-International Centre for Diffraction Data” tarafından yayınlanmıştır.

Standart bir difraktometre aşağıdaki parçalardan oluşur (Argast, 1998).

Tablo 3.1 Standart bir difraktometrede bulunan parçalar ve bunların işlevleri.

Difraktometre Parçaları ve İşlevleri
Chiller, X-ışını tüpünü soğutmak için temiz su sağlar.
Difractometre ve yanbirimleri için akımı düzenleyen regülatör.
Difractometreye komut gönderen ve difraktometreden gelen verileri kaydeden bilgisayar.
Şeritli kayıt aygıtı.
X-ışını kaynağı olarak kullanılan tüp. Bu tüpten elde edilen X-ışınları grafit kristalden geçirilerek tek bir demet şekline sokulur.
Teta dengeleyici yarık. Bu X-ışınlarının örneğe ulaşmadan önce tamamen paralel olmasını sağlar.
Numune odası. Numunemizi tutmak için kullanılır.
Pırıltı sayacı. X-ışınının şiddetini ölçer.
Açıölçer.

3.3. X-Işını Kırınımı Teknikleri

X-ışını kırınımı teknikleri x-ışınlarının kristal yapısına sahip katılardan elastik saçılmasına dayanır.

Tek kristal X-ışını kırınımı: Bu teknik en basit inorganik katılardan, kompleks makro moleküllere kadar bir çok kristal materyalin yapısının incelemede kullanılmıştır. Toz Kırınımı: Bu teknik polikristal veya toz halindeki katı numunelerin kristalik yapı, kristalleşme büyüklüğü (grain büyüklüğü) ve tercih edilen oryantasyon gibi özellikleri incelemede kullanılır. Bu teknik ile bilinmeyen numunelerin yapısı, “International Centre for Diffraction Data” tarafından sağlanan veri tabanı ile kıyaslama yapılarak incelemede sıklıkla kullanılır. Bu yöntem kristal yapıların gerinimini ölçmede de sıklıkla kullanılır. Yüksek Çözünürlük X-Işını Kırınımı: Bu teknik ince epitaksiyal filmlerde kalınlık, kristalik yapı, gerinim gibi özellikleri incelemede kullanılır. X-ışını kutup şeması analizleri: Bu teknik ile ince

film örneklerindeki kristal oryantasyonu ve dağılım gibi özellikleri belirlemede kullanılır (Warren, 1969).

4. SEM

SEM (Scanning Electron Microscope) materyalleri görüntülemek için ışık yerine elektronları kullanan bir mikroskoptur.

SEM yüksek çözünürlükte resimler elde etmemizi sağlar. Bu şekilde materyallerin birçok özelliği yüksek büyütme oranı ile analiz edilebilir. İncelenecek örneklerin SEM ile görüntülenmesi görece kolaydır. Çünkü SEM’de incelenecek örneğin iletken olmasını gerektirir. Yüksek büyütme oranı, derinlemesine odaklanma, yüksek çözünürlük ve örneğin kolay gözlemlenebilir olması SEM’i birçok araştırma dalında sıkça kullanılan bir araç yapar.

4.1. Elektron Kaynağı

Elektron demeti farklı maddelerin kullanılabildiği bir flaman ile elde edilir. Bu flamanlardan en sık olarak kullanılanı tungsten tabancasıdır. Bu flaman bir tungsten halkasıdır ve katot olarak kullanılır. Bu halka uygulanan voltaj ile ısınır. Flamana göre daha pozitif olan anot elektronlara çekici bir kuvvet uygular. Bu kuvvetin etkisiyle elektronlar anoda doğru ivmelenir. Lantan Hekzaborit (LaB_6) flamanlar ve alan yayıcı tabancalar diğer flaman çeşitlerindendir.

4.2. Elektromanyetik Lensler

Manyetik lensler bakır tel sargıların demir kutup parçalarının üzerine sarılması ile elde edilir. Sargılardaki akım bir manyetik alan oluşturur. Dairesel olarak simetrik olan manyetik alan homojen değildir ve merkezde zayıf, kenarlarda ise daha güçlüdür. Merkeze yakın bölgelerden geçen elektronlar merkez ekseninden uzak bölgelerden geçen elektronlara göre daha az sapmaya uğrayarak geçerler. Bu şekilde paralel bir elektron demeti bir noktaya doğru odaklanır.

Bir manyetik alanda elektronlar Lorentz kuvveti F 'nin etkisinde kalır.

$$F = -e(E + V \times B) \quad (4.1)$$

$$|F| = eVB \sin(\theta) \quad (4.2)$$

Burada E elektrik alanı, B manyetik alanı, e elektronun yükünü, V elektronun hızını göstermektedir. Böylece manyetik lensin odaklama etkisi B manyetik alanı ile artar. F kuvveti V ile B 'ye diktir. Bu elektronların spiral bir yörünge izlemelerine neden olur. Bunun sonucunda elde edilen görüntü örneğe göre terstir (Krumeich, 2007).

4.3. Görüntünün Oluşturulması

Elektron tabancasından elde edilen elektronlar manyetik lensler ile odaklandıktan sonra örneğe çarpar. Örneğe çarpan bu elektronlar ikincil elektronların oluşmasını sağlar. İkincil elektronlar metallerde genellikle iletim bandı elektronları iken yarı iletken ve yalıtkanlarda valans bandı elektronlarıdır. Örnekten saçılan bu elektronlar ile gelen elektronlar arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. İkincil elektronlar bir ikincil detektör (secondary dedector) ile algılanır. Birçok SEM'de ikincil detektör olarak Everhart-Thornley detektörü kullanılır.

Örneğe gönderilen elektronların bir kısmı saçılmaya uğrar. Burada elastik ve inelastik olmak üzere iki çeşit saçılmadan bahsedilebilir. Elastik saçılma sonucunda bazı elektronlar örnekten geri saçılır ve neredeyse enerji değişimi göstermezler. Bu elektronlar da bir geri saçılma detektörü (backscatter dedector) yardımıyla toplanarak ayrı bir görüntüleme elde edilebilir.

Gerek ikincil detektör gerekse geri saçılma detektörü ile toplanan elektronlar voltaja çevrilir ve bu voltaj yükseltilir. Yükseltilecek voltaj bir CRT ekranına

uygulanarak ekranda saçılmaya göre değişen şiddette bir nokta elde edilir. Örneğin taranması ile bu şekilde elde edilen binlerce farklı şiddetteki nokta bize örneğin topografyası hakkında bilgi verir.

4.4. Elektron Demeti İle Materyal Arasındaki Etkileşmeler

SEM’de gönderilen elektron demetinin örneğe çarpmasının ardından birçok foton ve elektron salınımı gerçekleşir. Bunlar aşağıdaki tablodaki gibi sıralanabilir.

Tablo 4.1 SEM ile materyalden elde edilen salınımlar ve sağladıkları bilgi.

Salınım	Sağladığı Bilgi
X-Işınları	Örneğin bütün hacmindeki atomik kompozisyon hakkında bilgi sağlar.
Auger Elektronlar	Yüzeydeki atomik kompozisyon hakkında bilgi sağlar
Birincil Geri Saçılan Elektronlar	Atom numarası ve topolojik bilgi sağlar.
Katot Işınması	Elektriksel bilgi sağlar.
İkincil Elektronlar	Topolojik bilgi sağlar.
Örnek akımı	Elektriksel bilgi sağlar.

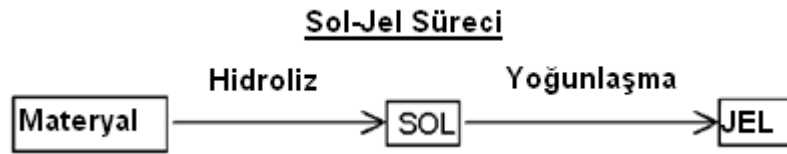
SEM ile bütün bu sinyaller elde edilebilmekle beraber genellikle X-ışınları, birincil geri saçılan elektronlar ve ikincil elektronlar ile elde edilen bilgiler kullanılır.

4.5. Vakum Ortamı

SEM’de çalışmalar vakum ortamında yapılmalıdır. Bunun için birçok neden bulunmaktadır. Eğer ortam vakum edilmez ise elektron demetinin yüksek kararsızlığından ötürü elektron demeti üretilemez veya kalıcı olması sağlanamaz. Ortamda bulunan gazlar elektron kaynağı ile etkileşime girerek yanmasına neden olabilir veya elektron demeti bu gazların iyonlaşmasına neden olarak rasgele yüklerin oluşmasına neden olabilirler. Elektron demetinin örneğe ulaşması güçleşir. Ortamdaki gaz veya mikroskobun kendinden kaynaklanabilecek moleküller örnek ile bileşikler oluşturarak örneğin safsızlığını etkileyebilirler. Bu ışık şiddetinin azalmasına veya görüntüde belirsizliklerin oluşmasına neden olacaktır (Klesel, 2005).

5. SOL-GEL

Sol-jel cam, jel ve seramik tozları elde etmede kullanılan bir kimyasal sentezleme yöntemidir. Bu yöntem bir solüsyonda (sol) bulunan metal alkoksitlerin zamanla polimerleşerek jel oluşturması şeklinde özetlenebilir.



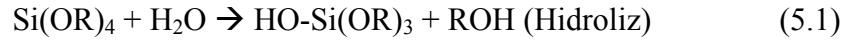
Şekil 5.1 Sol-jel sürecinin şematik gösterimi.

Tablo 5.1 Sol-gel kimyasının anlaşılması için gereken kavramlar.

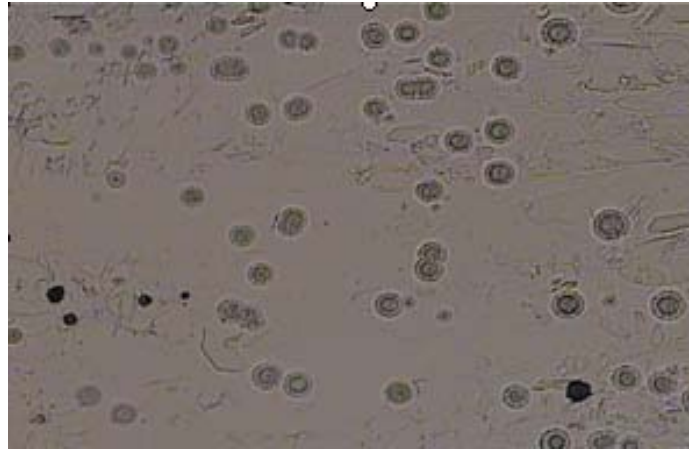
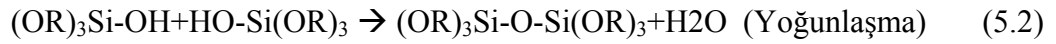
Kavram	Tanım
Kolloid	Kolloid ayrılmış fazların çok küçük olduğu (1–1000 nm) ve bu nedenle gravitasyonel kuvvetin ihmal edilebildiği, etkileşimlerin kısa erimli Van-der Walls etkileşimi, yüzey yükleri gibi etkileşimlere daha çok bağlı olduğu süspansiyondur.
Sol	Katı parçacık veya kümelerin bir sıvıdaki kolloidal süspansiyonudur.
Ligand	Metal-organik bileşikte metal içermeyen kısımdır. Başka bir deyişle bir metal katyon merkezi ile bileşerek kompleks oluşturan iyon veya moleküldür.
Metal Alkoksit	Bir metal veya metalloid atomuna bağlı organik liganda sahip metal organik bileşiktir.
Alkoksit	Sıvı formundaki metal-organik bileşimdir. Örneğin Silikon Tetraethoksit (TEOS) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Alkan	Tekbir bağ ile bağlı sadece karbon ve hidrojenden oluşmuş moleküldür. Örneğin Metan (CH_4), etan (C_2H_6), $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
Alkil	Alkan molekülünden bir hidrojen alınarak elde edilmiş ligandır. Örneğin Metil CH_3 , Etil C_2H_5 .
Alkol	Bir alkil grubuna OH (Hidroksil) grubu ekleyerek oluşturulan moleküle denir. Örneğin metanol (CH_3OH), etanol (etil alkol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ v.b.
Alkoksi	Alkoldeki hidroksilden bir hidrojen alınarak elde edilen liganda denir. Örneğin methoksi (OCH_3) ethoksi (OC_2H_5).
Hidroliz	Bir hidroksil iyonunun metal atomuna bağlandığı reaksiyona denir.
Yoğunlaşma	Hidrolize olmuş moleküllerin birbirine bağlanmasına denir.

5.1 Sol-Jel Kimyası

Sol-Jel tekniğinde öncelikle uygun alkoksitler kullanılarak kolloidal bir süspansiyon oluşturulur. Örnek olarak $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ verilebilir. Elde edilen solüsyonda art arda hidroliz ve yoğunlaşma tepkimeleri gerçekleşerek atom grupları oluşur. Aşağıda örnek bir tepkime verilmiştir.



Burada R bir alkildir.



Şekil 5.2 Sol-gel yönteminde alkoksitlerin birleşerek atom grupları oluşturmasının başlaması.

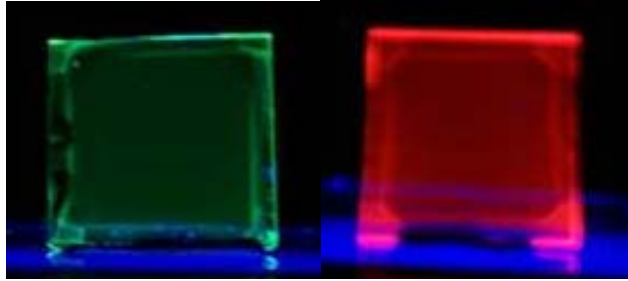
Reaksiyonun devamında Si-O-Si bağları polimerleşme süreci ile birleşerek daha büyük moleküller oluşturur. Molekül makroskobik boyutlara ulaştığında jel oluşur.



Şekil 5.3 Sol-gel yönteminde atom gruplarının birleşerek daha büyük moleküller oluşturması.

