

**Al:ZnO İNCE FİLMLEİNİN BÜYÜTÜLMESİ VE BİYO-SENSÖR  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**İlknur KARS DURUKAN**

**DOKTORA TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2013**

**ANKARA**

İlknur KARS DURUKAN tarafından hazırlanan “Al:ZnO İNCE FİLMLEİN BÜYÜTÜLMESİ VE BİYO-SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK .....

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Prof. Dr. Tofig MEMMEDLİ .....

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet PARLAK .....

Fizik Anabilim Dalı, ODTÜ

Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK .....

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet KASAP .....

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Adem TATAROĞLU .....

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Halit ALTUNTAŞ .....

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 04/06/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU .....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İlknur KARS DURUKAN

**Al:ZnO İNCE FİLMLEİN BÜYÜTÜLMESİ VE BİYO-SENSÖR  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ  
(Doktora Tezi)**

**İlknur KARS DURUKAN**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Haziran 2013**

**ÖZET**

Bu çalışmada, Saçtırma tekniği ile Si, cam ve kuartz alttaş üzerine büyütülen AZO (Al katkılı çinko oksit) ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri araştırıldı. Si alttaş üzerine büyütülen AZO ince filmlerin yapısı, lüminesans özellikleri, yüzey morfolojisi ayrıntılı bir şekilde incelendi. Biriktirilen AZO filmlerinin direnç değerlerinin oldukça yüksek olması sebebiyle sensör uygulamalarında kullanılmadı. Biyosensör uygulamalarında kullanılmak üzere cam alttaş üzerine AZO ince filmler büyütüldü. Farklı Rf güçlerinde büyütülen AZO filmlerinin yapısal ve optiksel analizi gerçekleştirildi. Hazırlanan biyosensörün temelinde reaksiyon ürünü olarak hidrojen peroksit açığa çıktığı için, hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) karşı duyarlılık belirlendi. Cam üzerine biriktirilen yapının yüksek sıcaklık dayanımı iyi olmadığından ve altının daha iyi kaplanması amacıyla alttaş olarak kuartz kullanılarak ZnO/Au yapısı yeniden oluşturuldu. Ayrıca kaplamadaki kopmaları önlemek için Au ara-tabakasının kaplama sıcaklığı  $200^{\circ}C$ 'den  $500^{\circ}C$ 'ye yükseltildi. Hidrojen peroksit, glukoz ve kolesterole karşı duyarlılığı belirlendi. Oluşturulan filmin yapısal ve optik özellikleri XRD, PL ve AFM ile analiz edildi. Hazırlanan bu elektrotun  $H_2O_2$ 'ye duyarlı olduğu bulundu. Glukoz ve Kolesterole karşı ayrı ayrı duyarlılık deneyleri yapıldı. Artan glukoz ve kolesterol derişimlerine karşı akımlarda da paralel olarak bir artış gözlemlendi. Glukoz ve Kolesterol çözeltilerinin ilavesiyle

**akımların artması glukozun ve kolesterolün enzimatik reaksiyon sonucu ürünlerinin elektrokimyasal olarak belirlenebileceği bulundu.**

**Bilim Kodu : 202.1.147**  
**Anahtar Kelimeler : ZnO, Saçtırma, Biyo-sensör**  
**Sayfa Adedi : 107**  
**Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK**

**GROWTH AND INVESTIGATION OF BIO-SENSOR PROPERTIES of  
Al:ZnO THIN FILMS  
(Ph. D. Thesis)**

**İlknur KARS DURUKAN**

**GAZİ UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE  
June 2013**

**ABSTRACT**

**In this study, Structural and optical properties of AZO (Al doped ZnO) thin films grown on Si, glass and quartz substrates by Rf magnetron sputtering were investigated. XRD, PL and AFM techniques were used for characterization of the samples. Structure, luminescence properties and surface morphology of AZO films deposited on Si substrate were examined in detail. AZO/Si thin films could not be used for sensor applications due to the relatively high values of resistance. AZO/Au thin films were deposited on the glass substrate to use in biosensor application. Structural and optical analysis of AZO/Au films deposited in different Rf powers were carried out. Hydrogen peroxide is the reaction product of biosensors. Therefore, the sensitivity to hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) was determined. High temperature resistance of the structure grown on glass was not so good. Then in order to better coating of gold, the quartz substrate using was used to deposit and to increase the growth quality of gold coating. ZnO/Au film was be rebuilt. In addition, mid-layer of Au coating temperature was increased from 200°C to 500°C for breakage of the coating and AZO layer thickness was increased to 100 nm. Sensitivity to hydrogen peroxide, glucose and cholesterol were determined. The structural and optical properties of the film was analyzed by XRD, PL and AFM. This ZnO/Au electrode was found to be sensitive to  $H_2O_2$ . Increased glucose and cholesterol concentrations**

**increased in parallel to the observed currents. As a result of enzymatic reaction of glucose and cholesterol, the products can be found in the electrochemical.**

**Science Code : 202.1.147**  
**Keywords : ZnO, Sputtering, Biyo-sensor**  
**Page : 107**  
**Adviser : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK**

## TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, çalışmanın her safhasında manevi desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanlarım sayın Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e ve Prof. Dr. Tofiq MEMMEDLİ'ye en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Sensör çalışmalarında bana labaratuvarını açan, bilgisini ve desteğini esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. Servet ÇETE'ye, deneysel çalışmalarımı birlikte yürüttüğümüz, tecrübesini ve yardımını esirgemeyen Uzman Süleyman ÇALIŞKANA'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında yardımları ile beni destekleyen Doç. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK, ve beni çalışmam boyunca hiç yalnız bırakmayan Barış KINACI, Tarık ASAR, Yunus ÖZEN ve Kürşat KIZILKAYA'ya ve tüm FOTONİK ARAŞTIRMA MERKEZİ çalışanlarına teşekkür ederim.

Beni dünyaya getiren, benim ben olmamı sağlayan, bugünümü onlara borçlu olduğum annem ve babama binlerce kez teşekkür ederim.

Bana her zaman destek olan, bana inanan ve hep yanında olan hayat arkadaşım, canım eşim Bayram Alper DURUKAN ve daha doğmadan annesinin sıkıntısını paylaşan canım kızım Begüm Zeynep DURUKAN'a en derin duygularla teşekkür ederim. İyi ki varsınız...

Bu tez çalışmasını eşime ve kızımıza ithaf ediyorum.

Bu tez çalışması 2011K120290 nolu "Fotonik Araştırma Merkezi" isimli proje ile Kalkınma Bakanlığı tarafından desteklenmiştir.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. ZnO ve ÖZELLİKLERİ.....	10
2.1. ZnO'nun Özellikleri.....	12
2.1.1. Kristal yapısı.....	12
2.1.2. Örgü parametreleri.....	16
2.1.3. Elektronik bant yapısı.....	17
2.1.4. Mekanik özellikler.....	19
2.2. ZnO İçindeki Kusurlar.....	20
2.2.1. Doğal ve istenmeden üretilen kusurlarla ilgili deneysel çalışmalar.....	22
2.2.2. ZnO katkılama.....	33
3. KULLANILAN YÖNTEMLER ve DENEYSEL SİSTEMLER.....	37
3.1. Saçtırma (Sputtering) Yöntemi.....	37
3.2. X-ışınları Kırınımı (XRD).....	38
3.3. Fotoluminesans (PL).....	40

	<b>Sayfa</b>
3.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) .....	42
3.5. Elektrokimyasal Analiz Cihazı .....	44
3.5.1. Hücre ve elektrodlar .....	45
3.5.2. ph metre.....	45
3.5.3. Mikro pipet.....	45
3.5.4. Saf su.....	45
3.5.5. Kullanılan reaktifler ve özellikleri .....	46
3.5.6. Kullanılan çözeltiler .....	46
4. YAPILARIN BÜYÜTÜLMESİ, KARAKTERİZASYONLARI: BULGULAR ve TARTIŞMA .....	48
4.1. Yapıların Büyütülmesi .....	48
4.1.1. AZO/Si yapısının Saçırma tekniği ile büyütülmesi .....	49
4.1.2. AZO/Cam yapısının Saçırma tekniği ile büyütülmesi .....	49
4.1.3. AZO/Kuartz yapısının Saçırma tekniği ile büyütülmesi.....	50
4.2. Yapıların Karakterizasyonları .....	51
4.2.1. X-ışınları analizleri .....	51
4.2.2. Fotoluminesans analizleri.....	59
4.2.3. AFM analizleri .....	68
4.3. Sensör Uygulamaları.....	75
4.3.1. Elektrodun hidrojen peroksite duyarlılığının belirlenmesi .....	81
4.3.2. Elektrodun serbest enzimin bulunduğu çözeltide glukoza duyarlılığının belirlenmesi .....	83
4.3.3. Elektrodun serbest enzimin bulunduğu çözeltide kolesterole duyarlılığının belirlenmesi .....	84

	<b>Sayfa</b>
5. SONUÇLAR.....	87
KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	105

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. II-VI bileşik yarıiletkenlerin genel özellikleri .....	11
Çizelge 2.2. Hesaplanan en yakın komşu bağ uzunlukları, negatif olarak yüklenen yerdeğiştiren safsızlıklar için kusur enerji seviyesi ( $E_i$ ), yerdeğiştiren alıcılardan pozitif yüklü AX merkezini oluşturmak için gerekli enerji ( $\Delta E$ ) .....	36
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin adları, saflık dereceleri ve temin edildikleri firmalar .....	46
Çizelge 4.1. Biriktirme ve tavlama sıcaklıkları ile elde edilen AZO ince filmlerinin biriktirme parametreleri .....	55
Çizelge 4.2. XRD ölçümleri ile elde edilen deneysel bulgular ve hesaplamalar .....	58
Çizelge 4.3. PL fit sonuçları, FWHM ve şiddet değerleri.....	64
Çizelge 4.4. Farklı Rf güçlerinde biriktirilen AZO/cam numuneleri için PL fit Sonuçları .....	67
Çizelge 4.5. Enzim elektrotlar için uygulama alanları.....	76

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. (a) Turuncu çinko kristali Sterling (Ogdensburg, USA) madeninden. (b) Sentetik çinko oksit kristal .....	13
Şekil 2.2. ZnO nun kristal yapıları.(a) Kayatuzu (B1), (b) Çinko Sülfür (B3), (c) Vurtzit (B4).Gri ve siyah küreler sırasıyla Zn ve O atomlarını gösterir. ....	14
Şekil 2.3. Çinko oksitin kristal yapısının iki farklı görünümü.(a) c eksenine dik perspektif görünümü. üst düzlem (0001) düzlemiyle çinko ile sonlanmış, alt düzlem ise (000 ) oksijen ile sonlanmış.(b) Çinko üzerinde c eksenini boyunca olan görünüm (0001) düzlemi ile sonlandı.....	15
Şekil 2.4. ZnO' nun faz diyagramı. Kare şekli vurtzitten kayatuzu fazına geçişi, üçgen şekli ise kayatuzundan vurtzit fazını gösterir. Geçiş histeriği 9.8 den 2 GPa arasında 300 K de, sıcaklığa bağlıdır ve $T > 1300$ K de mevcut değildir. ....	16
Şekil 2.5. Vurtzit yapı .....	17
Şekil 2.6. (a) ZnO 'nun band yapısı. (b) ZnO vurtzit yapının durum yoğunluğu .....	19
Şekil 2.7. Fermi seviyesinin fonksiyonu olarak ZnO içindeki temel doğal kusurlar için hesaplanan kusur oluşum enerjisi. Yalnızca en düşük oluşum enerjileri görülüyor. Fermi enerjisinin sıfır valans bandının üstündedir. a) Çinko zengin şartlar, b) Oksijen zengin şartları göstermektedir.....	22
Şekil 2.8. Farklı sıcaklıklarda katkısız ZnO nun PL spektrası. 30 ve 100 K arasında 3.22 eV da DAP geçişleri azalıyor, 3,236 eV da komşu e-A geçişleri artıyor. ....	23
Şekil 2.9. Düşük sıcaklıkta PL spektrası a) katkısız b) nitrojen katkılı ZnO filmleri.....	24
Şekil 2.10. 1.6 K de ZnO içinde yeşil lüminesans bandı. Genişletilmiş durum 2.859 eV da sıfır- fonon hattı ile yüksek enerjili durumdaki yapıyı gösteriyor. ....	25
Şekil 2.11. 2.859 eV yakınında sıfır-fonon hattı içindeki yüksek çözünürlüklü spektra. 1.6 - 20.4 K sıcaklık aralığında $A/B=2.25 \pm 0.05$ oranı değişmez.....	26
Şekil 2.12. ZnO içinde Cu ile ilgili yeşil lüminesansın sıfır-fonon geçişi yakınındaki PL ve PLE spektrası. ....	28

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.13. ZnO:Cu içinde geçişlerin şematik diyagramı..	29
Şekil 2.14. Katkısız ZnO nun PL spektrumu. 2.45 eV daki pik yeşil lüminesans band. için yeniden birleşim modeli	31
Şekil 2.15. 150°C de 1 saat hava ortamında tavlanan katkısız bulk ZnO' nun PL. spektrumu. iki saat radyasyon ile 0.3 W/cm <sup>2</sup> ile uyarmadan önce siyah çizgi, uyarmadan sonra kesikli çizgi ile gösterildi	32
Şekil 2.16. Farklı sıcaklıklarda katkısız bulk ZnO'nun PL spektrumu. Numune 700°C de 1 saat hava ortamında tavlandı.	33
Şekil 3.1. Saçtırma işleminin şematik gösterimi	37
Şekil 3.2. Bragg kanununun şematik gösterimi	39
Şekil 3.3. Bir ortamda meydana gelen bazı optiksel süreçler.	41
Şekil 3.4. AFM analiz sisteminin şematik gösterimi	43
Şekil 4.1. AZO/Si ince filminin büyütme şartları	49
Şekil 4.2. AZO/cam ince filminin büyütme şartları	50
Şekil 4.3. AZO/kuartz ince filminin büyütme şartları	51
Şekil 4.4. 200°C' de biriktirilen AZO/Si yapısının XRD kırınım şekli.	52
Şekil 4.5. 300°C' de biriktirilen AZO/Si yapısının XRD kırınım şekli.	53
Şekil 4.6. 400°C' de biriktirilen AZO/Si yapısının XRD kırınım şekli.	54
Şekil 4.7. AZO/cam filmlerinin XRD kırınım şekli	57
Şekil 4.8. Rf gücü değişimine bağlı tane boyutu grafiği	57
Şekil 4.9. AZO/kuartz filminin XRD kırınım şekli	59
Şekil 4.10. 200°C biriktirilen A numunesinin Enerji- PL Şiddet grafiği.	61
Şekil 4.11. 300°C biriktirilen B numunesinin Enerji- PL Şiddet grafiği.	62
Şekil 4.12. 400°C biriktirilen C numunesinin Enerji- PL Şiddet grafiği.	63

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.13. Al katkılı ZnO filminin enerji transfer mekanizması.....	63
Şekil 4.14. Farklı Rf güçlerinde biriktirilen AZO filmlerinin PL şiddeti. ....	65
Şekil 4.15. Farklı rf güçlerinde biriktirilen AZO cam numuneleri için Gaussiyen fit grafikleri. ....	66
Şekil 4.16. AZO/kuartz filminin dalgaboyuna karşı PL şiddeti.....	68
Şekil 4.17. Farklı büyütme sıcaklıklarındaki AZO/Si numunelerinin 2x2 $\mu\text{m}^2$ tarama alanlı AFM görüntüleri .....	69
Şekil 4.18. A(200°C) numunesinin 5x5 $\mu\text{m}^2$ tarama alanlı AFM görüntüsü. ....	70
Şekil 4.19. B(300°C) numunesinin 5x5 $\mu\text{m}^2$ tarama alanlı AFM görüntüsü.....	71
Şekil 4.20. C(400°C) numunesinin 5x5 $\mu\text{m}^2$ tarama alanlı AFM görüntüsü. ....	72
Şekil 4.21. Farklı Rf güçlerinde büyütülen AZO filmlerinin AFM yüzey şekilleri ...	74
Şekil 4.22. AZO filminin AFM görüntüsü.....	75
Şekil 4.23. Glukozun yapısı ... ..	77
Şekil 4.24. Glukozun glukonik aside yükseltgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektron aktarımı ... ..	79
Şekil 4.25. Kolesterolün kolestenona yükseltgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektron aktarımı ... ..	81
Şekil 4.26. Çalışma elektrodunun şekli.....	82
Şekil 4.27. Elektrodun H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 'ye duyarlılığı.....	83
Şekil 4.28. Elektrodun serbest enzimli ortamda glukozu cevabı ... ..	84
Şekil 4.29. Elektrodun serbest enzimli ortamda kolesterole cevabı .....	85

**RESİMLERİN LİSTESİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 3.1. BESTEC Saçtırma sistemi .....	38
Resim 3.2. Bruker D8 Discover cihazının genel görünümü .....	40
Resim 3.3. Fotolüminesans ölçümlerinde kullanılan Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 Sistemi.....	42
Resim 3.4. Omicron-Variable Temperature AFM/STM sistemi .....	44
Resim 3.5. Kaplama ve ölçme yapmada kullanılan hücre sistemi .....	45

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$a, c$	Örgü sabiti
$E_g$	Yasak enerji aralığı
$\lambda$	Dalgaboyu
$T$	Sıcaklık
$\Theta$	X-ışını demetinin düzleme gelme açısı
<b>k.b.</b>	Keyfi birim
$v_\sigma$	Ses hızı
$\kappa$	Termal iletkenlik
<b>C</b>	Özısı
$k_B$	Boltzman sabiti
$\mu_H$	Hall mobilitesi
$r_H$	Hall saçılma faktörü
<b>Ga</b>	Galyum
<b>Al</b>	Alüminyum
<b>H</b>	Hidrojen
<b>In</b>	İndiyum
<b>O</b>	Oksijen
<b>NO</b>	Azot monoksit
<b>NO<sub>2</sub></b>	Azot dioksit
<b>CO</b>	Karbon monooksit
<b>SO<sub>2</sub></b>	Kükürt dioksit
<b>CH<sub>4</sub></b>	Metan
<b>ZnO</b>	Çinko oksit

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>ZnS</b>	Çinko sülfür
<b>ZnSe</b>	Çinko selenide
<b>ZnTe</b>	Çinko tellür
<b>CdO</b>	Kadmiyum oksit
<b>CdS</b>	Kadmiyum sülfür
<b>CdSe</b>	Kadmiyum selenide
<b>CdTe</b>	Kadmiyum tellür
<b>SnO<sub>2</sub></b>	Kalay dioksit
<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Diindium trioksit
<b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Digalyum trioksit
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Titanyum dioksit
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Safir
<b>Si</b>	Silisyum
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amonyak
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Hidrojen peroksit
<b>GOx</b>	Glukoz oksidaz
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>AZO</b>	Al katkılı çinko oksit
<b>AFM</b>	Atomik kuvvet mikroskobu
<b>UV</b>	Ultra viyole
<b>VIS</b>	Görünür bölge
<b>NBE</b>	Yakın bant emisyonu
<b>DLE</b>	Derin seviye emisyonu
<b>FWHM</b>	Pik Yarı Genişliği
<b>LED</b>	Işık Yayan Diyot
<b>PL</b>	Fotoluminesans
<b>SThM</b>	Taramalı termal mikroskop
<b>XRD</b>	X-ışını Kırınımı

## 1. GİRİŞ

Metal oksit yapılar, nanoyapıların gelişmesi ve geniş uygulama alanının varlığının tespitinden sonra büyük önem kazandı [1]. Metal oksitler, örneğin SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ITO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ve ZnO nanoyapılar olarak incelendi. Elektrik ve optoelektronik özellikleri nedeniyle geçirgen elektronik aygıtlar, görüntü panelleri, elektrokimyasal sensörler ve toksit gaz sensörleri olarak yaygın bir şekilde kullanıldı. Metal oksit tabanlı sensörler çok duyarlı, düşük maliyetli ve hızlı cevap verebilme gibi pek çok avantaja sahiptir. Yapılan çalışmalarda farklı nanoyapılı metal oksitler üzerine enzimatik ve enzimatik olmayan sensörler geliştirildi. Son yirmi yılda glukoz belirlemek için metal oksit ve onların alaşımları üzerine temellenen sensör çalışmaları muazzam boyutlara ulaşmıştır. Metal oksit tabanlı biyosensörler için ZnO aranan bir materyaldir. ZnO ile sahip olduğu yarıiletken, piezoelektrik ve piroelektrik özellikleri nedeniyle optik, optoelektronik ve sensör uygulamalarında yoğun çalışmalar yapılmıştır [2]. ZnO materyallerin biyoyum, kimyasal kararlılık, elektrokimyasal aktivite ve hızlı elektron transfer özelliklerinden dolayı biyosensör uygulamalarında sıklıkla kullanılmıştır. Ayrıca ZnO'nun yüksek izoelektrik noktaya sahip olması (yaklaşık 9.5), ZnO'yu düşük izoelektrik noktaya sahip protein ve enzimlerin soğurulması için uygun kılar [3,4]. Ayrıca nanoyapılı ZnO'nun yüksek yüzey hacim oranına sahip olması immobilize GO<sub>x</sub> 'in elektroda daha iyi kontak edilmesini sağlar [5,6]. Çoğu nanoyapılı ZnO'lar arasında, ZnO nanoçubuk biyomoleküllerin immobilizasyonu için yaygın bir şekilde çalışıldı [7-9].

Wei ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Ph'ı 7.4 olan fosfat tampon çözeltisi içinde GO<sub>x</sub> 'in immobilizasyonunu izleyen hidrotermal ayrıştırma ile altın elektrod üzerinde büyütülen ZnO nanoçubuklar incelendi. Anodik potansiyel uygulanarak aynı çözelti içinde nötral veya temel çözelti içindeki negatif yüklenen GO<sub>x</sub> elektrostatik olarak pozitif yüklenen ZnO nanoçubuk'un üzerine immobilize edildi. Değişen elektrod kısa tepki süresi içinde yüksek ve tekrarlanabilir duyarlılık gösterdi ve glukoz oksidaza karşı Michaelis-Menten katsayısı (K<sub>m</sub>) 2.9 mM olarak bulundu[10].

Zhao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada nanogözenekli ZnO ve ZnO nanotüplerinin yüzey-hacim oranları geliştirildi ve aynı zamanda glukoz oksidasyonuna karşı oldukça duyarlı olduğu görüldü. 5 nm parçacık boyutuna sahip gözenekli ZnO:Co nanoparçacık, GOx'in yüksek ilgisine ilaveten ZnO:Co nanoparçacıkların elektrokatalitik aktivitesi ve yüksek spesifik aktif durumları nedeniyle oldukça yüksek (yaklaşık  $13.3\mu\text{A mM}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ ) duyarlılığı görüldü [11].

Yang ve arkadaşları ITO (Indium tin oxide) üzerine dizilen gözenekli ZnO nanotüpleri elektrokimyasal ve kimyasal olmak üzere iki adımda sentezlendi. ITO üzerine dizilen Nafion/GO<sub>x</sub>/ZnO nanotüpü ZnO nanotüp ve ITO alttaş arasındaki iyi bir metalik kontak oluşturdu ve bu durum duyarlılığı geliştirdi [2]. Benzer şekilde, gözenekli tetragonal piramit şekilli ZnO nanomateryaller ile geliştirilen duyarlılık diğer gruplar tarafından rapor edildi [12-14].

Fiziksel ve kimyasal olarak uygun ZnO nanotelleri yüksek özel yüzey bölgesine ve yüksek izoelektrik noktaya sahip olması GO<sub>x</sub>'in etkili bir şekilde immobilizasyonuna yol açar ve nanotel yapılar redoks reaksiyonunun elektron transferine yol açar [7].

Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ZnO nanotellerin bir boyutlu kanal yapısı ve karbon materyalinin kimyasal kararlılığı ve elektrik iletkenliğinin avantajı ile karbon kaplamalı ZnO nanotel geliştirildi. [7].

Nanoyapılı ZnO yüksek duyarlılığa sahiptir. Fakat çok zayıf kararlıdır. Çünkü ZnO nanoyapılı elektrot yüzeyden kolaylıkla kaldırılır [15,5]. Aslında, glikozu izlemek için seçiciliği ve duyarlılığı kaybetmeksizin, duyarlılığı iyileştirmek büyük zorluklardan biridir. İmobilize GO<sub>x</sub> 'in katalitik aktivitesini korumak için uzun zamandır kapsamlı çalışmalar yapıldı. Bu çalışmalar karbon kaplı ZnO nanoteller [16], nanoboyutta CaCO<sub>3</sub> film [17], NdPO<sub>4</sub> nanoparçacık-citosan bileşiği [18] ve diğer materyallerdir.

Son zamanlarda, S. Shibu ve arkadaşının glikoz sensörü uygulamalarını geliştirmek için yaptığı çalışmada ITO kaplı 1737 corning cam üzerine ZnO ince filmleri Rf

magnetron saçırma tekniği ile biriktirilerek oluşturuldu. 20-50 mTorr basınç altında biriktirilen filmlerin, ZnO filmleri içindeki kusurların varlığı ve biyoduyarlılık karakteristiği arasındaki ilişki araştırıldı. 50mTorr basınç altında biriktirilen filmlerin biyoduyarlılık uygulamaları için daha duyarlı olduğu biyomoleküllerin immobilizasyonu için yüzey bölgesinin daha duyarlı olduğu ve elektron transferinin daha iyi olduğu bulundu [19].

Glikoz biyosensörünün yanında kolesterol biyosensörü de büyük öneme sahiptir. Çünkü, kolesterol ve yağ asidi esterleri insanı oluşturan ana bileşenlerden biridir. Beyin ve sinir hücrelerinin bileşenleridir . Bu nedenle kolesterolü hızlı ve güvenli bir şekilde belirleyen biyosensörlerin geliştirilmesi arzu edilen bir durumdur [20]. Platform olarak ZnO tabanlı kolestrol biyosensörler geliştirildi. Açıkça, Fiziksel soğurma kolesterol oksidaz immobilizasyonu için genellikle kabul edilir. Enzim immobilizasyonu için bir platform olarak ZnO ince filmleri kullanmak ilginçtir [21].

S.P. Sing ve arkadaşların yaptığı çalışmada ZnO ince filmi doğal kusurlar oluşturmak için 50 mTorr yüksek basınç altında biriktirildi. Hazırlanan sensörün  $K_m$  değeri yaklaşık 2.1 mM ve doğrusal aralığı 0.65-10.34mM'dır. Kolesterol biyosensörler ıslak kimyasal rutin ile oluşturulan ZnO nanoparçacık kullanılarak da oluşturulabilir. Bu yöntemle A.Umar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada aynı şekilde  $23.7 \mu A/cm^2$  .mM yüksek ve tekrarlanabilir duyarlılık ve 0.37 nA sapma sınırı elde edildi [21] .

Son zamanlarda, ZnO nanoyapılar kullanılarak ultra-duyarlı kolesterol biyosensörler geliştirildi. A.Umar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kimyasal rutin kullanılarak ZnO nanoyapılar sentezlendi.  $ChO_x$  nafion çözeltisiile modifiye edilen elektrodun kaplanmasını izleyen, fiziksel soğurma ile değiştirilen elektrodun yüzeyine immobilize edildi. Üretilen sensör  $61.7 \mu A/cm^2$ .mM değerinde yüksek ve tekrarlanabilir duyarlılıktadır.  $K_m$  değeri 2.57 mM ve tepki süresi 5 s'dir [20].

Kolesterol biyosensörler için, inorganik-organik nanokompozit ZnO ince filmi oluşturuldu. R.Khan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada  $ChO_x/ZnO$ -chitosan/ITO

biyoelektrodunun düşük 0.22 mM Km değeri sergilediği ve kolesterole karşı nanokompozit üzerindeki enzimin yüksek ilgi (affinite) gösterdiği bulundu [22].

Glukoz ve kolestrol dışında çalışılan pek çok enzim vardır. Bunlar arasında kreatinin, üre, ürik asit daha pek çoğu sayılabilir. Ayrıca kullanılan elektrodun uygun biyolojik platform olması da önemlidir. X.Lu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada yüksek performanslı biyosensör platform oluşturmak için piezoelektrik mebrans ince film Si alttaş üzerine magnetron saçtırma tekniği ile oluşturuldu. Havadaki ve sudaki rezonans davranışı incelendi. Sonuç olarak mebransın sıvı ortam içinde biyosensör platformu için iyi bir üye olduğu bulundu [23].

Bileşik veya çoklu bileşenli metal oksitler gaz algılamada da geniş bir yelpaze sunarlar. O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> gazları ve nem sensörleri, NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S gibi toksit gazlar hayati öneme sahip CH<sub>4</sub>, LPG ve etil alkol gibi hidrokarbon buharların algılanması geniş yelpazeyi oluşturur. Çinko oksitler, gaz sensörü uygulamaları için popüler materyallerden biridir. ZnO yüzey fiziğinin aranan bir üyesi olmuştur. ZnO gaz sensörü olarak kullanıldığında, yüzey iletkenliği soğurulan gaz içinde değişir. ZnO yüzeyindeki nokta kusurlar gazı algılamak için aşırı derecede önemlidir, çünkü kusurlar yüzey iletkenliğinde büyük değişikliklere yol açar. Değişiklikler tanelerin yüzeyinde meydana gelir ve sonuç olarak yük transferi ve soğurmalar ile bant bükülmesi olur. Bu filmlerde tanımlanan baskın kusur oksijen boşluklarıdır. Filmleri yüksek sıcaklıklarda ısıtmak genellikle bu boşluklara neden olur. Bu yüzey kusurları bant aralığı içindeki herhangi bir dolu elektronik durumlarda üretilmezler. Bu durum Zn'nin kararlı oksidasyon durumlarının aralığı ile ilgilidir.

ZnO, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO ve basit hidrokarbonlara karşı duyarlıdır. Fakat, ZnO'nun indirgen gazlar olan H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO gibi gazlara karşı da duyarlılığının iyi olduğu bilinir. Ayrıca bu materyal uzun vadede kararsızlık, havadaki nem hassasiyeti ve zayıf seçicilikten muzdariptir. Bazı eklenen safsızlıklarla, 127-200°C deki belirleme aralığını daha düşük sıcaklıklara indirmek mümkündür. Bazı soy metaller veya Al, In ve Ga'un katkılanmasıyla ZnO, NH<sub>3</sub> ve amonyak tabanlı gaz türlerine karşı daha duyarlı olduğu görülür [24,25]. ZnO'nun popüler uygulamaları diğer materyal

bileşenleri ile onun heteroyapılarıdır.  $\text{SnO}_2(\text{n})/\text{ZnO}(\text{n})$  'nin elektriksel karakteristiğini araştırmak, gaz sensörü olarak avantajlarını incelemek için kararlı ve yeniden üretilen numuneler  $\text{SnO}_2$  faz tabakası üzerine  $\text{ZnO}$  toz tabakasının preslenmesiyle üretildi. Elde edilen bileşik peletler tüm ölçüm süresi boyunca  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{ZnO}$  arasındaki kararlı kontak nedeniyle korundu ve böylece tekrarlanabilir veriler elde edildi.  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  hetero-kontak arayüzeyinin elektriksel karakteristiği 200ppm CO gazına karşı hetero-kontak yapıların artan duyarlılığını açıklamak için incelendi.

Alaşım tipi sensörler dayanıklılığı geliştirmek için önemlidir. Çünkü onlar iki faz arasında çoğu heterokontağı içerir. Örneğin,  $\text{ZnO}(\text{n})/\text{CuO}(\text{p})$  alaşımı CO gazına karşı saf  $\text{ZnO}$ 'dan daha duyarlı olduğu görüldü. Fakat alaşımların elektriksel karakteristiği birçok faktörden etkilenir. Bunlar hacim oranı, tane boyutu ve her bir fazın geometrik düzenidir. İki faz arasındaki heterojen tane sınırının etkisini izole etmek güçtür.  $\text{CuO}(\text{p})/\text{ZnO}(\text{n})$  heteroyapısının CO gazına karşı yüksek duyarlılık gösterdiğinden beri, heterokontak pek çok yapı çalışıldı [26]. Fakat heterokontak tipi sensörler iki birbirine benzemeyen materyal mekanik kontağı nedeniyle zayıf dayanılığa sahiptir.

S. Y. Park ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada trimetalimin gaz için duyarlı sensör olarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  katkılı  $\text{ZnO}$  ince filmi  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  p-tipi alttaş üzerine magnetron saçtırma tekniği ile biriktirildi.  $250^\circ\text{C}$ 'de ve 80W Rf gücünde biriktirilen numuneler  $400^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$  aralığında bir saat boyunca tavlandı. Katkılı  $\text{ZnO}$  ince filmlerin TMA gazına karşı duyarlılık ve seçiciliği incelendi. Duyarlılık ve seçicilik için film kalınlığı ve sıcaklık önemli parametreleridir. En iyi duyarlılık karakteristiği 120 nm ve  $700^\circ\text{C}$ 'de 60 dakika boyunca oksijen ortamında tavlanarak elde edildi. [27].

J.F. Chang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Al katkılı  $\text{ZnO}$ , CO gaz sensörü için kalınlık ve biriktirme sıcaklığının etkisi incelendi. Rf magnetron saçtırma sistemiyle ve  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  üzerine biriktirilen filmler 100 rf gücünde ve  $2.4 \times 10^{-4}$  Torr  $\text{O}_2$  basınca oluşturuldu. Duyarlılığın film kalınlığının azalması ve biriktirme sıcaklığının

artışıyla arttığı bulundu. En iyi duyarlılık değerinin 65 nm kalınlıkta ve 400°C biriktirme sıcaklığında olduğu bulundu [28].