Jel kurutularak düşük sıcaklıklarda ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) hidroliz sonucu oluşan su ortamdan uzaklaştırılır.

Son olarak yapı yüksek sıcaklıklarda ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) fırınlanarak organik ve diğer atıklar buharlaştırılır. Bu son işlemden sonra arzu edilen seramik elde edilir.



Şekil 5.4 Sol-jel yöntemiyle elde edilen camlar.

5.2 Sol-Jel Kaplama Yöntemleri

Sol-Jel kaplama yöntemleri üç tanedir. Bunlar, daldırarak kaplama (dip coating), spin-kaplama (spin-coating) ve püskürterek kaplama (spray pyrolysis) yöntemleridir.

5.2.1 Daldırarak Kaplama (Dip Coating)

Daldırarak kaplama, temel olarak bir tabakayı, solüsyon içine daldırma ve daha sonra tabakayı yavaşça geri çekmekle gerçekleştirilen bir kaplama tekniğidir. Tabaka dışarı doğru çekilirken fazla solvent tabakadan ayrılır. Daha sonra solvent buharlaşarak ince film elde edilir. Genellikle daldırma birkaç kez tekrarlanarak daha kalın bir film elde edilir. Tek bir daldırma ile elde edilen ideal film kalınlığı 0,1 – 0,45 µm arasındadır. Film bundan daha kalın olursa çözelti kurutulduğunda filmdeki yapışma kuvveti filmin taban yüzeyine paralel yönde daralmaya zorlayarak filmin kırılmasına neden olabilir. Daldırarak kaplamada film kalınlığı aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir.

$$h = c_1 \sqrt{\frac{\eta U}{\rho g}} \quad (5.3)$$

h =kalınlık

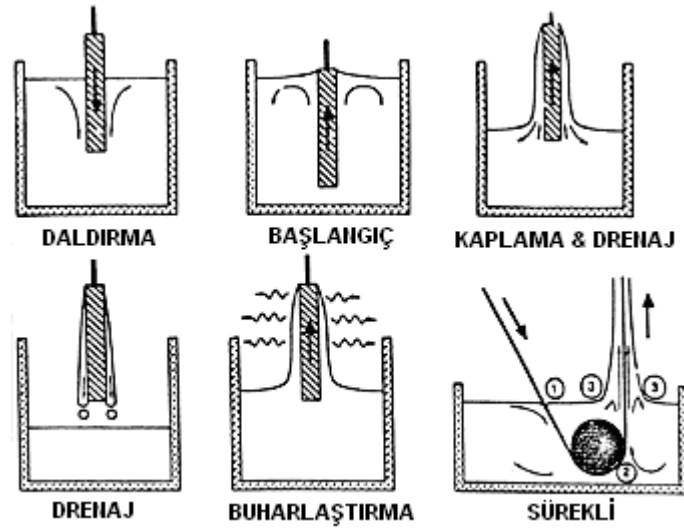
c_1 =sabit

U =geri çekme hızı

η =viskozite

ρ =yoğunluk

g =yerçekimi ivmesidir.



Şekil 5.5 Daldırarak kaplama yönteminin şematik gösterimi.

5.2.2 Püskürterek Kaplama (Spray Pyrolysis)

Bu yöntemde solüsyon ısıtılmış tabakaya püskürtülür. Sprey damlacıkları tabakaya çarptığında çözünen madde tabaka üzerinde yoğunlaşırken solvent buharlaşır. Bir süre sonra yüzeyde ince film oluşur.

5.2.3 Döndürerek Kaplama

Spin-kaplamada birkaç damla solüsyon taban üzerine damlatılır. Taban 3000–4000 rpm'e varan hızlarda döndürülür. Taban dönerken solüsyon tabakaya yayılır ve solvent buharlaşmaya başlar. Solventin büyük bir kısmı buharlaştıktan sonra ince film elde edilir.

Film tabanda kalan solventi buharlaştırmak için düşük sıcaklıklarda (~100–200 °C) ısıtılır. Bu işlem birkaç kez tekrar edilir. Elde edilen film kalan organikleri buharlaştırmak için yüksek sıcaklıklarda (~300–600 °C) fırınlanır.

5.3 Sol-Jel Uygulamaları

Sol jel yönteminin kullanıldığı bazı uygulamalar aşağıdaki tablodaki gibi verilebilir.

Tablo 5.2 Sol-jel yönteminin kullanıldığı bazı uygulamalar.

Mikro devre üretiminde - fotoresistleri kaplamada.
Magnetik disk kaplamalarında.
Düz ekran display kaplamalarında- Antireflection kaplamalarında.
Kopmak Disklerde-DVD, CD ROM, v.b.
Televizyon tüpü fosforu kaplamada.
Kimyasal veya termal koruyucu katmanlarda.
Optik amaçlı filtre kaplamalarında.
Sol-Jel cam elde etmede.
İnce seramik tozları elde etmede.

Sol jel yönteminin üstünlükleri ve sınırlılıkları aşağıdaki tablodaki gibi özetlenebilir.

Tablo 5.3 Sol-jel yönteminin üstünlük ve sınırlılıkları.

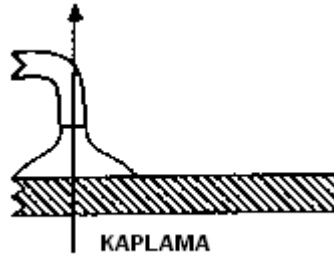
Üstünlükleri	Sınırlılıkları
Maliyeti düşüktür.	Film kalınlığını kontrol altında tutmak daha zordur.
Kimyasal kompozisyonu kontrol etmek daha kolaydır.	Yüksek kalitede ince film kristali elde etmede diğer yöntemlere göre daha az idealdir.
Vakum pompası, vakum çemberi v.b. araçlara gerek duymaz.	Solüsyonun yüzeye yapışabilir olması gerekir.
Uygulanması diğer yöntemlere göre daha kolaydır.	

6. SPİN KAPLAMA (SPIN COATING)

Spin-kaplamada birkaç damla solüsyon taban üzerine damlatılır. Taban 3000–4000 rpm’e varan hızlarda döndürülür. Taban dönerken solüsyon tabakaya yayılır ve solvent buharlaşmaya başlar. Solventin büyük bir kısmı buharlaştıktan sonra ince film elde edilir. Tabanda kalan solventi buharlaştırmak için düşük sıcaklıklarda ($\sim 100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$) ısıtılır. Bu işlem birkaç kez tekrar edilir. Elde edilen film kalan organikleri buharlaştırmak için yüksek sıcaklıklarda ($\sim 300\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$) fırınlanır. Spin kaplama yöntemi aşağıdaki şekilde adım adım incelenebilir.

6.1 Birinci Adım

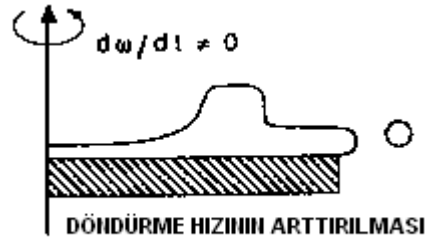
Solüsyonun bir taban üzerine damlatılmasıdır. Bu adımda önemli olan solüsyonun büyük partiküllerden arındırılmış olması ve yüzeye yapışabilir bir özellik göstermesidir.



Şekil 6.1 Solüsyonun spin-coater üzerine damlatılması.

6.2 İkinci Adım

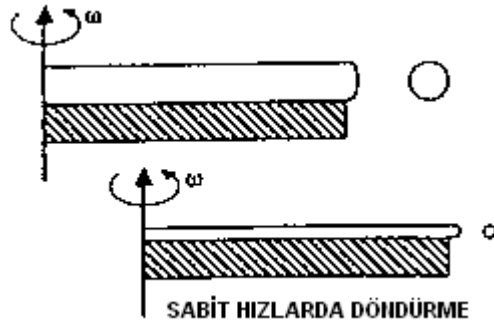
Solüsyonun tabana yayılması ve fazla solüsyonun atılarak ince filmin oluşması için tabanı ivmelendirilmesidir. Bu aşamada hız < 500 rpm'dir.



Şekil 6.2 Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülmesi.

6.3 Üçüncü Adım

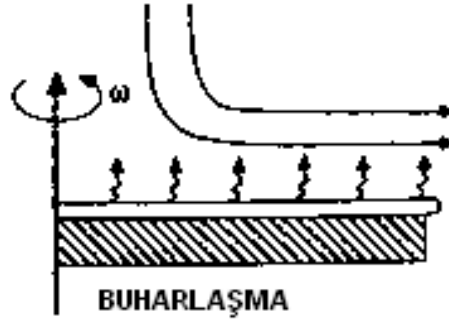
Bu adımda taban sabit bir hızla döner ve solüsyondaki viskoz kuvvetleri akışkanın daha çok incelmeye engel olur. Hız ~ 2000 – 4000 rpm'dir.



Şekil 6.3 Spin kaplamada çözeltinin yüksek hızlarda döndürülmesi.

6.4 Dördüncü Adım

Bu adımda film incelendiğinden viskoz kuvvetlerinin etkisinin yerini buharlaşma alır ve jel oluşumu gerçekleşir. Hız ~500 rpm'dir.



Şekil 6.4 Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülerek jelleşmenin sağlanması.

Spin kaplamada genelde spin hızının yükseltilmesi filmin homojen kaplanmasını artırır. ~2000 rpm'den düşük hızlarda homojen film oluşmamaktadır. Oluşan filmin kalınlığı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

$$h = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (6.1)$$

Burada h filmin kalınlığı

h_0 filmin başlangıç kalınlığı

ρ yoğunluk

ω açısal hız

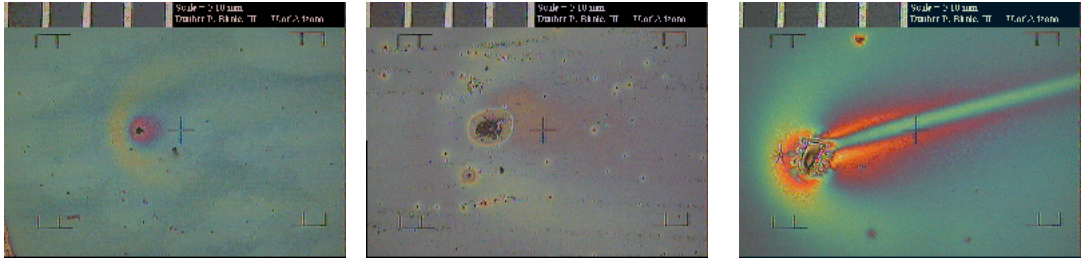
t zaman

η denge durumundaki viskozite'yi göstermektedir.

6.5 Spin Kaplamada Karşılaşılabilen Sorunlar

6.5.1 Kuyruklu Yıldızlar

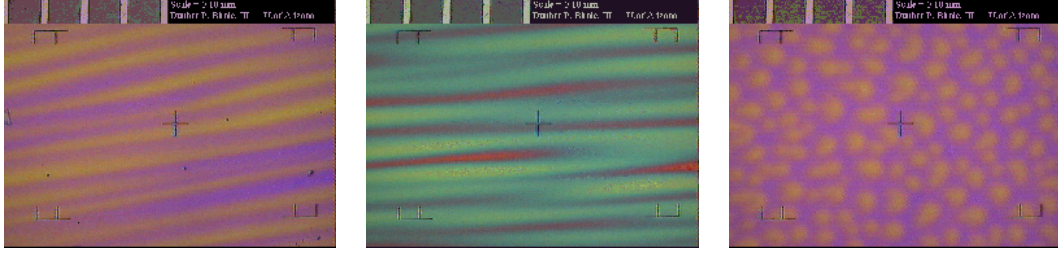
Bu kusur genellikle göreceli büyük katı partiküller solüsyon dönerken normal akış desenini engellediğinde gerçekleşir. Kuyruklu yıldızlar daha temiz ortamlarda çalışarak ve kaplama solüsyonunun çözme süreci esnasında filtre edilmesiyle çözülebilir.



Şekil 6.5 Spin kaplama yönteminde kuyruklu yıldız oluşumu.

6.5.2 Desenlenmeler

Desenlenmeler farklı nedenlerden ötürü farklı şekillerde görülebilir. Filmdeki kalınlık farkı ile radyal olarak dizilmiş çizgiler oluşur. Bu etki buharlaşmanın neden olduğu yüzey geriliminden kaynaklanır. Tabaka Kenarı Etkisinin de ise kenarlar birkaç nedenden ötürü problem teşkil eder. İlk olarak, yüzey gerilimi etkisi, radyal olarak dışarı atılan solüsyon için bir engel teşkil eder. Bu nedenle küçük bir sıvı halkası tüm çevre boyunca asılı kalabilir ve bu kenar bölgesinde daha kalın bir kaplamanın oluşmasına neden olur. Ayrıca taban kare veya dikdörtgen şeklinde ise köşelerde hava akışı kompleksleşir. Bu farklı akış noktalarına neden olarak genellikle kenar alanlarda sabit olmayan kaplama kalınlığına neden olur.



Şekil 6.6 Spin kaplamada oluşan desenlenmeler.

7. ZNO'UN ÖZELLİKLERİ

Çinko Oksit (ZnO) geniş bant aralıklı (3.4 eV) II-VI bağ yapan bir yarı iletkenidir ve kararlı wurtzite yapısındadır. Örgü aralığı $a=0.325$ nm ve $c=0.521$ nm'dir. ZnO, TFT'ler (İnce film şeffaf transistorları) , UV fosforlar, piezoelektrik cihazlar, kimyasal gaz sensörleri, spin elektronığı gibi birçok alanda kullanılabilen bir maddedir.

7.1. ZnO Nano Yapılarının Fiziksel Özellikleri

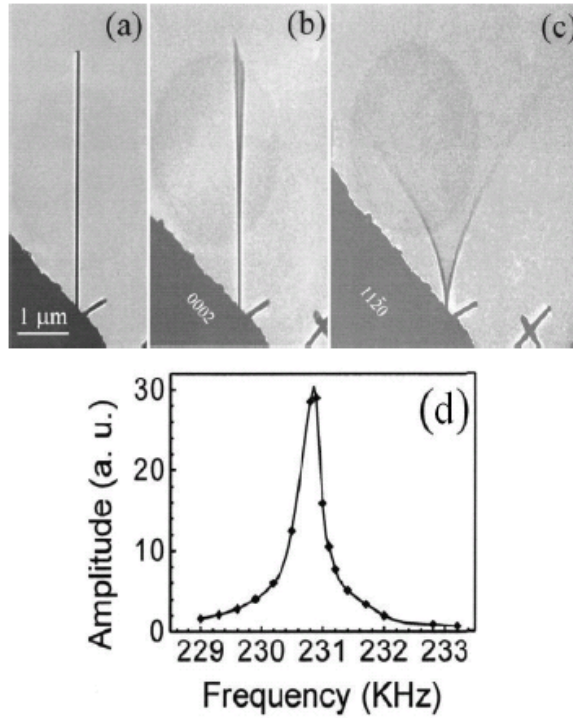
Tablo 7.1 ZnO'un temel fiziksel özellikleri.

Özellikler	Değerler
Örgü parametreleri	
a_0	0,32469 nm
c_0	0,52069 nm
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Erime Noktası	2248 K
Görelî Dielektrik Sabiti	8,66
Bant Genişliği Enerjisi	3,4 eV, direkt
Öz taşıyıcı konsantrasyonu	$<10^6$ cm ⁻³
Uyarılmış bağlanma enerjisi	60 meV
Etkin elektron kütlesi	0,24
Elektron mobilitesi (T=300 K)	200 cm ² /Vs
Etkin hol kütlesi	0,59
Hol mobilitesi (T=300 K)	5-50 cm ² /Vs

7.1.1 Mekanik Özellikleri

ZnO nano kemerleri nano rezonatör ve nano dirsek (cantilever) olmak için umut verici bir materyaldir. Küçük boyutu mikro teknoloji ile imal edilen geleneksel AFM dirseklere göre daha iyi duyarlılık göstermektedir.

ZnO nano-kemerlerinin x (kalınlık) yönünde ilk rezonans harmoniği, $\nu_x=622$ KHz ve y (enine) yönde ilk harmonik rezonansı $\nu_y=691$ KHz olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.1 ZnO nano kemerlerinin TEM fotoğrafları (a) durgun (b) x (kalınlık) yönünde ilk rezonans harmoniği, $\nu_x=622$ KHz, (c) y (enine) yönde ilk harmonik rezonans, $\nu_y=691$ KHz. (d) ZnO nano kemerlerinin rezonans piki.

7.1.2 Piezoelektrik Özelliği

ZnO'nun önemli özelliklerinden biri olan piezoelektrikliği; kuvvet algılamada, akustik dalga rezonatörü, akustik-optik modülatör v.b. birçok çalışmanın konusu olmuştur. Piezoelektrikliğin orijini, oksijen ve çinko atomlarının tetrahedral yapıda bağlandığı kristal yapısına dayanır. Böyle bir merkezi olmayan simetrik yapıda, pozitif yük ve negatif yük merkezi, örgü deformasyonuna neden olan dış basınç etkisiyle yer değiştirebilir. Bu yer değiştirme bölgesel dipol momenti ile sonuçlanır, böylece makroskobik dipol momentleri tüm kristal üzerinde belirir. Gerçekte tetrahedral yapıda bağlanmış yarı iletkenler arasında ZnO geniş bir elektromekanik çiftleşme sağlayan en yüksek piezoelektrik tensörüdür.

7.1.3 Elektriksel Özellikler

CVD (kimyasal buhar kaplaması) ile elde edilmiş ZnO nano yapıları tek bir kristaldır ve polikristal ince filminden daha yüksek elektriksel özellik gösterir. ZnO ince film transistorlarında $7 \text{ cm}^2/\text{V.s'lik}$ bir elektron alan etki mobilitesi sık karşılaşırlar. Tek kristallerinde ise ZnO nano kablolar $80 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ miktarına bir mobilite gösterir. Park et al. nanokabloları elektron saçılması ve yüzey tuzaklarının düşürmek için polimid ile kapladıktan sonra $1000 \text{ cm}^2/\text{V.s'lik}$ elektron mobilitesi rapor etmişlerdir (Park et al, 2004). Bu sonuç ZnO nano yapı tabanlı cihazların kendi ince film türlerine göre daha hızlı çalışma sağlayabileceğini gösterir. ZnO'nun elektronik ve fotonikteki geniş uygulamalarına başlıca engel p-tipi katkılamının güçlüğüdür.

7.1.4 Optik Özellikler

ZnO iyi bir saydam yarıiletken malzemedir. ZnO nanoyapıların kendine özgü optik özellikleri fotonik cihaz uygulamaları için yoğun olarak çalışılmıştır. . ZnO nano çubukların fotoluminans spektrumunda uyarımlı salınım gözlenmiştir (Park et

al., 2003). Yapılan çalışmalarda 380 nm’de banttan banda geçişten kaynaklanan güçlü emisyon piki ve oksijen boşlukları ile ilgili olan yeşil-sarı emisyon bandı gözlenmiştir. Bu sonuçlar ZnO hacim yapısı ile tutarlıdır.

Fotoluminans spektrumu ZnO nano kabloların UV emisyonu için umut verici bir materyal olduğunu göstermektedir. Bu nedenle ZnO’nun UV lazer özelliği daha önemli bir araştırma konusu olmaktadır.

Silindirimsi geometrisi ve büyük kırıcılık indisinden (~ 2.0) dolayı ZnO nano kablo/çubuk, doğal bir optik dalga kılavuzu adaydır.

ZnO nano kablo dizileri oda sıcaklığındaki UV lazerleri elde etmek için ümit verici bir materyaldir. $40 \text{ kW/cm}^2 \sim 100 \text{ kW/cm}^2$ eşik gücünde lazerler rapor edilmiş ve daha yüksek kristal kalitesinin daha düşük eşik değerleri sağlayacağı rapor belirtilmiştir. Son zamanlardaki araştırmalar ZnO nano yapılarının entegre optoelektronik devrelerinin yapı taşları olarak kullanılabilecek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir (M. Law et al, 2004).

7.1.5 Manyetik Katkılama

ZnO’nun ferromanyetik katkılama için umut verici materyal olduğu bulunmuştur. ZnO’da manganez (Mn) ‘yi katkı maddesi olarak kullanarak, oda sıcaklığında hol aracılığı ile ferromanyetik düzenlenme teorik olarak ortaya konulmuştur. Sharma et al. tarafından ZnO ince filmlerde deneysel olarak rapor edilmiştir (Sharma, 2003). ZnO’da ferromanyetizma Co ve Fe katkı maddesi olarak kullanılarak da rapor edilmiştir. ZnO kısa dalga boylu manyeto-optik cihazlarda mükemmel bir materyal olarak göz önüne alınmaktadır. Bu çalışmalar manyetik ZnO nano kabloların nano boyutta spin tabanlı cihazlarda kullanımını mümkün kılacaktır.

7.1.6 Kimyasal Algılama Özelliği

Metal-oksit yüzeyindeki oksijen boşlukları elektriksel ve kimyasal olarak aktiftir. Bu boşluklar n-tipi vericiler gibi işlev görür. Genellikle oksidin iletkenliğini önemli ölçüde arttırmırlar. NO_2 ve O_2 gibi yük kabul eden moleküllerin boş sitelere adsorplanmasıyla iletim bandındaki elektronlar önemli ölçüde boşalır ve n-tipi oksidin iletkenliğinde düşmeye neden olur. Öte yandan CO ve H_2 gibi moleküller, Yüzeyde tutunan oksijenle reaksiyona girerek yüzeyden sökülmesine neden olurlar. Bu süreç iletkenliğin artması ile sonuçlanır. Birçok metal-oksit gaz sensörü bu prensibe göre çalışır. Katıhal gaz sensörlerinin başında gelen ZnO bulk ve ince filmleri yüksek sıcaklıklarda ($\sim 400^\circ\text{C}$) CO , NH_3 , alkol ve H_2 algılamada kullanılmaktadırlar.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1 Kaplama Öncesi Hazırlıklar

Çalışmada kullanılan malzemeler deterjan ve ılık su ile iyice temizlendikten sonra 96°C 'de 20 dakika kadar bekletildi. Bu şekilde filmlerimize laboratuvar malzemelerinden karışabilecek istenmeyen maddelerin etkisi en aza indirilmiştir. Malzemenin 96°C 'de 20 dakika bekletilmesinin nedeni bu malzemelerde bulunabilecek olası organik kirlilikleri gidermektir.

Çalışmada filmler mikroskop camı üzerine kaplanmıştır. Kaplamanın yapıldığı her cam önce %64'lük nitrik asitte bir süre bekletildikten sonra saf su ile durulanmıştır. Bu işlemten sonra camlar kurutma makinesi ile kurulanmıştır.

Kaplanılacak altlıkların temizliği oldukça önemlidir. Altlıkların yeterince temiz olmaması film oluşumunu önleyebildiği gibi elde edilen filmlerde kırılmalara dahi neden olabilmektedir (Zhou, 2005).

8.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada çinko kaynağı olarak çinko asetat (ZnAc , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Yapılan deneylerde kullanılan kimyasal maddelerin açık formülleri ve mol ağırlıkları aşağıdaki tablodaki gibidir.

Tablo 8.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, bu maddelerin kimyasal formülleri ve mol ağırlıkları.

Madde	Formül	Mol Ağırlığı
Çinko Asetat (ZA)	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219,49 g
Dietilamin (DE)	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$	105,14 g
Polietilen Glikol (PG)	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	-
2-Propanol (P)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	60,10 g
Galyum(III)Nitrat Hidrat (GN)	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	255,74 g

Çalışmada çözeltiler hazırlanırken öncelikle uygun çinko asetat miktarı hassas terazi ile tartılarak beher içine bırakılmıştır. Daha sonra beherin içine çözücü olarak propanol ve dietilamin eklenmiştir. Ayrıca çözeltinin cam altlığa yapışmasını arttırmak için çözeltilere az miktarda polietilen glikol eklenmiştir. Katkılı filmler elde edebilmek için çözeltilere farklı miktarlarda galyum nitrat eklenmiştir. Çalışmada katkısız, %0,05 katkılı, %0,1 katkılı ve %0,2 katkılı olmak üzere dört farklı çözelti kullanılmıştır.

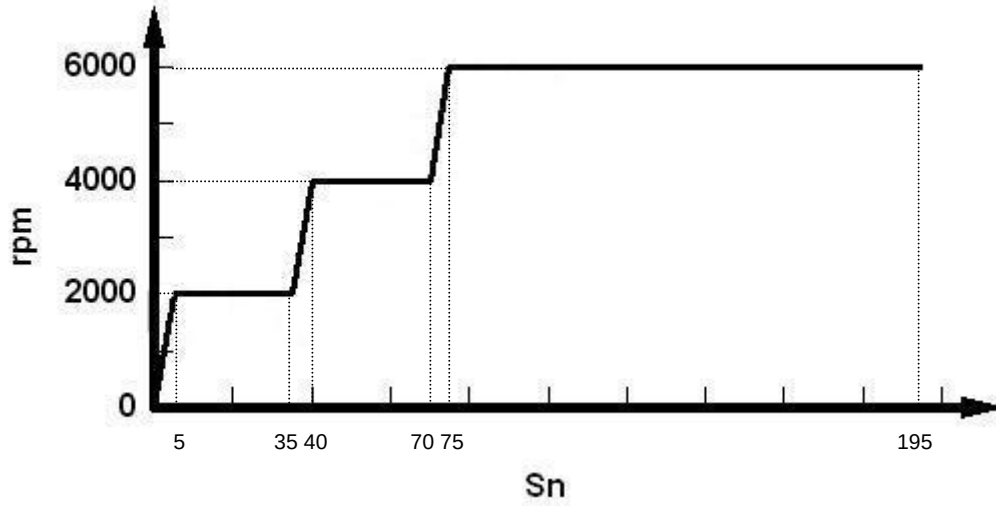
Çözeltiler hazırlanırken karıştırma işlemi 50 °C’de manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan maddelerin çözeltilerdeki miktarları aşağıdaki tablodaki gibidir.

Tablo 8.2 Deneylerde kullanılan maddelerin miktarları.

Katkısız		%0,05 Katkılı		% 0,1 Katkılı		% 0,2 Katkılı	
ZA	0,22 g	ZA	0,22 g	ZA	0,22 g	ZA	0,22 g
DE	2 mL	DE	2 mL	DE	2 mL	DE	2 mL
PG	1 mL	PG	1 mL	PG	1 mL	PG	1 mL
P	7 mL	P	7 mL	P	7 mL	P	7 mL
-	-	GN	12,9 mg	GN	25,8 mg	GN	51.6 mg

8.3. İnce Filmlerin Kaplanması

Hazırlanan solüsyonlar cam taban üzerine birkaç damla damlatıldıktan sonra aşağıdaki spin coater programı ile on kat kaplanmıştır. Her kat için aynı döndürme programı kullanılmıştır.



Şekil 8.1 Deneylerde kullanılan spin kaplama programı.

Kaplama işlemi esnasında her kattan sonra iyice jelleşen filmler ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

8.4. Isıtma İşlemi

Spin kaplama filmlerinde genel olarak iki tür ısıtma gerçekleştirilir. Bunlardan ilki filmlerin spin kaplamadan sonra hava ortamındaki bir fırın veya sıcak yüzey üzerinde 1-30 dakika arasında kurutulmasıdır. Bu ısıtmanın amacı kalan solventi buharlaştırmak ve filmi sertleştirmektir. Bu ısıtma oksit dönüşümlerinin gerçekleşmeyeceği kadar düşük sıcaklıklarda yapılmalıdır. (140 °C, 250 °C gibi)

Çalışmada filmler her kat kaplandıktan sonra sıcak yüzey üzerinde 250 °C’de 1 dakika süreyle ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur.