M. Bender ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada polikristal katkısız çinko oksit ince filmlerin oda sıcaklığındaki ozon duyarlılık özelliği incelendi. ZnO ince filmleri D.C saçırma, RF magnetron saçırma tekniğiyle oluşturuldu. ZnO ince filmlerinin oda sıcaklığındaki ozon duyarlılık özelliği belirlendi. Filmlerin elektriksel özelliği üzerinde ozon atmosferinin oksidasyonu ve fotolitik etkisi araştırıldı. En iyi sonucun yüksek basınç altında Rf saçırma tekniği ile biriktirilen filmlerden alındığı bulundu. Bu filmler  $1.2 \cdot 10^8$  sensör cevabı sergilediği bulundu [29].

F.Chaabouni ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ZnO ince filmler cam ve p tipi Si alttaşlar üzerine oda sıcaklığında RF magnetron saçırma tekniği ile biriktirildi. Biriktirme parametrelerinin yapısal özellik ve duyarlılık özelliklerine bağlılıkları incelendi. Maksimum duyarlılığın küçük kristal boyutlarında elde edildiği ve gaz duyarlılık özelliğinin filmin mikro yapısıyla yakından ilişkili olduğu bulundu. ZnO filmlerin oda sıcaklığında oksijen gaz sensörü uygulamaları için uygun bir materyal olduğu sonucuna varıldı [30].

S.M.Chou ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Al katkılı ZnO ince filmler ZnO ince filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri etanol gazına karşı Rf magnetron tekniği ile incelendi. 250°C çalışma sıcaklığında 400 ppm etanol buharında ZnO:Al ince filmlerin duyarlılığı yaklaşık 20 olarak bulundu. ZnO:Al filmlerin etanol gazı belirlemek için ümit verici bir materyal olduğu bulundu[31].

L. G. Teoh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Rf magnetron saçırma tekniği ile elde edilen ZnO:Al filmlerinin etanol gazına karşı yapısal ve duyarlılık özellikleri incelendi. Filmin etanol gazına karşı hızlı cevap verdiği ve iyi bir duyarlılığa sahip olduğu bulundu. Duyarlılık 250°C çalışma sıcaklığında 400 ppm etanol buharında 20'dir. ZnO:Al filmlerinin etanol gazı belirlemede aranan bir materyal olduğu bulundu[32].

P. Samarasekera ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada saçtırma tekniğiyle biriktirilen ZnO ince filmleri CO<sub>2</sub> gaz sensörü için kullanıldı. ZnO filmleri 130-153°C biriktirme sıcaklığında 8.5 mbar çember basıncında 18 saatte üretildi. Saf metal Zn kullanıldı. 130°C biriktirme sıcaklığında sentezlenen film CO<sub>2</sub> gazına karşı duyarlılığı 100°C çalışma sıcaklığında 2.17'dir. Yüksek gaz duyarlılığının düşük biriktirme sıcaklığında ve geniş yüzey alanındaki küçük kristallerden elde edilebileceği bulundu. Bu filmin cevap ve verimlilik süresi sırasıyla 5s ve 10dak.dir. [33].

S. Choopun ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bakır tüp üzerine Rf magnetron saçtırma tekniğiyle biriktirilen nanoşerit yapıların etanol gazına karşı duyarlılığı belirlendi. Yapılan çalışmada etanol gazına ve çalışma sıcaklığına bağlı sensörün duyarlılığı ve cevap süresi belirlendi. Optimum çalışma sıcaklığının 220°C olduğu bulundu. Ayrıca etanol konsantrasyonu ve duyarlılık arasındaki ilişki yüzeydeki soğurulan oksijen türünün O<sup>2-</sup> olduğu doğrulandı[34].

X. Zhou ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada polikristal ZnO\p-Si heteroyapısı Rf magnetron tekniği ile üretildi. I-V karakteristiği ve etanol gaz duyarlılık özelliği oda sıcaklığında incelendi. ZnO\Si yapının oda sıcaklığında etanol gazı belirlemek için uygun olduğu, anında tepki, yüksek duyarlılık ve tekrarlanabilirlik özelliğinin olduğu bulundu. ZnO\Si heteroyapının oda sıcaklığında etanol gaz sensörü için potansiyel uygulamalara sahip olduğu bulundu [35].

N.H. Al-Hardan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 200-1000 ppm aralığında hidrojen gaz duyarlılık mekanizması Rf saçtırma ZnO filmleri üzerinde çalışıldı. Sıcaklığın fonksiyonu olarak aygıtın I-V karakteristiği -5-+5 V aralığında araştırıldı. Hidrojen gaz duyarlılığı ZnO filminin tanelerinin yüzey yükünden etkilenir. Sensörün duyarlılığı hidrojen konsantrasyonu ile artar ve 5 kHz 'den düşük frekanslarda sabit olduğu görüldü [36].

Bu tez çalışmasında farklı alttaşlar üzerine Al katkılı ZnO(AZO) ince filmler büyütüldü. Öncelikle Al katkılı ZnO yapıların yapısal ve optiksel analizi için Si alttaş üzerine Al katkılı ZnO ince filmler büyütüldü. Büyütülen AZO ince filmlerinin

büyütme ve tavlama sıcaklıklarının değişimine göre ayrıntılı analizi gerçekleştirildi. XRD kırınım tekniği ile filmin yapısal özellikleri, Fotolüminesans ile filmin lüminesans özellikleri, AFM ile filmin yüzey morfolojisi analiz edildi. Biriktirilen AZO filmlerinin direnç değerlerinin oldukça yüksek olması sebebiyle sensör uygulamalarında kullanılmadı. Daha sonra biyosensör uygulamalarında kullanılmak üzere cam alttaş üzerine Al katkılı ZnO/Au ince filmler biriktirildi. Farklı Rf güçlerinde biriktirilen AZO filmlerinin yapısal ve optiksel analizi gerçekleştirildi. Hazırlayacağımız biyosensörün temelinde reaksiyon ürünü olarak hidrojen peroksit açığa çıktığı için, hidrojen peroksit karşı duyarlılık belirlendi. Cam üzerine biriktirilen yapının yüksek sıcaklık dayanımı iyi olmadığından ve altının daha iyi kaplanması amacıyla alttaş olarak kuartz kullanılarak ZnO/Au yapısı yeniden oluşturuldu. Ayrıca kaplamadaki kopmaları önlemek için Au ara-tabakasının kaplama sıcaklığı 200°C'den 500°C'ye yükseltildi. Hidrojen peroksit, glikoza ve kolesterole karşı duyarlılığı belirlendi. Oluşturulan filmin yapısal ve optiksel özellikleri XRD, fotolüminesans ve AFM ile analiz edildi. Bu tez çalışması biyosensör konusunda araştırma-geliştirme çalışmalarına yol göstermesi ve AZO/Au tabanlı biyosensörlerin gelişimine temel oluşturması için yürütülmüştür.

Yapılan bu çalışma aşağıdaki gibi düzenlenmiştir: Birinci bölümde, metal oksit tabanlı teknolojinin gelişiminde özellikle ZnO'nun yeri vurgulanarak, ZnO tabanlı sensör uygulamalarını anlatan bilgiler sunuldu. İkinci bölümde, ZnO ve özellikleri II-VI grubu yarı iletkenler hakkında kısaca bilgi verilerek, bu grubun bir üyesi ve çalıştığımız yarıiletken olan ZnO ve özellikleri hakkında bilgiler verildi. Üçüncü bölümde, Saçırma büyütme tekniği, yapısal ve optik özelliklerin karakterize edildiği x-ışını kırınımı, fotolüminesans ve atomik kuvvet mikroskobu analiz yöntemleri ve sensör uygulamalarında kullandığımız elektrokimyasal analiz cihazı tanıtıldı. Dördüncü bölümde, ZnO yapılarının saçırma tekniği ile büyütülmeleri, X-ışını kırınımı, fotolüminesans ve atomik kuvvet mikroskobu ölçümlerinin ve değerlendirilmeleri ve sensör uygulamaları belirlendi. Beşinci bölümde, analizleri sonuçları değerlendirildi.

Bu çalışmada kullanılan ZnO numuneleri Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde Saçtırma tekniği ile büyütülmüştür. Numunelerin yapısal ve optik zellikleri, Gazi Fotonik'de bulunan XRD, PL ve AFM cihazları ile incelenmiştir. Sensör uygulamaları Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde elektrokimyasal analiz cihazı ile gerçekleştirildi.

## 2. ZnO ve ÖZELLİKLERİ

Optik ve elektriksel özellikleri açısından iletken ve yalıtkanlara göre farklı özellikler taşıyan II-VI grubu yarıiletken bileşikler, endüstrideki kullanım avantajları nedeniyle her geçen gün önemi artmaktadır. Yarıiletkenler tek ve polikristal halde gruplandırılıp, Si ve Ge gibi element halinde bulunurken, bunların dışında değişik fiziksel özelliklere sahip olmaları ve üretim kolaylığı sebebiyle ikili, üçlü veya dördümlü bileşikler halinde de üretilebilmektedirler.

Si ve Ge elementleri periyodik tablonun IV. grubunda bulunan, üzerinde en fazla araştırma yapılmış ve bu nedenle özellikleri en iyi bilinen yarıiletken malzemelerdir. II-VI grubu bileşik yarıiletkenler IV. grup elementlerine göre daha yeni yarıiletken malzemelerdir. Bu malzemeler ucuz hammaddeleri sayesinde yüksek saflıkta elde edilebilir ve uygun metodlarla kaliteli çoklu kristal tabakalar halinde üretilebilirler [37].

II-VI bileşiklerinin enerji bant aralığı 1.8-4 eV arasında değişmektedir. Mor üstünden kırmızı altı spektrumuna kadar olan görünür bölgede ışımaya yaparak çok iyi bir luminesans özelliği göstermektedir. Geniş ve direkt geçişli bant aralığına sahip olmalarından dolayı elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde LED'lerde ve fotodetektörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca bu bileşiklerin çoğu elektrik enerjisini oldukça iyi iletir, enerji bant aralığında çok miktarda taşıyıcı iyon sürüklenmesine sahip bulunmaktadır. Bu bileşiklerden özellikle çinko ve kadmiyum bileşiklerinden geniş araştırma ve inceleme yapılmaktadır. Bunun nedeni optoelektronik uygulamalarda kullanılabilirlikleri ve üretim aşamalarının hızlı ve gelişmiş olmasıdır [38].

II-VI bileşiklerinden olan yarıiletkenler; kübik, çinko sülfür ve hegzagonal kristal yapıda olmak üzere kristalize olmaktadır. II-VI bileşik yarıiletkenler olarak ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe ve CdTe gösterilebilir. Bu yarıiletkenlerin genel özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmektedir. H: Hegzagonal, ZS: Çinkosülfür, K:Kübik, D:Direk geçişi göstermektedir [39].

Çizelge 2.1. II-VI bileşik yarıiletkenlerin genel özellikleri

II-VI Bileşik Yarıiletkenler	Bant Aralığı (eV) (oda sıcaklığında)	Kristal Yapısı
ZnO	3.4	H(D)
ZnS	3.7	ZS(D)
	3.9	H(D)
ZnSe	2.7	ZS(D)
ZnTe	2.3	ZS(D)
CdO	2.28	
CdS	2.5	H(D)
CdSe	1.8	H(D), K(D)
CdTe	1.5	ZS(D)

II-VI bileşiklerden olan yarıiletkenlerden biri olan ZnO ile ilgili çalışmalar 1900'lü yılların başlarından günümüze devam etmektedir. Değişik alanlarda kullanım kapasitesine sahip olduğu için, son yıllarda ZnO'ya ilgi artmaktadır [40]. ZnO'ya olan ilgi 300 °K'de 3.3 eV değerinde olan direk ve geniş enerji bant aralığı sayesinde, optoelektronik uygulamalardaki geniş kullanım alanından kaynaklanır [41]. Geniş ve direk bant aralığına sahip olması ve güçlü bir şekilde UV'ye cevap verebildiği için Lazer diyot ve ledler için uygundur [42]. Ayrıca basit ve düşük maliyet süreci ve sert çalışma ortamındaki çalışma kabiliyeti nedeniyle oldukça kullanışlıdır. Güneş pili ve düz gösterge panelleri için ideal bir geçirgen iletken metal oksit materyalleri arasındadır [43]. Katkılı ve katkısız ZnO ince filmler optoelektronik devre elemanlarında gaz sensörleri, yüzey akustik dalga aygıtlarını içeren çeşitli alanlarda kullanımı bulunmaktadır [44]. Görünür bölgede geçirgen olan ZnO'nun bazı optoelektronik uygulamaları arasında yeşil, mavi-ultraviyole ve beyaz ışık-yayıcı aygıtların üretimi yer almaktadır. Ayrıca, ZnO diğer yarıiletkenlerle karşılaştırıldığında ( GaN 25 meV ve GaAs 4 meV ) geniş bir eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir [45]. Bu şekilde yüksek bağlanma enerjisine sahip olması, oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda, yoğun yakın bant kenarı

eksitonik yayılımına izin verir. Bu değer, oda sıcaklığındaki termal enerji değerinden 2.4 kat daha büyüktür [46]. Radyasyona karşı direnci GaN dan daha fazladır ve piezoelektrik, ferroelektrik ve ferromanyetik özelliklere sahip olduğu için çok fonksiyonludur [47].

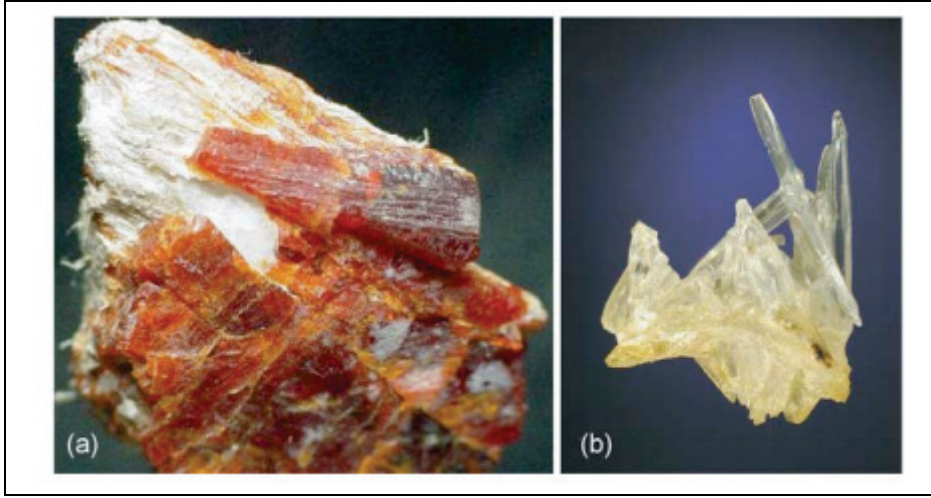
Günümüzde birçok depolama yöntemi ile ZnO üretilmektedir. Vakum Buharlaştırma, Reaktif buharlaştırma, saçtırma, metal organik kimyasal buhar depolama, metal organik kimyasal buhar biriktirme bu tekniklerden birkaçıdır [48]. ZnO için kullanılan en iyi teknik saçtırma. Çünkü düşük sıcaklıkta ve amorf altaşlarda bile tek kristal morfolojisine yakın tek ve iyi yönelimli yüzeyler elde edilir.

## **2.1. ZnO' nun Özellikleri**

Bu bölümde ZnO'nun kristal yapısı, örgü parametreleri, elektronik bant yapısı ve mekanik özellikleri incelenecektir.

### **2.1.1. Kristal yapısı**

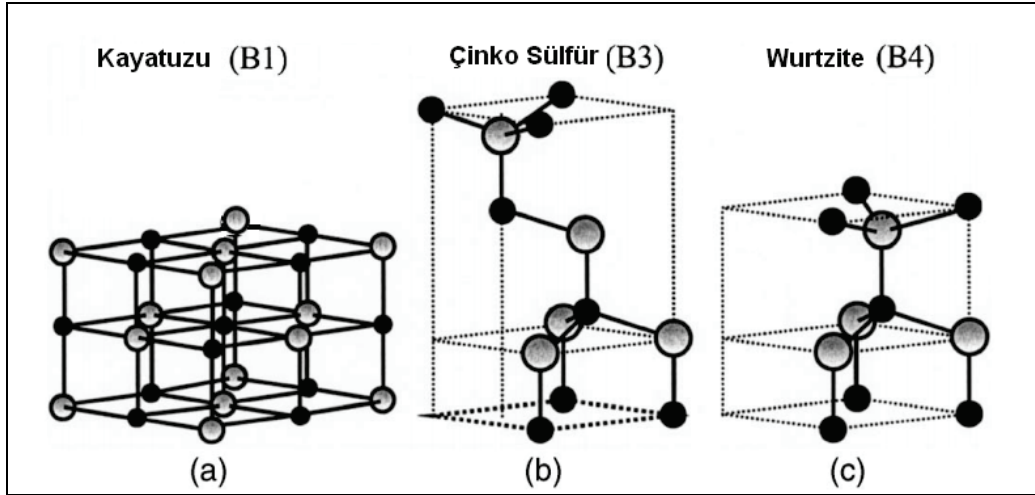
Mineral çinko, 1810 yılında Bruce İn Franklin tarafından keşfedildi ( New Jersey, USA).New Jersey'deki Zn madeni USA için önemli bir Zn kaynağıdır. Çinko içinde bulunan manganez safsızlıklarla çoğunlukla kırmızı veya turuncudur. Çinkonun fotoğrafı şekil 2.2' de gösterildi. Çinko oksit kristalleri birçok tip yüzey yönelimi sergiler. En önemli yüzey yönelimleri (0001) ve  $(000\bar{1})$  temel düzlem,  $(10\bar{1}0)$  ve  $(11\bar{2}0)$  prizma düzlemleri,  $(11\bar{2}1)$  piramit düzlemleri kristal yüzeyleridir.



Şekil 2.1. (a) Turuncu çinko kristali Sterling (Ogdensburg, USA) madeninden.  
(b) Sentetik çinko oksit kristal [49]

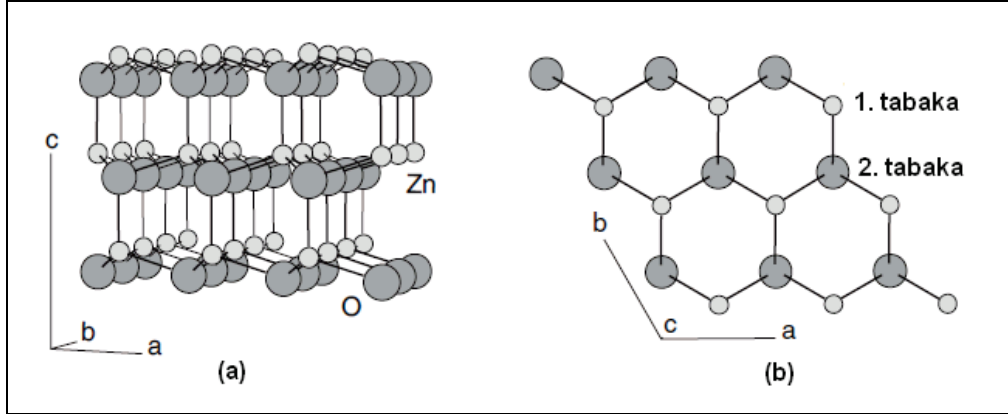
ZnO, II-VI grubu ikili bileşik yarıiletken kristaldir. ZnO 'nun Şekil 2.2' de gösterilen yapıları, ya kübik çinko sülfür ya da her anyonun bir tetrahedron'un köşesinde dört katyon ile çevrilen hekzagonal vurtzit dir. Tetrahedral koordinasyon tipik kovalent bağlı  $sp^3$ 'tür, fakat bu materyaller aynı zamanda önemli bir iyonik karaktere de sahiptir. ZnO iyonik karakteri, kovalent ve iyonik yarıiletkenler arasında bulunan bir II-VI grubu bileşik yarıiletkenidir.

Çevre şartlarındaki termodinamik fazı vurtzittir. Çinko sülfür ZnO yapı sadece kübik alt tabanlar üstüne büyütülmeye olur. Yüksek basınçta ise kaya tuzu özelliklerini gösterir.



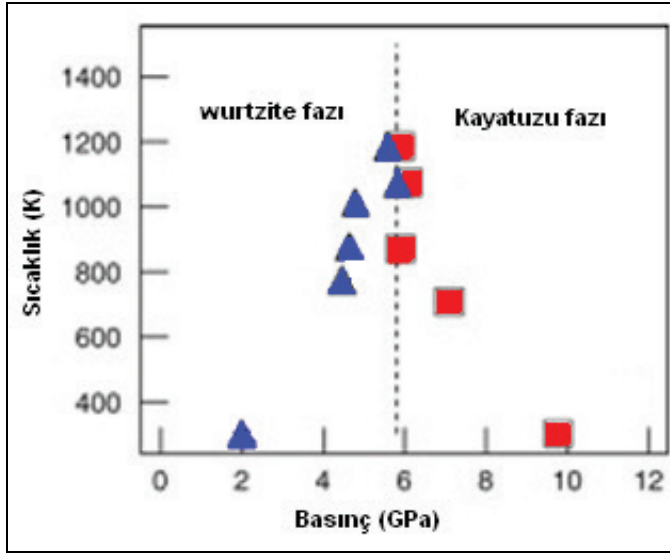
Şekil 2.2. ZnO' nun kristal yapıları.(a) Kayatuzu (B1), (b) Çinko Sülfür (B3), (c) Vurtzit (B4).Gri ve siyah küreler sırasıyla Zn ve O atomlarını gösterir [49]

X-ray kırınımının keşfinden hemen sonra 1914 yılında, Bragg X-ray kırınımı ile ZnO nun wurtzit kristal yapısı açıklanarak 1920 yılında yayınlandı [49]. Şekil 2.3'de görülen iki molekül içeren ZnO in hegzagonal birim hücreleri  $a = 0.325$  nm ve  $c = 0.52066$  nm dir. Çinko atomları oksijen atomları tarafından çevrelenmiş yaklaşık tetrahedral şeklindedir. c eksenı boyunca Zn-O mesafesi ( $d_{Zn-O}[1] = 0.190$  nm) diğer üç komşu oksijen atomundan ( $d_{Zn-O}[2] = 0.198$  nm) biraz küçüktür.



Şekil 2.3. Çinko oksit'in kristal yapısının iki farklı görünümü.(a) c eksenine dik perspektif görünümü. üst düzlem (0001) düzlemiyle çinko ile sonlanmış, alt düzlem ise (000) oksijen ile sonlanmış.(b) Çinko üzerinde c eksenini boyunca olan görünüm (0001) düzlemi ile sonlandı [49]

Hegzagonal vurtzit fazının yanında kayatuzu yapısı ile kararsız kübik faz ayrıca bilinir. 300°K de 9.8 GPa basınçta ZnO' in kübik faza geçişi kayatuzu (NaCl) yapı oluşumunu sergiler. Sıcaklığa bağlı olarak, Hidrostatik basınç attığı zaman bu faz geçişi 2-6 GPa basınç aralığında tersinirdir. Bunun anlamı yüksek basınç fazı, normal basınçta kararlı değildir [50]. ZnO' nun sıcaklık basınç faz diyagramı Şekil 2.4' de gösterildi. [49].



Şekil 2.4. ZnO'nun faz diyagramı. Kare şekli wurtzitten kayatzu fazına geçişi, üçgen şekli ise kayatzundan wurtzite fazını gösterir. Geçiş histeriği 9.8 den 2 GPa arasında 300 K de, sıcaklığa bağlıdır ve  $T > 1300$  K de mevcut değildir [49]

### 2.1.2. Örgü parametreleri

Herhangi bir kristal metalin örgü parametreleri yaygın olarak ve de en iyi kesinlikle Bond metodu kullanılarak, Yüksek çözünürlüklü X-Ray Kırınımı ile simetrik ve asimetrik yansımalarla ölçülür [51]. Bir yarıiletkenin örgü parametreleri genellikle aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

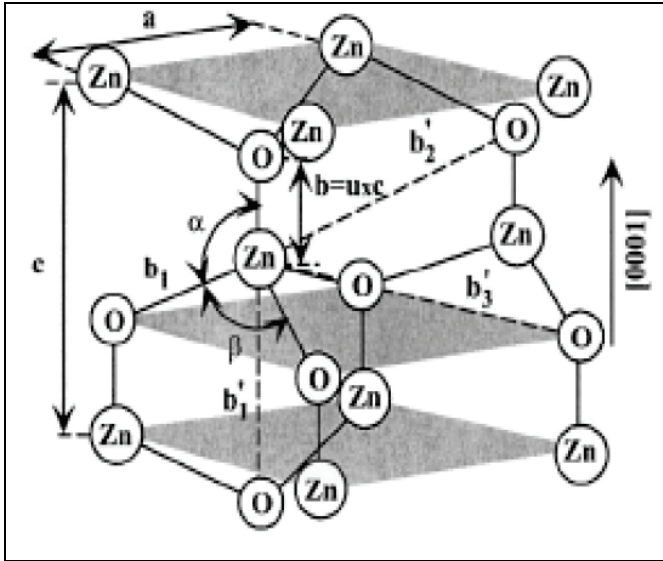
1. Serbest elektronlar tarafından kuşatılan minimum bir iletkenlik bandın deformasyon potansiyel yoluyla ortaya çıkan serbest elektron konsantrasyonu,
2. Yabancı atom ve kusurların konsantrasyonu,
3. Dış gerilmeler (örneğin alt taban tarafından indüklenme),
4. Sıcaklık[52]

Hegzagonal birim hücrenin örgü parametreleri farklı metodlarla belirlenebilir [44]. Oda sıcaklığında  $a$  değeri 3,32475... 0.32501 nm arasında değer alırken,  $c$  parametresi ise 0.52042 ... 0.52075 nm aralığında değer alır. Genellikle kullanılan sabit değerler  $a=0.32495$  nm and  $c=0.52069$  nm dir. Yoğunluk ise  $5,605$  g/cm<sup>3</sup> dir.

İdeal vurtzit yapı iki örgü parametresi (a ve c) ile hegzagonal yapıdır ve bunların oranı  $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.633$ . Gerçek bir ZnO kristali vurtzit yapısı değişen c/a oranı ile ideal düzenden sapar [44]. İdeal vurtzit kristal yapıdan sapma örgü kararlılığı ve iyonikliğine bağlıdır. Nokta kusurlar ve genişleyen kusurlar örgü sabitinin değerini arttırlar.

### 2.1.3. Elektronik band yapısı

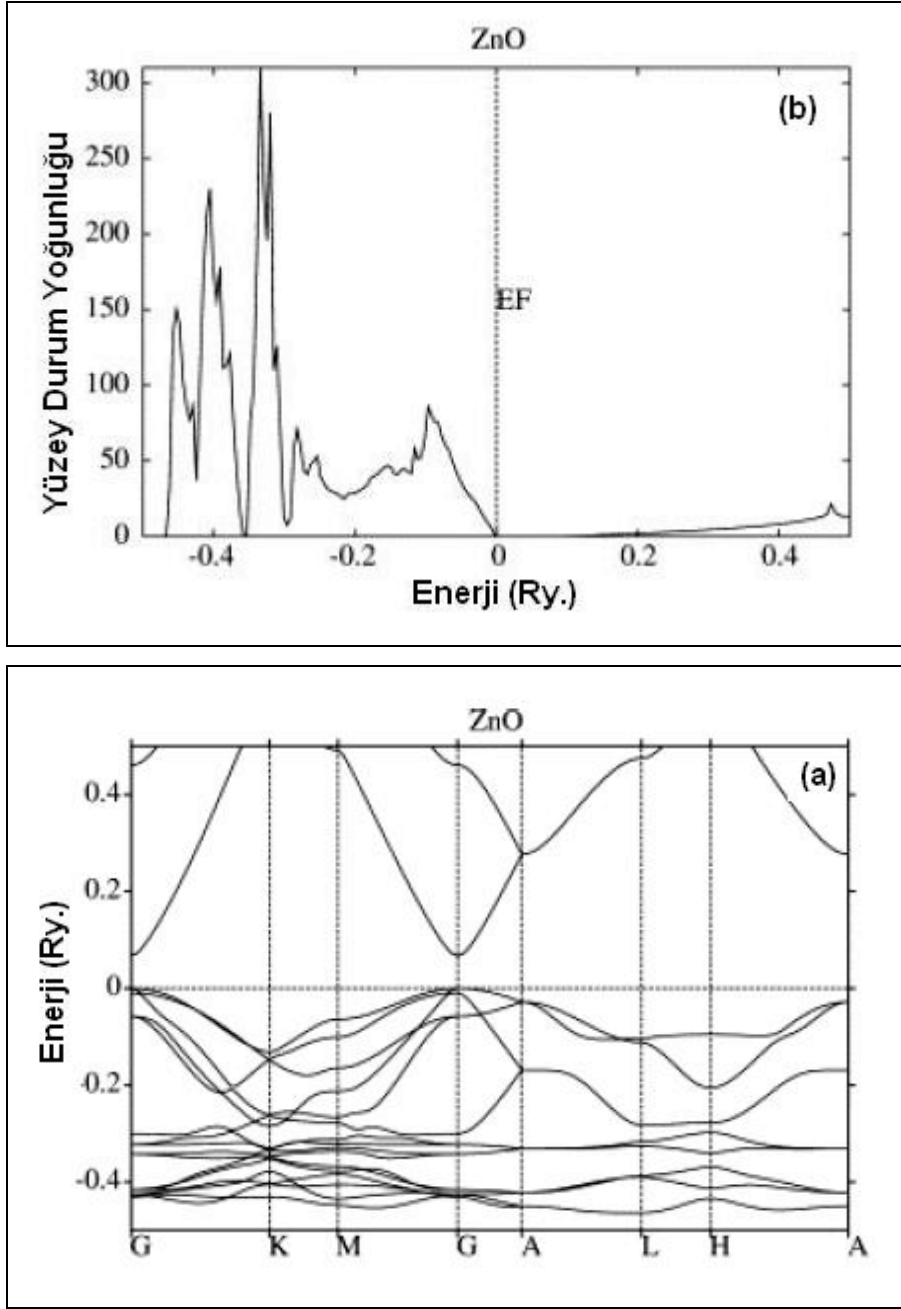
ZnO vurtzit kristal yapısındadır. Vurtzit yapı a ve c olan iki örgü parametreleri ile hegzagonal birim hücreye sahiptir. Şekil 2.5’ de gösterildiği gibi ABAB hegzagonal sıkı paket yapısıdır.



Şekil 2.5. Vurtzit yapı [51]

ZnO’ in band yapı diyagramı Şekil 2.6’ da verildi. Bant yapısı hegzagonal brillon bölgesi içinde oldukça yüksek simetri düzlemleri boyunca gösterildi. Geçirgenlik bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu  $\Gamma$  noktasında oluşur.  $k=0$  noktası ZnO nun direk bant aralıklı yarıiletken olduğunu gösterir. Şekil 6a’ dan ZnO nun elektronik yapısının vurtzit olduğu görüldü. Hesaplamalardan ZnO nun bant yapı değerinin (0.067 Ryd) 0.91 eV [ 0 K de] olduğu belirlendi ve sonuçlar literatürle uyum içindedir. ZnO nun diğer değerlerle uyum içinde olan denge örgü parametre

değerleri  $a=0.3227$  nm ve  $c=0.5189$  nm dir. Şekil 2.6(a)' da yoğunluk durumları ile ilgilidir. Elektronların çoğu valans bandı kenarına yerleşir. Sonuçlar, valans ve iletkenlik bandının büyük bir kısmının Zn için  $sp^3d^5$  ve O için  $p^3$  olarak oluşturulur. Genel elektronik yapıya atomik orbital katkıları yüzey durum yoğunluğunun analizi ile anlaşılabilir, Bu durum Şekil 2.6 (b)' de gösterildi. Yüzey durum yoğunluğunun üst bölmeleri çinkonun s,p ve d orbitallerinden gelirken, alt bölmeler oksijenin s ve p orbitallerinden gelir. Fakat, Bu durumlar Zn'nin p ve d durumlarının önemli karışımına sahiptir.



Şekil 2.6. (a) ZnO 'nun band yapısı. (b) ZnO vurtzit yapının durum yoğunluğu [53]

#### 2.1.4. Mekanik özellikler

Dış kuvvetlerin etkisi altında değişik zorlamalar karşısında, malzemede oluşan şekil değişiklikleri ve bu etkiler altında malzemenin gösterdiği dayanma gücü özelliklerine mekanik özellikler adı verilir. Sağlamlık, sertlik, elastiklik, kırılgenlık, yumuşaklık,

piezoelektrik sabitleri gibi mekanik özellikler, metalin bir yük altında nasıl davrandığının ölçümleri olarak kullanılmaktadır. Bu özellikler metalin güce ve strese nasıl ve ne şekilde karşı koyduğu şeklinde tanımlanır. Hekzagonal kristal yapılarda,  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  ve  $C_{44}$  olmak üzere beş bağımsız elastik sabit vardır. (1000) ve (0001) yönlerinde boyuna kiplere karşılık sırasıyla  $C_{11}$  ve  $C_{33}$  elastik sabitleri karşılık gelir.  $C_{44}$  ve  $C_{66}$  elastik sabitleri ise simetriden dolayı  $C_{44}, C_{66} = (C_{11} - C_{12}) / 2$  şeklinde (0001) ve (1000) yönlerinde yayılan enine kiplerin ses hızından belirlenebilir. Son olarak  $C_{13}$  elastik kipi ise daha az simetrik yönde yayılan kiplere karşılık gelir. Elastik sabitlerle ilişkili olan  $B$  bulk modülü [54]

$$B = \frac{(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (2.1)$$

denklemleri ile verilir.