İkinci tür ısıtma işlemi çinko asetattan, ZnO’a dönüştürme gibi spin solüsyonunu istenilen materyal durumuna getirmek için yapılır. Bu işlem kristalleşmede kritik bir adımdır. Optimal dönüştürme fırınlaması istenilen film yapısı ve kullanılan spin solüsyonuna bağlıdır.

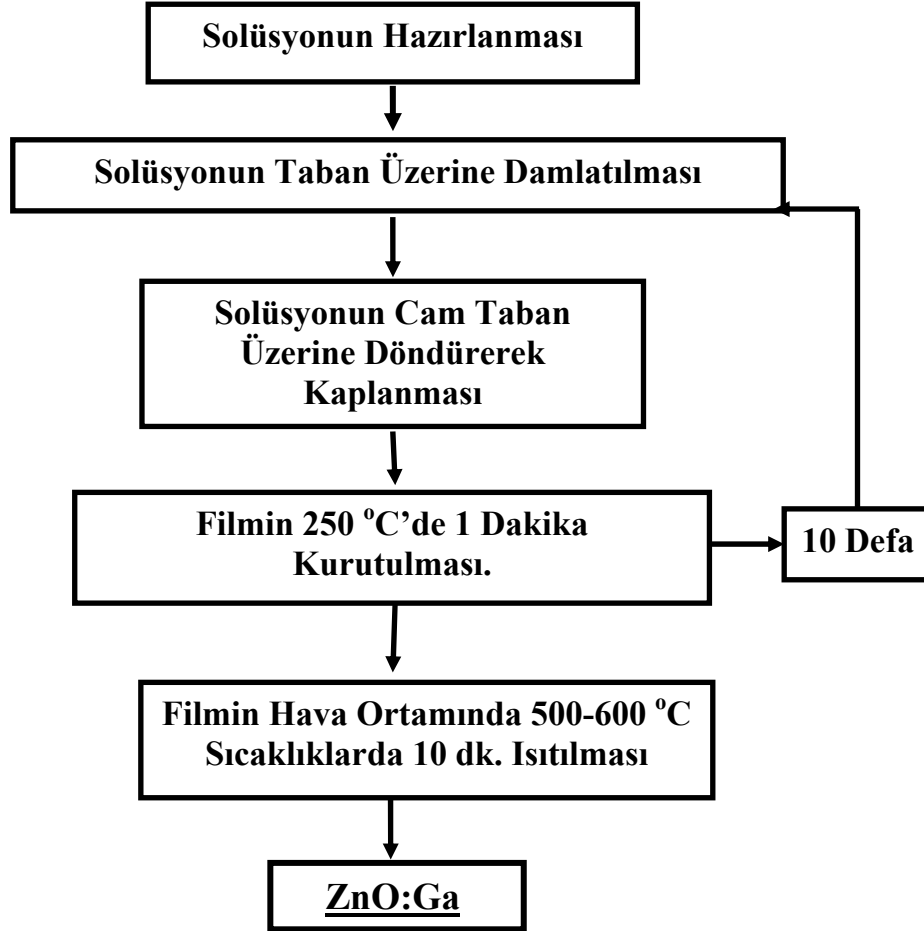
Çalışmada 500, 550 ve 600 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta 10 dakika olarak son ısıtılma işlemi uygulanmıştır.

Çalışmada katkılama konsantrasyonları ve uygulanan ısıtılma işlemleri aşağıdaki tablodaki gibidir.

Tablo 8.3 Deneylerde kullanılan katkılama konsantrasyonları ve ısıtılma işlemleri

Numune Kodu	Numune Konsantrasyonu	Birincil Isıl İşlem Sıcaklığı	İkincil Isıl İşlem Sıcaklığı
A	Katkısız	250 °C	600 °C
B	% 0,05	250 °C	600 °C
C	% 0,1	250 °C	600 °C
D	% 0,2	250 °C	600 °C
E	Katkısız	250 °C	550 °C
F	% 0,05	250 °C	550 °C
G	% 0,1	250 °C	550 °C
H	% 0,2	250 °C	550 °C
I	Katkısız	250 °C	500 °C
J	% 0,05	250 °C	500 °C
K	% 0,1	250 °C	500 °C
L	% 0,2	250 °C	500 °C

Çalışmada filmler hazırlanırken izlenen yol aşağıdaki diyagramdaki gibi özetlenebilir.



Şekil 8.2 Film kaplama aşamalarının özet diyagramı.

8.5. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri

XRD ile yapılan ölçümlerle filmlerdeki tane yönlenmesi analizleri ve kristal fazlarının tayini yapılmıştır. XRD ölçümleri $\text{CuK}\alpha$ ışınması kullanılarak, Rigaku Dmax 2200 difraktometresi ile yapılmıştır. Örgü parametrelerinin hesaplanmasında hekzagonal yapı için verilen aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır. (Cullity, B.D., 1978)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (8.1)$$

d = Düzlemler arası mesafe

(hkl) = Düzlem indisleri

(a,c) = Örgü parametreleri

8.6. Optik Ölçümler

Optik ölçümler kızılötesi-görünür bölge (3000-8000 Å) taramalı fotospektrometre (Shimadzu UV-2001 PC) kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin dalga boyu ve optik geçirgenliği mikroyapıyla ilişkilendirilmiştir. Filmlerin soğurma katsayıları hesaplanmıştır. Optik bant aralığı hesapları aşağıdaki formüle dayanılarak yapılmıştır.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (8.2)$$

α =soğurma katsayısı

$h\nu$ =foton enerjisi

E_g =bant aralığı

$n=1$ (direkt geçişler için)

A =sabit

8.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Elde edilen ince filmler yarı iletken özellik gösterdiğinden iletken kaplama yapılmadan mikroskop altında incelenebilmiştir. SEM ölçümlerinde Philips XL30 SFEG taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

9. SONUÇLAR VE İRDELEME

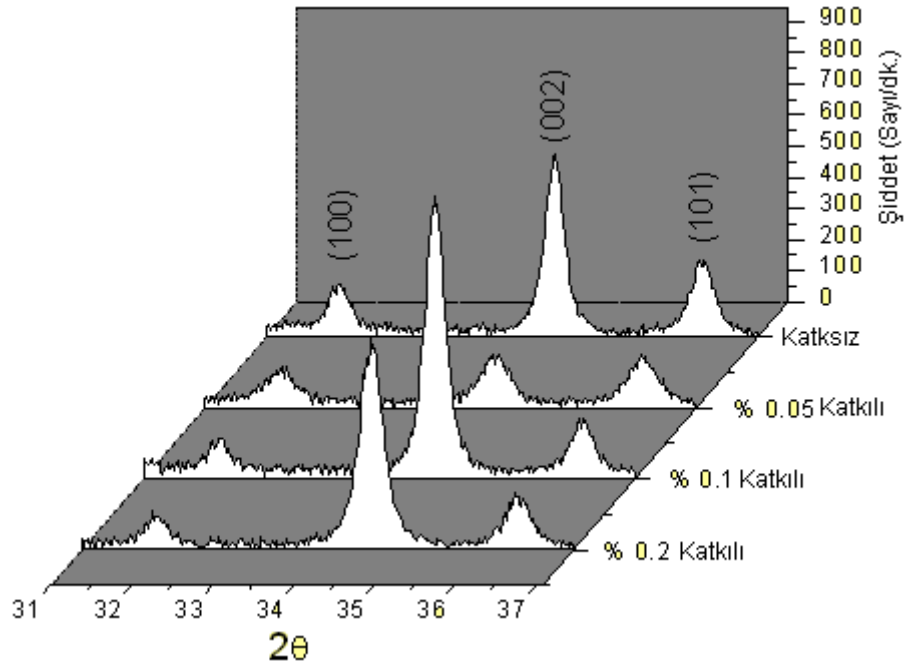
9.1 XRD Sonuçları

XRD ölçümleri aşağıdaki tablodaki gibidir. Bütün numuneler çoklu kristal yapıda olup yalnızca ZnO'a ait zincite yapısında kristalleşme görülmüştür. Bütün filmlerde (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait kırınım pikleri elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 9.1'deki JCPDS 36-1451 verileri ile uyumludur. Katkılama konsantrasyonu ve fırınlama sıcaklığı arttıkça genel olarak filmlerde (002) düzlemine ait XRD pik şiddetlerinde artma olurken (101) düzleminin pik şiddetinde azalma gözlenmiştir. Literatür incelendiğinde daha önce elde edilen birçok ZnO filmlerinde de c oryantasyonunda (002 yönü) yükselme gözlenmiştir. Cheong et al. tarafından yapılan çalışmada da c eksenine oryantasyonunda artış gözlenmiştir (Cheong et al., 2002). Amirhaghi bu yönelmenin sebebini (002) düzlemindeki yüksek atomal yoğunluk dolayısıyla filmlerin bu yönde büyümesinden kaynaklandığını öne sürmüştür (Amirhaghi et al., 1994). Bao, yönelmenin sebebini yönelmeyle düşen iç gerilim ve yüzey enerjisi ile açıklamıştır (Bao,1998). Yoshino et al. yaptıkları çalışmada benzer bir sonuca ulaşmışlardır ve bunun sonucu olarak iyi kristalleşmiş ZnO filmlerinin III-A grubu elementlerini katkı maddesi olarak kullanarak elde edilebileceği belirtmişlerdir (Yoshino et al., 2003). Reddy yaptığı çalışmada (002) düzleminin XRD piklerinde ısıtılma sıcaklığının yükselmesi ile artış gözlemlenmiştir ve bunu kristalleşmedeki gelişmeye bağlamıştır (Reddy, 1998). Fortunato et al. tarafından yapılan çalışmada sadece (002) düzleminde pik şiddetleri elde edilmiştir. Yazar bu durumu yorumlarken bütün filmlerin polikristal, hekzagonal yapıda olduğunu ve tabana dik c ekseninde düzenlenme gösterdiğini belirtmiştir (Fortunato et al., 2004). Hirata et al. tarafından yapılan çalışmada sadece (002) pikleri gözlemlenmiş ve bu pik şiddetleri artan kaplama sıcaklığı ile keskinleşme göstermiştir. Yazar bu sonucu tanecik büyüklüğündeki artışa bağlamıştır (Hirata et al.,1996). Çalışmamızda da (002) düzleminin XRD pikleri 500 °C'de artış göstermiş ve 600 °C'de tekrar düşüş göstermiştir. 600 °C'de (002) düzlemi XRD pik şiddetlerindeki düşüş taban olarak kullandığımız cam'ın içindeki katkıların yüksek sıcaklıkta ZnO film hacmine difüzyonundan kaynaklanabilir. Yu et al. tarafından

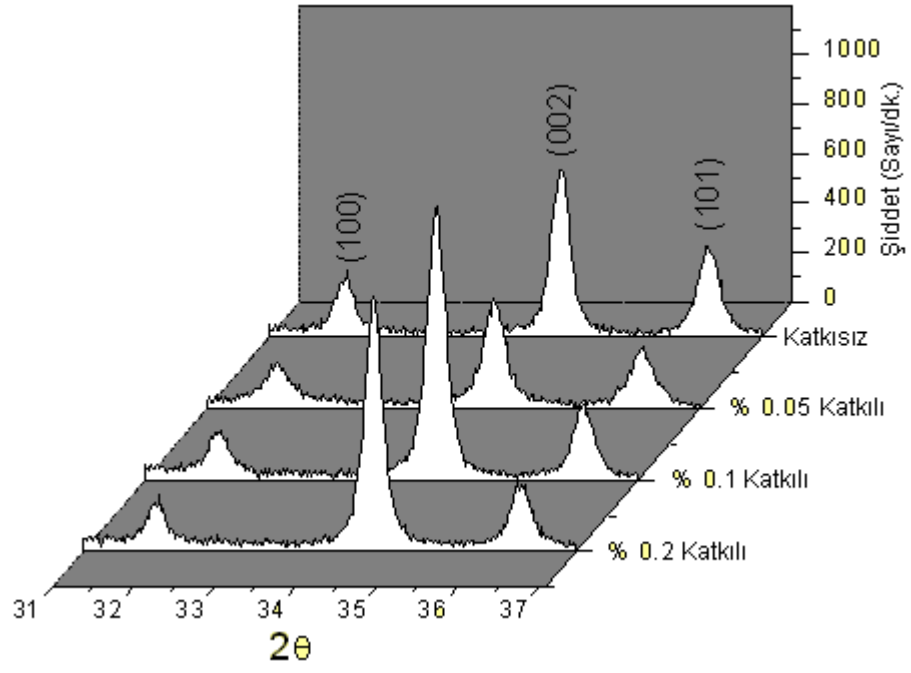
yapılan çalışmada sadece (002) düzleminde XRD pikleri gözlemlenmiş ve pik şiddetleri kaplama sıcaklığı arttıkça artmış ve keskinleşmiştir. Yazar bu sonucu kristal büyüklüğündeki artışa ve filmin kristalleşmesindeki olumlu gelişmeye bağlamıştır (Yu et al., 2005). Assuncao et al. tarafından yapılan çalışmada sadece (002) pikleri gözlemlenmiştir ve pik şiddetleri film kalınlığı arttıkça artış göstererek, keskinleşmiştir. Ayrıca (002) düzleminin XRD pik şiddetlerinin konumunda pek değişme olmamıştır. Yazar bu durumu kristalit büyüklüğündeki artışa bağlamaktadır (Assuncao et al., 2003). Fathollahi et al. tarafından gerçekleştirilen çalışmada da (002) pik şiddetleri fırınlama sıcaklığı ile artış göstermiştir. Yazar bunu kristal oryantasyonundaki gelişmeye bağlamıştır ve alüminyum katkılı filmlerde de benzer durumun daha önceki çalışmalarda gözlemlendiğini belirtmiştir. Yazar ayrıca sol-gel yöntemi ile elde edilen filmlerde karbonlu artıkların bulunabileceğini ve bunun film kalitesi yanında oryantasyonu etkileyebileceğini belirtmektedir (Fathollahi et al., 2001). Robbins et al. tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise katkısız ZnO filmlerinde (002) pik şiddeti yüksekken, Ga katkılı filmlerde (100) ve (110) pikleri yükselme göstermiştir. Yazar katkılı ZnO filmlerinin genellikle (002) düzleminde kolumnar yapıda oryantasyona sahip olduğunu ve bunun kristalit büyüklüğünün, film kalınlığı ile artış göstermesinden kaynaklandığını belirtmektedir (Robbins et al., 2005). Katkılama yükseldikçe bazı filmlerin örgü parametrelerinde yükselme gözlenmiştir. Literatürde başka çalışmalarda da bu sonuç gözlenmiştir. P. Nunes et al. bu yükselmeyi Ga'un iyonik yarıçapının Zn'in iyonik yarıçapından farklı olmasına bağlamıştır (Nunes et al., 2002). Wang et al. ise yaptıkları çalışmada hem a hem de c parametrelerinde yükselme gözlemiştir (Wang et al., 1996). Ga'un iyonik ve kovalent yarıçapı sırasıyla 0,62 ve 1,26 Å⁰ iken Zn'nin iyonik ve kovalent yarıçapı 0,74 ve 1,31 Å⁰'dur.

Tablo 9.1 Farklı konsantrasyonlardaki, farklı ısıt işlemlere tabi tutulmuş filmlerin örgü parametreleri

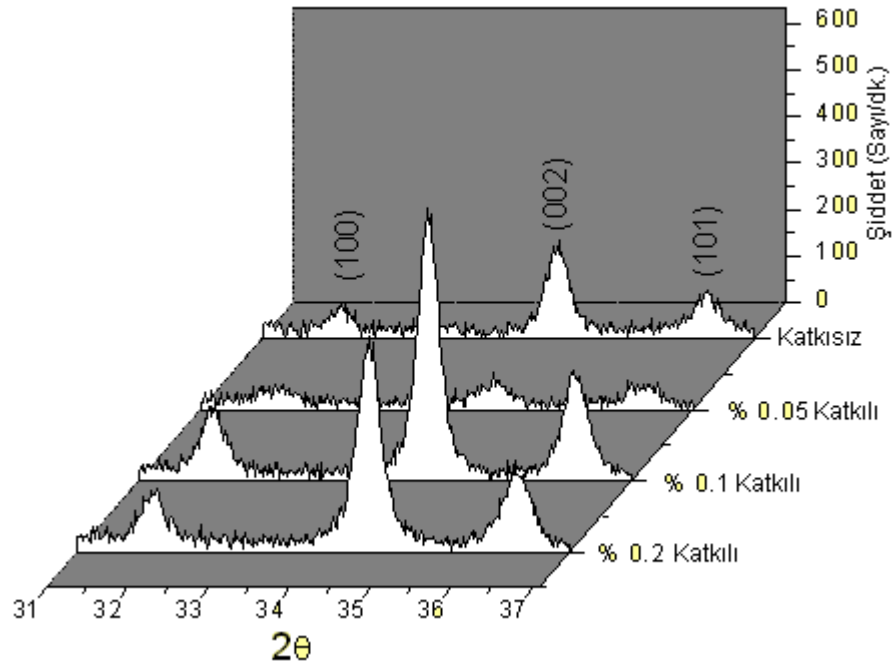
Katkılama Konsantrasyonu. [at%]	Fırınlama Sıcaklığı. [°C]	a [Å]	c [Å]	I(100)	I(002)
				I(100)+I(002)+I(101)	I(100)+I(002)+I(101)
Katkısız	600	3,238	5,187	0,179	0,569
0.05	600	3,245	5,196	0,193	0,400
0.1	600	3,247	5,201	0,149	0,605
0.2	600	3,250	5,195	0,129	0,631
Katkısız	550	3,239	5,192	0,173	0,535
0.05	550	3,249	5,201	0,166	0,538
0.1	550	3,250	5,195	0,094	0,722
0.2	550	3,249	5,198	0,091	0,727
Katksız	500	3,253	5,198	0,133	0,609
0.05	500	3,243	5,198	0,198	0,408
0.1	500	3,237	5,192	0,080	0,780
0.2	500	3,248	5,195	0,104	0,720
(JCPDS 36-1451)		3.244	5.205		



Şekil 9.1 500 °C’de fırınlanmış %0,05-%0,1 ve % 0,2 katkılı filmlerin XRD paternleri.



Şekil 9.2 550 °C’de fırınlanmış %0,05-%0,1 ve % 0,2 katkılı filmlerin XRD paternleri.

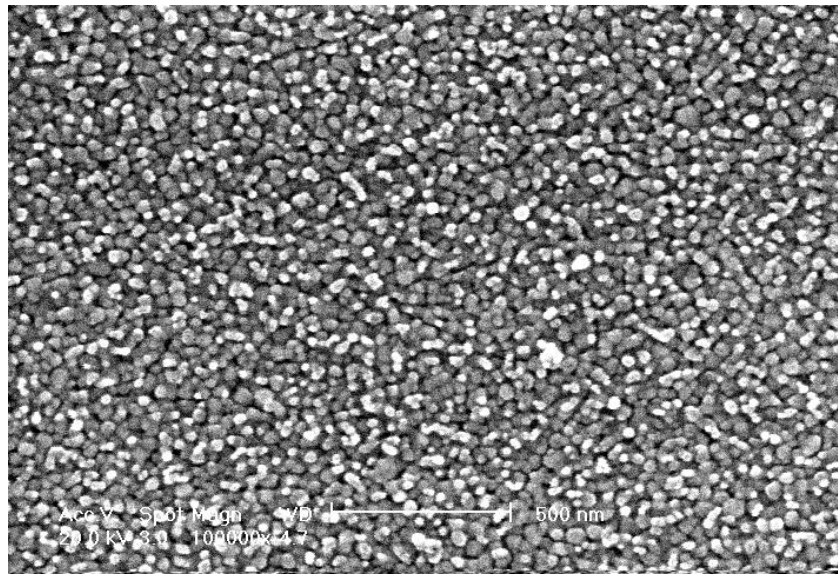


Şekil 9.3 600 °C’de fırınlanmış %0,05-%0,1 ve % 0,2 katkılı filmlerin XRD paternleri.

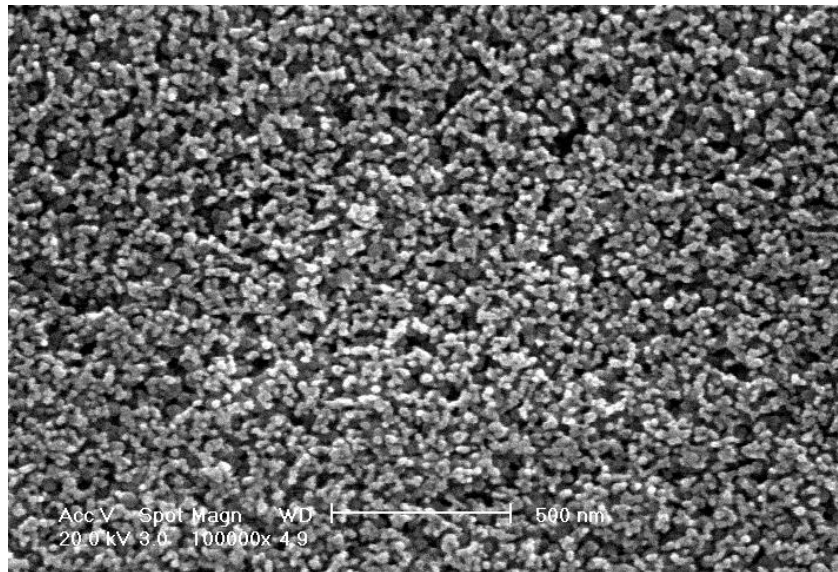
9.2 SEM Sonuçları

Filmlerin yüzey morfolojileri ve mikro yapılarını incelemek amacıyla SEM fotoğrafları çekilmiştir. Farklı sıcaklık ve farklı katkılama ile elde edilen filmlerin SEM fotoğrafları incelendiğinde bütün filmlerin polikristal yapıda olduğu görülmektedir. 550 °C’de ve 600 °C’de elde edilen bazı filmlerde nano boyuttaki porların birleşmesi ile çatlaklar oluştuğu gözlenmiştir. (Şekil 9.8-9.16). Benzer sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarda da gözlenmektedir (Bahşi, 2004). En büyük çatlaklar 550 °C’de katkısız elde edilen filmlerde gözlenmektedir. %0,05 at. katkılı filmlerin tümünde çatlak görülmektedir. %0,1 ve %0,2 at. katkılı filmlerde ise çatlakların kaybolduğu görünmektedir. Bu sonuç Ga katkılama ile ZnO ince filmlerin yüzey morfolojilerinin geliştirilebileceğini gösterir. Katkısız filmlerde en büyük tanecik büyüklüğü 600 °C’de ısıtılma tabi tutulan filmlerde görünmektedir. Gül tarafından yapılan çalışmada da katkısız ZnO ince filmlerindeki çatlakların ısıtılma sıcaklığı arttıkça kaybolduğu gözlemlenmiştir. Yazar bu sonucu cam üzerinde bulunan düşük enerjili atomların hareketlilik kazanarak boşlukları doldurmasıyla açıklamıştır (Gül, 2002). Elde edilen filmlerdeki tanecik büyüklükleri incelendiğinde genel olarak %0,1 katkılı ve %0,2 katkılı fillerin tanecik büyüklüklerinin katkısız ve %0,05 katkılı filmlere göre daha büyük olduğu görünmektedir. Elde edilen filmlerin XRD pikleri incelendiğinde de %0,1 ve %0,2 katkılı filmlerin (002) piklerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Nunes et al. tarafından yapılan çalışmada da Ga katkılama ile kristalit büyüklüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Yazar bu sonucu Ga ile Zn’nin iyonik yarıçaplarının farklı olmasına bağlamıştır (Nunes et al.,2002). Cheong et al. tarafından gerçekleştirilen çalışmada Ga katkılı filmlerde taneciklerin topaklanma gösterdiği gözlemlenmiştir. Yazar bunun sonucunda tanecik sınırlarının düştüğünü ve Matthiessen yasasına göre dirençte düşüşün gözlemlendiğini belirtmektedir (Cheong et al.,2002). Wang et al. tarafından gerçekleştirilen çalışmada ısıtılma sıcaklığı ve katkılama konsantrasyonu arttıkça tanecik büyüklüğünde artış gözlemlenmiştir. Yazar bu sonucu yorumlarken, filmlerde $Zn_{1-x}Ga_xO$ yapısının bulunduğunu ve tanecik büyüklüğündeki artışın x değerinin değişmesinden kaynaklandığını belirtmektedir (Wang et al., 1996). Paul et al. tarafından yapılan çalışmada da katkılı filmlerdeki tanecik büyüklüğü katkısız filmlerinkinden daha büyük çıkmıştır (Paul et al.,2002). Robbins et al. tarafından yapılan çalışmada ise

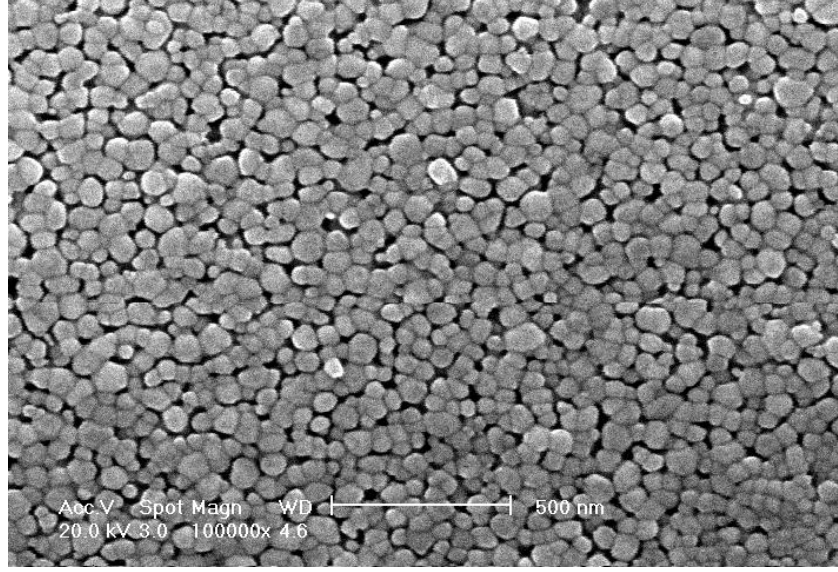
film kalınlığı arttıkça kristalit büyüklüğünde artış gözlemlenmiştir. Yazar bu durumu yorumlarken kristalit büyüklüğü arttıkça, tanecik sınırı saçılmalarının azaldığını ve sonuçta filmin elektriksel iletkenliğinin arttığını ve filmin pürüzlülüğünün azaldığını belirtmektedir. Yazar pürüzlülüğün azalmasının, p-n cihazlarında ani eklemlerin oluşmasını sağladığını ve bu durumun güneş pilleri, organik ışık yayıcı diyotlar için yararlı bir sonuç doğurduğunu belirtmektedir (Robbins et al., 2005). Çalışmamızda farklı ısıtım işlem uygulanmış farklı katkıyla konsantrasyonlarında elde edilen filmlerin SEM (Taramalı elektron mikroskobu) mikrografları şekil 9.4-9.15 arasında gösterilmiştir.



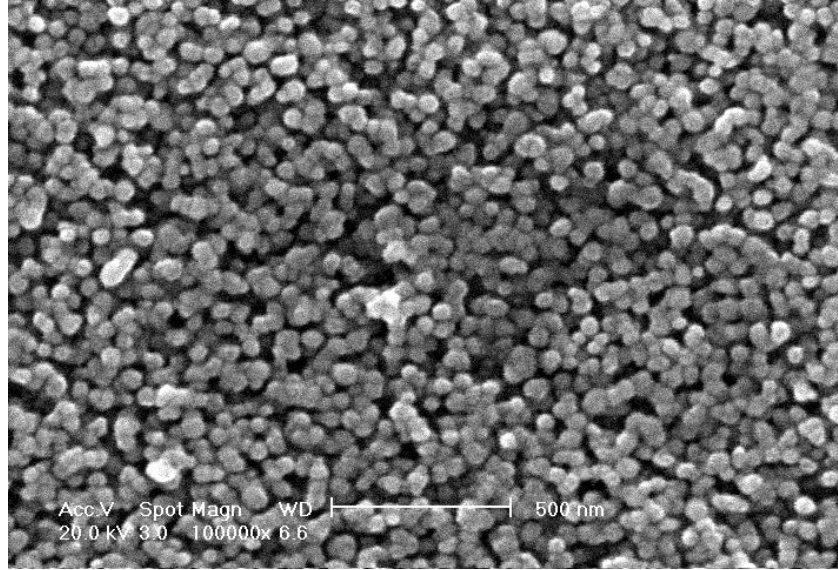
Şekil 9.4 500 °C’de fırınlanmış katkısız ZnO filminin SEM mikrografı.