## 2.2. ZnO İçindeki Kusurlar

Herhangi bir yarıiletken olduğu gibi, noktasal kusurlar ZnO nun elektriksel ve optiksel özelliklerini etkiler. Kohen ve Walve süperhücre yaklaşımı ile birlikte düzlem dalga psödopotansiyel yöntemi kullanılarak ZnO içindeki Hidrojenin ve doğal nokta kusurların elektronik yapısı ve oluşum enerjisi hesaplandı [55,56]. Kristal içindeki kusurun konsantrasyonu izleyen denklemden  $E^f$  oluşum enerjisine bağlıdır.

$$c = N_{durum} \exp\left(-\frac{E^f}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

$N_{durum}$  kristal içindeki durumların konsantrasyonudur, kristal içinde kusur oluşabilir. Düşük oluşum enerjisi, kusurların yüksek denge konsantrasyonunu gösterir. Yüksek oluşum enerjisinin anlamı ise, kusurların muhtemelen oluşmadığını gösterir.  $q$  yük durumu içindeki nokta kusurun oluşum enerjisi,

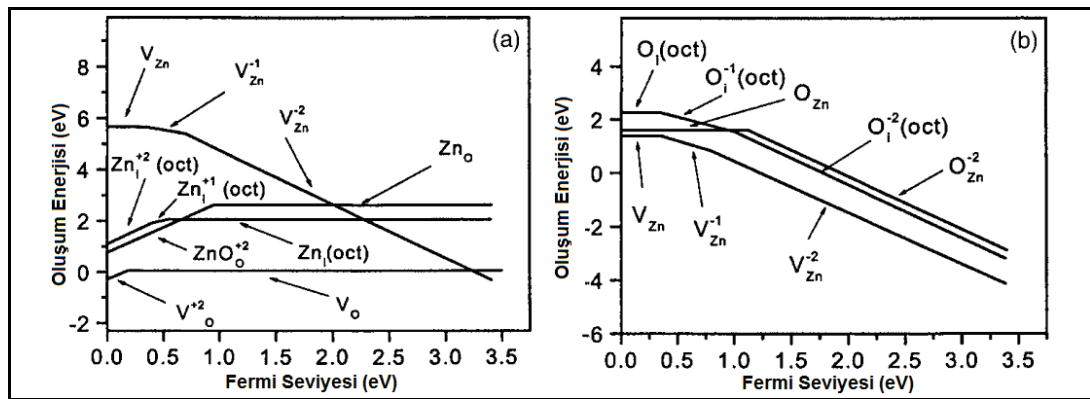
$$E^f(q) = E^{tot}(q) - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O - qE_F \quad (2.3)$$

$E^{tot}(q)$ ,  $n_{Zn}$  ve  $n_O$  çinko ve oksijen atomlarını içeren sistemin toplam enerjisidir.  $\mu_{Zn}$  ve  $\mu_O$  çinko ve oksijenin kimyasal potansiyelidir.  $E_F$  fermi enerjisidir.. Kimyasal potansiyeller büyütme şartlarına bağlıdır. Çinko zengin durum için  $\mu_{Zn} = \mu_{Zn(bukl)}$ , oksijence zengin durum için  $\mu_O = \mu_{O_2}$  dir. II-IV ortamı için ise  $\mu_{Zn} < \mu_{Zn(bukl)}$  ve  $\mu_O < \mu_{O_2}$  dir. Fakat Zn ve O nun kimyasal potansiyelleri ZnO dan  $\mu_{Zn} + \mu_O < \mu_{ZnO}$  farklıdır.

Şekil 2.7, iki sınırlı kimyasal potansiyel değeri için ZnO içindeki O ve Zn boşlukları, ara atomlar ve yanlış yerleşen atomlar için hesaplama sonuçlarını gösterir. ZnO vurtzit içinde iki mümkün durum vardır. Bunlardan birincisi, tetrahedral düzen, ikincisi ise oktahedral düzendir. ZnO da en yaygın iki kusur O ve Zn boşluklarıdır. Özellikle oksijen boşluklarının oluşum enerjisi ( $V_O$ ), ( $Z_{ni}$ ) ara atomların enerjisinden daha düşük enerjiye sahiptir. Böylece Zn atomlarının zenginliği daha fazladır. Oksijence zengin ortam içinde Zn boşlukları ( $V_{Zn}$ ) baskın olabilir. ZnO içindeki temel nokta kusurların elektronik yapısına gelince, oksijen boşlukları negatif-U kusuru olarak tanımlanır. Çünkü artan Fermi seviyesi geçişi +2 den nötral duruma oluşur. Çinko boşluğunun n tipi ZnO içinde -2 yüke sahip olduğu beklenir.  $V_{Zn}$  nin -1 ve -2 yük durumları arasındaki geçiş valans bandının üzerinde yaklaşık 0.8 eV da olur. n tipi ZnO da geçişlerin iletkenlik bandından veya 2.6 eV civarında sığ vericiden  $V_{Zn}$  alıcıya olduğu tahmin edilebilir. Böylece geniş yeşil lüminesans  $V_{Zn}$  ye katkıda bulunan n tipi ZnO da yaygın olarak görülür [55]. Bu durum negatif yüklenen Ga boşluklarının GaN içindeki sarı lüminesantan sorumlu olduğu görüşüne benzer [57]. Oksijen boşluklarının 2+/0 seviyesi valans bandının üstünde yaklaşık 2.7 eV da olduğu tahmin edilir [56].  $V_O$  nun pozitif yük durumu kararsız olduğu için, bu kusurla ilgili EPR( elektron paramagnetik-rezonans) sinyalinin gözlenmesi umulmaz, en azından termodinamik durgun şartlarda gözlenmez [56].

Önceki çalışmalarda, ZnO içindeki hidrojen ayrıca incelenmiştir. Diğer yarıiletkenlerin aksine, ZnO içindeki hidrojen daima pozitifdir, verici olarak görev yapar [55]. Hidrojen ZnO içinde oksijene sıkı bir şekilde bağlıdır,  $1^\circ\text{A}$  uzunluğunda OH bağı ile oluşur. n tipi ZnO da hidrojen için oluşum enerjisi 1.56 eV dur. p tipi ZnO da, hidrojenin birleşimi daha elverişlidir. Aslında, bu durum p tipi ZnO elde etmek için faydalı olabilir.

Büyüme boyunca hidrojen bileşimi alıcı çözünürlüğünü artırır, Mg alıcı ile GaN in katkılanması süreci hidrojenin davranışına benzer. Daha sonra, tavlama boyunca hidrojenin kaldırılması problemi azaltabilir.



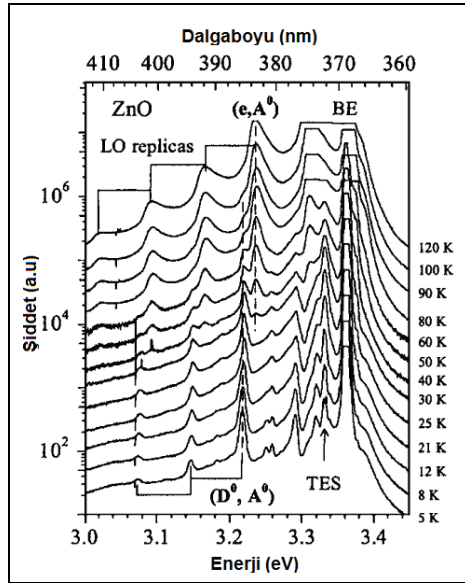
Şekil 2.7. Fermi seviyesinin fonksiyonu olarak ZnO içindeki temel doğal kusurlar için hesaplanan kusur oluşum enerjisi. Yalnızca en düşük oluşum enerjileri görülüyor. Fermi enerjisinin sıfırı valans bandının üstündedir. a) Çinko zengin şartlar, b) Oksijen zengin şartları göstermektedir [46]

### 2.2.1. Doğal ve istenmeden üretilen kusurlarla ilgili deneysel çalışmalar

ZnO içindeki nokta kusurlarla ilgili bugüne kadar yapılmış birkaç çalışma vardır. Deneysel çalışmaların çoğu, düşük sıcaklık luminesans datalarının analizinden elde edilir. Katkısız ZnO da 2.5 eV da iyi bilinen yeşil emisyon luminesansı pikinde PL spektrumunun kusurla ilgili bölümü baskındır. Sığ alıcı verici (DAP) çifti bandı ile ilgili ve 3.22 eV civarındaki ana pikiyle ilgili bilgilerde mevcuttur. Diğer PL bantlarıyla ilgili çalışmalar özellikle Li katkılı ZnO daki sarı luminesans için yapılan çalışmalar da vardır.

### ZnO içindeki sığ alıcılar

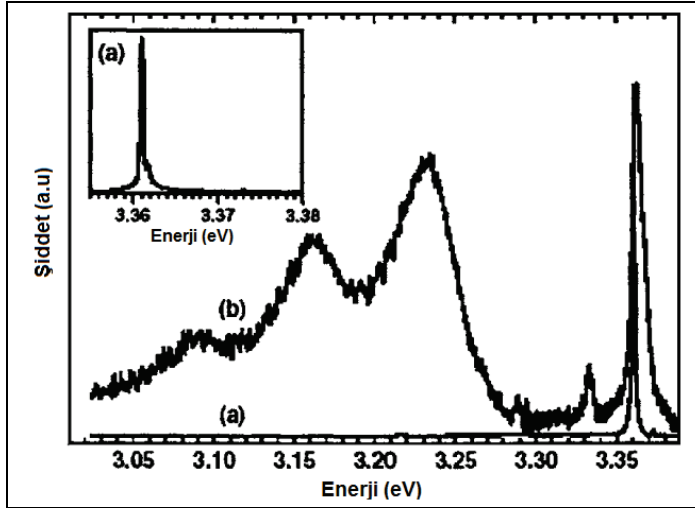
3.25 - 3.4 eV foton enerjisinde, güçlü ve zengin eksiton emisyonlarının yanında, katkısız yüksek kaliteli ZnO nun PL spektrumu çoğunlukla 3.22 eV civarında keskin bir pik verir. Bu emisyonlar sığ alıcı ve sığ verici içeren DAP geçişlerine katkıda bulunur [58]. Bu sonuç, DAP emisyonuna benzer, fakat kayar, iletkenlik bandından aynı sığ alıcıya olan geçişler artan sıcaklıkla artar (Şekil 2.14). 3.22 eV da DAP hattı söner ve sığ vericilerin termal izolasyonu nedeniyle 30 K üzerinde 3.236 eV da e-A hattına gitmek için yol verir [58]. e-A ve DAP hatlarının pozisyonundan, ZnO içindeki sığ seviyelerin izolasyon enerjisinin  $195 \pm 10$  meV olduğu tahmin edilebilir. Analiz edilen numunede baskın olduğu için sığ alıcının  $N_O$  olabileceği varsayılır [61].



Şekil 2.8. Farklı sıcaklıklarda katkısız ZnO' nun PL spektrarı. 30 ve 100 K arasında 3.22 eV da DAP geçişleri azalıyor, 3,236 eV da komşu e-A geçişleri artıyor [46]

N ile katkılanan ZnO ( konsantrasyonu  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  üzerinde) 3.315 eV daki PL spektrumunda baskındır. 3.238 eV daha zayıf ve daha geniş görülen hat  $N_O$  alıcısını

içeren DAP emisyonuna katkıda bulunur. PL deneylerinden  $N_O$  alıcısının aktivasyon enerjisi 0.17-0.20 ev olduğu tahmin edilir. Diğer bir çalışma NO gazı kullanılarak p tipi ZnO numunelerinin PL spektrumu, iki LO- fonon eşi tarafından izlenen 3.309 eV da güçlü bir hat içerir, Bu sığ  $N_O$  alıcısına katkıda bulunur. LO-fonon eşleri tarafından izlenen 3.245 eV da geniş pik cam alttaşlar ve ZnO üzerinde PLD tekniği ile N katkılı ZnO büyütmesi ile gözlemlendi. Bu hat  $N_O$  alıcılarını içeren DAP geçişlerine katkıda bulunur. 3.235 eV da sıfır-fonon hattı ile karakteristik DAP emisyonu N katkılı ZnO nun PL spektrumunda gözlemlendi (Şekil 2.9). Bu deneylerden alıcı bağlanma enerjisinin  $165 \pm 10 \text{ meV}$  olduğu tahmin edildi.



Şekil 2.9. Düşük sıcaklıkta PL spektrası a) katkısız b) nitrojen katkılı ZnO filmleri [46]

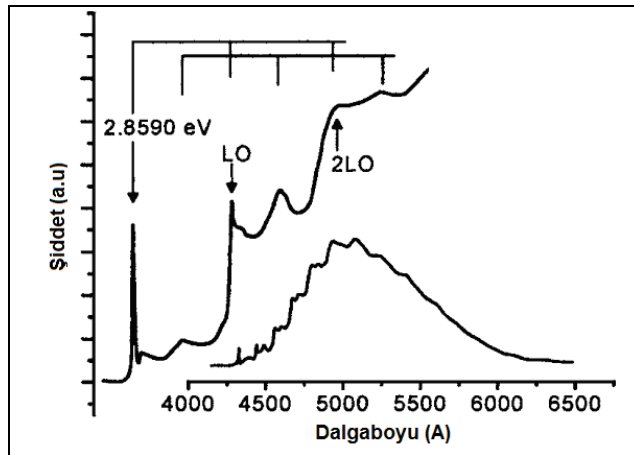
As katkılı ZnO için, iki LO-fonon eşlerini izleyen yaklaşık 3.23-3.24 eV hat PL spektrumunda gözlemlendi. Bu emisyon sığ As alıcısına katkıda bulunur. PL spektrumun sıcaklığa bağlılığından aktivasyon enerjisinin  $180 \pm 10 \text{ meV}$  olduğu tahmin edildi. DAP emisyon hattı ile eş zamanlı olarak, bu numuneler içinde 3.325 eV da keskin hat görülür, geçici bir şekilde As alıcı bağ eksitonlara katkıda bulunur. Diğer bir çalışma 3.322 ve 3.273 eV hatları büyük ölçüde As katkısı ile arttı ve düşük  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  içinde As katkısının en yüksek kimyasal konsantrasyonu 3.219 ve 3.172 eV hatlarda baskındır. İki As alıcının aktivasyon enerjisi 115 ve 164 meV da tahmin edildi.

### Yeşil lüminesans bandı

Katkısız ZnO için yeşil lüminesans yaklaşık 2.5 eV (496nm) da görülür. Önceki çalışmalar yeşil lüminesansın bakırdan gelen safsızlılar olduğu düşünülüyordu, sonraki çalışmalarda ise  $V_O$  oksijen boşluklarından gelmesinin daha güçlü bir delil olduğu ortaya çıktı. Konuyla ilgili olarak farklı tartışmalar oluştu. Tartışmalar çözüme kavuşabilir; PL bantlarının pozisyon ve genişliklerinin aynı olmasına karşın aslında farklı kökenli olabilir. Yeşil lüminesans bandının yapısı bakır safsızlıklarla ilgili olabileceği gibi yaklaşık aynı genişlik ve pozisyona sahip yeşil lüminesans yapısı  $V_O$  ve  $V_{Zn}$  doğal nokta kusurlarla da ilgili olabilir.

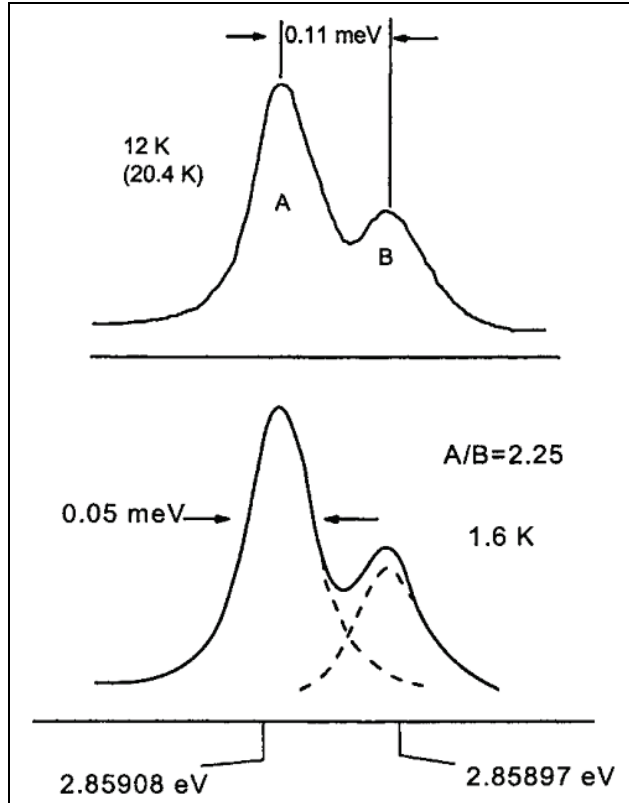
### ZnO içindeki bakır

Vurtzit n tipi ZnO kristalleri bakır ( $4\pm 2$  ppm), alüminyum ( $< 2$  ppm), demir, magnezyum, silisyum, Bor ve indiyum içerir. PL spektrumu yaklaşık 2.45 eV da geniş yeşil lüminesans piki baskındır ve karakteristik yapı ortaya çıkar (Şekil 2.10). Yeşil emisyon uyarmadan sonra  $440\pm 10$  ns karakteristik zaman ile azaldı.



Şekil 2.10. 1.6 K de ZnO içinde yeşil lüminesans bandı. Genişletilmiş durum 2.859 eV da sıfır- fonon hattı ile yüksek enerjili durumdaki yapıyı gösteriyor [46]

Sıfır-fonon hattı yaklaşık 0.1 meV ile ayrılan iki kesin hattın (A ve B bileşenleri ) oluşur (Şekil 2.11). İki hattın şiddetleri oranı 1.6-20.4 K sıcaklık aralığında sabit ve kristalin orijininin bağımsızdır. Bu hatların davranışı sıcaklığın davranışı olarak, tek eksenli basınç altında, manyetik alanda ve polarize uyarma kaynağında çalışıldı.



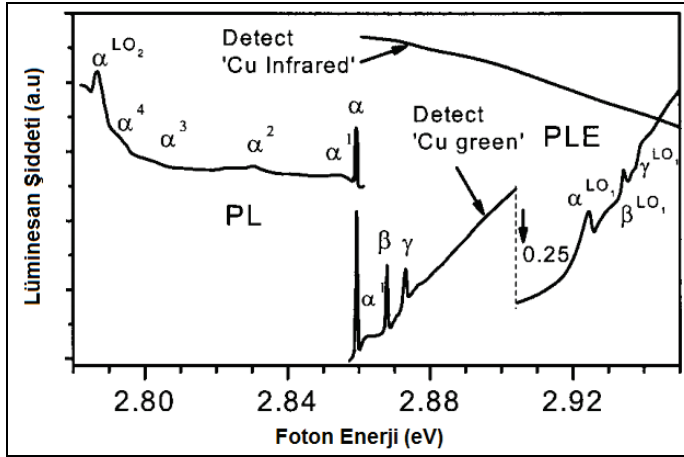
Şekil 2.11. 2.859 eV yakınında sıfır-fonon hattı içindeki yüksek çözünürlüklü spektra. 1.6 - 20.4 K sıcaklık aralığında  $A/B=2.25\pm 0.05$  oranı değişmez [46]

Yeşil lüminesans bandını oluşturan kusurun tanımlanmasını sağlayan bilgi, uygulanan manyetik alanla A ve B hatlarının yarılmalarıyla elde edildi. c-eksenli kristale paralel veya dik yönde manyetik alan uygulandığı zaman sıfır-fonon hattının her bir bileşeni dört simetrik bileşene ayrılır. A ve B hatlarıyla Zeeman şekli oluşturulur, manyetik alanda her bir bileşen için g elde edildi.  $g_{\parallel}=0.73\pm 0.05$   $g_{\perp}=1.48\pm 0.05$ . Bu g faktörü ZnO nun çinko örgü durumu içindeki +2 yüklü bakır iyonundan EPR çalışmalarıyla elde edildi. ( $g_{\parallel}=0.7383\pm 0.0003$  ve  $g_{\perp}=1.5237\pm 0.003$ ) Dahası A/B oranı iki doğal bol bulunan Cu izotoplarının oranı ile

aşırı derecede uyumludur.  $Cu^{63}/Cu^{65}=2.24$ . Tüm bu gözlemler, sıfır manyetik alan içinde A ve B hatları arasında termalizasyonun yokluğunu içeren, farklı numuneler içinde A/B oranının sabitliği, A ve B hatları için tanımlanan Zemann şekli  $Cu_{Zn}$  nedeniyle olan yeşil lüminensans bandının tanımlanmasının temelini sağlar. Dingle modeline göre 3d kabuğu içinde bir boşluk ile nötral alıcı olan  $Cu_{Zn}$  dir. d nin elektronik yapısı  $3d^9$ , 2.9 eV'nin üzerinde ışıkla uyarıldıktan sonra hole d kabuğundan  $sp^3$  orbitallerine transfer edilir, nispeten gevşek bir bağ olur. Dingle varsayımlarına göre, Cu alıcı temel durumu iletkenlik bandına yakın n tipi ZnO içinde sığ donör seviyesi içinde yerleşmek zorundadır. Mollwo; Cu katkılı ZnO nun Hall effect ve elektriksel iletkenlik sonuçlarını temel alarak iletkenlik bandı tepesi ve bu seviye arasındaki 190 meV olan enerji ayırımını tahmin etti. 2.86 eV sıfır-fonon geçiş enerjisine göre; uyarılmış durum daha sonra valans bandının üzerinde 0.4 eV bir seviyede olması gerekir. Etkin kütle yaklaşımı içinde uyarılmış durum içindeki hollenin bohr yarıçapı yaklaşık  $2.4\text{\AA}$  dur. Lüminesans süreci oldukça korumalı Zn-O orbitallerinin transferini içerir, Cu atomunun 3d kabuğu içindeki seviye lokalizedir.

ZnO içindeki  $Cu_{Zn}$  nin temel durumunun detayları infrared-soğurma ve EPR den tahmin edildi. Cu katkılı ZnO nun düşük sıcaklıkta soğurma spektrumu 717 ve 722 meV olan iki keskin hat içerir. Soğurma spektrasının detayları, manyetik alan içindeki Zeeman yarılması ve EPR bilgisi ZnO içindeki  $Cu_{Zn}$  yi izleyen modele iletmek için izin verir.  $Cu^{2+}$  iyonunun  $^2D$  serbest iyon terimi, sırasıyla trigonal kristal alan ve spin orbit çiftleniminin birleşimiyle yarılan  $^2E(D)$  ve  $^2T_2(D)$  durumları içindeki kristal alan tarafından yarıılır.  $^2T_2$  durumunun en düşük alt seviyesinden  $^2E$  durumunun iki alt seviyesine olan iç geçişler, 717 ve 722 meV deki soğurma hatlarından sorumludur. Cu iki izotobunun varlığı nedeniyle 717 meV da hattın iki bileşeninin atanması, yalnızca  $^{63}Cu$  izotobu ile katkılı kristal içinde tek hat içindeki geçişler ile onaylanır.  $Cu^{2+}$   $t_2$  dalga fonksiyonu radyal olarak serbest Cu iyonunun da dalga fonksiyonuna göre genişledi ve Oksijen  $sp^3$  orbitalleri içindeki dinlenme zamanını harcarken,  $t_2$  hole  $Cu^{2+}$  iyonu üzerindeki zamanının %60 ını harcadı. ZnO içindeki  $Cu^{2+}$  iyonlarının  $2E(D) \rightarrow ^2T_2(D)$  ters geçişleri düşük sıcaklıklarda elektron demet uyarma ile gözlemlendi [44].

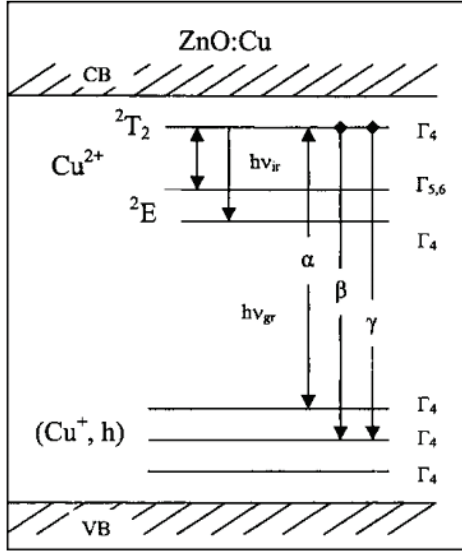
ZnO içindeki  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  alıcılarının yüklü durumları soğurma içinde PL uyarma spektrasında ortaya çıktı, yani karakteristik üçlü durum,  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  sırasıyla 2.8594, 2.8680 ve 2.8733 (Şekil 2.12) [60-62].  $\alpha$  hattı yeşil lüminesansın sıfır fonon hattı ile örtüşmektedir [63]. Dikkat çekici bir şekilde, izotop kayması ve PLE spektrasında ayrıca gözlemlendi, en azından  $\alpha$  ve  $\beta$  hatları için [45]. Bu hatlar  $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)+\text{h}\nu \rightarrow [\text{Cu}^+(\text{d}^{10}),\text{h}]$  geçişlerine katkıda bulunur, yüklü durum üç seviyeye yayılıyor, üç valans bandı a,b ve c. ZnO içindeki Cu ile ilgili deneysel dataları açıklamak için hemen hemen bağlı eksitonların konsepti tartışıldı [60].



Şekil 2.12. ZnO içinde Cu ile ilgili yeşil lüminesansın sıfır-fonon geçişi yakınındaki PL ve PLE spektrası [46]

Cu'nun d kabuğuna bağlı onuncu elektron diğer d kabuğundaki elektronlardan daha geniş yörüngeye sahiptir, Bunun nedeni ev sahibi atomların Bloch durumları ile hibritleşmesi nedeniyle. Bu onuncu elektron ve gevşek bağlı hole Cu bağlı bir eksiton olarak düşünülebilir. Bağlı elektronlar ZnO gibi hegzagonal vurtzit tipi örgü ile şekillenir. Uyarma süreci boyunca, düşük sıcaklıkta emisyon içinde yalnızca en düşüğü gözlenirken, eksitonun üç durumunun tüpü gözlenebilir (şekil 2.19). Bağlı eksitonların teorisi en iyi izotop kayması ve ZnO:Cu içindeki  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  hatlarının g faktörü ile açıklanır [60,61]. Huang rhys faktörü  $S=6.5$  fit sonuçlarından elde edildi. Sonra, Reynolds ZnO içindeki fononla ilgili yeşil lüminesansın yapısını analiz etti, fakat sıfır-fonon hattı olarak tanımlanan pik yaklaşık 2.26 eV'de durdu. Başka bir

çalışmada, iki sıg verici durumundan benzer derin seviyelere olan geçişler özellikle yeşil bandın yapısından sorumludur.



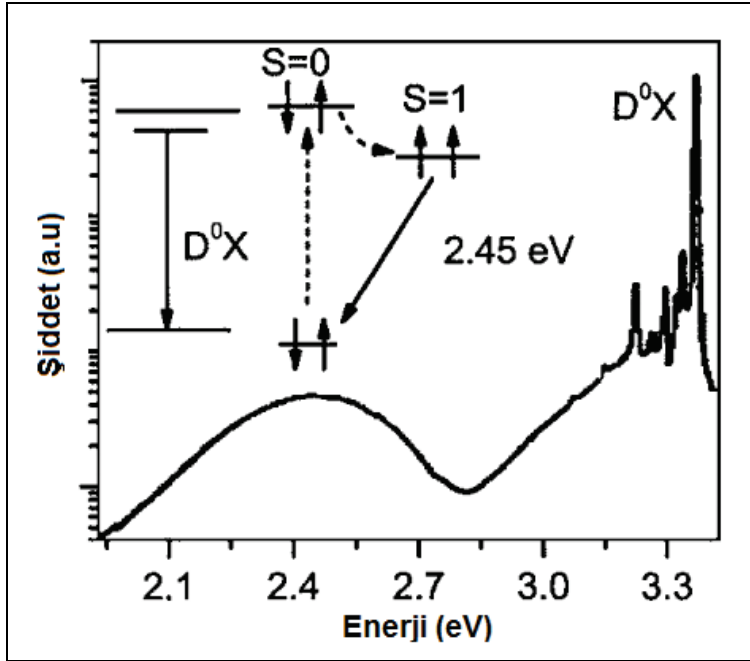
Şekil 2.13. ZnO:Cu içinde geçişlerin şematik diyagramı [46]

### ZnO içindeki yeşil bandın alternatif modelleri

ZnO içindeki yeşil bandın yapısına  $V_{Zn}$  alıcıları, kompleks kusur içeren  $Zn_i$ ,  $O_{Zn}$  ve  $V_O$  katkıda bulunur [64-67]. Farklı yazarlar yeşil lüminesansı açıklamak için farklı elektronik geçiş tipleri önerdi. Bu geçişler örneğin; iletkenlik bandı kenarına yerleşen  $V_O$  verici seviyeden valans bandına (D-h tipi yeniden birleşme) [64],  $V_O$  dan veya diğer verici seviyelerinden derin  $V_{Zn}$  alıcı seviyesine (DAP tipi) [68], iletkenlik bandından  $V_{Zn}$  alıcısına (e-A tipi) [68] ve  $V_O$  ın iki seviye arasındaki geçişleri (iç merkez geçişleri) dir [66]. iletkenlik bandı kenarına yerleşen  $2+/+$  ve  $+/0$  seviyeleri ile verici olarak ZnO içindeki  $V_O$  Walle tarafından yayınlandı [56]. Bu ZnO içindeki  $V_O$  nun valans bandı üzerindeki yaklaşık 2.7eV olan  $2+/0$  seviyesidir. İletkenlik bandı kenarına yerleşen  $V_O$  verici seviyesinden valans bandına geçiş (D-h tipi yeniden birleşme) n tipi yarıiletkenlerde ihtimal dışıdır [69]. Dahası DAP tipi yeniden birleşmeler diğer PL bandında gözlenenler gibi değildir, zaman gecikmesinden sonra 2.04 eV kayar.

Yapılan çalışmalarda, yeşil lüminesansın şiddeti, serbest elektronların konsantrasyonu ve farklı tavlama sıcaklıklarında  $V_O$  olarak tanımlanan kusurların konsantrasyonları arasında dikkat çekici korelasyonlar elde edildi [64]. Fakat; deney sonuçlarının yorumlanması dikkat gerektiriyor. Çünkü  $V_O$  için  $g=1.956$  EPR sinyalinden belirlendi ve  $V_O$  nun konsantrasyonu bu sinyalin şiddetinden belirlendi [64].  $V_O$  dan EPR sinyali  $g_{\parallel}=1.984$  ve  $g_{\perp}=2.05$  karakterize edilirken,  $g=1.956$  izotropik EPR sinyalinin sıg vericilerle ilgili olduğu gösterildi [70].

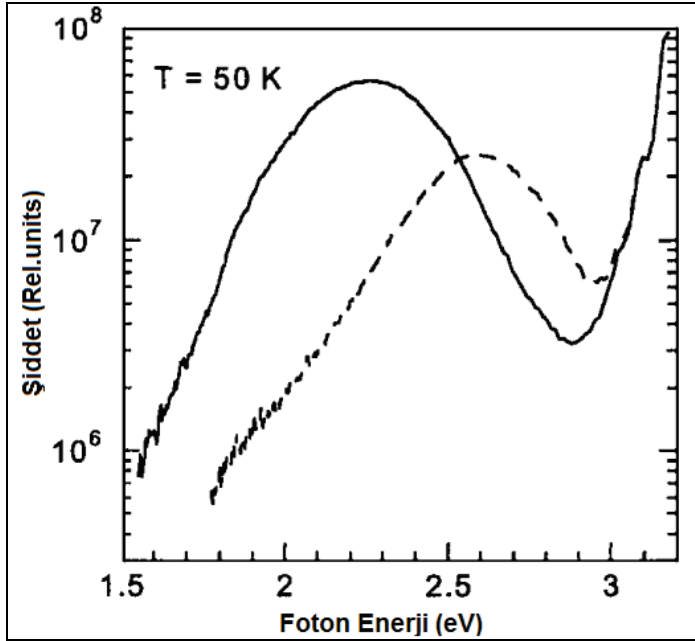
Optiksel olarak belirlenen manyetik rezonans çalışmaları (ODMR) yaklaşık 2.45 eV yeşil lüminesans bant pikinin yapısını ortaya koydu [74]. Yeşil lüminesans bandı ile elde edilen ve uzak fonon yapısı ile yeşil lüminesans üzerinden elde edilen  $g$  değerleri uyumsuzdur ve böylece PL bantları farklı kusurlarla ilgilidir [63, 70]. Sıg donör sinyali ( $g=1.956$ ) yeşil lüminesans bandında sönerken ve eksitonik aralıkta yükselirken, Triplet rezonans yeşil lüminesans bandının enerji aralığı ile belirlendi. Bu bulgular sıg verici sinyali şönt prosesi ile veya spin bağımlı enerji transfer mekanizması ile yeşil lüminesans bandına transfer edildi. Leither, ZnO içindeki yeşil lüminesans bandının yapısından sorumlu kusurun  $V_O$  olduğunu belirledi. Diğer iyonik kristaller (BaO, SrO, CaO, MgO) içindeki anyon boşluklarından oluşan kusurla şaşırtıcı derecede benzer olduğunu gösterdi [66, 67]. Leitherin modelinde nötral  $V_O$  iki elektron temel durumu diamanyetik tekil durumdur. Bir fotonun soğurulması, sistemi tekil duruma transfer eder. Paramanyetik durum ODMR ile belirlenebilir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Katkısız ZnO nun PL spektrumu. 2.45 eV daki pik yeşil lüminesans band için yeniden birleşim modeli [46]

### Sarı lüminesans bandı

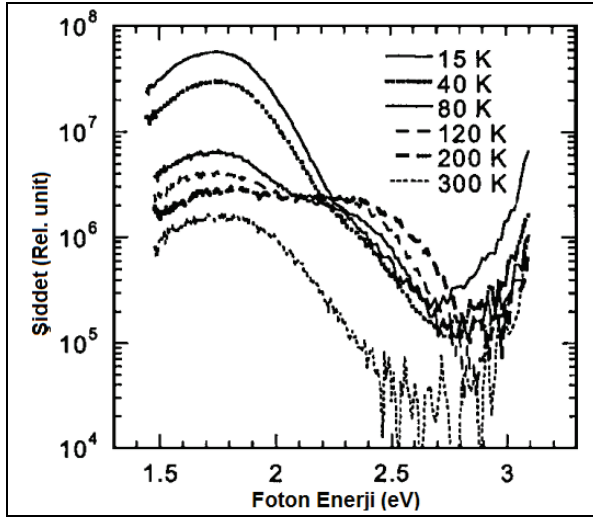
Li alıcı ile katkılanan ZnO da 2.2 eV civarında pik ve yaklaşık 0.5 eV FWHM olan sarı lüminesans ile sonuçlanır. Yeşil lüminesansa karşıt olarak, Sarı lüminesans uyarma kaynağını kapattıktan sonra çok yavaş bir şekilde ayrışıyor ve termolüminesans spektrumunda ayıca gözlenebilir. Li katkılı ZnO, Li alıcı seviyelerinin(valans bandının üstünde yaklaşık 0.8 eV) derin lokasyonu nedeniyle oldukça yüksek dirençlidir. Sarı Lüminesans düşük sıcaklıklarda polarize olur, Bu durum ZnO örgüsü içinde  $Li_{Zn}$  merkezinin iki yarıkararlı yönelimiyle açıklanabilir. Katkısız bulk ZnO içinde yarıkararlı davranış ile sarı lüminesans gözlemlendi. He-Cd lazeri ile sarı band ortaya çıkarken ve yeşil bandın yerini alırken, yeşil bant uzaklaştı. (Şekil 2.15). Sarı bant  $10^{-3}W/cm^2$  üzerinde uyarma şiddetiyle doyuruldu, ilgili kusurun düşük konsantrasyonunu gösterir. Sarı bant zaman çözölmeli PL deneyleri ile gözlemlendi. Sarı lüminesantaki azalma düşük sıcaklıklarda expotansiyel değildir, Bu bant için DAP geçişinin olasılığına izin verilir. Sarı Lüminesans bandı 0.5 eV aktivasyon enerjisi ile 200°K nin üzerindeki sıcaklıkta azalır.