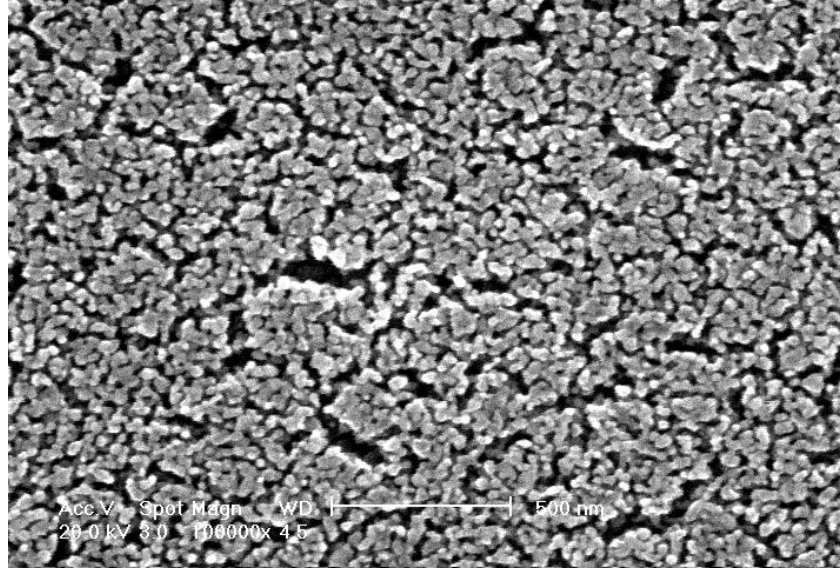
Şekil 9.5 500 °C’de fırınlanmış %0,05 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografı.



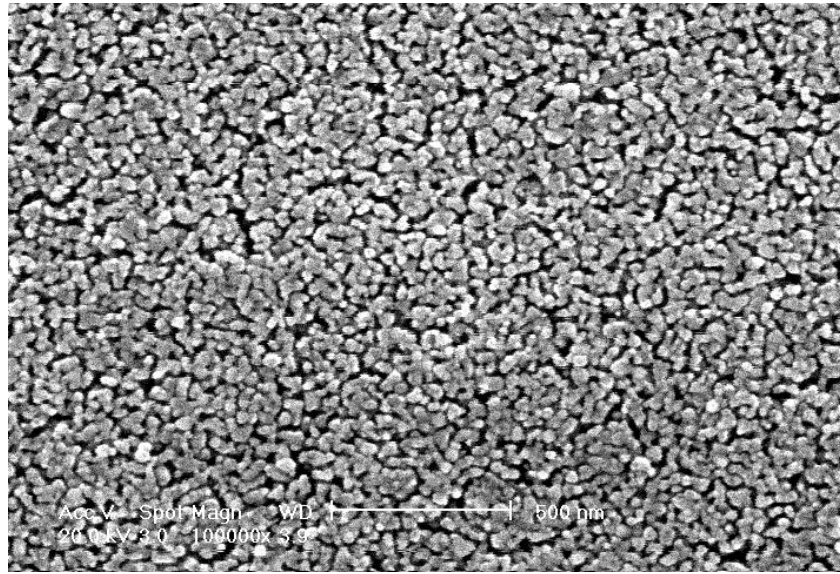
Şekil 9.6 500 °C’de fırınlanmış %0,1 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografı.



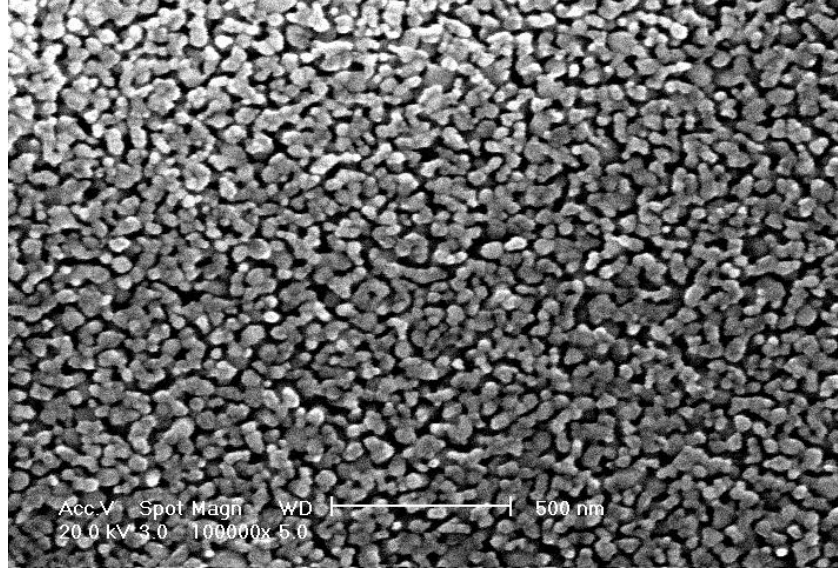
Şekil 9.7 500 °C’de fırınlanmış %0,2 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografı.



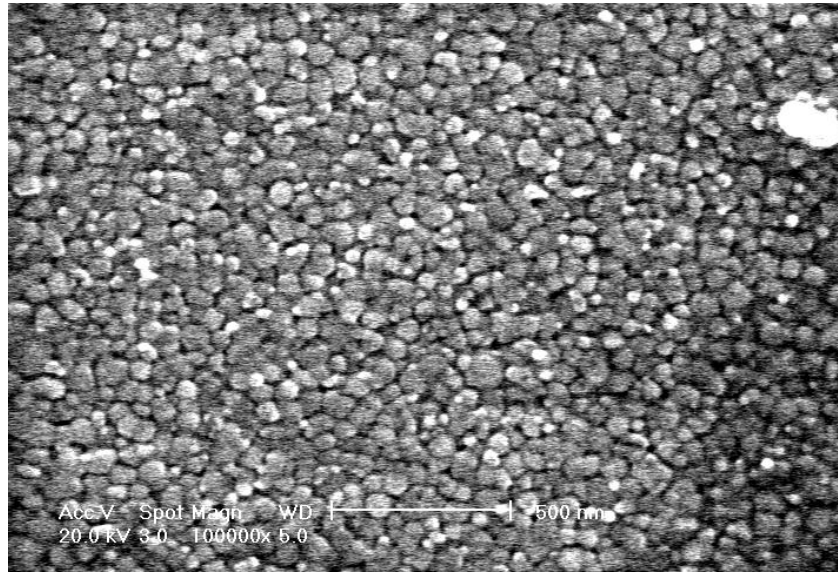
Şekil 9.8 550 °C’de fırınlanmış katkısız ZnO filminin SEM mikrografı.



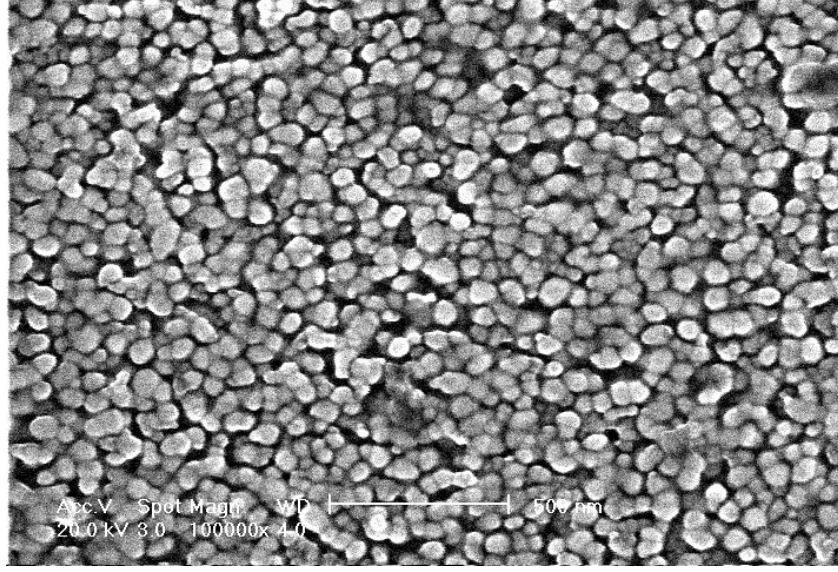
Şekil 9.9 550 °C’de fırınlanmış %0,05 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografı.



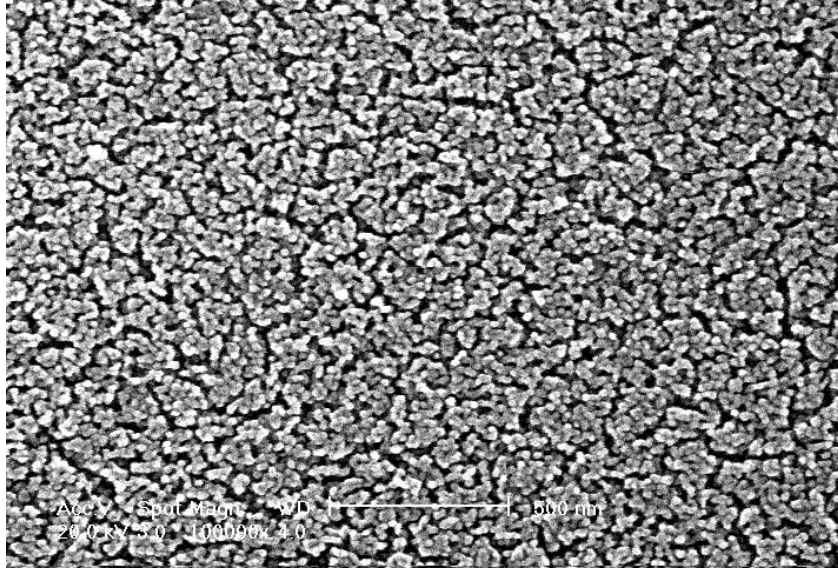
Şekil 9.10 550 °C’de fırınlanmış %0,1 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografı.



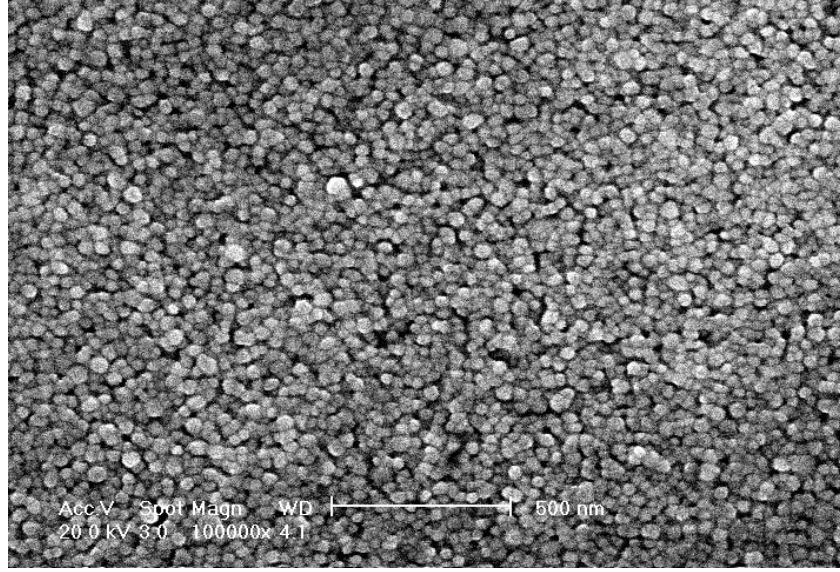
Şekil 9.11 550 °C’de fırınlanmış %0,2 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografı.



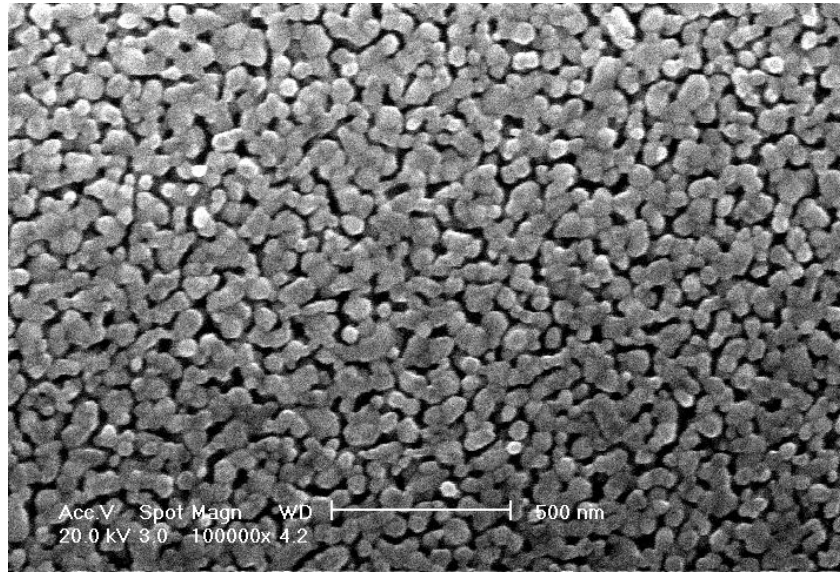
Şekil 9.12 600 °C’de fırınlanmış katkısız ZnO filminin SEM mikrografı.



Şekil 9.13 600 °C’de fırınlanmış %0,05 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografı.



Şekil 9.14 600 °C’de fırınlanmış %0,1 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografı.

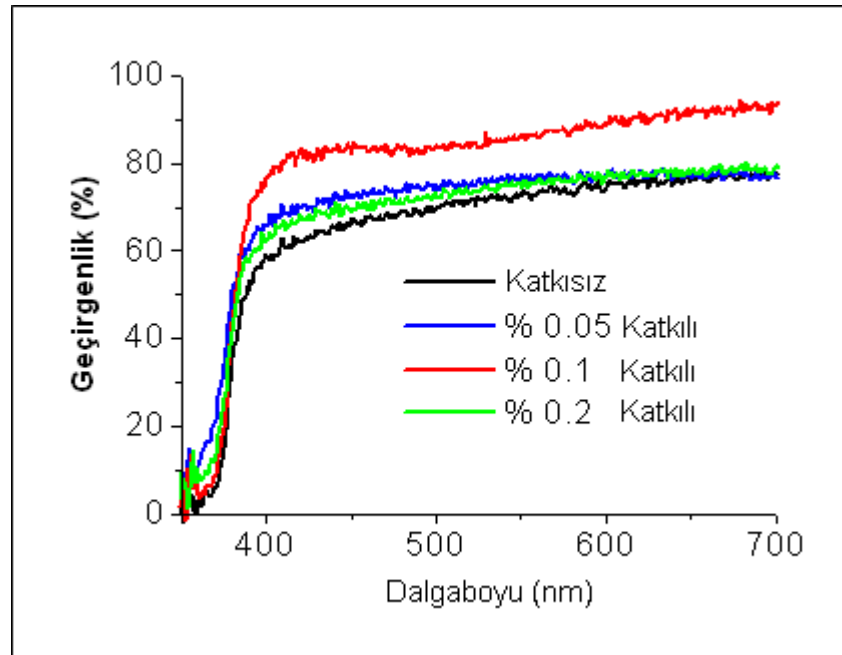


Şekil 9.15 600 °C’de fırınlanmış %0,2 Ga katkılı ZnO filminin SEM mikrografı.

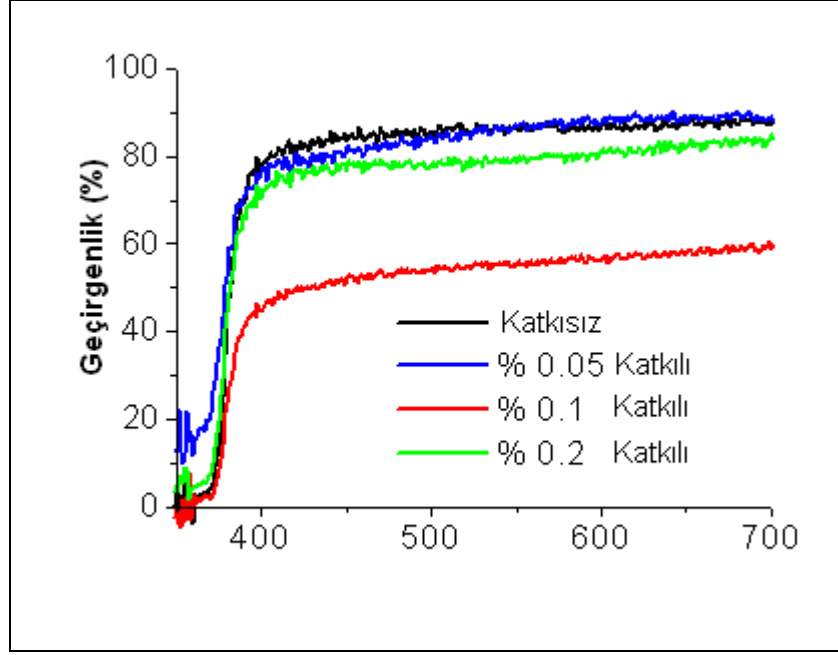
9.3 Optik Ölçüm Sonuçları

Elde edilen filmlerin optik ölçümleri 350-700 nm arasında yapılmıştır. Filmlerin görünür bölgedeki (380-750 nm) geçirgenliği neredeyse dalga boyundan bağımsızdır. Filmlerin büyük bir çoğunluğu görünür bölgede %70’in üzerinde geçirgenlik göstermiştir (Şekil 9.17-9.19). Filmlerin UV bölgesindeki geçirgenliği ise

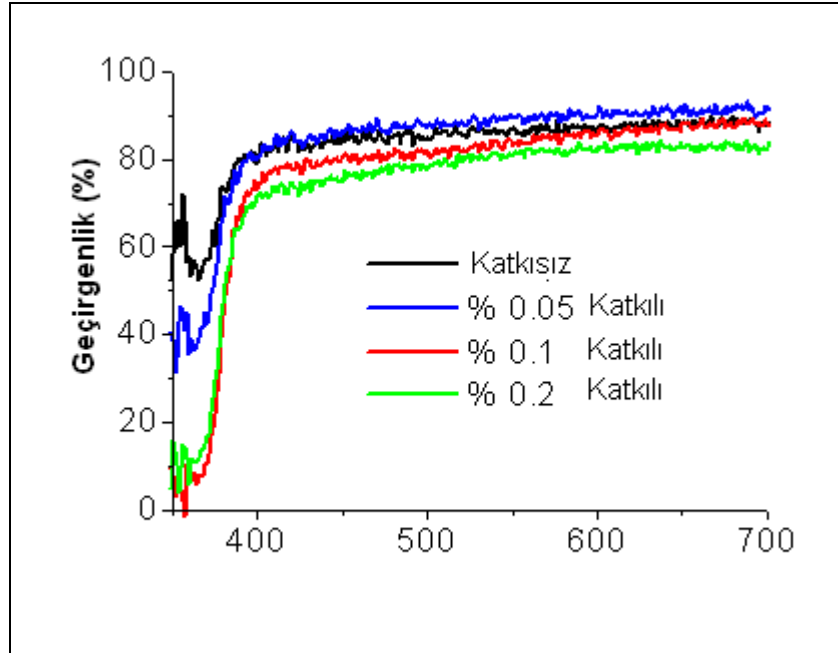
düşüktür. Literatürde yapılan birçok çalışmada gerek katkılı gerekse katkısız ZnO ince filmi için benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Bu bakımdan ZnO iyi bir saydam iletkenidir. Bahşi yaptığı çalışmada ZnO'nun UV bölgede düşük geçirgenlik göstermesini, UV bölgedeki elektromanyetik dalgaların enerjisinin ZnO optik bant aralığından yüksek olmasına ve bunun sonucu olarak valans-iletken bantları arasında elektron transferlerinin gerçekleşip dalgaların enerjisinin soğrulduğunu belirtmiştir (Bahşi, 2004). Filmlerin optik geçirgenliği genel olarak artan ısı işlem sıcaklığı ile artış göstermiştir. Gül tarafından yapılan çalışmada da benzer bir sonuç bulunmuştur ve filmlerin optik geçirgenliği artan ısı işlem sıcaklığı ile artış göstermiştir. Yazar bu durumu ısı işlem uygulanmasının film kalınlıklarını azaltmasına ve daha pürüzsüz, homojen yüzeyler oluşturmaya bağlamıştır (Gül, 2002). Filmlerin optik geçirgenlik ölçümlerinde dalgalanmalar gözlenmiştir. Gül, çalışmasında benzer bir sonuçla karşılaşmıştır. Yazar bu sonucu hava ile ZnO ince film ve ZnO ince film ile altlık ara yüzlerinde oluşan yansımaların girişimi sonucu oluştuğunu belirtmiştir (Gül, 2002).



Şekil 9.16 500 °C'de ısı işlemine tabi tutulmuş filmlerin optik geçirgenlik, dalgaboyu grafiği.



Şekil 9.17 550 °C’de ısıtılma tabi tutulmuş filmlerin optik geçirgenli, dalgaboyu grafiği.



Şekil 9.18 600 °C’de ısıtılma tabi tutulmuş filmlerin optik geçirgenli, dalgaboyu grafiği.

Filmlerin optik bant genişliği aşağıdaki eşitlikte $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye grafiğinin lineer kısmı kullanılarak hesaplanmıştır. Grafikte yatay ekseni kesen teğet çizilmiştir. Bu teğetin yatay ekseni kestiği nokta optik bant aralığını vermektedir (Şekil 9.20). Hesaplama yapılırken filmlerin değerlik bandı ile iletim bantları arasındaki geçişlerin direkt geçiş olduğu ($n=1$) kabul edilmiştir. Farklı katkılama konsantrasyonunda farklı ısıtılma işlemlere tabi tutulmuş filmler için hesaplanan optik bant boşluğu değerleri aşağıdaki tablodaki gibi bulunmuştur (Tablo 9.2).

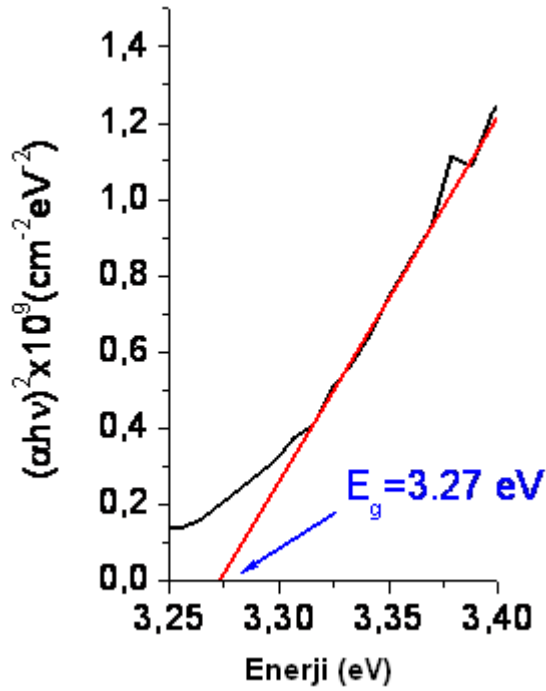
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (9.1)$$

α =soğurma katsayısı.

$h\nu$ =foton enerjisi.

E_g =optik bant aralığı.

A =sabit.



Şekil 9.19 550 °C’de ısıtılma tabi tutulmuş katkısız ZnO filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \cdot h\nu$ grafiği.

Tablo 9.2 Filmlerin optik bant genişliği.

Katkılama Konsantrasyonu [at%]	Isıl İşlem Sıcaklığı [°C]	Hesaplanan Optik Bant Genişliği [eV]
Katkısız	600	3,33
0.05	600	3,32
0.1	600	3,37
0.2	600	3,37
Katkısız	550	3,27
0.05	550	3,36
0.1	550	3,37
0.2	550	3,35
Katkısız	500	3,24
0.05	500	3,33
0.1	500	3,33
0.2	500	3,33

İletkenlik ve valans bantlarının parabolik olduğu varsayıldığında bant boşluğundaki değişimler Burstain-Moss etkisi ile açıklanabilir (Cao et al.,2004).

$$E_{opt} = E_{g0} + \frac{h^2 (3\pi^2)^{2/3} N^{2/3}}{2} \left(\frac{1}{m_{d(c)}^*} + \frac{1}{m_{d(v)}^*} \right) \quad (9.2)$$

$$\left(\frac{1}{m_{d(c)}^*} + \frac{1}{m_{d(v)}^*} \right) = \frac{1}{m_{cv}^*} \quad (9.3)$$

Bu eşitlikte E_{g0} temel bant boşluğunu, $m_{d(c)}^*$ iletken bant durum yoğunluğu etkin kütleini, $m_{d(v)}^*$ valans bant durum yoğunluğu etkin kütleini, m_{cv}^* elektronun azalan etkin kütleini, N ise serbest taşıyıcı yoğunluğunu göstermektedir. Burstein-Moss eşitliğine göre optik bant genişliği $N^{2/3}$ ile doğru orantılıdır ve bant genişliğindeki daha yüksek enerjilere kayma taşıyıcı konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır (Nunes et al.,2002).

Saydam filmlerin soğurma katsayısı geçirgenliğe ve filmin kalınlığına bağlıdır. Bu ilişkiyi veren bağıntı aşağıdaki gibidir.

$$\alpha = \log\left(\frac{1}{T}\right) \frac{1}{d} \quad (9.4)$$

Bu eşitlikte α soğurma katsayısı, T optik geçirgenlik, d ise filmin kalınlığıdır (Ye et al., 2005).

Elde edilen filmlerin optik geçirgenliği, değişen katkılama konsantrasyonu ile sistematik bir değişme göstermemiştir. Filmlerin geçirgenliği taşıyıcı konsantrasyonu, iyonize kirlilik saçılmaları gibi faktörlere bağlı olduğu gibi filmin yüzey morfolojisi ile de yakından ilişkilidir. Filmlerde katkılamanın artışı ile taşıyıcı konsantrasyonunda artış beklenir ve bunun sonucunda optik geçirgenliğin düşmesi beklenir. Filmlerin yüzey morfolojisi filmin sentezlenirken ki birçok koşuldan etkilendiğinden geçirgenlik ölçümlerimiz katkılamadan sistematik bir şekilde etkilanmemiştir. Nunes et al. tarafından yapılan çalışmada filmlerin soğurma katsayısı katkılama konsantrasyonu ile artış göstermiştir. Yazar bunun nedenini katkılama konsantrasyonunun artışı ile gerçekleşen taşıyıcı konsantrasyonundaki ve iyonize kirlilik saçılmalarındaki artışa bağlamıştır. Bu sonuç Burstein-Moss etkisi ile de uyum içerisinde (Nunes et al., 2002).

Elde edilen filmlerdeki optik geçirgenlik genel olarak ısı işlem sıcaklığındaki artış ile artmıştır. Benzer bir sonuç Yoshino et al. tarafından yapılan çalışmada da ortaya çıkmıştır. Yazar bu sonucun ısı işlem sıcaklığının kristal kalitesini yükseltmesinden kaynaklandığını belirtmiştir (Yoshino et al., 2003). Cheong et al. tarafından yapılan çalışmada Ga katkılması filmlerin optik geçirgenliğinde kayda değer bir gelişmeye neden olmamıştır (Cheong et al., 2002). Reddy et al. tarafından yapılan çalışmada filmlerin optik geçirgenliği ısı işlem sıcaklığı arttıkça artmış ve geçirgenlik eğrileri dikleşme göstermiştir. Yazar bunu filmin homojenliğindeki ve kristalleşmesindeki iyileşmelere bağlamıştır (Reddy et al., 1998).