Şekil 2.15. 150°C de 1 saat hava ortamında tavlanan katkısız bulk ZnO' nun PL spektrumu. iki saat radyasyon ile 0.3 W/cm<sup>2</sup> ile uyardıktan önce siyah çizgi, uyardıktan sonra kesikli çizgi ile gösterildi [46]

#### Kırmızı lüminesans bandı

Kırmızı lüminesans katkısız ZnO nun PL spektrumu 700°C de havada tavlandıktan sonra yaklaşık 1.75 eV da ortaya çıktı. Kırmızı Lüminesans geniş FWHM yaklaşık 0.5eV ve şekli gaussiandır. Artan sıcaklık ile, Kırmızı lüminesans bandı 15 ve 100K aralığında aktivasyon enerjisi yaklaşık 15meV söner. Kırmızı lüminesansın sönmesi, açıkça yeşil lüminesansın ortaya çıkmasına sebep olur. Bu yeşil ve kırmızı bantlardan sorumlu alıcılar arasındaki holler için rekabetle sonuçlanabilir. 200°K den daha yüksek sıcaklıklarda yeşil lüminesans bandı sönüyor, böylece oda sıcaklığında sadece kırmızı lüminesans gözlemlendi ( Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Farklı sıcaklıklarda katkısız bulk ZnO'nun PL spektrumu. Numune 700°C de 1 saat hava ortamında tavlandı [46]

### 2.2.2. ZnO katkılama

ZnO farklı kısa dalgaboylu optoelektronik aygıt uygulamaları için güçlü bir potansiyele sahiptir. ZnO daki bu potansiyeli açığa çıkarabilmek için yüksek kaliteli p ve n tipi katkılama kaçınılmazdır. Fakat çift kutuplu taşıyıcı katkılama ( hem p hem n) diğer geniş bant aralıklı yarıiletkenler gibi GaN ve II-IV bileşik yarıiletkenler ZnS ve ZnSe, ZnTe büyük bir engeldir. Tek kutup katkılama geniş bant aralıklı yarıiletkenler için şaşırtıcı bir konu değildir. ZnO, GaN ve ZnS kolaylıkla n tipi katkılanırken, p tipi katkılamak zordur. ZnTe için durum tam tersidir; p tipi katkılama kolay elde edilirken, n tipi katkılama zor elde edilir.

#### n tipi katkılama

Vurtzit yapı olan ZnO doğal olarak n tipi yarıiletkenidir. O boşlukları ( $V_O$ ) ve Zn ara atomları ( $Z_{ni}$ ) gibi kusurların varlığı nedeniyle stokiyometriden sapar. Katkısız ZnO  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  çok yüksek elektron yoğunluğu ile n tipi yarıiletkenidir. İstenmeden katkılanan ZnO nun n tipi yarıiletken olduğu deneysel olarak bilinmesine rağmen, vericilerin  $Z_{ni}$  ve  $V_O$  olup olmadığı hala tartışılmaktadır. Doğal kusurların hiçbiri yüksek konsantrasyon sığ donör karakteristiği sergilemez. Fakat;  $Z_{ni}$   $V_O$  dan ziyade

30-50 meV iyonizasyon enerjisi ile ZnO içinde baskın doğal vericidir. İstenmeden katkılanan ZnO filmlerinin n tipi iletkenliği sadece hidrojen nedeniyle, 30 meV iyonizasyon enerjisi ile sığ donör olarak davranır [55, 56, 71, 72]. Bu varsayım geçerlidir çünkü; hidrojen bütün büyütme metodlarında vardır ve yüksek mobilitesi nedeniyle geniş miktarda ZnO içine nüfuz eder. Hidrojen bileşiği iletkenlik kaynağı olarak etki eder ve ZnO içinde sığ verici olarak davranır.

n tipi katkılanan ZnO ile p tipi katkılama kolay karşılaştırılır. Grup III elementleri Al, Ga, In elementleri Zn atomu ile yerdeğiştiren elementlerdir ve Grup VII elementleri Cl ve I elementleri O atomu ile yerdeğiştiren elementlerdir, n tipi katkılama kullanabilirler [73]. Al, Ga ve In ile katkılama birçok grup teşebbüs etti, yüksek kaliteli, yüksek iletken n tipi ZnO filmlerle sonuçlandı [74-79]. MOCVD tekniği ile büyütülen Al katkılı ZnO filmler,  $6.2 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  dirence sahip oldukça yüksek iletken filmler elde edildi [74]. CVP ile büyütülen Ga katkılı ZnO daha küçük direnç  $1.2 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  elde edildi [75]. Böylece n tipi ZnO çok iyi geliştirildi. Filmler başarılı bir şekilde farklı uygulamalarda kullanıldı.

#### p tipi katkılama

Geniş bant aralıklı yarıiletkenlerde örneğin GaN ve ZnSe gibi p tipi katkılama çok zordur. Zorluklar çeşitli nedenlerden kaynaklanabilir. Katkılar düşük enerjili doğal kusurlar örneğin  $Z_{ni}$  ve  $V_O$  veya arkaplan safsızlıkları (H) ile telafi edilebilir [80]. Ana materyal içinde katkının düşük çözünürlüğü bir diğer olasılıktır [81]. Derin safsızlık seviyesi katkılama probleminin kaynağı olabilir, sığ alıcı seviye oluşumuna karşı önemli bir dirence sebep olur.

ZnO içindeki bilinen alıcılar Grup I elementleri örneğin; Li, Na, K, Cu, Ag ve Zn boşlukları ve grup V elementleri örneğin; N,P ve As elementlerini içerir [82-85]. Fakat; bunların çoğu derin alıcılar oluştururlar ve p tipi iletkenliğe önemli bir katkısı yoktur. En iyi p tipi katkılama sığ seviye alıcısını başarmak zor olmasına rağmen grup V elementleri oluşturur [86].

Bir dizi teorik çalışma geniş bant aralıklı yarı iletkenler içinde katkılamamanın temel mikroskopik görüntüsünü ele alır. Bu çalışmaların çoğu katkı çözünürlüğünü ve doğal kusurları ele aldı [87,88]. Son zamanlarda, ZnO içindeki p tipi katkılamayı oluşturan farklı safsızlıklar temel prensip psödo potansiyel metot kullanılarak incelendi [86-90].

ZnO içinde p tipi katkılama ya Zn atomuyla yer değiştiren Grup elementleri (Li, Na ve K) veya O atomuyla yer değiştiren grup V elementleri (N, P ve As). Grup I elementleri p tipi katkılamada Grup V elementlerinden Çizelge 2.2 'de görüldüğü gibi alıcı seviyelerin sığılığı nedeniyle daha iyidir [86]. Fakat Grup I elementleri araatom durumlarını işgal etme eğilimindedir, kısmen onların küçük atomik yarıçapları azalır, yerine geçme durumlarından ziyade,ve böylece verici olarak etki eder [90]. Dahası Na ve K (Çizelge 2.2 ) bağ uzunluğu ideal Zn-O bağ uzunluğundan (1.93 Å) daha geniştir. Bağ uzunluğu örgü strainine neden olur, boşluk gibi doğal kusurların oluşumu artar. Bunlar p tipi ZnO elde etmede karşılaşılan zorluklar arasındadır. Benzer durum N hariç Grup V elementleri için gözlendi. P ve As ayrıca geniş bağ uzunluğuna sahip ve bu yüzden örgü straininden kaçınmak için antisite oluşturmak muhtemeldir. Antisite,  $A_{Zn}$ , verici gibidir ve compensating alıcılar için istenmeyen mümkün mekanizmaları sağlar. ZnO'yu p tipi katkılamak için en iyi aday N dir. Çünkü Grup V safsızlıkları arasındadır, N en küçük iyonizasyon enerjisine sahiptir.  $N_{Zn}$  antisite oluşmaz ve N nin AX merkezi kararsızdır [86].

Çizelge 2.2. Hesaplanan en yakın komşu bağ uzunlukları, negatif olarak yüklenen yerdeğiştiren safsızlıklar için kusur enerji seviyesi ( $E_i$ ), yerdeğiştiren alıcılardan pozitif yüklü AX merkezini oluşturmak için gerekli enerji ( $\Delta E$ )

	Element	Bağ uzunluğu (Å)	$E_i$ (eV)	$\Delta E$
Grup I	Li	2.03	0.09	0.21
	Na	2.10	0.17	1.04
	K	2.42	0.32	1.38
Grup V	N	1.88	0.40	0.13
	P	2.18	0.93	-0.46
	As	2.23	1.15	-0.18

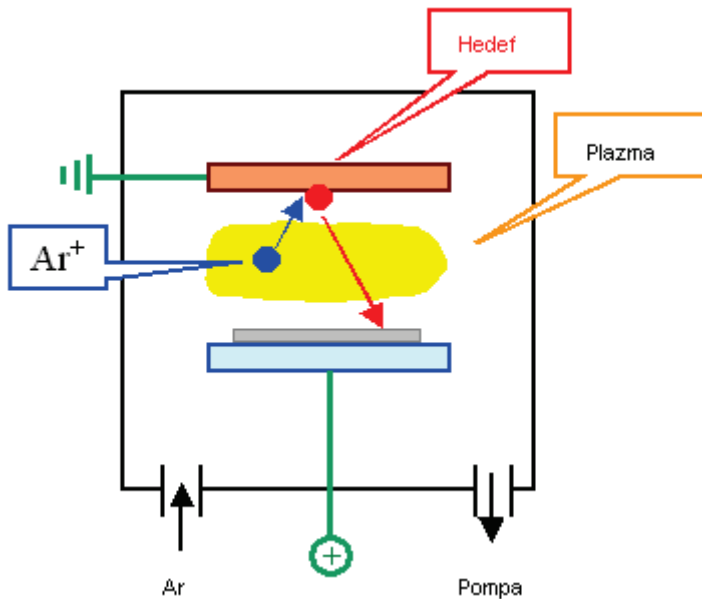
ZnO içinde çok iyi çözülememesine rağmen, ZnO içinde sığ p tipi katkı için N iyi bir adaydır [91]. N katkılama iyon eklemeyele başarılabilir. PL ölçümleri kullanılarak  $N^+$  eklenen ZnSe içinde sığ N alıcıları oluşturuldu [92]. GaN tabanlı diyot lazerler yerine geçmeden önce reaktif N lazer diyot oluşturmaya yol açan p tipi ZnSe üretildi.  $N_2$  plazma kaynağı kullanılarak ZnSe için alıcı konsantrasyonu elde edilmesine rağmen, saf nitrojen kaynağı kullanılarak p tipi ZnO başarılı olamadı [93].

### 3. KULLANILAN YÖNTEMLER VE DENEYSEL SİSTEMLER

Bu tez çalışmasında incelenen ZnO:Al filmler saçtırma yöntemi ile büyütüldü. Ardından büyütülen AZO'ların yapısal ve optik analizleri; X-ışınları Kırınımı (XRD), Fotolüminesans (PL), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), yöntemleri ile incelendi. Sensör uygulamaları için uygun olan numuneler elektokimyasal analiz cihazı kullanılarak analiz edildi. Bu bölümde çalışmamızda kullanılan büyütme ve analiz yöntemleri, kullanım amacına yönelik olarak tanıtıldı.

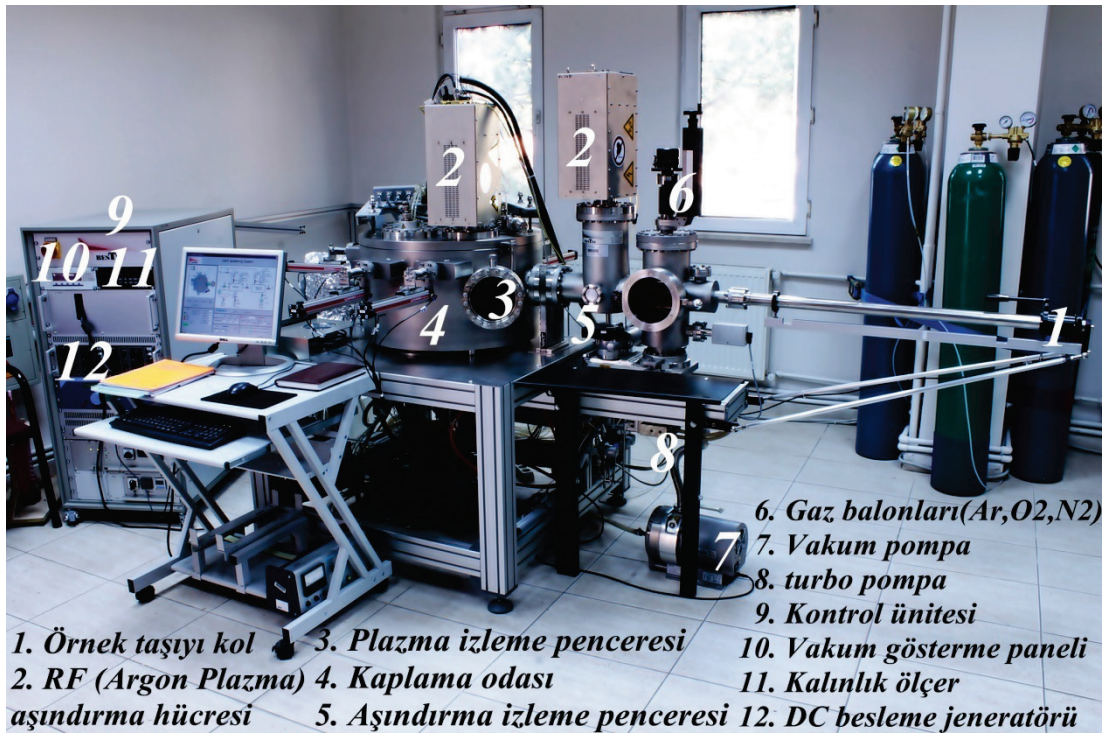
#### 3.1. Saçtırma (Sputtering ) Yöntemi

Saçtırma yöntemi, bir hedef malzemenin yüzey atomlarının iyonize olmuş gaz atomları tarafından kaldırılarak, kopartılması ve kopartılan atomların istenilen taban malzeme üzerine taşınarak biriktirilmesidir. Bu sistemin en büyük avantajı düşük sıcaklıkta biriktirme işlemine uygun olmasıdır. Bu işlemle hemen hemen her türlü alttaşa biriktirme işlemi yapılabilir. Şekil 3.1 'de hedef malzemeden bir molekülün kopması ve alttaş yüzeyine yerleşmesi gösterilmiştir. Burada sarı renkte gösterilen  $Ar^+$  iyonlarından oluşturulan plazma ortamıdır.



Şekil 3.1. Saçtırma işleminin şematik gösterimi

Saçtırma tekniğinde verimi arttırmak amacıyla katot arkasına mıknatıs yerleştirilir. Bu mıknatıslar nedeniyle magnetron saçtırma tekniği olarak isimlendirilir. Katota uygulanan gücün türüne göre dc veya rf olarak gruplandırılır. Saçtırma yöntemi çok çeşitli iletken, yarıiletken veya yalıtkan malzeme biriktirilmesi için uygundur. İletken olan malzemeler DC Magnetron saçtırma, hem iletken hem yalıtkan olan malzemeler ise RF Magnetron Saçtırma yöntemiyle biriktirilir. Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Saçtırma (Sputtering) sisteminde; Resim 3.1'de görüldüğü üzere 2 RF kaynağı ve 3 tane DC güç kaynağı vardır.

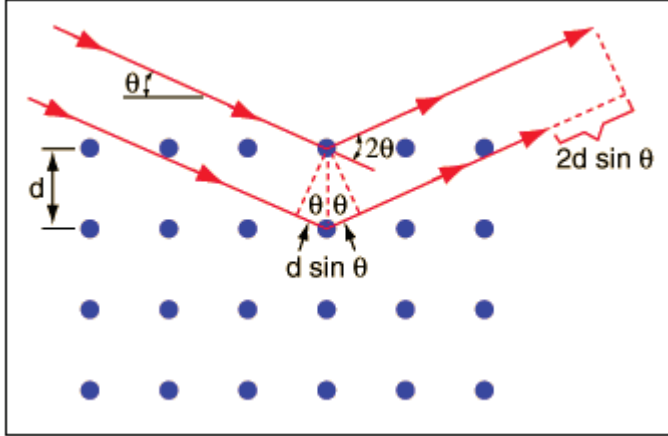


Resim 3.1. BESTEC Saçtırma sistemi

### 3.2. X-Işınlari Kırınımı (XRD)

X- ışınları dalga boyları 0.1-100Å arasında değişen elektromanyetik dalgalarıdır. X ışınları kısa dalga boylu olup yüksek enerjiye sahiptir. X ışınları bir kristal üzerine geldiği zaman, ışınlar kristal yüzeyinden tam yansımaya uğrar ve kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılır. Kristal yapıda görülen bu saçılmalar

kırınım olarak isimlendirilir. X ışınları kırınımı Bragg kanunu ile açıklanabilir. Şekil 3.2' de de şematik olarak gösterilen Bragg kanununun en basit şekli  $2d\sin\theta=n\lambda$  dır.



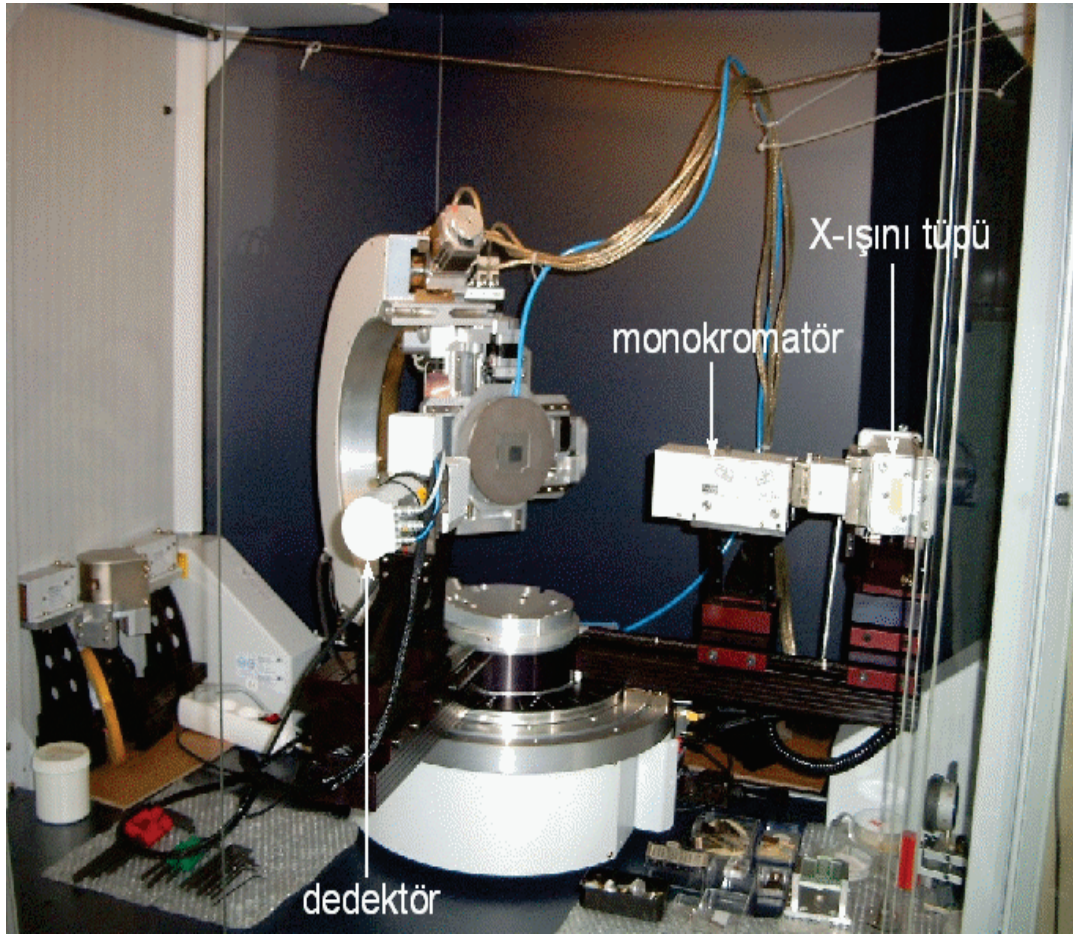
Şekil 3.2. Bragg kanununun şematik gösterimi

Örgü düzlemleri arasındaki mesafe  $d$ ,  $\theta$  bragg açısı,  $n$  saçılma mertebesi,  $\lambda$  dalgaboyudur. Bu kanuna dayanan X ışını kırınımı bir malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verir. Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu kullanılarak da bir malzemenin atomik yapısı görüntülenebilir. Ancak bilinmeyen yapıları belirlemek ve yapısal parametreleri tayin etmek için en çok kullanılan teknik x-ışınları kırınımıdır. Bu tekniğin ince filmler için uygun olmasının nedeni, x ışını dalga boyunun atomik mesafelerde olması ve ayrıca numune zarar vermemesidir.

Resim 3.2' de numunelerin yapısal özelliklerinin analiz edilmesinde kullanılan Bruker D8 Discover XRD cihazının resmi görülmektedir. Ölçümü yapılacak numune tutucuya vakumla yerleştirilir. Ölçüme başlamadan önce çeşitli ayarlamalar yapılır. Yapılan yükseklik ayarı ve  $\theta$  eksenini sayesinde X ışını demeti numune yüzeyine paralel hale gelir. Daha sonra ise çalışılacak simetrik (veya asimetric) düzlem  $\theta$ ,  $2\theta$ ,  $\chi$  ve  $\phi$  eksenlerinden yararlanılarak kalibre edilir. Kaynaktan gelen x ışını demeti göbel ve monokromatör yardımıyla ayrıştırılır. Örneğin  $K_{\alpha 1}$  ışını (Cu tüp için) yüksek çözünürlükte ayırt edilir ve numuneye gönderilir.  $\theta-2\theta$  ve  $\omega-2\theta$  taramaları ile düzlemden gelen girişim desenleri sodyum-iyot (NaI) dedektörü tarafından toplanır. Oluşan piklerin periyodu incelenen film hakkında bilgi verir. Bu teknik ile

- Kristal yapısı
- Kristalin yapısı ve fazın saflığı
- Kristalin doğrultuları
- Kristalin örgü sabiti

belirlenebilir.

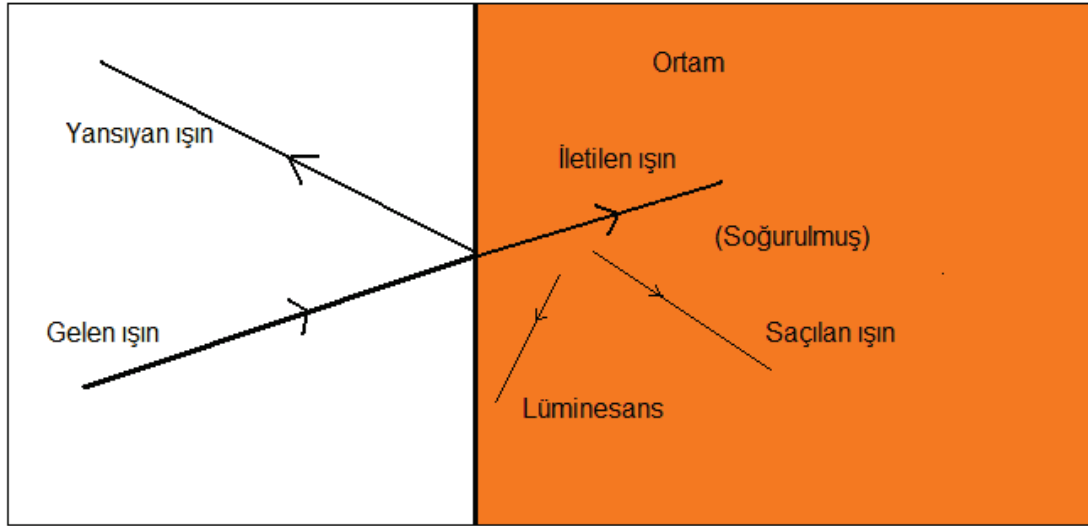


Resim 3.2. Bruker D8 Discover cihazının genel görünümü

### 3.3. Fotolüminesans (PL)

Fotolüminesans, yarıiletken malzemenin elektronik yapısını ve optik özelliklerini araştırmak için kullanılan ve numuneye zarar vermeyen bir tekniktir. Fotolüminesans kısaca, optik uyarma altında bir materyalden ışığın kendi kendine yayılması olayıdır. Şekil 3.3'deki gibi bir malzeme üzerine ışık gönderildiğinde, ışığın bir kısmı

yüzeyden geri yansır ve geri kalan kısmı ise ortama iletilir. Ortama giren ışının bir kısmı ortam içinde soğurulabilir veya saçılır. Kalan kısmı ortamın içinden geçer. Soğurulan ışığın bir kısmı ise ısı olarak açığa çıkar veya farklı bir frekansta foton olarak tekrar yayınlanır. Bu olay fotolüminesanstır.

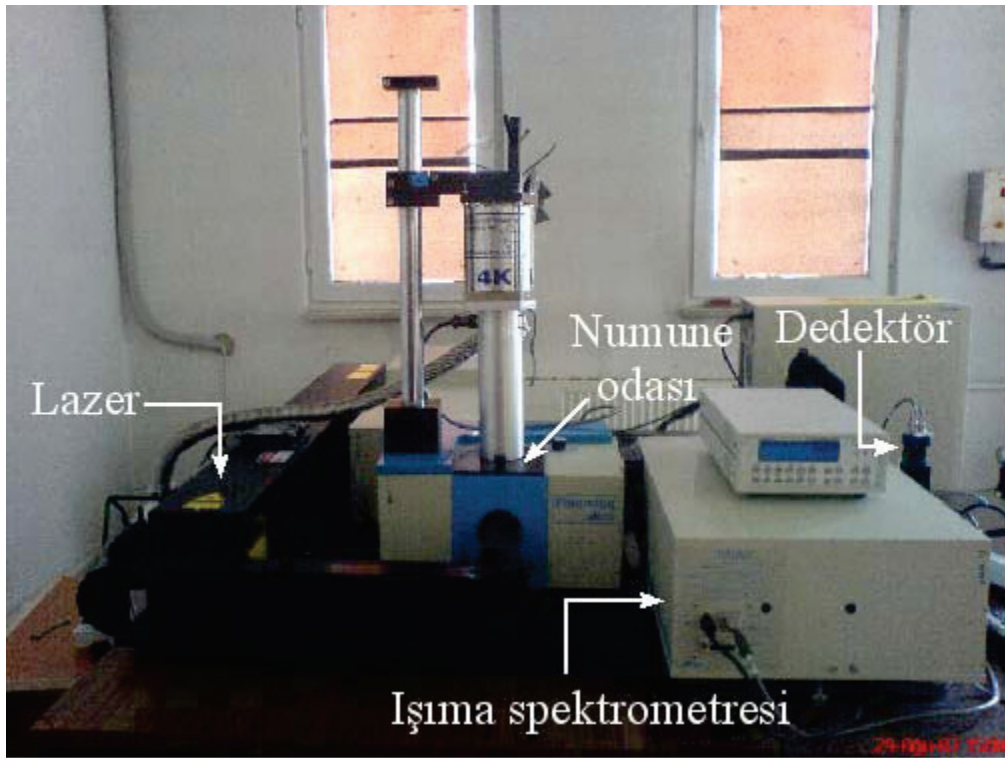


Şekil 3.3. Bir ortamda meydana gelen bazı optiksel süreçler

Bu olayın gerçekleşebilmesi için malzeme üzerine gelen fotonların enerjisinin, malzemenin yasak bant aralığına eşit ya da daha yüksek olması gerekir. Fotolüminesans olayında numune uygun bir kaynak ile aydınlatılır. Daha sonra numuneden çıkan ışık(foton), ışınma spektrometresi tarafından toplanarak dedektöre aktarılır. Dedektördeki optik sinyal elektrik sinyaline çevrilir. Daha sonra bilgisayar tarafından değerlendirilir. Işık şiddetinin dalgaboyuna ya da foton enerjisine karşı grafiği çizilerek analiz edilir.

Fotolüminesans tekniği ile yasak enerji aralığı, malzeme kalitesi, katkı ve safsızlık atomlarını türü bilgisi elde edilebilir. Fotolüminesans tekniği sağladığı pek çok avantaj nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik ile numuneye ve numune yüzeyine zarar verilmez. Ölçüm için hazırlanan numunenin boyutunda ve kalınlığında bir sınırlama olmadığından ölçüm öncesi hazırlık gerektirmez. Ölçümler sıcaklığa karşı duyarlıdır, basınç değişimlerine karşı duyarlı değildir. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda ölçüm yapılabilir. Düşük sıcaklıklarda ölçüm yapılırsa fonon ve

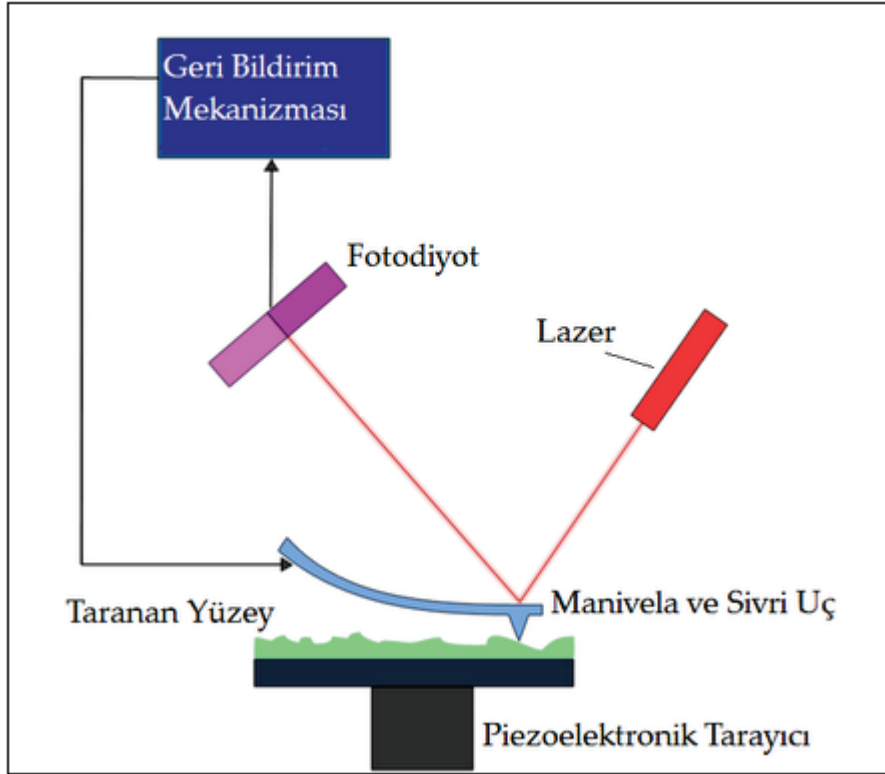
saçılma etkileri daha az olacağından daha iyi bir spektrum elde edilebilir. Yüksek sıcaklıkta ölçüm yapılırsa, numunenin ısınmaya karşı nasıl performans göstereceği anlaşılabilir. Ölçümler çoğunlukla oda sıcaklığında yapılır ve çalışma için yeterlidir. Resim 3.3 'te numunelerin optik karakterizasyonunda kullanılan Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 cihazının resmi görülmektedir. Bilgisayar, dedektör, 325 nm dalgaboylu 50 mW güç çıkışlı He-Cd lazer ve ışına spektrometresi sistemin temel elemanlarıdır.



Resim 3.3. Fotoluminesans ölçümlerinde kullanılan Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 Sistemi

#### 3.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

AFM, yüzey morfolojisini angstrom( $\text{\AA}$ ) mertebesinde 100-150 mikrona kadar ölçebilen bir tekniktir. AFM bilinen diğer mikroskoplardan farklıdır. AFM ile atomlar görünmez ancak nasıl dizildikleri anlaşılabilir. Şekil 3.4' de görüldüğü gibi AFM tekniğinin esası uç ile yüzey arasındaki atomik kuvvetin ölçülmesidir.



Şekil 3.4. AFM analiz sisteminin şematik gösterimi

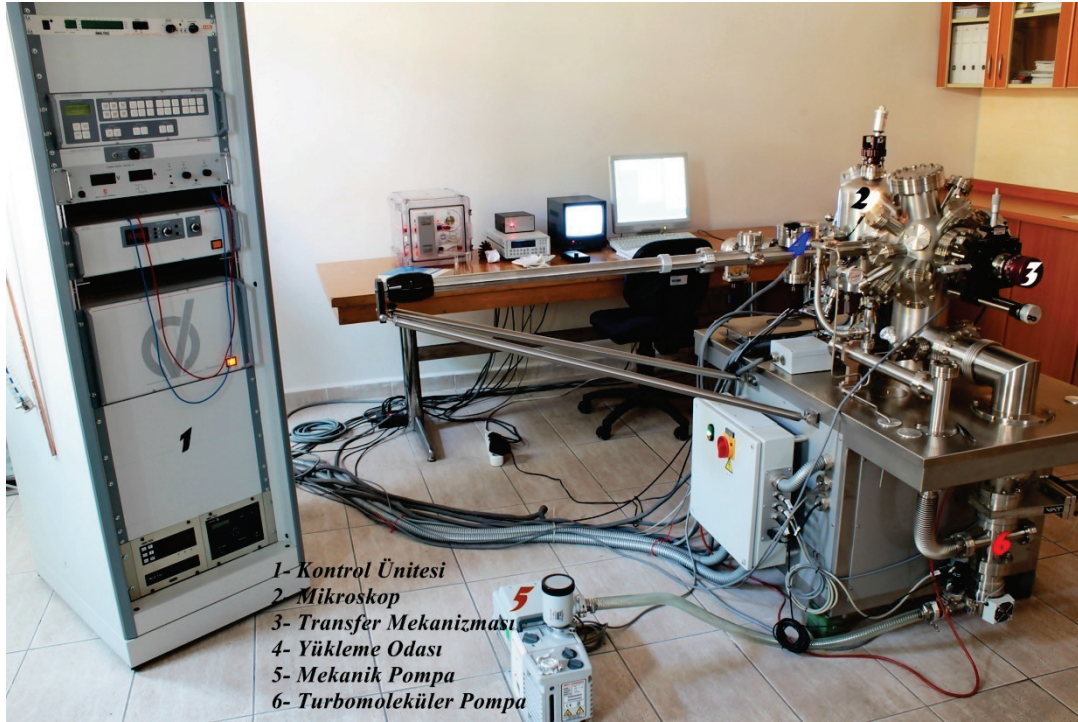
Mikroskobun itici, çekici ve tıklama modu olmak üzere üç modu vardır. Uç ile yüzey arasındaki uzaklık 10-100 Å civarında ve atomik kuvvet değeri  $10^{-12}$  N ise yüzey ucu çeker, bu çekici moddur. Çekici moda çözünürlük yüksektir. Atomik seviyede görüntüler bu moda elde edilir. Eğer uzaklık 10 Å dan az ise atomik kuvvet değeri  $10^{-6}$  ile  $10^{-7}$  arasındadır ve bu mod itici moddur. İtici modda uç yüzeye değmediği için yumuşak alanlarda kullanılır. İtici ve çekici modun bileşimi tıklatma modudur. Uç yüzeye dokunup çekilir. Çekici moddaki yüzey hasarı sorunu çözülmüştür ayrıca yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilir. Yüzeyi tarayan uç bir yay gibi düşünülebilir. Yay sabiti ne kadar düşüğe yay o kadar hassastır. Yani yay sabiti düşük bir yay kullanmak gerekir. En fazla kullanılan malzemeler silikon, silikon oksit ve silikon nitrittir.

AFM tekniği ile,

- Yüzey topografisi: yüzeyin görünümü, yüzeyde bulunan moleküller arasındaki ilişkiler

- Yüzey morfolojisi: Maddeyi oluşturan parçacıkların büyüklükleri ve şekli, bu parçacıkların birbiriyle etkileşimleri
- Yüzey etkileşim özellikleri: Aşınma, korozyon, pürüzlenme, sürtünme, kaplama ve cilalama elektriksel yük, manyetiklik, nanomekanik hakkında bilgi edinilir.

Resim3.4' de numunelerin yüzey karakterizasyonu kullanılan Omicron VT-STM/AFM cihazının resmi görülmektedir. Cihaz ile hem STM hem de AFM ölçümü yapılabilmektedir.



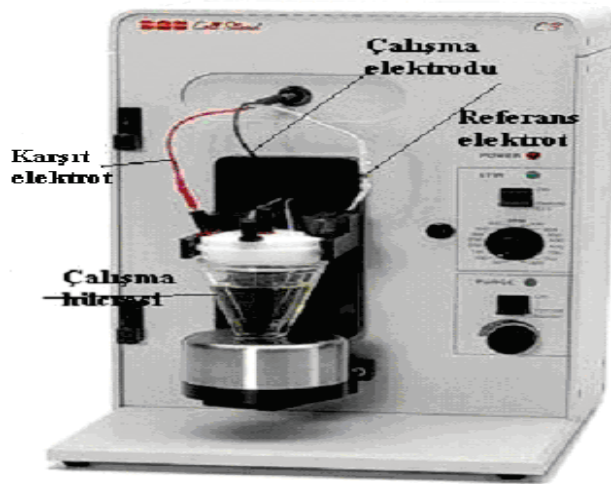
Resim 3.4. Omicron-Variable Temperature AFM/STM sistemi

### 3.5. Elektrokimyasal Analiz cihazı

Amperometrik ölçme işlemlerinde BAS Epsilon-EC-Ver 1.40.67 NT elektrokimyasal analiz cihazı kullanıldı.

### 3.5.1. Hücre ve elektrotlar

Amperometrik ölçme işlemlerinde üç elektrotlu ölçme sistemi kullanıldı. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak platin tel ve çalışma elektrodu olarak 0,5 cm<sup>2</sup> yüzey alanlı ve Al katkılı ZnO ince film elektrot olarak kullanıldı.



Resim 3.5. Kaplama ve ölçme yapmada kullanılan hücre sistemi

### 3.5.2. pH metre

Tampon çözeltilerinin pH'larının ölçülmesinde ORION Model 720A pH-iyonmetre cihazı kullanıldı.

### 3.5.3. Mikro pipet

5 µL – 500 µL çözelti ilaveleri için  $\pm 0,05$  µL hassasiyeti olan mikro pipetler kullanıldı.

### 3.5.4. Saf su

Çözeltinin hazırlanmasında kullanılan saf su; GFL marka saf su cihazından sağlandı.

### 3.5.5. Kullanılan Reaktifler ve Özellikleri

Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin adları, saflık dereceleri ve temin edildikleri firmalar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin adları, saflık dereceleri ve temin edildikleri firmalar

Kimyasal Madde	Saflık Derecesi	Temin Edildiği Firma
Sodyum hidroksit (NaOH)	% 96	Fluka
Hidroklorik asit (HCl)	% 36,5	BDH
Sodyum monohidrojen fosfat (NaHPO <sub>4</sub> )	% 99	Merck
Sodyum dihidrojen fosfat (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	% 99	Merck
Hidrojen peroksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	%35	Merck
Sodyum perklorat (NaClO <sub>4</sub> )	% 98	Aldrich
Glukoz	-	Merck
Triton X-100	-	Merck
2-Propanol	-	Merck
Kolesterol	-	Merck

### 3.5.6. Kullanılan çözeltiler

Hidrojen peroksit: % 35’ lik d=1,13kg/L olan hidrojen peroksitten belirli bir miktar alınarak derişimi yaklaşık 0,1 M olacak şekilde 100 mL stok çözelti hazırlandı. Farklı derişimlerdeki hidrojen peroksit çözeltileride suyla seyreltilerek hazırlandı.

Fosfat tamponu: Monosodyum hidrojen fosfat ve disodyum hidrojen fosfat belli miktarlarda tartılarak saf suda çözüldü, hazırlanan çözeltinin pH’ sı 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl ile 7,5’a ayarlandı ve çözeltideki analitik derişimi 0,1 M olacak şekilde seyreltildi. Farklı pH ve derişimlerdeki tampon çözeltileri hazırlamak için aynı yol izlendi. Tampon çözelti buzdolabında + 4 °C’ ta saklandı.

Enzim çözeltisi: Toplam aktivitesi 100 ünite olan glukoz oksidaz enzimi alındı ve saf suda çözüldükten sonra hacim ölçülü balonda 10 mL’ye tamamlandı (10 ünite/mL).

Deney sırasında kullanılacak olan enzim çözeltisi buzdolabında bekletildi. Uzun süre kullanılmadığı zaman çözelti derin dondurucuda saklandı.

Glukoz çözeltisi: Belli bir miktarda tartılan glukoz pH' sı 7,5 olan 0,1 M fosfat tamponuyla  $1,0 \times 10^{-3}$  M ve  $1,0 \times 10^{-4}$  M 10 mL çözeltisi hazırlandı. Farklı pH ve derişimlerde glukoz çözeltisi hazırlamak içinde aynı yol izlendi. Hazırlanan glukoz çözeltisi en fazla 7 gün kullanıldı. Bu süre içinde buzdolabında muhafaza edildi.

Kolesterol çözeltisi: 0,0193 g kolesterol, 2,56 mL propan 2-ml içerisinde çözüldü. Üzerine 0,4 mL Triton X-100 ilave edildi. Hazırlanan çözeltinin homojenliğini sağlamak amacıyla çözelti iyice karıştırıldı.

Sodyum perklorat: Katı sodyum perklorattan belli bir miktar tartılıp 1 M, 100 mL  $\text{NaClO}_4$  çözeltisi hazırlandı.

Sodyum hidroksit çözeltisi: Katı sodyum hidroksitten belli bir miktar alınıp saf suda çözümlenerek 0,1 M, 250 mL çözeltisi hazırlandı.

Hidroklorik asit çözeltisi: Derişik HCl' den belli bir miktar alınıp uygun şekilde seyreltilerek 0,1 M, 250 mL çözeltisi hazırlandı.

## 4. YAPILARIN BÜYÜTÜLMESİ, KARAKTERİZASYONU: BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında ZnO/Al filmler, Si, cam ve kuartz alttaşlar üzerine saçırma sistemi kullanılarak büyütüldü. Filmlerin kristallığı ve kristal yapısı Cu kaynaklı D8-Advance X-RAY kırınımı ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) ile analiz edildi. Fotoluminesans ölçümleri oda sıcaklığında 50mW He-Cd lazerli ( $\lambda= 325 \text{ nm}$ ) Jobin Yvon Florang -550 PL sistemi ile yapıldı. Yüzeyin pürüzlülüğü ve morfolojisi Atomik kuvvet mikroskobu (Omicron AFM/STM bileşik sistem) ile analiz edildi.

### 4.1. Yapıların Büyütülmesi

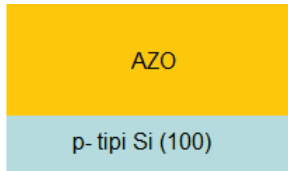
ZnO, direk ve geniş bant aralığı (oda sıcaklığında yaklaşık 3.4 eV), geniş eksiton bağlanma enerjisi, piezoelektrik özellikleri, yüksek geçirgenlik ve yüksek elektro-optik katsayılarından dolayı tercih edilen bir materyaldir [46,94,95]. Bu özellikleri nedeniyle gaz sensörleri, kimyasal sensörler, piezoelektrik aygıtlar, optik dalga kılavuzları, güneş hücre uygulamaları gibi pek çok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır [96-98]. ZnO filmleri pek çok method kullanılarak biriktirilebilir. Vakum Buharlaştırma, reaktif buharlaştırma, püskürtme, metal organik kimyasal buhar depolama, metal organik kimyasal buhar biriktirme ve magnetron saçırma bu tekniklerden birkaçıdır [99-102]. Bu tekniklerden biri olan saçırma(sputtering) tekniği farklı alttaşlar üzerine biriktirme olanağı sağlayan, oksit tabanlı materyaller için tercih edilen bir yöntemdir. Bu teknik düşük maliyetlidir ve düşük biriktirme sıcaklığına imkan verdiği için endüstriyel uygulamalarda yaygın bir şekilde tercih edilir.

ZnO filmlerinin elektro-optik özellikleri III-V grubu Al, B, Ga ve In gibi elementlerle katılarak geliştirilebilir. Ayrıca biriktirme sıcaklığı ve biriktirme işleminden sonraki termal tavlama işlemi filmin kristallığı, yüzey morfolojisi ve luminesans özelliklerini etkiler.

Bu bölümde, AZO/Si, AZO/Cam ve AZO/Kuartz yapılarının saçtırma tekniği ile büyütülmeleri verildi.

#### 4.1.1. AZO/Si yapısının Saçtırma tekniği ile büyütülmesi

Şekil 4.1’de Al katkılı ZnO ince filmlerinin büyütme şartları verildi. Al katkılı ince filmler p- tipi Si(100) alttaş üzerine Rf magnetron saçtırma tekniği ile büyütüldü. Hedef numune olarak 4 inch çapında % 2 oranında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ihtiva eden ZnO kullanıldı. Büyütme işleminden önce, alttaş üzerindeki kir ve tozu arındırmak için Alkol ile yıkandı. Daha sonra azot ile kurutuldu. Biriktirme işleminden önce ortam 10<sup>-6</sup> mbar basınçta vakumlandı. Biriktirme işlemi boyunca basınç 4x10<sup>-3</sup> mbar civarında tutulurken, kalınlık kalınlık-ölçer ile kontrol edildi. RF magnetron saçtırma tekniği ile Al katkılı hedef kullanılarak oluşturulan AZO ince filmleri A (200°C), B(300°C) ve C(400°C) olmak üzere farklı büyütme sıcaklıklarında biriktirildi. Saçtırma gücü 300 W da sabitlendi. Biriktirme işleminden sonra 700°C, 800°C ve 900°C’ lerde 1 saat boyunca geleneksel tavlama tekniği ile hava ortamında tavlandı.

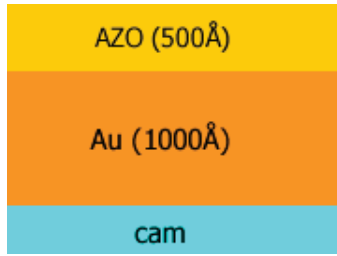


Şekil 4.1. AZO/Si ince filminin büyütme şartları

#### 4.1.2. AZO/Cam yapısının Saçtırma tekniği ile büyütülmesi

AZO/cam ince filmlerinin büyütme şartları Şekil 4.2’de verildi. Hedef numune olarak 4 inch çapında % 2 oranında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ihtiva eden ZnO kullanıldı. Büyütme işleminden önce, alttaş üzerindeki kir ve tozu arındırmak için Alkol ile yıkandı. Daha sonra azot ile kurutuldu. Biriktirme işleminden önce ortam 10<sup>-6</sup> mbar basınçta vakumlandı. Biriktirme işlemi boyunca basınç 10<sup>-3</sup> mbar civarında tutulurken, kalınlık kalınlık-ölçer ile kontrol edildi. İlk olarak DC magnetron saçtırma tekniği kullanılarak Au tabakası biriktirildi. 2.9 10<sup>-3</sup> mbar basınçta ve 200°C alttaş

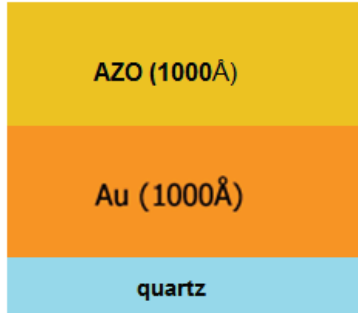
sıcaklığında 1000°C kalınlığında kalınlık kontrol edilerek büyütüldü. Daha sonra RF magnetron saçtırma tekniği ile Al katkılı hedef kullanılarak oluşturulan AZO ince filmleri 100 W, 200 W ve 300 W farklı RF güçlerinde biriktirildi. Basınç  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar civarında sabitlenirken, kalınlık kontrol edilerek 50 nm kalınlığında ince filmler büyütüldü. Biriktirme işlemi boyunca Ar/O oranı 70/30 oranında tutuldu.



Şekil 4.2. AZO/cam ince filminin büyütme şartları

#### 4.1.3. AZO/Kuartz yapısının Saçtırma tekniği ile büyütülmesi

Şekil 4.3 'de Al katkılı ince filmler quartz alttaş üzerine Rf magnetron saçtırma tekniği ile büyütülen filmin şematik gösterimi sunuldu. Hedef numune olarak 4 inch çapında % 2 oranında  $Al_2O_3$  ihtiva eden ZnO kullanıldı. Büyütme işleminden önce, alttaş üzerindeki kir ve tozu arındırmak için Alkol ile yıkandı. Daha sonra azot ile kurutuldu. Biriktirme işleminden önce ortam  $10^{-6}$  mbar basınçta vakumlandı. Biriktirme işlemi boyunca basınç  $10^{-3}$  mbar civarında tutulurken, kalınlık kalınlık-meter ile kontrol edildi. İlk olarak DC magnetron saçtırma tekniği kullanılarak Au tabakası biriktirildi.  $2.9 \times 10^{-3}$  mbar basınçta ve 500°C alttaş sıcaklığında 100 nm kalınlığında kalınlık kontrol edilerek büyütüldü. Daha sonra RF magnetron saçtırma tekniği ile Al katkılı hedef kullanılarak oluşturulan AZO ince filmi 200 W RF gücünde biriktirildi. Basınç  $2 \times 10^{-3}$  mbar civarında sabitlenirken, kalınlık kontrol edilerek 100 nm kalınlığında ince film büyütüldü. Biriktirme işlemi boyunca Ar/O oranı 70/30 oranında tutuldu.



Şekil 4.3. AZO/kuartz ince filminin büyütme şartları

## 4.2. Yapıların Karakterizasyonu

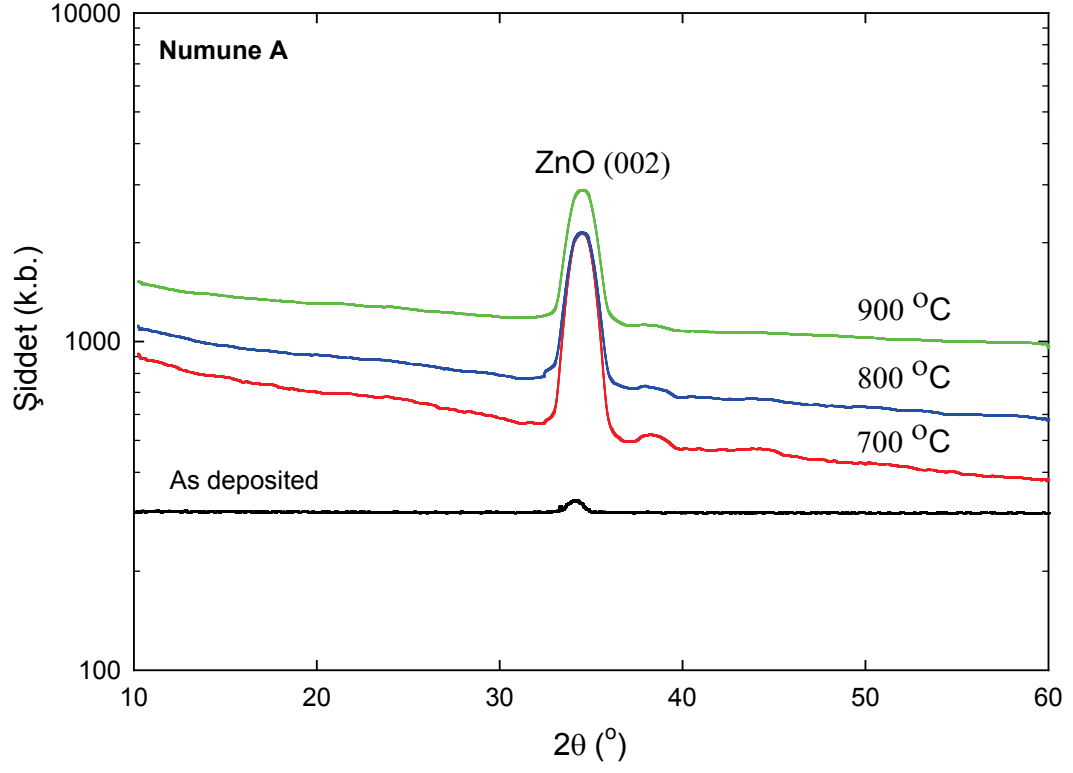
Numunelerin yapısal ve optik özellikleri X-ışını kırınımı, Fotolüminesans ve AFM ölçüm sonuçları kullanılarak belirlendi.

### 4.2.1. X-ışınları analizleri

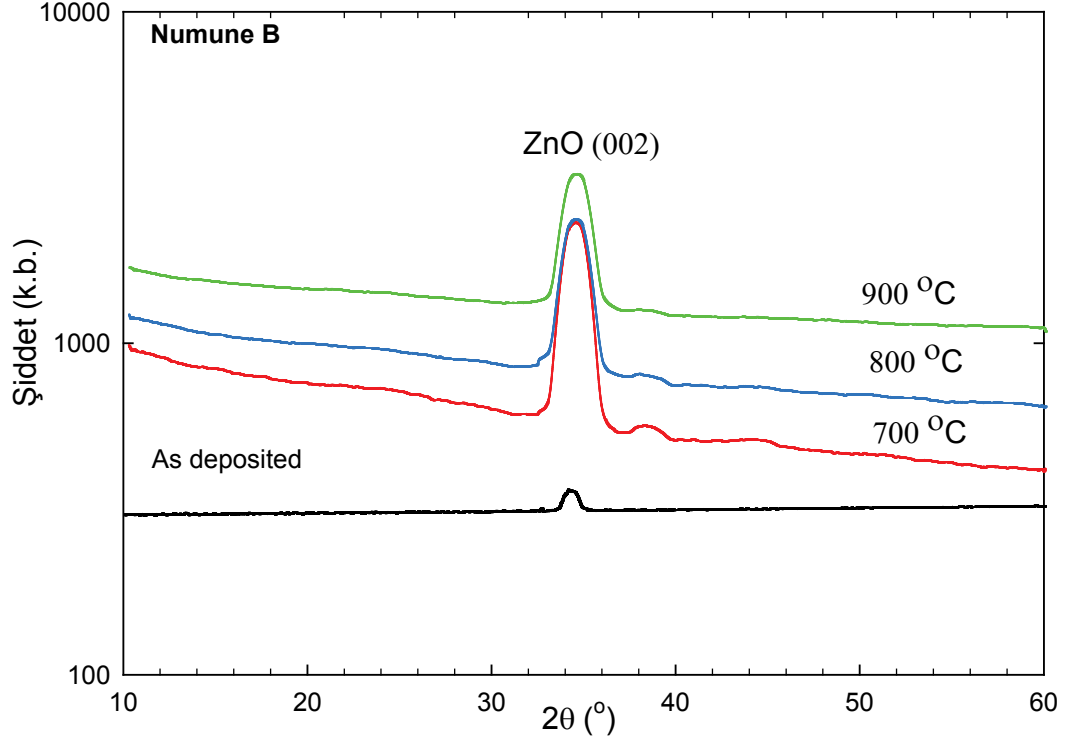
Numunelerin X-ışını kırınım ölçümleri Bruker D8 Discover X-ışını kırınım cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

#### AZO/Si yapısının X-ışını kırınımı

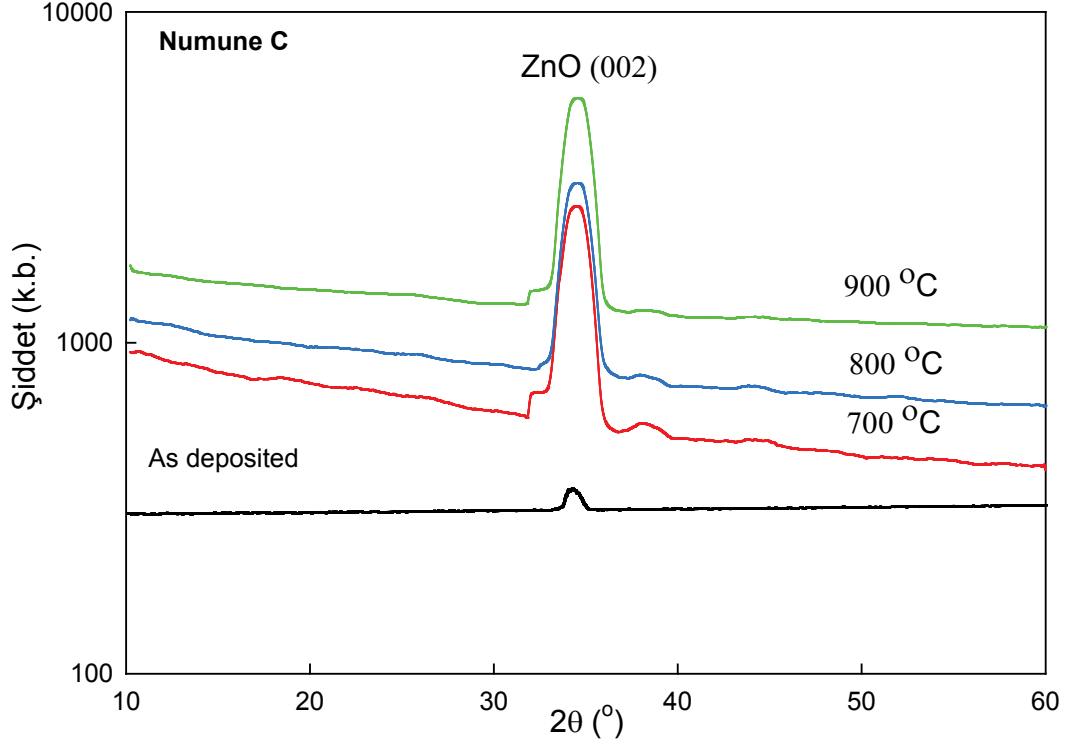
Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6 'da sırasıyla farklı sıcaklıklarda biriktirilen AZO/Si numunelerinin XRD taraması verildi. Grafiklerde, sırasıyla AZO/Si numunelerinin biriktirildikten sonra 700°C, 800°C ve 900°C tavlama sıcaklıklarındaki kırınım deseni gösterildi. AZO/Si numunelerinin 34.4° (002) düzleminde hegzagonal yapı sergilediği görüldü. (002) kırınım piklerinin ortalama yarı genişlik değeri (FWHM) hesaplandı ve hesaplanan değerler Çizelge 4.1 'de gösterildi. Biriktirme sıcaklığının artışı ile pik şiddetinin arttığı gözlemlendi. Tavlama işleminden sonra pik pozisyonlarında önemli bir değişiklik olmazken, (002) kırınım piklerinin şiddeti attı ve yarı genişlik değeri azaldı. Sonuçlar, biriktirme ve tavlama sıcaklığının artışıyla, AZO filmlerin kristal kalitesinin arttığını gösterdi.



Şekil 4.4. 200°C' de biriktirilen AZO/Si yapısının XRD kırınım şekli



Şekil 4.5. 300°C’ de biriktirilen AZO/Si yapısının XRD kırınım şekli



Şekil 4.6. 400°C’ de biriktirilen AZO/Si yapısının XRD kırınım şekli

Çizelge 4.1: Biriktirme ve tavlama sıcaklıkları ile elde edilen AZO ince filmlerinin yapısal parametreleri

Numune (Büyütme Sıcaklığı)	Tavlama Sıcaklığı	Yönelim	2θ (°)	FWHM(°)	Parçacık Boyutu (nm) XRD	Tane Boyutu (nm) AFM	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)
A (200 °C)	as deposited	(002)	34.153	1.198	6.937	100-200	0.187
	700°C	(002)	34.539	0.953	8.729	125-335	0.370
	800°C	(002)	34.511	0.946	8.793	75-500	2.152
	900°C	(002)	34.574	0.936	8.889	125-1650	8.705
B (300 °C)	as deposited	(002)	34.344	0.950	8.752	100-230	0.510
	700°C	(002)	34.538	0.941	8.840	300-600	0.478
	800°C	(002)	34.602	0.936	8.889	375-850	0.476
	900°C	(002)	34.667	0.927	8.977	170-2580	12.932
C (400°C)	as deposited	(002)	34.336	0.947	8.780	100-200	0.566
	700°C	(002)	34.606	0.931	8.964	280-480	0.697
	800°C	(002)	34.528	0.928	8.937	95-650	1.919
	900°C	(002)	34.602	0.922	9.024	85-750	5.021

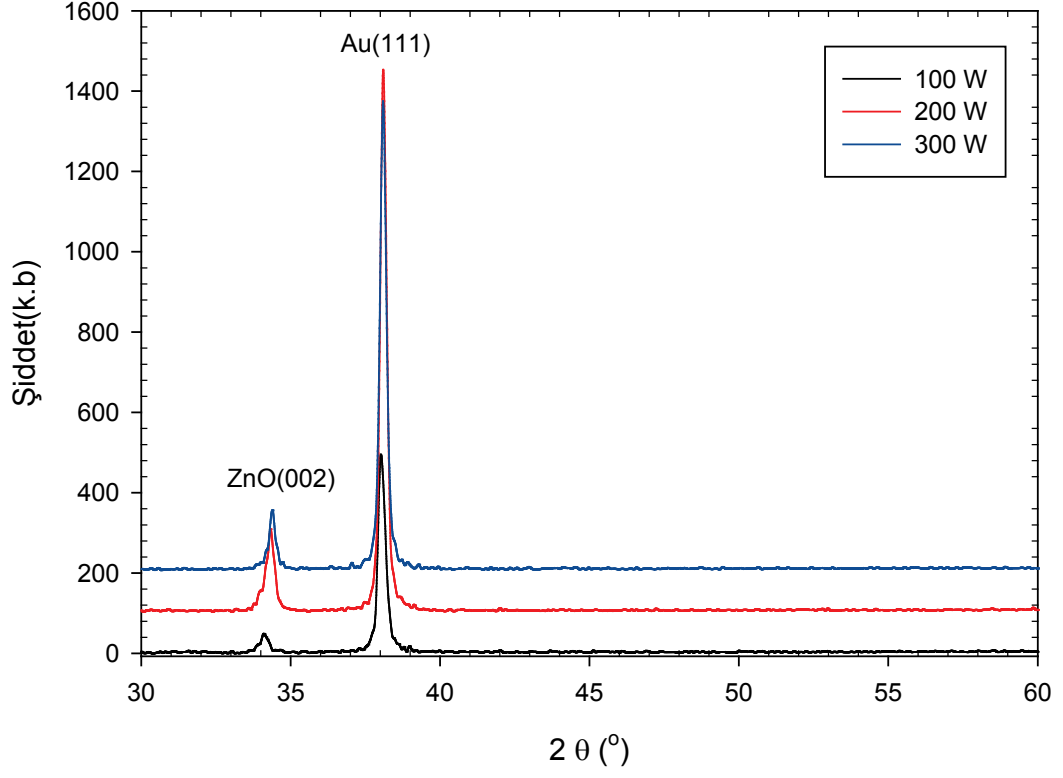
Ayrıca, biriktirme sıcaklığının ve tavlama sıcaklığının parçacık boyutuna olan etkisi incelendi. Filmlerin ortalama parçacık boyutu Eş.4.1 'de gösterilen Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandı [103].

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

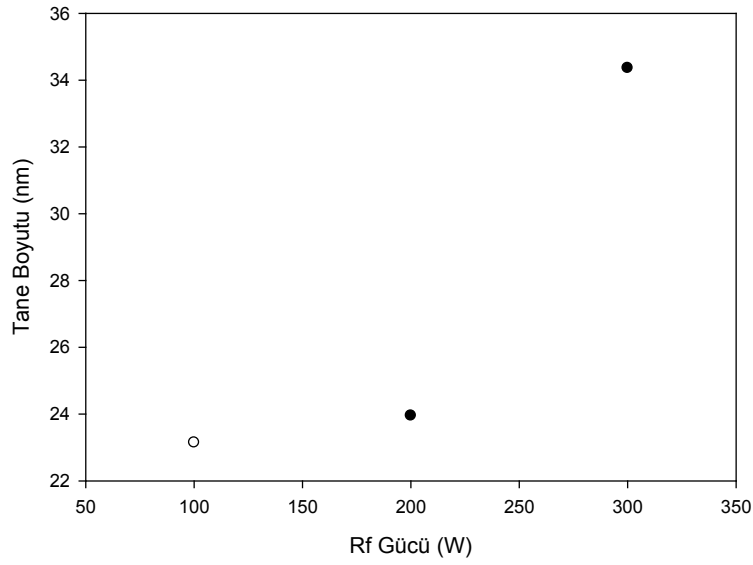
Denklemden  $\lambda$ , x-ray kaynağının dalgaboyu,  $\theta$  Bragg kırınım açısı ve B kırınım pikinin ortalama yarı genişlik değeridir. Hesaplanan parçacık boyutu değerleri Çizelge 4.1 'de verildi. Parçacık boyutu büyütme sıcaklığı ve tavlama sıcaklığı ile arttı. 400°C de büyütülen numunenin parçacık boyutu tüm tavlama sıcaklıklarında diğer numuneler ile karşılaştırılınca daha büyük değerlere sahip olduğu bulundu. Yüksek biriktirme sıcaklığı atomların örgü durumlarına yerleşmelerine katkıda bulunur [104,105]. Ek olarak, tane boyutunun artışı ve FWHM değerlerinin azalması, biriktirme ve tavlama sıcaklıklarının etkisiyle AZO filmlerinin kristalliğinin iyileştiğini gösterdi [106,107].