Yaptığımız çalışmada filmlerin optik bant genişliği 3,23 – 3,33 eV değerleri arasında değişme göstermiştir. Bu sonuç Burstein-Moss etkisinden kaynaklanmaktadır. Reddy et al. yaptıkları çalışmada optik bant genişliğinin 3,30-3,38 eV arasında bulmuşlardır (Reddy et al., 1998). Çalışmamızın optik geçirgenlik eğrileri incelendiğinde ~400 nm dalga boyunun altındaki daha yüksek enerjili elektromanyetik dalgalar için geçirgenlik değerinin ani bir düşme gösterdiği gözlenmektedir. Bu sonuç ZnO:Ga filmlerinin görünür bölgede iyi bir saydam malzeme olduğu gösterir. Fortunato et al. tarafından yapılan çalışmada 400 nm'den küçük dalga boylu elektromanyetik dalgalar için soğurma katsayısında ani bir yükselmenin gerçekleştiğini gözlemlemiştir. Yazar bu sonucu yorumlarken 400 nm'nin bant sınırı olduğunu ve soğurma katsayısındaki bu ani yükselişin bantlar arasındaki soğurmada kaynaklandığını belirtmiştir. Çalışmamızda filmlerin optik bant genişliğinin katkılama konsantrasyonu ve ısıtma işlem sıcaklığındaki artış ile yükselme eğiliminde olduğu görülmektedir. Burstein-Moss etkisine göre optik bant genişliği taşıyıcı konsantrasyonunun $2/3$ 'üncü kuvveti ile orantılıdır (denklem 9.2). Elde ettiğimiz bu sonuç taşıyıcı konsantrasyonunun katkılama veya ısıtma işlem sıcaklığının artışıyla yükseldiğini göstermektedir. Hirata et al. tarafından yapılan çalışmada filmlerin ısıtma işlem sıcaklığındaki artış ile optik bant genişliğinde yükselme olduğu gözlemlenmiştir. Yazar bu sonucun elektron konsantrasyonundaki artıştan kaynaklandığını ve bu sonucun dejenere yarıiletkenlerde, iletkenlik bandında Fermi düzeyinin yükselmesi ile ilişkili olduğunu belirtmektedir. Bu olay maviye kayma olarak bilinir ve Burstein etkisi ile açıklanır (Hirata et al., 1996). Yu et al. tarafından yapılan çalışmada ZnO filmlerin geçirgenliği ısıtma sonucu artış göstermiştir ve filmlerin soğurma sınırı (absorption edge) daha büyük dalga boyuna kayarak, dikleşmiştir. Yazar bu sonucu bant genişliğindeki daralma ile ilişkilendirilmiştir ve daralmanın nedeninin filmlerin ısıtma işlem sonucunda mikrokristal yapıdan polikristal yapıya geçişine bağlamıştır. Yazar ısıtma işlemi tabii tutulan filmlerin yüzeylerinin daha pürüzsüz olduğunu belirtmektedir (Yu et al., 2005). Sun et al. tarafından yapılan çalışmada ZnO filmleri UV bölge yakınlarında ve görünür bölgede çok az soğurma göstermiştir. Yazar bunun nedeninin ZnO'nun bantlar arası soğurma ile yakından ilişkili olduğunu belirtmiştir (Sun et al., 1999). Assuncao et al. çalışmasında film kalınlıkları arttıkça geçirgenlik görünür bölgede (400–700 nm) azalma göstermiştir ve kızıl ötesi bölge yakınlarında geçirgenlik azalmıştır. Yazar bu sonucun taşıyıcı konsantrasyonundaki artıştan kaynaklandığını belirtmektedir (Assuncao et al., 2003).

Lorenz et al. çalışmasında katkılı filmlerin optik bant genişliği, katkısız filmlere göre yüksek enerjilere kayma göstermiştir. Yazar bu sonucu artan taşıyıcı konsantrasyonu ve iletim bandındaki durumların doldurulması ile ilişkilendirmiştir (Lorenz et al., 2003). Makino et al. yaptıkları çalışmada filmlerin soğurma katsayısını incelemiş ve maviye kayma gözlemlemişlerdir. Yazar bu sonucu Burstein-Moss etkisine bağlamıştır (Makino et al., 2006).

10. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmamızda elde edilen bütün numuneler çoklu kristal yapıda olup yalnızca ZnO'a ait zincite yapısında kristalleşme görülmüştür. Bütün filmlerde (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait kırınım pikleri elde edilmiştir. Sonuçlar tablo 9.1'deki JCPDS 36-1451 verileri ile uyumludur. Katkılama konsantrasyonu ve fırınlama sıcaklığı arttıkça genel olarak filmlerde (002) düzlemi XRD pik şiddetlerinde artma olurken (101) düzleminin pik şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu sonuç ZnO filmlerinde ısıtım işlem sıcaklığının ve katkılamanın kristalleşmede iyileşmeler sağladığını gösterir.

Filmlerin yüzey morfolojileri ve mikro yapılarını incelemek amacıyla SEM fotoğrafları çekilmiştir. Farklı sıcaklık ve farklı katkılama ile elde edilen filmlerin SEM fotoğrafları incelendiğinde bütün filmlerin polikristal yapıda olduğu görülmektedir. Filmlerdeki tanecik büyüklükleri incelendiğinde genel olarak %0,1 katkılı ve %0,2 katkılı fillerin tanecik büyüklüklerinin katkısız ve %0,05 katkılı filmlere göre daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuç katkılamanın kristalleşmeyi iyileştirdiğini destekler.

Elde edilen filmlerin optik ölçümleri 350-700 nm arasında yapılmıştır. Filmlerin görünür bölgedeki (380-750 nm) geçirgenliği neredeyse dalga boyundan bağımsızdır. Filmlerin büyük bir çoğunluğu görünür bölgede %70'in üzerinde geçirgenlik göstermiştir. Filmlerin UV bölgesindeki geçirgenliği ise düşüktür. Filmlerin optik geçirgenliği genel olarak artan ısıtım sıcaklığı ile artış göstermiştir. Filmlerin optik bant genişliği $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye grafiğinin lineer kısmı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama yapılırken filmlerin değerlik bandı ile iletim

bantları arasındaki geçişlerin direkt geçiş olduğu ($n=1$) kabul edilmiştir. Filmlerin optik bant genişliği 3,23 – 3,33 eV değerleri arasında değişme göstermiştir. Bu değişme Burstein-Moss etkisi ile açıklanabilir. Çalışmamızın optik geçirgenlik eğrileri incelendiğinde ~400 nm dalga boyunun altındaki daha yüksek enerjili elektromanyetik dalgalar için geçirgenlik değerinin ani bir düşme gösterdiği gözlenmektedir. Bu sonuç ZnO:Ga filmlerinin görünür bölgede iyi bir saydam malzeme olduğu gösterir.

KAYNAKLAR

H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, “Semiconducting Transparent Thin Films” , Institute of Physics Publ, Bristol & Philadelphia 1995 s.202–210.

D.Bao, H.Gu, A.Kuang, “Sol-Gel Derived c-Axis Oriented ZnO Thin Films” Thin Solid Films 1998 s.37–39.

S.Amiraghi, V.Cracium, D.Cracium, J.Eldersand, I.W.Boyd, “Microelectronic Engineering” 1994 s.321.

B.D. Cullity, “Elements of X-Ray Diffraction” (Adisson Wesley Pub.) 1978 s.501.

W.I. Park, Y.H. Jun, S.W. Jung, and G. Yi, “Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods” Appl. Phys. Lett. 2003 s.964.

P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. Osorio, B.Johansson, G. A. Gehring, “Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO” Nat. Mater.-2 2003 s.673.

S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, K.L. Chopra, “Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides” Appl. Phys. Lett. 1986 s.394.

J. Hu, R.G. Gordon, “Criteria for choosing transparent conductors” J. Appl. Phys. 1992 s.53-81.

K.S. Weißenrieder, J. Muller, “Conductivity model for sputtered ZnO-thin film gas sensors” Thin Solid Films 1997 s.30.

T. Minami, H. Sato, S. Takata, “Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering” Jpn. J. Appl. Phys. 1985 s.781-784.

T. Tsuchiya, T. Emoto, T. Sei, “Preparation and properties of transparent conductive thin films by the sol–gel process” J. Non-Cryst. Solids 1994 s.327.

W. I. Park, J. S. Kim, G.-C. Yi, M. H. Bae, H.-J. Lee, “Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors” Appl. Phys. Lett. 2004 s.50-52.

Sze, Simon M., Physics of Semiconductor Devices (Wiley-Interscience, New York, NY) 1981.

Zhiyong Fan and Jia G. Lu, “Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties”, Department of Chemical Engineering and Materials Science & Department of Electrical Engineering and Computer Science University of California, Irvine, CA 92697, USA 2005 s.1-25.

S.Amiraghi, V.Cracium, D.Cracium, J.Eldersand, I.W.Boyd, “Microelektronik Engineering” 1994 s.321.

P. Nunes, E. Fortunatoa, P. Tonelloa, F. Braz Fernandes, P. Vilarinhob, R. Martinsa, “Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films” Elsevier Science Ltd. Vacuum 64 2002 s.281–285.

K. Yoshino, T. Hata, T. Kakeno, H. Komaki, M. Yoneta, Y. Akaki1, and T. Ikari, “Electrical and optical characterization of n-type ZnO thin films” Phys. Stat. Sol. 2003 s.626-630.

K.Y. Cheong, Norani Muti, S. Roy Ramanan, "Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol-gel technique" *Thin Solid Films* 2002 s.142-146.

J.D. Ye, S.L. Gu, S.M. Zhu, S.M. Liu, Y.D. Zheng, R. Zhang, Y. Shi, "Fermi-level band filling and band-gap renormalization in Ga-doped ZnO" *Applied Physics Letters* 2005 s.86.

K.T.R. Reddy, R.W. Miles, "Growth and characterization of sprayed ZnO:Ga thin films" *Journal Of Materials Science Letters* 1998 s.279-281.

J.Klesel, 2005, "What is the S.E.M, How does the SEM work, College", <http://mse.iastate.edu/microscopy/whatsem.html>

Ruiping Wang and Arthur W. Sleight, "High Conductivity in Gallium-Doped Zinc Oxide Powders", *Chem. Mater.* 1996 s.433-439.

B.E. Warren, *X-ray Diffraction* (General Publishing Company), 1990.

Anne Argast, 1998, "Some Background about X-Ray Diffraction", <http://www.geosci.ipfw.edu/XRD/techniqueinformation.html>

E. Fortunato, V. Assuncao, A. Goncalves, A. Marquesa, H. Aguasa, L. Pereira, I. Ferreira, P. Vilarinho, R. Martins, "High quality conductive gallium-doped zinc oxide films deposited at room temperature" *Thin Solid Films* 2004 s.443-447.

F. Krumeich, 2007, "Principle of an Electromagnetic Lens", <http://www.microscopy.ethz.ch/lens.htm>

Feng Zhou, Kaiming Liang, Hua Shao, "Study On The Cracking Of SiO₂-TiO₂ Films Prepared By Sol-Gel Method" *Trans Tech Publications* 2005 s.1227-1230.

G.A. Hirata, J. McKittrick, J. Siqueiros, O.A. Lopez, T. Cheeks, O. Contreras, J.Y. Yi, "High transmittance–low resistivity ZnO:Ga films by laser ablation", American Vacuum Society 1996 s.791-794.

Xuhu Yu, Jin Ma, Feng Ji, Yuheng Wang, Xijian Zhang, Honglei Ma, "Influence of annealing on the properties of ZnO:Ga films prepared by radio frequency magnetron sputtering", Thin Solid Films 2005 s.296-300.

X.W. Sun, H.S. Kwok, "Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 1999 p.408-411.

Vitor Assuncao, Elvira Fortunato, Antonio Marques, Alexandra Goncalves, Isabel Ferreira, Hugo Aguas, Rodrigo Martins, "New challenges on Gallium-doped zinc oxide films prepared by r.f. magnetron sputtering", Thin Solid Films 2003 s.102-106.

M. Lorenz ,E.M. Kaidashev, H. von Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, G. Benndorf, H. Hochmuth, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, M. Grundmann, "Optical and electrical properties of epitaxial $(\text{Mg,Cd})_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, ZnO, and ZnO:(Ga,Al) thin films on c-plane sapphire grown by pulsed laser deposition" Solid-State Electronics 2003 s.2205–2209.

V. Fathollahi a,1, M. Mohammadpour Amini, "Sol–gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films", Materials Letters 2001 s.235-239.

G.K. Paul, S.K. Sen, "Sol–gel preparation, characterization and studies on electrical and thermoelectrical properties of gallium doped zinc oxide films", Materials Letters 2002 s.742-746.

J.J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf, C. Fry, C.A. Wolden, "Transport phenomena in high performance nanocrystalline ZnO:Ga films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition", Thin Solid Films 2005 p.35-40.

T. Makino, Y. Segawa, S. Yoshida, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, "Gallium concentration dependence of room-temperature near-bandedge luminescence in n-type ZnO:Ga", Appl. Phys. Lett. 2004 s.759.

M. Law, D. J. Sirbuly, J. C. Johnson, J. Goldberger, R. J. Saykally, P. Yang, "Nanoribbon Waveguides for Subwavelength Photonics Integration", Science 2004 s.1269.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Sivrice’de doğdu. İlköğretimini Siirt Mehmetçik İlköğretim okulunda, Ortaöğrenimini Siirt Atatürk Anadolu Lisesinde tamamladı. 2002’de Malatya İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2004 yılında Malatya İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Öğretmenliği alanında tezsiz yüksek lisansını tamamladı. 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalında yüksek lisansa başladı. Halen Gebze Ziya Gökalp Lisesinde fizik öğretmeni olarak çalışmaktadır.