### AZO/cam yapısının X-ışını kırınımı

Büyütme parametrelerinden biri olan Rf gücünün kristal kalitesine olan etkisi incelendi. Şekil 4.7' de cam alttaş üzerine farklı Rf güçlerinde biriktirilen AZO filmlerinin XRD şekli sunuldu İlk olarak cam numunenin üzerine 1000 Å kalınlığında 200°C de Dc magnetron saçırma tekniği ile Au tabakası biriktirildi. Daha sonra onun üzerine Rf magnetron saçırma tekniği ile oda sıcaklığında Al katkılı ZnO numuneler biriktirildi. Kırınım piklerinin şiddetlerine bakıldığında Au pikinin ZnO' dan daha şiddetli olduğu görüldü. Bu durum büyütülen numunelerin kalınlığı baz alındığında yaklaşık %33 oranında ZnO ve % 66 oranında Au tabakalarının varlığının göstergesidir. Tüm AZO filmler (002) yönelime sahiptir. (002) ana pikin şiddeti 100-300 W değişen Rf gücünün artışı ile dalgalanma gösterdi. 100W dan 200W a artarken, 300W da tekrar düştü. (002) yönetimine sahip c eksenli hegzagonal bir büyüme gözlemlendi. Rf gücünün artışıyla pik pozisyonlarında önemli bir değişiklik görülmedi [108]. (002) pikin FWHM değeri artan Rf gücüyle azaldı. Ayrıca, Sherrer denklemi kullanılarak tane boyutu hesaplandı. Hesaplanan parçacık boyutu ve değerleri Çizelge 4.2'de verildi. Ayrıca, Rf gücünün parçacık boyutuna olan etkisi Şekil 4.8' de görüldü. Şekilden de anlaşılacağı gibi tane boyutu değerleri Rf gücünün artışı ile arttı [108,96].



Şekil 4.7. AZO/cam filmlerinin XRD kırınım şekli



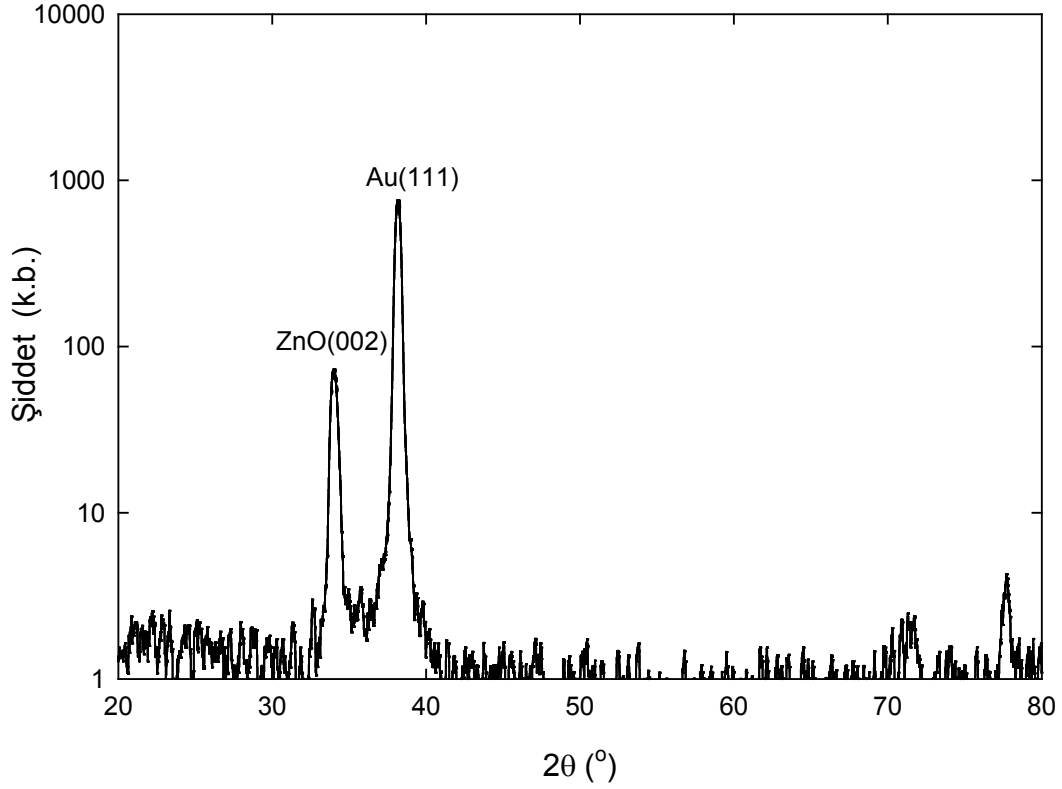
Şekil 4.8: Rf gücü değişimine bağlı tane boyutu grafiği

Çizelge 4.2: XRD ölçümü ile elde edilen deneysel bulgular ve hesaplamalar

Numune	RF gücü(W)	Yönelim	2 $\theta$ (°)	FWHM(°)	Parçacık boyutu(nm)
A	100	(002)	34.151	0.359	23.1494
B	200	(002)	34.201	0.347	23.9531
C	300	(002)	34.369	0.242	34.3616

#### AZO/kuartz yapısının X-ışını kırınımı

Şekil 4.9' da kuartz alttaş üzerine biriktirilen AZO filminin XRD kırınım şeklidir. İlk olarak cam numunenin üzerine 1000 Å kalınlığında 500°C' de DC magnetron saçırma tekniği ile Au tabakası biriktirildi. Daha sonra onun üzerine RF magnetron saçırma tekniği ile oda sıcaklığında Al katkılı ZnO ince filmi biriktirildi. Şekil incelendiğinde iki farklı kırınım piki görülüyor. AZO filmi (002) yönelime sahiptir. (002) yönetimine sahip olan ince filmlerin 2 $\theta$  değerleri 34.03° dir. Bu değer literatür ile uyumludur. Bu durum alttaş yüzeyine dik c eksenli büyümeyi gösterir. Ayrıca, (002) kristal yönelimi diğer kristal düzlemlerinden daha düşük serbest enerjiye sahiptir [109]. Sherrer denklemi kullanılarak tane boyutu hesaplandı. Hesaplanan parçacık boyutu değerleri 21.646 nm dir.



Şekil 4.9: AZO/kuartz filminin XRD kırınım şekli

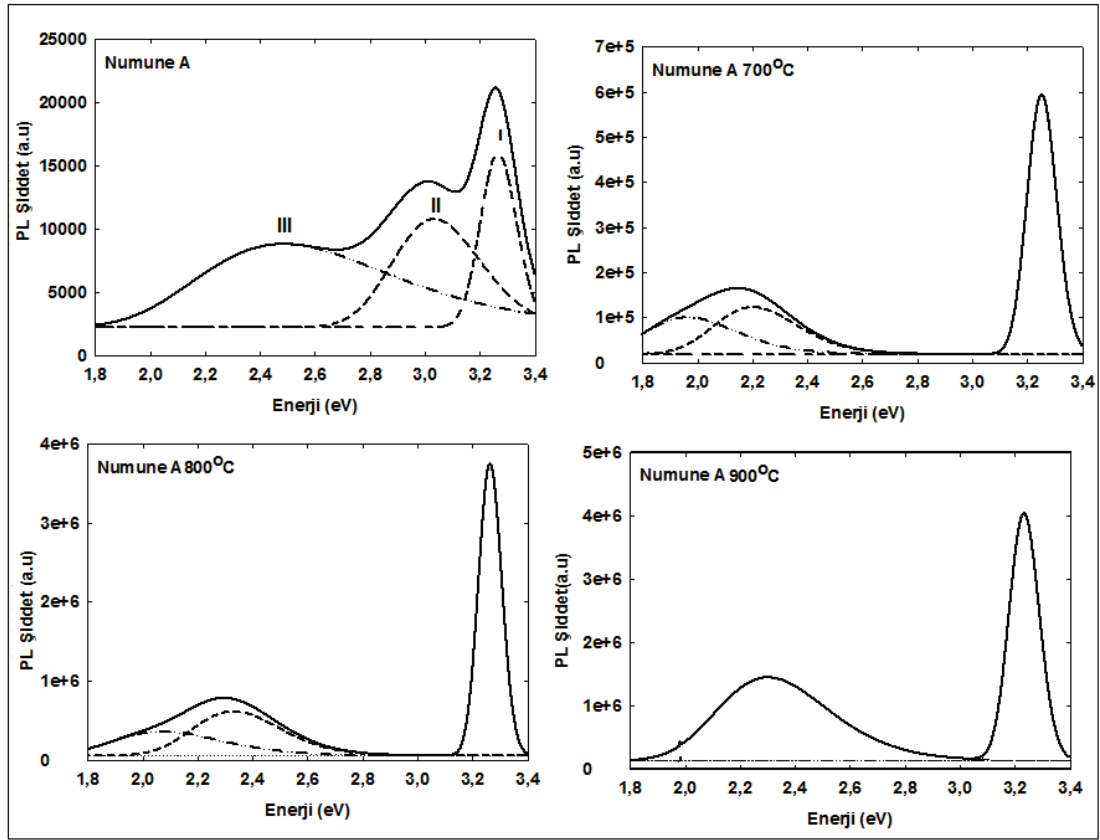
#### 4.2.2. Fotolüminesans analizleri

Malzemelerin optik karakterizasyonu laboratuvarımızda bulunan 450 W gücünde ozsuz Xenon ve 50 mW gücünde 325 nm dalga boylu HeCd lazer ışık kaynaklarına sahip ve 200-1600 nm dalga boyu aralığında dedektörlere sahip Jobin Yvon-Horiba Fluorolog-3 fotolüminesans spektrometresi kullanılarak yapıldı.

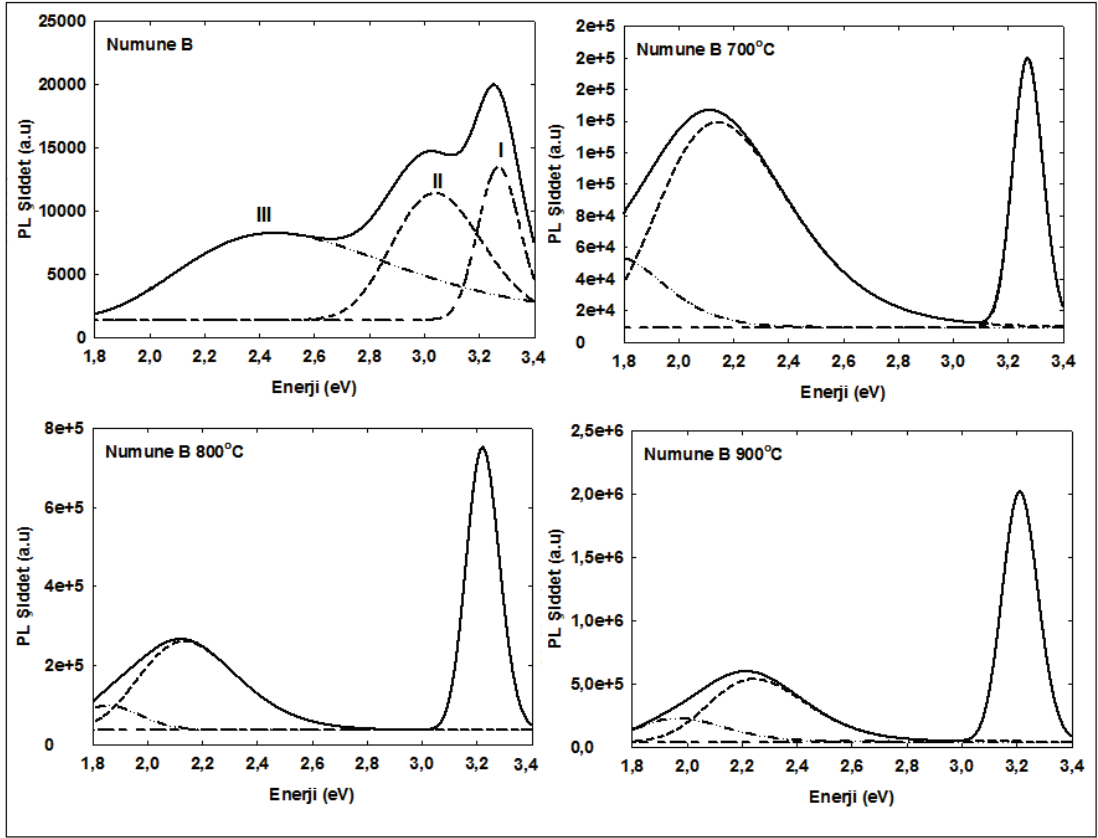
#### AZO/Si yapısının fotolüminesans ölçümleri

Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de sırasıyla farklı sıcaklıklarda büyütülen ve tavlanan AZO/Si numunelerinin oda sıcaklığındaki PL emisyon spektrası sunuldu. Deneysel sonuçlar kalın çizgi ile gösterildi ve Gaussiyen fit sonuçları ise, noktalı çizgi ile gösterildi. AZO filmlerinin tavlamadan önce ve sonra PL spektrasında UV ve VIS

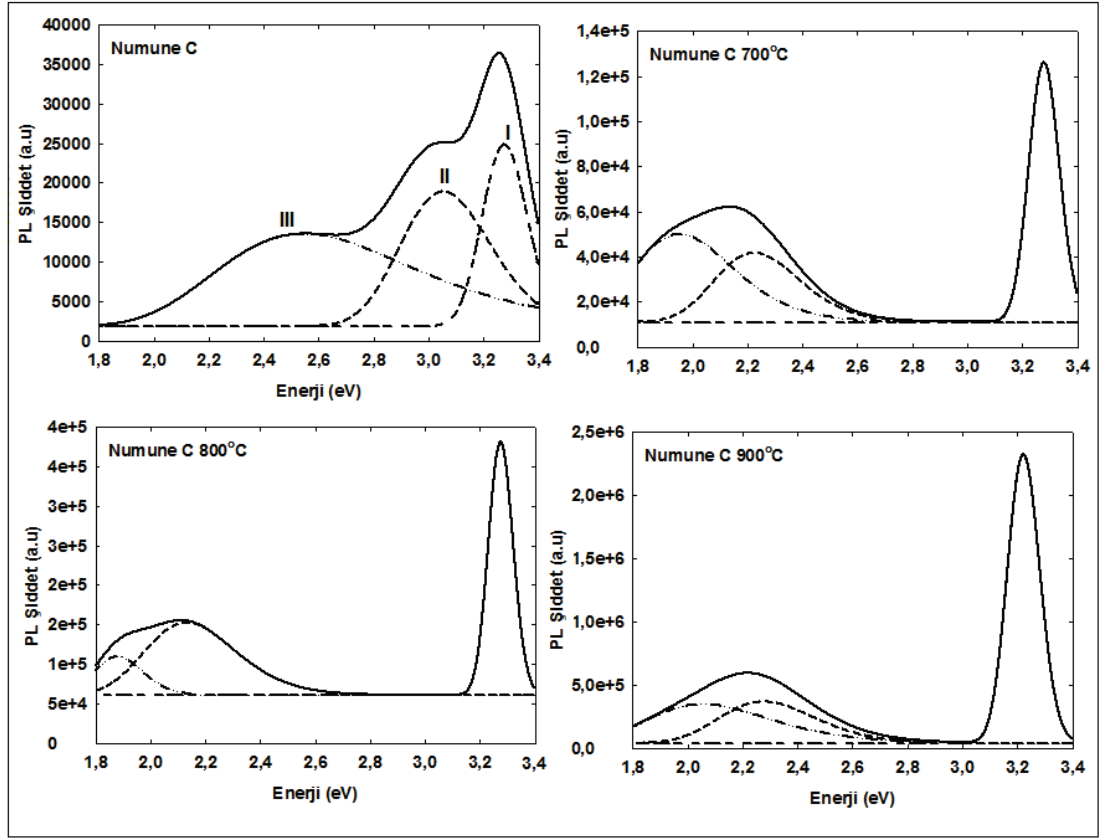
bölgeleri olmak üzere iki farklı emisyon bölgesi bulundu. Ana emisyon piki 3.26 eV (380 nm) civarında görüldü. AZO filminin yakın bant kenarı emisyonuna (NBE) katkıda bulunur. Bu UV emisyon foton ile üretilen yüklü taşıyıcıların yeniden birleşmesinden türetilmiştir. İkinci geniş emisyon bölgeleri (kusur seviye emisyonları ile ilgili) mavi- kırmızı bölgelerde gözlemlendi. Tavlamadan önceki durumda, 3.03 eV (408nm) ve 2.54 eV (487nm) civarındaki pikler yeşil-mavi dalga bandı ile ilişkilidir. 3.03 eV civarına yerleşen mavi emisyon zinc interstitial kusurları ile ilgilidir [110]. Zinc interstitial (örgüde fazlalık durumun söz konusu olduğu durum). Bu emisyonlar Zn interstitialden valans bandına geçişler nedeniyle [111]. İnterstitial kusurların çeşitleri yaygın olarak çinkoca zengin numunelerde gözlenir. Zn interstitialin donör(verici) merkezi olarak davrandığı tahmin edildi [112]. Oksijen boşluklarının sebep olduğu derin seviye emisyonları (DLE) olarak bilinen yeşil emisyon ise 2.54 eV civarında gözlemlendi [113].



Şekil 4.10: 200°C biriktirilen A numunesinin Enerji- PL Şiddet grafiği

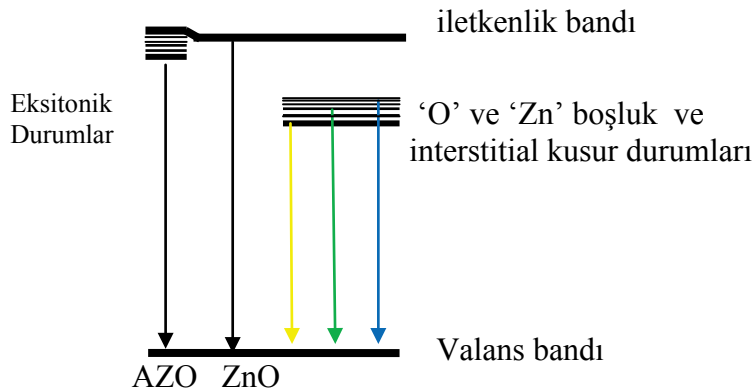


Şekil 4.11: 300°C biriktirilen B numunesinin Enerji- PL Şiddet grafiği



Şekil 4.12: 400°C biriktirilen C numunesinin Enerji- PL Şiddet grafiği

ZnO, Al ile katkılandığı zaman Al ve Zn atomları arasındaki yerleşim rekabeti nedeniyle oksijen boşluk konsantrasyonu artar [114]. Al katkı ZnO filmlerin kusur durumlarının ve eksitonik enerji transfer mekanizmasının gösterimi Şekil 4.13'de verildi. Al katkı ZnO'nun bant aralığı enerjisi herhangi bir sıcaklıkta katkısız ZnO'dan daha büyüktür [115].



Şekil 4.13: Al katkı ZnO filminin enerji transfer mekanizması

Çizelge 4.3: PL fit sonuçları, FWHM ve şiddet değerleri

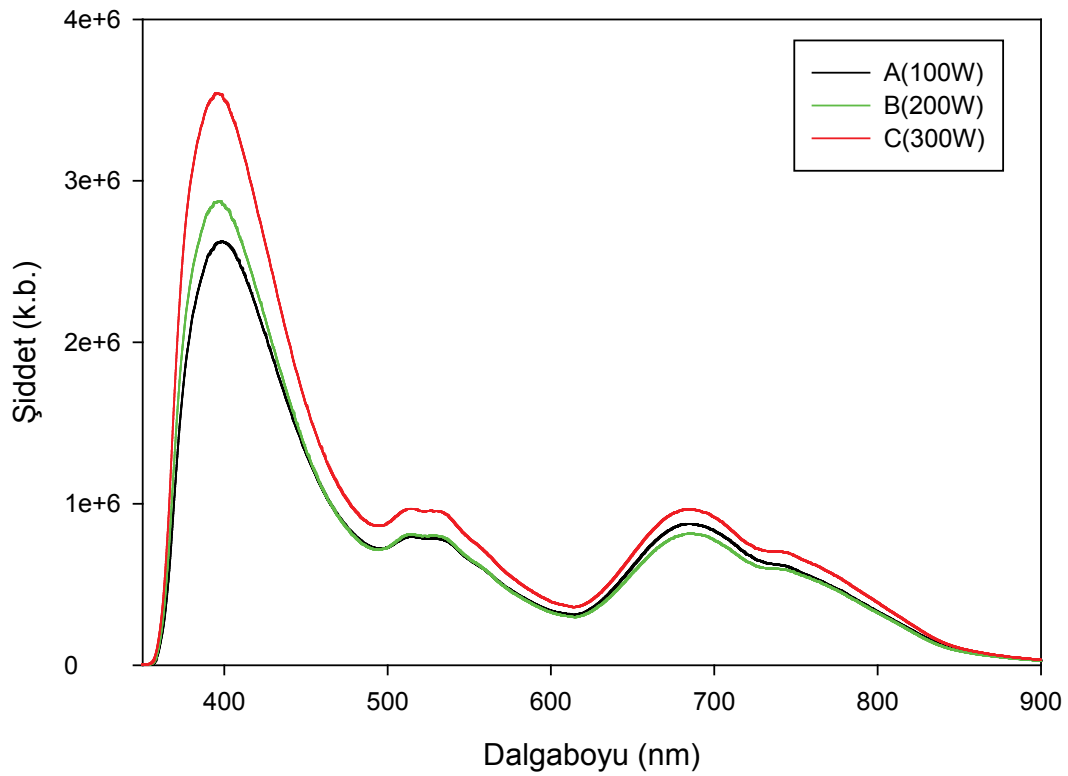
Numune	Tavlama Sıcaklığı	Pik-I		Pik-II		Pik-III	
		FWHM	Şiddet	FWHM	Şiddet	FWHM	Şiddet
A(200°C)	as deposited	15.34	15897	43.18	10824	140.62	8841
	700	12.62	595286	77.43	124076	105.77	99379
	800	9.81	3766300	73.11	626588	114.06	36850
	900	12.95	4061530	94.82	1429580		
B(300°C)	as deposited	17.78	13251	44.14	11339	158.13	8326
	700	14.37	179509	126.52	138922	123.12	53062
	800	12.68	755744	97.06	256957	77.04	94834
	900	15.49	2015950	87.47	524273	99.61	230031
C(400°C)	as deposited	18.96	24499	43.54	18854	137.08	13434
	700	12.87	126051	77.59	41292	117.85	49511
	800	10.36	379622	90.27	153966	62.40	109088
	900	13.98	2324300	83.30	376799	130.71	347869

AZO filmlerinin emisyon piklerinin FWHM ve şiddet değerleri Çizelge 4.3' de verildi. UV emisyonun şiddeti tavlama sıcaklığı ile arttı. Ayrıca, filmlerin UV emisyonlarının FWHM değeri tavlama sıcaklığı 900°C hariç azaldı. 900°C deki tavlamaadaki bu değer artışı kristal boyutun daha büyük değerlere artışı ve yönelimli mozaik blokların oluşumu ile açıklanabilir. Bu durumu, Çizelge 4.1'deki XRD ölçümleri ve Şekil 4.17- 4.19'daki AFM şekli doğrular. Filmler 700°C ,800°C ve 900°C'de tavlendiğinde çinko nokta kusurları ile ilgili olan mavi emisyon kaybolurken, oksijen boşlukları ile ilgili olan yeşil emisyon arttı. Bu durum tavlama sıcaklığının artışı ile oksijen boşluk konsantrasyonunun artışına ilaveten numunelerdeki çinko nokta kusurların azalmasıyla açıklanabilir.

#### AZO/cam yapısının fotoluminesans ölçümleri

Şekil 4.14'de farklı rf güçlerinde biriktirilen AZO filmlerinin lüminesans grafiği verildi. Plazma gücü 300 W olduğunda en geniş UV emisyon piki gözlenir. Aynı zamanda UV emisyon pikinin şiddeti plazma gücünün artışıyla artıyor. ZnO filmlerinin emisyon karakteri filmlerin mikro yapı ve sitokiyometrisine bağlıdır. PL emisyon pikleri plazma gücünün artışıyla daha yüksek dalgaboylarına kayar. 100W,

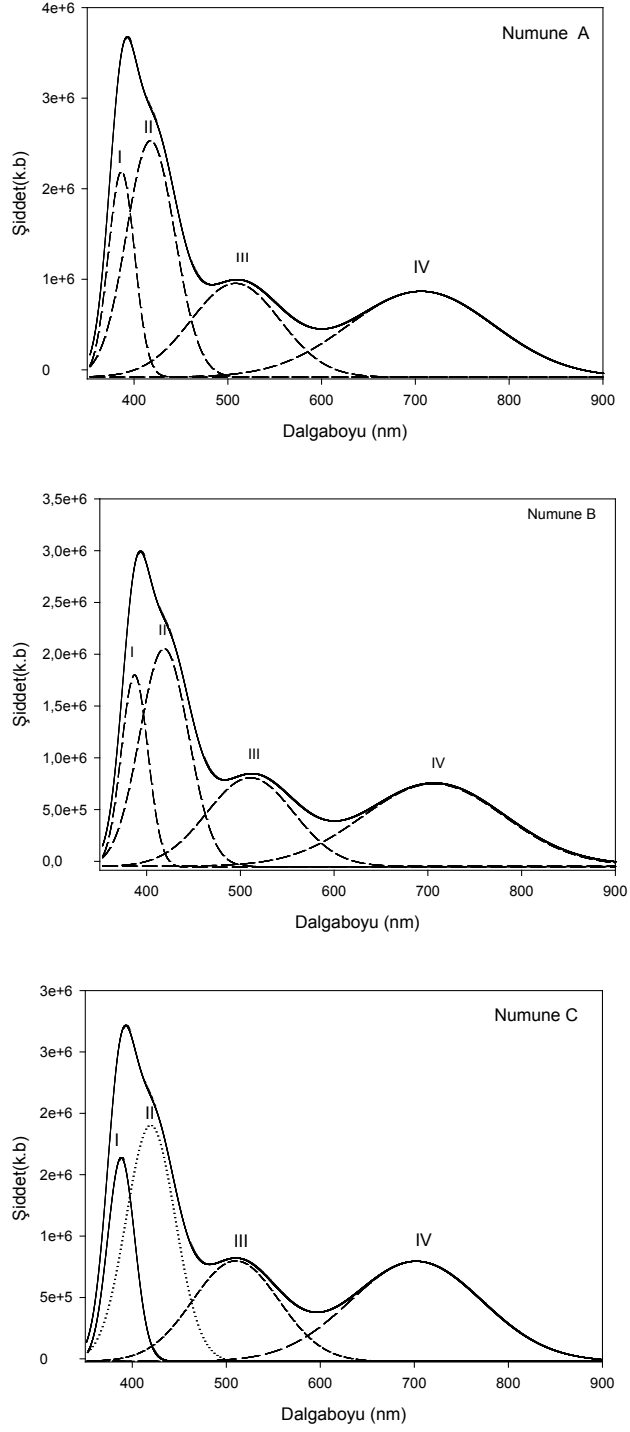
200W ve 300W sırasıyla 395nm, 397nm ve 399 nm dir. Bu durum farklı büyütme şartlarında ZnO nun bant aralığındaki değişimle ilgilidir. İnce filmlerde pek çok yapı kusuru mevcuttur. Bunlar dislokasyonlar, kırılan bağlar ve sitokiyometrik yapıdır. Bu kusurların türleri ve miktarı biriktirme şartlarına bağlı olarak değişir. Düşük plazma güçlerinde kusurların yoğunluğu azalır. İnce filmin emisyon özelliklerinin kalitesi iyileşir.



Şekil 4.14: Farklı Rf güçlerinde büyütülen AZO filmlerinin PL şiddeti

Farklı Rf güçlerinde biriktirilen AZO filmlerinin Gaussiyen fit sonuçları Şekil 4.15'de verildi. Şekilde düz çizgi ile gösterilen deneysel sonuçları noktalı çizgi ile gösterilen fit sonuçlarını gösterir. Çizelge 4.4'de pik değerleri verildi. Her üç numunede dört farklı emisyon piki görüldü. 1. ve 2. pik UV emisyonundan kaynaklanır. ZnO filmlerinin UV emisyonunun serbest eksiton geçişine katkıda bulunduğu kabul edilir. 3. emisyon piki yeşil emisyonundan ve 4. pik kırmızı emisyonundan kaynaklanır. UV emisyonun dışındaki pikler yapısal kusurlar ve kusur merkezlerinden

oluşmaktadır. Bu kusurlar oksijen boşlukları, çinko boşlukları, interstitial Zn ve O olabilir [117-119].



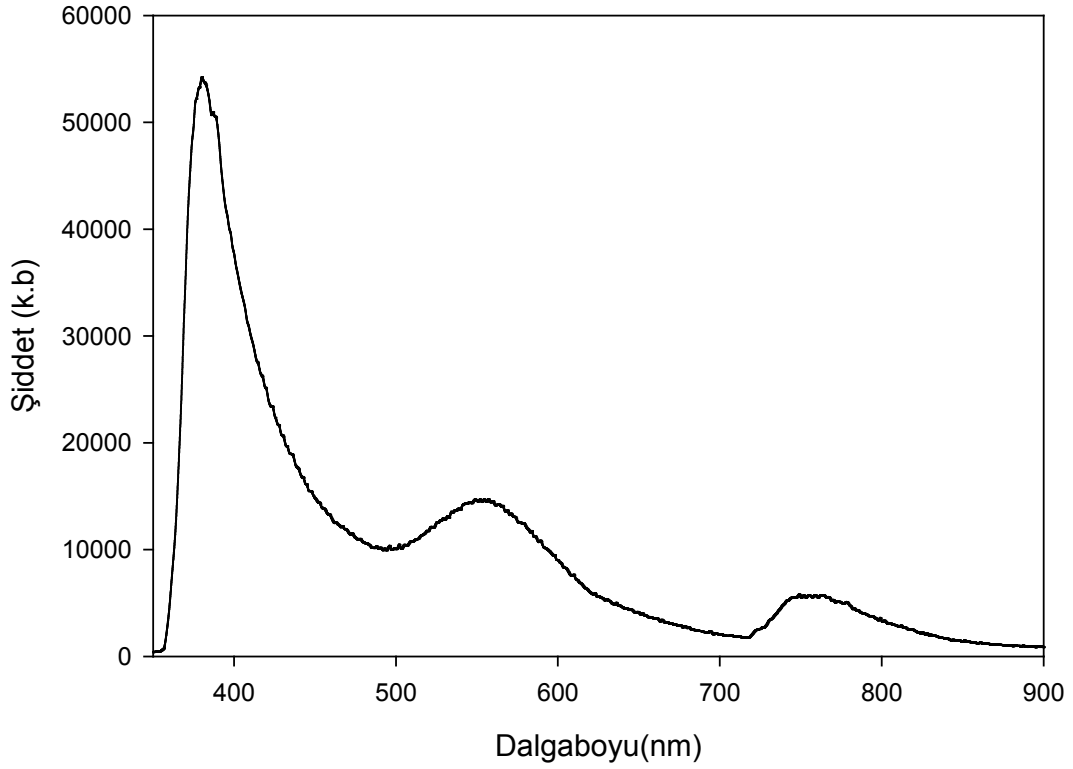
Şekil 4.15: Farklı Rf güçlerinde biriktirilen AZO/cam numuneleri için Gaussiyen fit grafikleri

Çizelge 4.4. Farklı Rf güçlerinde biriktirilen AZO/cam numuneleri için PL fit sonuçları

Numune	Rf gücü(W)	1.pik (nm)	2.pik (nm)	3.pik (nm)	4.pik (nm)
A	100	387	417	510	706
B	200	387	418	509	707
C	300	388	419	510	706

AZO/kuartz yapısının fotoluminesans ölçümleri

Şekil 4.16'da AZO ince filminin oda sıcaklığındaki PL emisyon spektrasıdır. Şekilde düz çizgi ile gösterilen sonuçlar deneysel sonuçları, noktalı çizgi ile gösterilenler ile gaussiyen fit sonuçlarını gösterir. UV ve VIS bölgeleri olmak üzere iki farklı emisyon piki gözlemlendi. UV emisyonundan kaynaklanan 381nm (3.25 eV) civarındaki pik iletkenlik bandı valans bandı arasındaki geçişlerden kaynaklanır [116]. Bunun anlamı NBE emisyonunun enerji değeri bant aralığının direkt ölçümüdür. 408 eV (3.03 eV) ve 535 nm (2.31 eV) civarında görülen iki pik ise bant aralığı bölgesindeki derin seviye emisyonlarından(DLE) kaynaklanır. Bu kusurlar nokta kusurlardan kaynaklanır. Bunlar oksijen boşlukları, çinko boşlukları, interstitial Zn ve O olabilir [117-119].



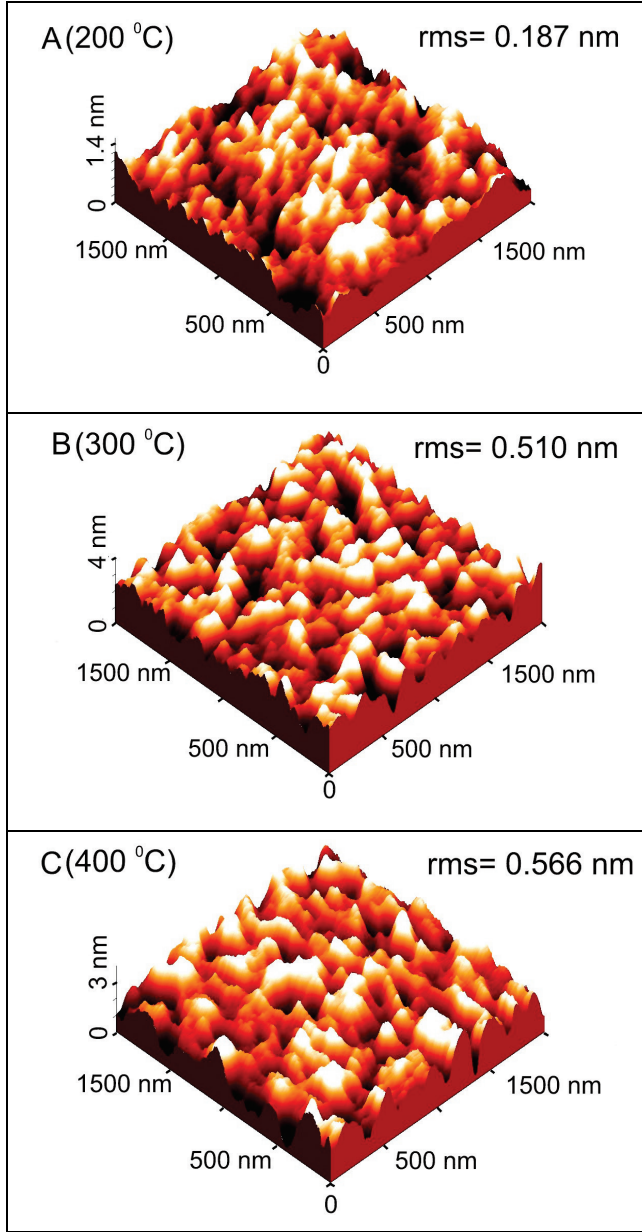
Şekil 4.16: AZO/kvartz filminin dalgaboyuna karşı PL şiddeti

### 4.2.3. AFM analizleri

Numunelerin yüzey karakterizasyonu Omicron VT-STM/AFM cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

#### AZO/Si yapısının AFM ile yüzey analizleri

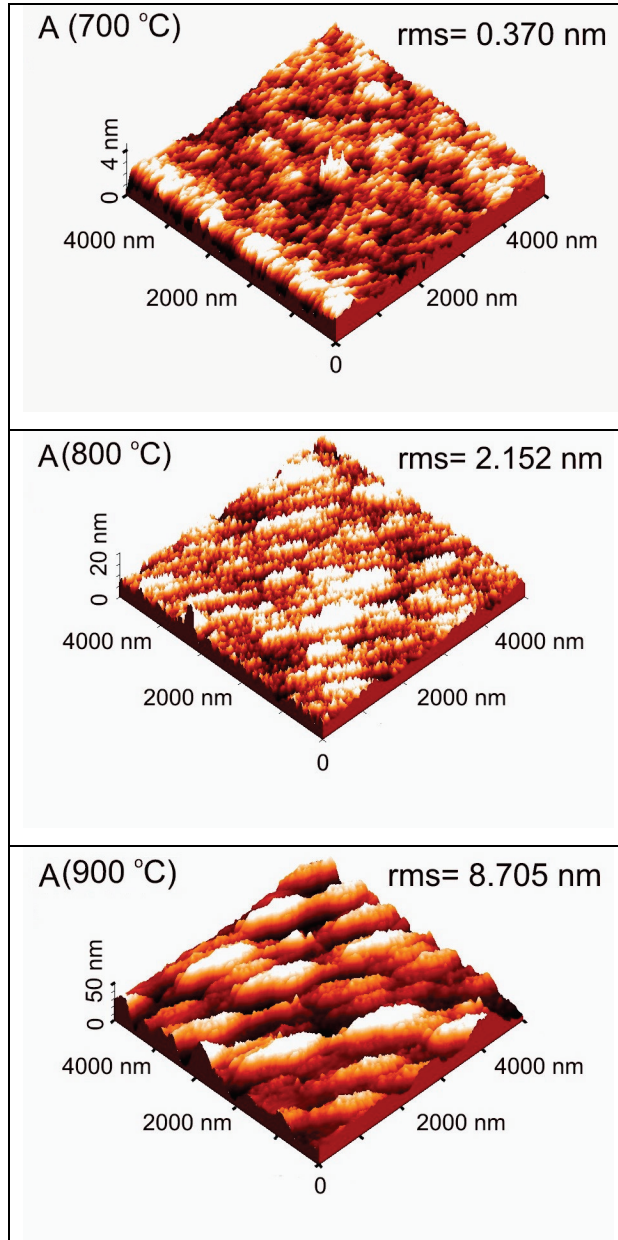
AZO filmlerinin morfolojisi ve yüzey pürüzlülüğü AFM ölçümlerinden şekil 4.17-4.20'de belirlendi. Tavlamadan önce filmin  $2\mu\text{m}^2$  lik alanın tarandığı 3 boyutlu AFM görüntüsü şekil 4.17'de gösterildi. Filmlerin yüzey pürüzlülüğü alttaş sıcaklığının artışı ile arttığı görüldü. Fakat tane boyutunda önemli bir değişiklik olmadı. A,B ve C numunelerinin tavlama öncesi tane boyutları sırasıyla 100-200 nm, 100-230nm ve 100-200 nm dir. Teras adımları ve siyah noktalar ince film üzerinde rastgele yerleşmiş durumdadır.



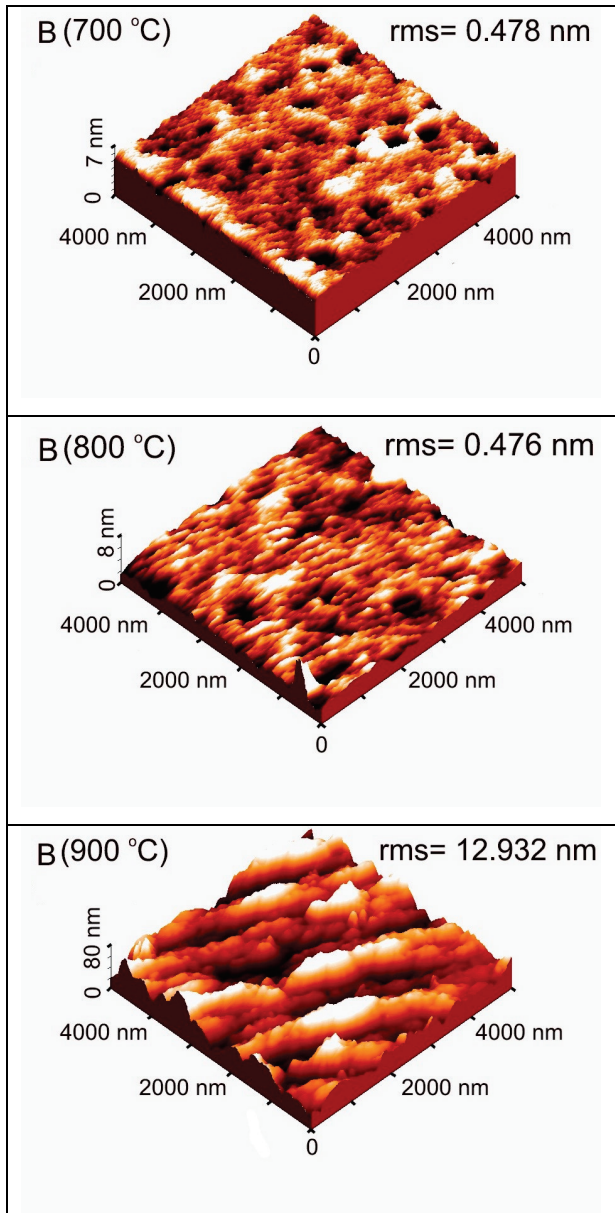
Şekil 4.17: Farklı büyüme sıcaklıklarındaki AZO/Si numunelerinin  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  tarama alanlı AFM görüntüleri

Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20’de sırasıyla AZO/Si numunelerinin tavlama işleminden sonra filmlerin  $5 \mu\text{m}^2$ ’lik taralı alanda AFM şekillerinin 3 boyutlu gösterimi verildi. Şekillerde ve Çizelge 4.1’ de gösterildiği gibi yüzey pürüzlüğü ve tane boyutu tavlama sıcaklığı ile arttı. Fakat  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de büyütilen numunenin yüzey pürüzlülük değerinde küçük dalgalanmaların olduğu görüldü. AFM yüzey şekillerinden tanelerin

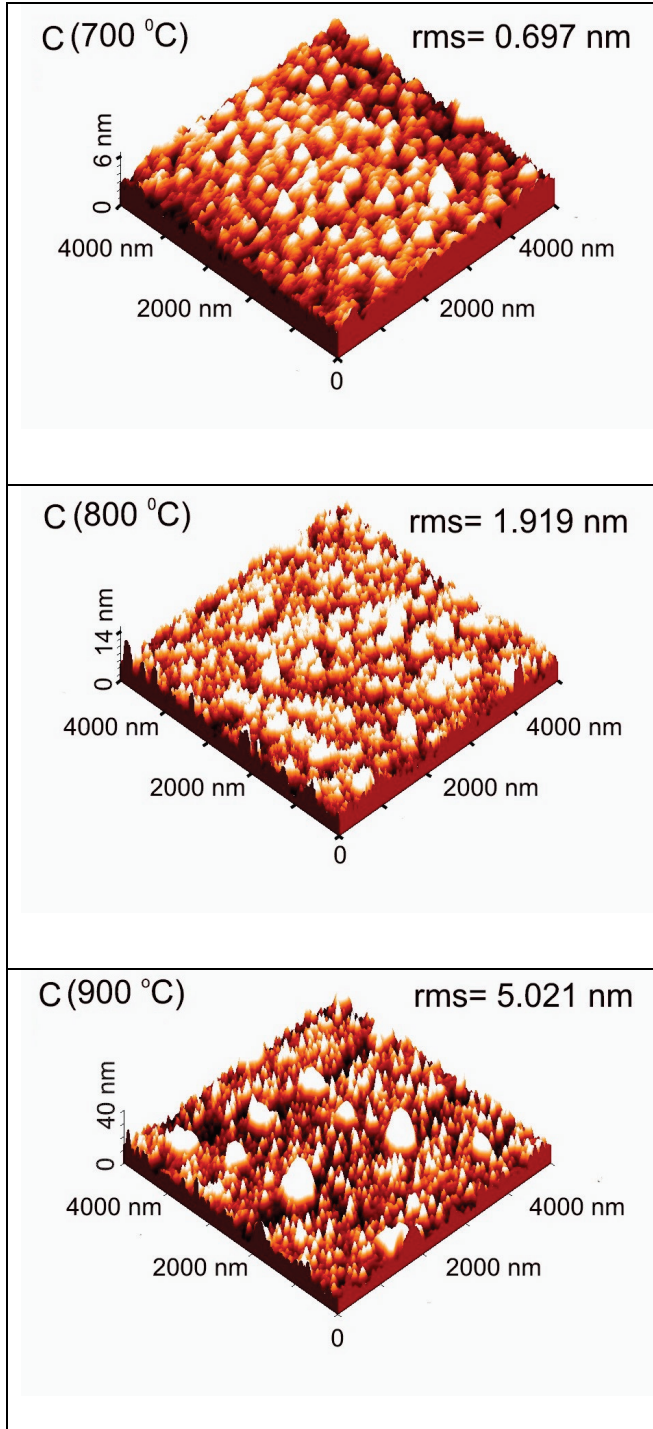
ölçülen boyutu, XRD ölçümlerinden hesaplanan parçacık boyutundan büyüktür. Çünkü XRD ölçümlerinden hesaplanan değerler ile AFM ölçümlerinden ölçülen değerleri birbiri ile karşılaştırmak doğru değildir. AFM ölçümü tane boyutunun ölçümünü direkt vermez [120], çünkü film yüzeyi parçacıkların kümelenmesinden oluşmuştur [102].



Şekil 4.18: A(200°C) numunesinin  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  tarama alanlı AFM görüntüsü



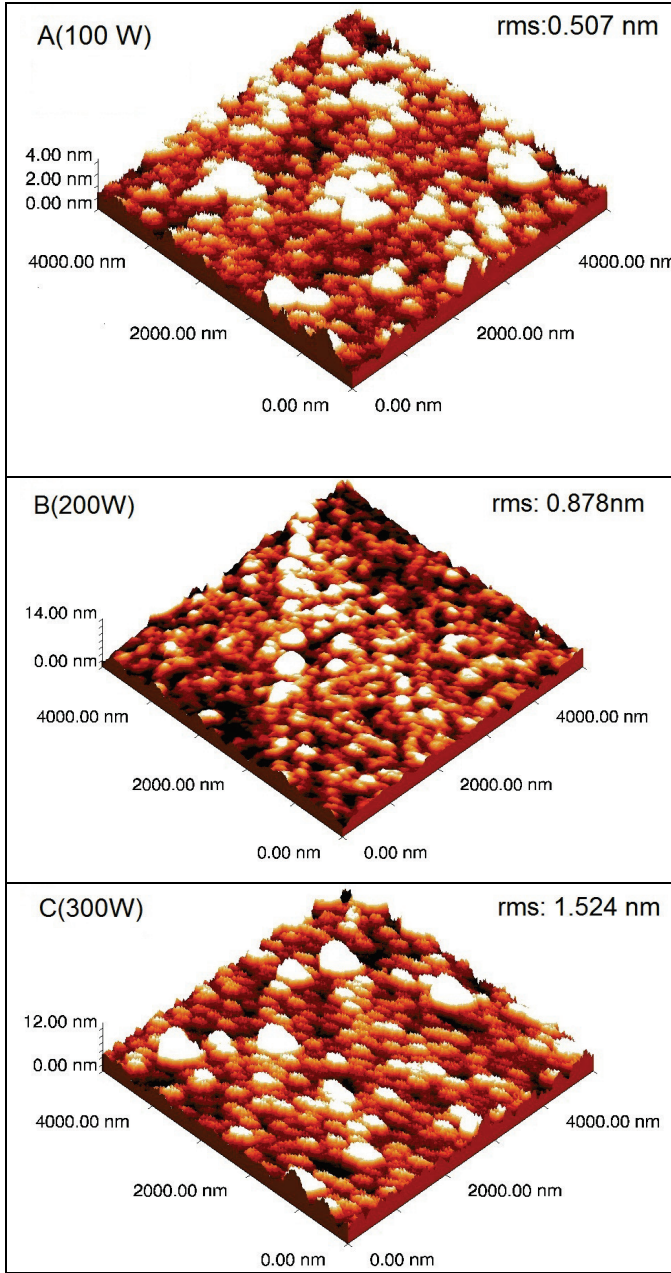
Şekil 4.19: B(300°C) numunesinin 5x5 μm<sup>2</sup> tarama alanlı AFM görüntüsü



Şekil 4.20: C(400°C) numunesinin  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  tarama alanlı AFM görüntüsü

### AZO/cam yapısının AFM ile yüzey analizleri

Şekil 4.21’de farklı rf güçlerinde cam alttaş üzerine biriktirilen AZO/Au filmlerinin biriktirilen filmlerin AFM şeklidir. Şekilde görülen  $5\mu\text{x}5\mu$ ’lik üç boyutlu AFM şekli numunenin yüzeyinden tarandı. Rf gücü değişiminin numunenin morfolojisine olan etkisi incelendi. AFM şekillerinden de açıkça görüldüğü gibi yüzey pürüzlülüğü plazma gücünün artışı ile artmaktadır. Tanelerin büyümesi atomların enerjisiyle yakından ilişkilidir. Yüksek plazma gücünün varlığında saçtırılan atomlar büyük tane oluşturmak için gerekli yüzey difüzyon enerjisine sahiptir. Bu nedenle artan tane boyutunun yanında yüzey pürüzlülüğünün artması beklenen bir sonuçtur [108]. Bu durum XRD ölçümleri ile de desteklendi. Çizelge 4.2’ de XRD ölçümlerinin sonucunda elde edilen verilerden tane boyutunun hesabı verildi. Rf gücünün artışıyla tane boyutunun da arttığı görüldü. XRD sonuçları da AFM sonuçlarını desteklemektedir.

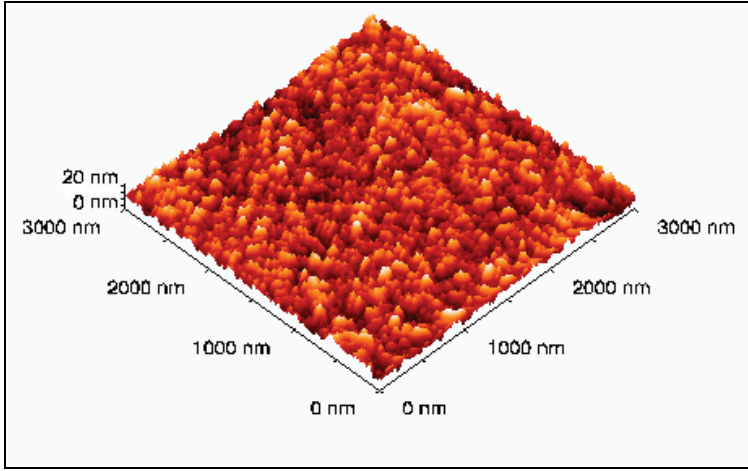


Şekil 4.21: Farklı Rf güçlerinde büyütülen AZO filmlerinin AFM yüzey şekilleri

#### AZO/kuartz yapısının AFM ile yüzey analizleri

AFM nanoyapılı filmlerin yüzeyini karakterize etmek için kullanılan faydalı bir tekniktir. [121,122]. AZO filmlerin nano ölçüde morfolojik özelliklerini belirlemek amacıyla, AFM needle(iğne) modunda gerçekleştirildi. Şekil 4.22'de  $3\mu\text{x}3\mu$ 'lik üç boyutlu AFM şekli numunenin yüzeyinden tarandı. Bu şekilden de görüleceği gibi,

film taneli yüzey yönelimi ve uniform tane dağılımı sergiler. Yüzeyde ortalama tane çapı 100 nm dir. Ek olarak, yüzey pürüzlülüğü 2.54 nm'dir. AFM ölçümlerinden açıkça görülebilir ki ZnO numunesi düzgün ve uniform yüzey morfolojisine sahiptir. Bu sonuçlar önceki çalışmalarla uyumludur [123-125].



Şekil 4.22: AZO filminin AFM görüntüsü

### 4.3. Sensör Uygulamaları

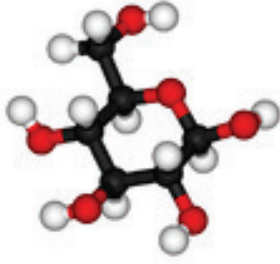
Enzim elektrotlar tıp, tarım, gıda, eczacılık, çevre kirliliği, savunma ve birçok endüstriyel aktivitede özellikle otomasyon, kalite kontrolü, durum tespiti ve enerji saklanması için çok önemli rol oynarlar. Bugüne kadar 180'den fazla farklı madde için sensör hazırlanmış olup bunlardan ancak 25 kadarı ticari olarak üretilmektedir. Enzim elektrotlar için mümkün uygulama alanları Çizelge 4.5' de gösterilmiştir [126].

Çizelge 4.5. Enzim elektrotlar için uygulama alanları

Klinik teşhis, biyomedikal sektör
Proses kontrolü
Biyoreaktör kontrolü
Gıda üretim ve analizi
Tarım ve veterinerlik
Bakteri ve virüs teşhisinde
İlaç analizi
Endüstriyel atık su kontrolü
Çevre koruma ve kirlilik kontrolü
Maden işletmelerinde zehirli gaz analizleri
Askeri uygulamalar

Hiç kuşkusuz biyomedikal sektör biyosensörler için en iyi pazardır. Bu alanda uygulama olanağı bulunan ilk biyosensörler enzim sensörleridir. Ticari olarak üretilen ilk biyosensör ise şeker hastalığı teşhisi için kan ve idrarda glukoz tayininde kullanılan glukoz oksidaz elektrodudur [126].

Glukoz ( $C_6H_{12}O_6$ , MA: 180,16), erime noktası 146 °C olan altı karbondan oluşmuş bir monosakkarittir. Glukoz beyin için tercih edilen enerji kaynağıyken, çok az veya hiç mitokondrisi olmayan hücrelerin örneğin olgun eritrositlerin muhtaç oldukları enerji kaynağıdır [126]. Glukoz, bitkilerde bir fotosentez ürünüdür. Doğada serbest ya da diğer maddelerle birlikte bolca bulunur. Ayrıca vücudumuzda kanda ve az miktarda lenf bezlerinde bulunmaktadır. Bu hekzos molekül, L ve D konformasyonlarında bulunabilir. Ancak vücudumuz sadece D-glukozu tanır [127].



Şekil 4.23. Glukozun yapısı

Kan glukoz düzeyine glisemi adı verilir. Normal sınırlardaki glisemiye normoglisemi, normal sınırın altındaki glisemiye hipoglisemi ve normal sınırın üstündeki glisemiye ise hiperglisemi adı verilir. Kan glukoz seviyesi, glukoz metabolizması ile ilgili bütün metabolik yolların (glükoliz, glikojenoliz, glikojenez, glukoneogenez vb.) koordineli çalışması ve kontrolü ile ayarlanır. Kan glukoz seviyesinin düzenlenmesinde, karaciğer ve hormonların etkisi önemlidir. Kısa süreli açlıklarda, karaciğerdeki glikojenden glikojenoliz sonucu kana glukoz verilirken uzun süreli açlıklarda ise karaciğer tarafından glukoneogenezle kana glukoz verilir [128].

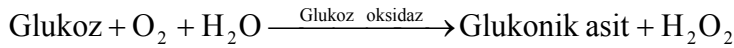
Şeker hastalığı ( diabetes mellitus ), dünyada yaklaşık 200 milyon insanın etkilendiği bir hastalıktır. Bu hastalığın komplikasyonları, kandaki glukozun sıkı bir takibi ile büyük oranda azaltılabilmektedir. Bu nedenle, milyonlarca diyabet hastası, kandaki glukoz miktarını günlük olarak ölçmektedir. Bu durum glukozu, klinik teşhiste en yaygın test edilen analit yapmıştır [129].

Glukoz oksidaz temelli amperometrik enzim elektrotları, kan şekeri testi için basit, kullanımı kolay sistemler arasında başı çekmektedir ve glukozun devamlı izlenmesinde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Bir amperometrik enzim elektrodun spesifik özellikleri; yüksek oranda immobilize edilen enzimin aktif merkezi ile uygun bir çalışma potansiyelinin uygulandığı bir elektrot yüzeyi arasındaki elektron transfer sürecinin kinetiğine bağlıdır. Yüksek duyarlılık ve hızlı cevap özelliklerine sahip bir amperometrik enzim elektrot geliştirmenin temel ön

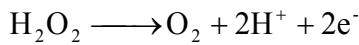
koşulu; biyobileşenden elektroda hızlı bir elektron transferini mümkün kılmaktadır [130,131].

Glukoz tayini gıda işlemleri ve fermantasyonda olduğu kadar klinik, biyolojik ve kimyasal örneklerde de çok önemlidir. Şeker hastalığının izlenmesi ve tıbbi teşhis amacıyla glukoz tayinleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Deri altı dokularında glukoz derişimini sürekli bir değerlendirmeye tabi tutabilmek ve kandaki glukoz seviyesini belirleyebilmek amacıyla duyarlı, seçici, güvenilir ve düşük maliyetli glukoz sensörü üretimi giderek artmaktadır [132].

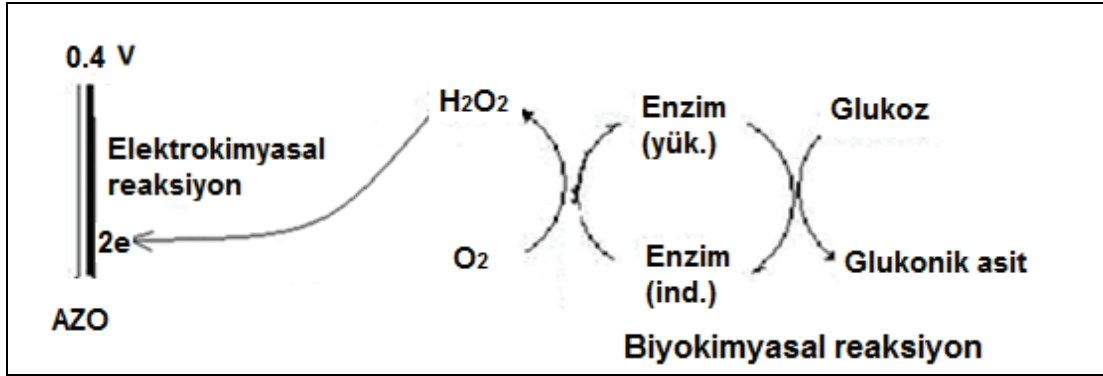
Bilindiği gibi enzimatik reaksiyonların bir kısmında reaksiyon ürünü olarak hidrojen peroksit açığa çıkar. Hazırlanan enzim elektrotların bir kısmı, uygulanan sabit potansiyelde çalışma elektrodunun yüzeyinde enzimatik reaksiyon sonucunda oluşan hidrojen peroksidin yükseltgenmesi esasına dayanır. Hidrojen peroksit aşağıdaki reaksiyona göre oluşmaktadır.



Oluşan bu hidrojen peroksit elektrot yüzeyinde sabit bir potansiyelde aşağıdaki reaksiyona göre yükseltgenmektedir.



Enzimatik reaksiyon sonucunda glukozun ölçülmesinde, çözeltide gerçekleşen olaylar Şekil 4.24'de gösterilmektedir.



Şekil 4.24. Glukozun glukonik aside yükseltgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektron aktarımı

Kolesterol ise hayvanların vücut dokularındaki hücre zarlarında bulunur ve kan plazmasında taşınan bir steroldür. Daha düşük miktarlarda bitkilerde de bulunur. Kolesterolün küçük bir kısmı insan vücuduna besinler ile dışarıdan alınırken, büyük bir kısmı da yağ asitleriyle esterleşmiş halde bulunur. Kolesterol, kan plazmasında steroid bileşiklerinin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılır [133,134].

Kolesterol hücre zarlarının inşası ve bakımı için gereklidir. Kolesterol, yağların sindirimine yarayan safranin sentezlenmesinde kullanılır. A, D, E ve K vitaminleri gibi yağda çözünen vitaminlerin metabolizmasında rolü önemlidir. Beyin, sinirler, kalp, barsaklar, kaslar, karaciğer başta olmak üzere tüm vücutta yaygın olarak bulunur. Vücut kolesterolü kullanarak hormon, D vitamini ve yağları sindiren safra asitlerini üretir. Bu işlemlerin gerçekleşebilmesi için kanda çok az miktarda kolesterol bulunması yeterlidir. Kanda fazla miktarda kolesterol bulunması sağlık açısından tehlikeli sonuçlara yol açar. Kolesterolün kan damarlarında birikmesine, damarların daralmasına, sertleşmesine yol açar. Kolesterol hangi organın damarlarında birikirse o organa ait hastalıklar ortaya çıkar. Örneğin kalbi besleyen atar damarlarda kolesterol birikimi olursa, göğüs ağrısı, kalp krizi gibi sorunlar oluşurken, böbrek damarlarındaki birikim ise yüksek tansiyon ve böbrek yetmezliğine yol açabilir [135].

Kolesterol suda çok az çözündüğünden kanın sulu kısmında taşınamaz. Kolesterolün kanda taşınması, suda çözünebilir ve kolesterol ve diğer yağ türevlerini taşıyabilen

lipoproteinler aracılığıyla olur. Çok çeşitli lipoprotein türleri vardır bunların en önemlileri aşağıda verilmiştir. 5' e ayrılır.

- Düşük yoğunluklu lipoproteinler (LDL): Kan kolesterolünün yaklaşık %70'ini taşımaktadırlar. Kan damarları duvarlarına girebilmek için yeterince küçüktürler ve damarlara zarar verirler. Kötü kolesterol olarak adlandırılırlar.

- Yüksek yoğunluklu lipoproteinler (HDL): Vücudun kullanmadığı kolesterolü karaciğerden safraya boşaltmak üzere taşır. Kolesterolün bir cins ters naklini yaptığı için iyi tür kolesterol olarak adlandırılırlar.

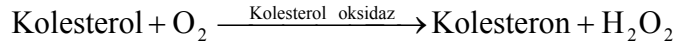
- Şilomikronlar

- Çok düşük yoğunluklu lipoproteinler

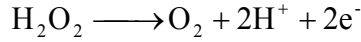
- Ara yoğunluktaki lipoproteinler

Kanda toplam kolesterol ve LDL kolesterolün yüksek olması yüksek risk oluşturmaktadır. Ayrıca HDL kolesterolün düşük olması da bir risktir. Normal şartlarda insan kan plazmasında 130-260mg/100 mL kolesterol bulunur. Bunun üzerindeki değerler yüksek kolesterol seviyesi olarak bilinir [135]. Kolesterolün yüksek değeri bazı damarların çeperlerinde birikerek kalp ve damar hastalıklarına, tiroit bezinin az çalışmasının neden olduğu tiroit bozukluğuna, böbrek borucuklarının dejenerasyonun yol açtığı bir hastalığa, şeker hastalığına ve sarılığa sebep olur. Düşük değeri ise boynun önünde bulunan tiroit bezinin fazla çalışmasından ileri gelen bir bozukluğa ve kansızlığa sebep olur [136].

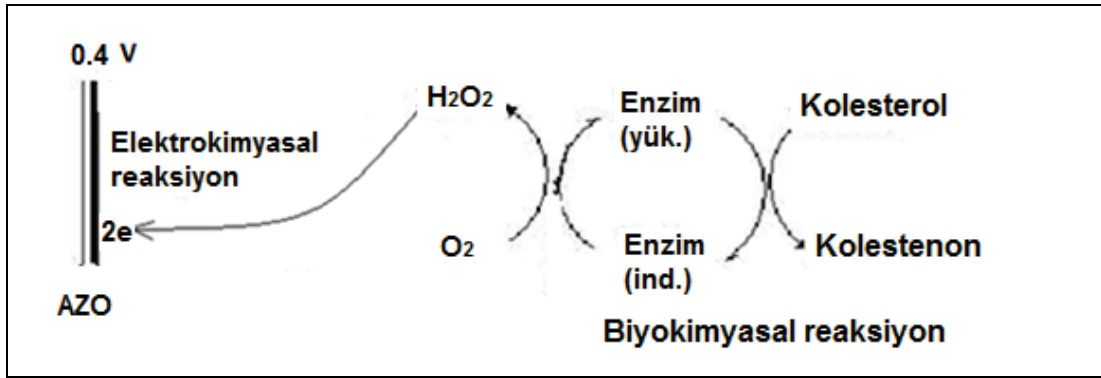
Kolesterol, kolesterol oksidaz enzimi ile reaksiyona girince reaksiyon ürünü olarak hidrojen peroksit açığa çıkar. Hidrojen peroksit aşağıdaki reaksiyona göre oluşmaktadır.



Oluşan bu hidrojen peroksit elektrot yüzeyinde sabit bir potansiyelde aşağıdaki reaksiyona göre yükseltgenmektedir.



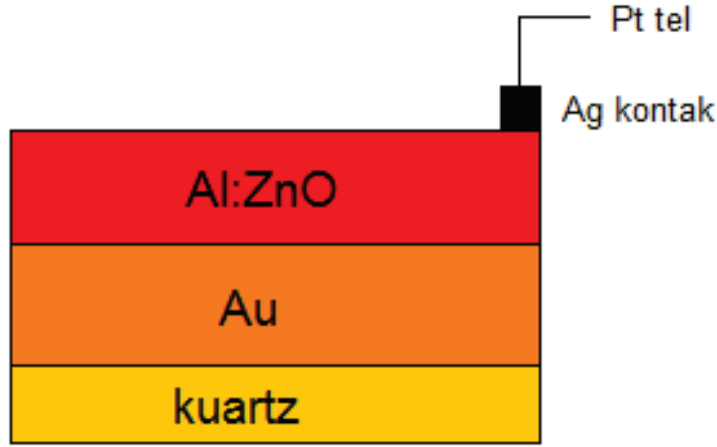
Enzimatik reaksiyon sonucunda kolesterol ölçülmesinde, çözültide gerçekleşen olaylar Şekil 4.25'de gösterilmektedir.



Şekil 4.25. Kolesterolün kolestenona yükseltgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektron aktarımı

#### 4.3.1. Elektrodun hidrojen peroksit duyarlılığının belirlenmesi

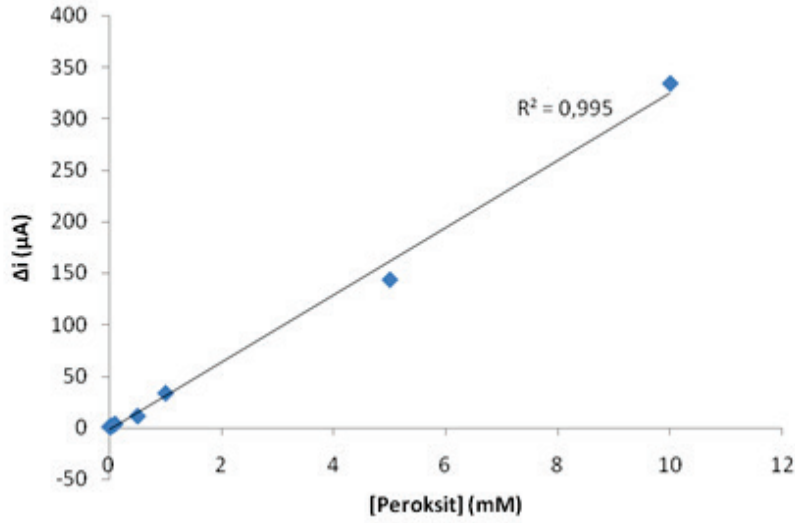
Öncelikle biyosensörde kullanılmak üzere cam alttaş üzerine Al katkıli ZnO biriktirildi. Hazırlayacağımız biyosensörün temelinde reaksiyon ürünü olarak hidrojen peroksit açığa çıktığı için, hidrojen peroksit karşı duyarlılık belirlendi. Cam üzerine büyütülen yapının yüksek sıcaklık dayanımı iyi olmadığından ve altının daha iyi kaplanması amacıyla alttaş olarak kuartz kullanılarak ZnO/Au yapısı yeniden oluşturuldu. Ayrıca kaplamadaki kopmaları önlemek için Au ara-tabakasının kaplama sıcaklığını 200°C den 500°C ye yükseltildi ve AZO tabakasının kalınlığı 100 nm olarak gerçekleştirildi. Kuartz alttaş üzerine AZO/Au tabakası biriktirilerek hazırlanan elektrod Şekil 4.26'de görüldüğü gibi 0.5 cm<sup>2</sup> boyutunda kesildi ve platin tele gümüş pasta ile sabitlendi.



Şekil 4.26. Çalışma elektrodunun şekli

Hazırlanan çalışma elektrodu, Ag/AgCl referans elektrodu ve platin tel; 9 mL 0,1 M fosfat tamponu ve 1 mL 1 M NaClO<sub>4</sub> çözeltisinin içine daldırıldı. Çalışma elektrodu 0,4 V sabit potansiyelde dengeye getirildi ve denge akımı kaydedildi. Daha sonra artan derişimlerde hidrojen peroksit ilaveleri yapıldı. Her ilave sonunda hücre içerisi 300 s karıştırılıp, karıştırmanın bitiminden itibaren 200 s sonrasındaki akım ölçüldü. Okunan akımlar ile denge akımı arasındaki farklar alınarak her bir derişim için  $\Delta i$  değerleri hesaplandı. Elde edilen  $\Delta i$  değerleri hidrojen peroksit derişimine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.27).

Glukozun glukoz oksidaz aracılığıyla glukonik aside dönüşümü sırasında reaksiyon ürünü olarak hidrojen peroksit açığa çıkar. Bu yüzden hazırlanan biyosensörün temeli de reaksiyon sonunda açığa çıkan hidrojen peroksitin elektrot yüzeyinde yükseltgenmesine dayanır. Bu sebeple hazırlanan elektrodun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>' ye duyarlılığı araştırıldı ve artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimine karşı elde edilen  $\Delta i$  değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen veriler sonucunda elektrodun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 'e karşı duyarlı olduğu görüldü (Şekil 4.27).

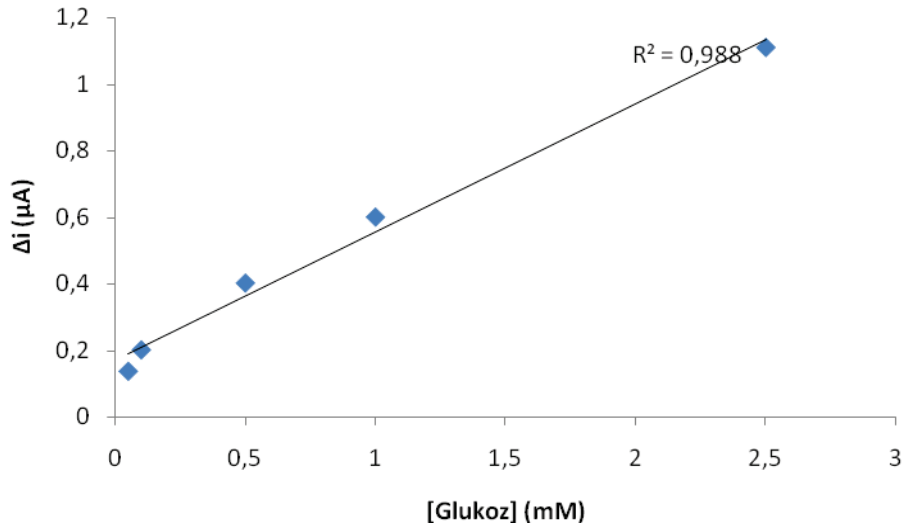


Şekil 4.27. Elektrodun  $H_2O_2$ ' ye duyarlılığı

#### 4.3.2. Elektrodun serbest enzimin bulunduğu çözeltide glukoz duyarlılığının belirlenmesi

Hazırlanan çalışma elektrodu 8,9 mL tampon çözeltisi 1 mL Sodyum perklorat ( $NaClO_4$ ) bulunan çözeltiye daldırılarak +0,4 V sabit potansiyelde dengeye getirildi. Ardından 100  $\mu L$  Glukoz oksidaz (GOD) enzim çözeltisinden ilave edilerek, enzimli ortamda dengeye gelmesi beklendi ve denge akımı kaydedildi. Daha sonra artan derişimlerde glukoz ilaveleri yapıldı. Her ilavede çözelti 300 saniye karıştırıldı, 200 saniye akım okundu. Okunan akımlar ile denge akımı arasındaki farklar alınarak her bir derişim için  $\Delta i$  değerleri hesaplandı. Elde edilen  $\Delta i$  değerleri glukoz derişimine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.28).

Şekilde hazırlanan hücrede serbest enzimin substratı olan glukoz ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan hidrojen peroksitin elektrot yüzeyine difüzenerek yükseltgenmesi sonucu oluşan anodik akımın glukoz derişiminin artmasıyla arttığı görüldü. Elde edilen  $\Delta i$  değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. Elektrodun serbest enzimli ortamda glukozu cevabı

Grafikte de görüldüğü gibi glukoz derişiminin artışına paralel olarak akımlarda da bir artış gözlenmiştir. Bu sonuç, glukozun enzimatik reaksiyonlar sonucu oluşturduğu ürünlerin elektrokimyasal olarak tespit edilebileceğinin göstergesidir.

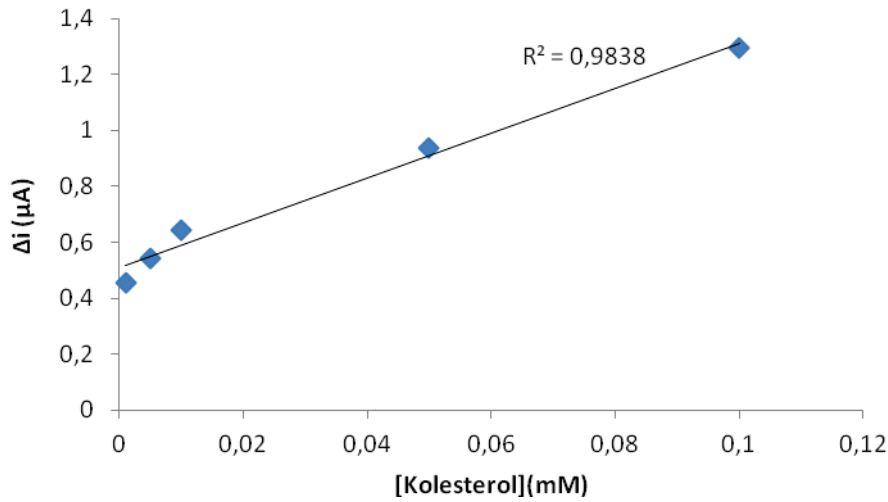
Sonuç olarak hazırlanan bu elektrotun  $H_2O_2$ 'ye duyarlı olduğu bulunmuştur. Daha sonra artan glukoz derişimlerine karşı akımlarda da paralel olarak bir artış gözlenmiştir[137,138]. Glukoz ilavesiyle akımların artması glukozun enzimatik reaksiyon sonucu ürünlerin elektrokimyasal olarak belirlenebileceğinin göstermiştir. Hazırlanan elektrod ile  $H_2O_2$  ve glukozun duyarlılık deneyleri tekrarlandı ve sonuç olarak serbest enzimli ortamda duyarlılıkta bir azalma görülmeyip, duyarlılığın devam ettiği bulundu.

#### 4.3.3. Elektrodun serbest enzimin bulunduğu çözeltide kolesterole duyarlılığının belirlenmesi

Hazırlanan çalışma elektrodunun kolesterole karşı duyarlılığı belirlendi. Kolesterolün kolesterol oksidaz ile reaksiyonunda reaksiyon ürünü olarak hidrojen peroksit oluştuğu için  $H_2O_2$ 'ye karşı duyarlılık önemlidir. Önceki deneylerde çalışma elektrodunun hidrojen peroksit duyarlı olduğu bulundu. Çalışma elektrodunun

kolesterole duyarlılığının belirlenmesi için 8,9 mL tampon çözeltisi 1 mL Sodyum perklorat ( $\text{NaClO}_4$ ) bulunan çözelti hazırlandı. Çalışma elektrodu hazırlanan çözeltiye daldırıldı ve +0,4 V sabit potansiyelde dengeye getirildi. Ardından 100  $\mu\text{L}$  Kolesterol oksidaz (COX) enzim çözeltisinden ilave edilerek, enzimli ortamda dengeye gelmesi beklendi ve denge akımı kaydedildi. Daha sonra artan derişimlerde kolesterol çözeltisi ilaveleri yapıldı. Her ilavede çözelti 300 saniye karıştırıldı, 200 saniye akım okundu. Okunan akımlar ile denge akımı arasındaki farklar alınarak her bir derişim için  $\Delta i$  değerleri hesaplandı. Elde edilen  $\Delta i$  değerleri kolestrol derişimine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.29).

Şekilde hazırlanan hücrede serbest enzimin substratı olan kolestrol ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan hidrojen peroksitin elektrot yüzeyine difüzlenererek yükseltgenmesi sonucu oluşan anodik akımın kolestrol derişiminin artmasıyla arttığı görüldü[139]. Elde edilen  $\Delta i$  değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.29).



Şekil 4.29. Elektrodun serbest enzimli ortamda kolesterole cevabı

Grafikte de görüldüğü gibi kolesterol derişiminin artışına paralel olarak akımlarda da bir artış gözlenmiştir. Bu sonuç, kolesterolün enzimatik reaksiyonlar sonucu oluşturduğu ürünlerin elektrokimyasal olarak tespit edilebileceğinin göstergesidir.

Kolesterol derişimlerine karşı akımlarda da paralel olarak bir artış gözlenmiştir. Kolesterol ilavesiyle akımların artması kolesterol enzimatik reaksiyon sonucu ürünlerin elektrokimyasal olarak belirlenebileceğinin göstermiştir. Kolesterolle karşı duyarlılık deneyleri tekrarlandı ve serbest enzimli ortamda, duyarlılığın devam ettiği bulundu.

## 5. SONUÇLAR

Al katkılı ZnO ince filmler Si, cam ve kuartz alttaşlar üzerine biriktirildi ve biriktirilen yapıların yapısal ve optik özellikleri incelendi. Biriktirilen ince filmlerden oluşturulan elektrodlar biyosensör uygulamalarında kullanıldı.

Tez çalışması kapsamında ilk olarak Al katkılı ZnO yapıların yapısal ve optiksel analizi için Si alttaş üzerine AZO ince filmler biriktirildi. AZO ince filmleri aynı sabit basınçta ve  $4.10^{-3}$  mbar ve farklı biriktirme sıcaklıklarında 200 °C, 300 °C ve 400 °C büyütüldü. XRD ölçümleri tüm filmlerin (002) düzlem yönelimli hegzagonal faz sergilediğini gösterdi. Tavlama sonrası, pik pozisyonlarında herhangi bir değişiklik gözlenmedi. Fakat (002) yönelimli pikin şiddeti arttı ve FWHM değerleri azaldı. Böylece tavlama sıcaklığı ile filmlerin kalitesi iyileşti. Tavlama öncesi ve sonrası AZO filmlerinin PL spektrumunda iki farklı emisyon gözlemlendi. Ana emisyon piki yaklaşık 380nm(3.26 eV) civarında gözlemlendi. Bu emisyon AZO filminin yakın bant kenarı emisyonları (NBE) ile ilgilidir. Bant aralığı bölgesindeki kusur seviye emisyonları (DLE) ile ilgili olan ikinci geniş emisyon piki mavi-yeşil bölgede gözlemlendi. Tavlama sıcaklığı ve alttaş sıcaklıklarının artışı ile filmlerin luminesans özelliklerinin değiştiği görüldü. Tavlama işleminden sonra, UV emisyonunun şiddeti arttı. Mavi emisyonunun şiddeti azalırken, yeşil emisyonunun şiddeti arttı. Çinko ve oksijen kusurlarının konsantrasyonu tavlama sıcaklığı ile değişti. AFM ölçümleriyle belirlenen yüzey pürüzlülüğü biriktirme ve tavlama sıcaklıklarının artışı ile artma eğilimindedir. Aynı zamanda parçacık boyutu tavlama sıcaklığının artışı ile artıyor. Bu durum tanelerin integrasyonu ile ilgilidir. Deneysel sonuçlar 400 °C’de büyütülen AZO filminin diğerlerinden daha iyi kristal yapıya sahip olduğu bulundu. Ayrıca, film içindeki yapısal kusurlara rağmen, AZO filmlerinin optik özelliği tavlama sıcaklığının artışı ile iyileştiği görüldü.

Daha sonra biyosensör uygulamalarında kullanılmak üzere cam alttaş üzerine Al katkılı ZnO ince filmler biriktirildi. Farklı Rf güçlerinde biriktirilen AZO filmlerinin yapısal ve optiksel analizi gerçekleştirildi. XRD ölçümleri tüm filmlerin (002) düzlem yönelimli hegzagonal faz sergilediğini gösterdi. (002) ana pikin şiddeti 100-

300 W değişen Rf gücünün artışı ile dalgalanma göstermektedir. 100W dan 200W a artarken, 300W da tekrar düşmektedir. (002) yönetimine sahip c eksenli hegzagonal bir büyüme gözlemlendi. Rf gücünün artışıyla pik pozisyonlarında önemli bir değişiklik görülmedi. (002) pikin FWHM değeri artan Rf gücüyle azalmaktadır. Ayrıca, Rf gücünün parçacık boyutuna olan etkisi incelendi ve tane boyutu değelerinin Rf gücünün artışı ile arttığı görüldü. Farklı rf güçlerinde biriktirilen AZO filmlerinin luminesans özellikleri incelendi. Plazma gücü 100 W olduğunda en geniş UV emisyon piki gözlenir. Aynı zamanda UV emisyon pikinin şiddeti plazma gücünün artışıyla azalıyor. ZnO filmlerinin emisyon karakteri filmlerin mikro yapı ve sitokiyometrisine bağlıdır. PL emisyon pikleri plazma gücünün artışıyla daha yüksek dalgaboylarına kayar. Bu durum farklı büyüme şartlarında ZnO'nun bant aralığındaki değişimle ilgilidir. İnce filmlerde pek çok yapı kusuru mevcuttur. Bunlar dislokasyonlar, kırılan bağlar ve sitokiyometrik yapıdır. Bu kusurların türleri ve miktarı biriktirme şartlarına bağlı olarak değişir. Düşük plazma güçlerinde kusurların yoğunluğu azalır. İnce filmin emisyon özelliklerinin kalitesi iyileşir. Rf gücü değişiminin numunenin morfolojisine olan etkisi incelendi. AFM ölçümlerinde yüzey pürüzlülüğünün plazma gücü artışı ile arttığı görüldü. Tanelerin büyümesi atomların enerjisiyle yakından ilişkilidir. Yüksek plazma gücünün varlığında saçtırılan atomlar büyük tane oluşturmak için gerekli yüzey difüzyon enerjisine sahiptir. Bu nedenle artan tane boyutunun yanında yüzey pürüzlülüğünün artması beklenen bir sonuçtur. Bu durum XRD ölçümleri ile de desteklendi. Rf gücünün artışıyla tane boyutunun da arttığı görüldü. XRD sonuçları da AFM sonuçlarını desteklemektedir. Hazırlayacağımız biyosensörün temelinde reaksiyon ürünü olarak hidrojen peroksit açığa çıktığı için, hidrojen peroksite karşı duyarlılık belirlendi.

Cam üzerine biriktirilen yapının yüksek sıcaklık dayanımı iyi olmadığından ve altının daha iyi kaplanması amacıyla alttaş olarak kuartz kullanılarak ZnO/Au yapısı yeniden oluşturuldu. Kuartz alttaş üzerine biriktirilen filmin yapısal ve optiksel analizi gerçekleştirildi. XRD ölçümlerinden AZO filminin (002) yönelime sahip olduğu görüldü. (002) yönetimine sahip olan ince filmin  $2\theta$  değerleri  $34.03^\circ$  dir. Bu değer literatür ile uyumludur. Bu durum alttaş yüzeyine dik c eksenli büyüme gösterir. Ayrıca, (002) kristal yönelimi diğer kristal düzlemlerinden daha düşük

serbest enerjiye sahiptir Sherrer denklemi kullanılarak tane boyutu hesaplandı. Hesaplanan parçacık boyutu değerleri 21.646 nm dir. FL ölçümlerinden UV ve VIS bölgeleri olmak üzere iki farklı emisyon piki gözlemlendi. UV emisyonundan kaynaklanan 381nm (3.25 eV) civarındaki pik iletkenlik bandı valans bandı arasındaki geçişlerden kaynaklanır. Bunun anlamı NBE emisyonunun enerji değeri bant aralığının direk ölçümüdür. 408 eV (3.03 eV) ve 535 nm (2.31 eV) civarında görülen iki pik ise bant aralığı bölgesindeki derin seviye emisyonlarından(DLE) kaynaklanır. Bu kusurlar nokta kusurlardan kaynaklanır. Bunlar oksijen boşlukları, çinko boşlukları, interstitial Zn ve O olabilir. AFM ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre film taneli yüzey yönelimi ve uniform tane dağılımı sergiler. Yüzeyde ortalama tane çapı 100 nm dir. Ek olarak, yüzey pürüzlülüğü 2.54 nm'dir. Ayrıca ölçümler ZnO numunesinin düzgün ve uniform yüzey morfolojisine sahip olduğunu gösterdi.

Hazırladığımız biyosensörün temeli glukozun glukoz oksidaz aracılığıyla glukonik aside dönüşümüdür. Bu işlem sırasında reaksiyon ürünü olarak hidrojen peroksit açığa çıkar. Bu yüzden hazırlanan biyosensörün temeli de reaksiyon sonunda açığa çıkan hidrojen peroksitin elektrot yüzeyinde yükseltgenmesine dayanır. Bu sebeple hazırlanan elektrodun  $H_2O_2$ ' ye duyarlılığı araştırıldı. Elde edilen veriler sonucunda elektrodun  $H_2O_2$  'e karşı duyarlı olduğu görüldü. Daha sonra biyosensör uygulamalarında kullanılmak üzere hazırladığımız elektrodun glukozu karşı duyarlılığı araştırıldı. Hazırlanan hücrede serbest enzimin substratı olan glukoz ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan hidrojen peroksitin elektrot yüzeyine difüzlenerak yükseltgenmesi sonucu oluşan anodik akımın glukoz derişiminin artmasıyla arttığı görüldü. Sonuç olarak hazırlanan bu elektrotun  $H_2O_2$ ' ye duyarlı olduğu bulunmuştur. Daha sonra artan glukoz derişimlerine karşı akımlarda da paralel olarak bir artış gözlenmiştir. Glukoz ilavesiyle akımların artması glukozun enzimatik reaksiyon sonucu ürünlerin elektrokimyasal olarak belirlenebileceğinin göstermiştir. Hazırlanan elektrod ile  $H_2O_2$  ve glukozun duyarlılık deneyleri tekrarlandı ve sonuç olarak serbest enzimli ortamda duyarlılıkta bir azalma görülmeyip, duyarlılığın devam ettiği bulundu.

Hazırlanan çalışma elektrodunun kolesterole karşı da duyarlılığı belirlendi. Kolesterolün kolesterol oksidaz ile reaksiyonunda reaksiyon ürünü olarak hidrojen peroksit oluştuğu için  $H_2O_2$ 'ye karşı duyarlılık önemlidir. Daha önceki çalışmada elektrodun duyarlı olduğu bulunmuştu. Daha sonra artan kolesterol derişimlerine karşı akımlarda da paralel olarak bir artış gözlenmiştir. Kolesterolün ilavesiyle akımların artması kolesterolün enzimatik reaksiyon sonucu ürünlerin elektrokimyasal olarak belirlenebileceğinin göstermiştir. Hazırlanan elektrod ile deneyleri tekrarlandı ve sonuç olarak serbest enzimli ortamda duyarlılıkta bir azalma görülmeyip, duyarlılığın devam ettiği bulundu.

Yapılan alışmalardan Si alttaş üzerine biriktirilen AZO ince filmlerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri ile ilgili sonuçlar "Effects of annealing and deposition temperature on the structural and optical properties of AZO thin films" isimli makalemiz **Journal of Materials Science: Material in Electronics** dergisine kabul edildi. Ayrıca yapılan çalışmaların bir kısmı değişik ulusal ve uluslar arası kongrelerde sunuldu.

**KAYNAKLAR**

1. Hamada, N., Sawada, S.I. and Oshiyama, A., "New onedimensional conductors: graphitic microtubules," *Physical Review Letters*, 68: 1579–1581 (1992).
2. Yang, K., She, G.W., Wang, H., Ou, X.M., Zhang, X.H., Lee, C.S., Lee, S.T., "ZnO Nanotube Arrays as Biosensors for Glucose", *J. Phys. Chem. C*, 113: 20169–20172 (2009).
3. Zhang, F.F, Wang, X., Ai, S., Sun, Z., Wan, Q., Zhu, Z., Xian, Y., Jin, L., Yamamoto, K., "Immobilization of Uricase on ZnO Nanorods for a Reagentless Uric Acid Biosensor", *Anal. Chimi. Acta*, 519: 155–160 (2004).
4. Zhao, J., Wu, D., Zhi, J., "A Novel Tyrosinase Biosensor Based On Biofunctional ZnO Nanorod Microarrays on the Nanocrystalline Diamond Electrode for Detection of Phenolic Compounds", *Bioelectrochemistry*, 75: 44–49 (2009).
5. Rodriguez, J.A., Jirsak, T., Dvorak, J., Sambasivan, S., Fischer, D., "Reaction of NO<sub>2</sub> with Zn and ZnO: Photoemission, XANES, and Density Functional Studies on the Formation of NO<sub>3</sub>", *J. Phys. Chem. B*, 104: 319–328 (2000).
6. Tian, Z.R., Voigt, J.A., Liu, J., Mckenzie, B., Mcdermott, M. J., "Biomimetic Arrays of Oriented Helical ZnO Nanorods and Columns ", *J. Am. Chem. Soc.*, 124: 12954–12955 (2002).
7. Liu, X.W., Hu, Q., Wu, Q., Zhang, W., Fang, Z., Xie, Q., "Aligned ZnO Nanorods: A Useful Film to Fabricate Amperometric Glucose Biosensor ", *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, 74: 154–158 (2009).
8. Wei, A., Suna, X.W., Wang, J.X., Lei, Y., Cai, X.P., Li, C.M., Dong, Z.L., Huang, W., "Enzymatic Glucose Biosensor Based On ZnO Nanorod Array Grown by Hydrothermal Decomposition", *Appl. Phys. Lett.*, 89: 123902(1–3) (2006).
9. Kang, B.S., Wang, H.T., Ren, F., Pearton, S.J., Morey, T.E., Dennis, D.M., Johnson, J.W., Rajagopal, P., Roberts, J.C., Piner, E.L., Linthicum, K.J., "Enzymatic Glucose Detection Using ZnO Nanorods on the Gate Region of AlGaN/GaN High Electron Mobility Transistors", *Appl. Phys. Lett.*, 91: 252103 1–3 (2007).
10. Kim, J.S., Park, W., Lee, C. H., Yi, G.C., "ZnO Nanorod Biosensor for Highly Sensitive Detection of Specific Protein Binding", *J. Korean Phys. Soc.*, 49: 1–5 (2006).

11. Zhao, Z.W., Chen, X.J., Tay, B.K., Chen, J.S., Han, Z.J., Khor, K.A., “A Novel Amperometric Biosensor Based On ZnO: Co Nanoclusters For Biosensing Glucose”, *Biosens. Bioelectron.*, 23: 135–139 (2007).
12. Dai, Z., Shao, G., Hong, J., Bao, J., Shen, J., “Immobilization and Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase on a Tetragonal Pyramid-Shaped Porous ZnO Nanostructure for a Glucose Biosensor”, *Biosens. Bioelectron.*, 24: 1286–1291 (2009).
13. Kong, T., Chen, Y., Ye, Y., Zhang, K., Wang, Z., Wang, X., “An Amperometric Glucose Biosensor Based On the Immobilization of Glucose Oxidase on the ZnO Nanotubes”, *Sens. Actuator B-Chem.*, 138: 344–350 (2009).
14. Wang, J.X., Sun, X.W., Wei, A., Lei, Y., Cai, X.P., Li, C.M., Dong, Z.L., “Zinc Oxide Nanocomb Biosensor for Glucose Detection”, *Appl. Phys. Lett.*, 88: 233106 1–3 (2006).
15. Basu, S., Kang, W.P., Davidson, J.L., Choi, B.K., Bonds, A.B., Cliffler, D.E., “Electrochemical Sensing Using Nanodiamond Microprobe”, *Diam. Relat. Mat.*, 15: 269–274 (2006).
16. Liu, J., Guo, C., Li, C.M., Li, Y., Chi, Q., Huang, X., Liao, L., Yu, T., “Carbon-Decorated ZnO Nanowire Array: A Novel Platform for Direct Electrochemistry of Enzymes and Biosensing Applications”, *Electrochem. Commun.*, 11: 202–205 (2009).
17. Sun, W., Gao, R., Jiao, K., “Electrochemistry and Electrocatalysis of Hemoglobin in Nafion/nano-CaCO<sub>3</sub> Film on a New Ionic Liquid BPPF6 Modified Carbon Paste Electrode”, *J. Phys. Chem. B*, 111: 4560–4567 (2007).
18. Sheng, Q., Luo, K., Li, L., Zheng, J., “Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase Immobilized on NdPO<sub>4</sub> Nanoparticles/Chitosan Composite Film on Glassy Carbon Electrodes and Its Biosensing Application”, *Bioelectrochemistry*, 74, 246–253 (2009).
19. Saha, S., Gupta, V., “Influence of surface defects in ZnO thin films on its biosensing response characteristic” *J. Appl. Phys.*, 110: 064904 (2011).
20. Umar, A., Rahman, M.M., Vaseem, M., Hahn, Y.B., “Ultra-sensitive cholesterol biosensor based on low-temperature grown ZnO nanoparticles”, *Electrochem. Commun.*, 11: 118–121 (2009).
21. Singh, S.P., Arya, S.K., Pandey, P., Malhotra, B.D., Saha, S., Sreenivas, K., Gupta, V., “Cholesterol biosensor based on rf sputtered zinc oxide nanoporous thin film”, *Appl. Phys. Lett.*, 91: 063901 (2007).

22. Khan, R., Kaushik, A., Solanki, P.R., Ansari, A.A., Pandey, M.K., Malhotra, B.D., "Zinc oxide nanoparticles-chitosan composite film for cholesterol biosensor", *Anal. Chim. Acta.*, 616: 207-213 (2008).
23. Lu, X., Li, S., Xu, Z., Ren, W, Cheng, Z., "Piezoelectric Membrane Based Biosensor Platform", *Ferroelectrics*, 409(1): 78-84 (2010).
24. Egashira, M., Shimizu, Y., Takao, Y., "Trimethylamine Sensor based on Semiconductive Metal Oxides for Detection of Fish Freshness", *Sensors and Actuators B1*, 108–112 (1990).
25. Nanto, H., Minami, T., Takata, S. "Zinc-oxide Thin-film Ammonia Gas Sensors with High Sensitivity and Excellent Selectivity", *J. Appl. Phys.*, 60: 482–484 (1986).
26. Yu, J. H., Choi, G. M. "Electrical and CO Gas-Sensing Properties of ZnO/SnO<sub>2</sub> Hetero-Contact", *Sensors and Actuators B61*, 59–67 (1999).
27. Park, S.Y., Ryu, J.Y., Choi, H.H., Kwon, T.H, "Zinc oxide thin film doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as sensitive sensor for trimethylamine gas", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 46:75–79 (1998).
28. Chang, J.F., Kuo, H.H., Leu, I.C. Hon, M.H., "The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 84: 258–264 (2002).
29. Bender, M., Gagaoudakis, E., Douloufakis, E., Natsakou, E., Katsarakis, N., Cimalla, V., Kiriakidis, G., Fortunato, E., Nunes, P., Marques, A., Martins, R., "Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing", *Thin Solid Films* 418: 45–50 (2002).
30. Chaabouni, F., Abaab, M., Rezig, B., "Metrological characteristics of ZNO oxygen sensor at room temperature", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 100: 200–204 (2004).
31. Chou, S. M., Teoh, L. G., Lai, W. H., Su, Y. H., Hon, M. H., "ZnO:Al Thin Film Gas Sensor for Detection of Ethanol Vapor", *Sensors*, 6: 1420-1427 (2006).
32. Teoh, L. G., Chen, H. M., Su, Y. H., Lai, W. H., Chou, S. M., Honi, M. H., "Gas Sensing Properties of ZnO:Al Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *ICSE 2006 Proc.*, Kuala Lumpur, Malaysia, 142-145 (2006).
33. Samarasekera, P., Yapa, N. U. S., Kumara, N. T. R. N., PERERA, M. V. K., "CO<sub>2</sub> gas sensitivity of sputtered zinc oxide thin films", *Bull. Mater. Sci.*, 30: 113–116 (2007).

34. Choopun, S., Hongsith, N., Mangkorntong, P., Mangkorntong, N., “Zinc oxide nanobelts by RF sputtering for ethanol sensor”, *Physica E*, 39: 53–56 (2007).
35. Zhou, X., Xue, Q., Chen, H., Liu, C., “Current–voltage characteristics and ethanol gas sensing properties of ZnO thin film/Si heterojunction at room temperature”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42: 2021–2025 (2010).
36. Al-Hardan, N.H., Abdullah, M.J., Abdul Aziz, A. “Sensing mechanism of hydrogen gas sensor based on RF-sputtered ZnO thin films”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 4428–4434 (2010).
37. Özkan, M., “Termodinamik Vakum Ark Tekniği ile II-VI Grubu Bazı Yarıiletken Bileşiklerin İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 17 (2010).
38. Gunasekaran, M., Gopalakrishnan, R., Ramasamy, P., “Deposition and optical properties of nanocrystalline ZnS thin films by a chemical method”, *Materials Letters*, 58: 67– 70 (2003).
39. Akaltun, Y., “CdSe, ZnSe ve  $CdxZn_{1-x}Se$  Yarıiletken ince Filmlerinin Sıkar Tekniği ile Büyütülmesi, Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 3 (2006).
40. Xu, J., Pan, Q., Shun, Y., Tian Z., “Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor”, *Sensor and Actuators B*, 66: 227-279 (2000).
41. Subramanyam, T.K., Srinivasulu Naidu, B., Uthanna, S. “Structure and Optical Properties of dc Reactive Magnetron Sputtered Zinc Oxide Films” *Cryst. Res. Technol.* 8: 981-988 (1999).
42. Khaleeq-ur-Rahman, M., Sattar, A., Rafique, M. S., Usman, A., “Deposition of Zinc Oxide Thin Film on Calcite ( $CaCO_3$ ) Substrate via PLD at Room Temperature”, *J. Engg. & Appl. Sci.*, 2: 88-90 (2008).
43. Chen, Z.G., Tang, Y.W., Zhang, L.S. , Luo, L.J., “Electrodeposited nanoporous ZnO films exhibiting enhanced performance in dye-sensitized solar cells”, *Electrochim. Acta* 51: 5870 (2006).
44. Sundaram, K.B., Khan A., “Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, 295: 87-91 (1997).
45. Teng, X., Fan, H., Pan, S., Ye, C., Li., G., “Abnormal photoluminescence of ZnO thin film on ITO glass”, *Materials Letters*, 61: 201-204 (2007).

46. Özgür, Ü., Aliyov, Y.I., Lu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, S., Cho, J., Morkoç, H., "A comprehensive review of ZnO materials and devices" *J. Appl. Phys.*, 98: 1 (2005).
47. Peartona, S.J., Nortona, D.P., Ipa, K., Heoa, Y.W., Steinerb, T., "Recent progress in processing and properties of ZnO". *Superlattices and Microstructures*, 2003. **34**: p 3-32 (2003).
48. Subramanyam, T.K., Naidu, B. S., Uthanna, S., "Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films", *Optical Materials*, 13: 239-247 (1999).
49. Ellmer, K., Klein, A., "ZnO ve Its Application", *Conductive Zinc Oxide Springer Series in Materials Science*, 104: 3 (2008).
50. Decremps, F., Zhang, J., Liebermann, R.C., "New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO", *Europhys. Lett.*, 51: 268 (2000).
51. Şenadım Tüzemen, E., "ZnO İnce Filmlerinin Eldesi ve Aygıt Üretimi İçin Parametrelerinin Optimizasyonu", Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 24, 26 (2007).
52. Bond, W. L., "Precision lattice constant determination", *Acta Crystallogr.*, 13: 814 (1960).
53. Thangavel, R., Rajagopalan, M., Kumar, J., "Theoretical investigations on ZnCdO<sub>2</sub> and ZnMgO<sub>2</sub> alloys: A first principle study", *Solid State Communications*, 137: 508 (2006).
54. Polian, A., Grimsditch, M., Grzegory, I., "Elastic constants of gallium nitride", *J. Appl. Phys.*, 79: 3343 (1996).
55. Kohan, A. F., Ceder, G., Morgan, D., Van de Walle, C. G., "First-principles study of native point defects in ZnO", *Phys. Rev. B*, 61: 15019 (2000).
56. Van de Walle, C. G., "Defect analysis and engineering in ZnO", *Physica B*, 308–310: 899 (2001).
57. Neugebauer, J., Van de Walle, C. G., "Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN", *Appl. Phys. Lett.*, 69: 503 (1996).
58. Thonke, K., Gruber, T., Trofilov, N., Schönfelder, R., Waag, A., Sauer, R., "Donor–acceptor pair transitions in ZnO substrate material", *Physica B*, 308–310: 945 (2001).
59. Kimpel, B. M., Schulz, H. J., "Infrared luminescence of ZnO:Cu<sup>2+</sup>(d9) ", *Phys. Rev. B*, 43: 9938 (1991).

60. Dahan, P., Fleurov, V., Thurian, P., Heitz, R., Hoffmann, A., Broser, I., “Properties of the intermediately bound and -excitons in ZnO:Cu”, *J.Phys.: Condens. Matter*, 10: 2007 (1998).
61. Dahan, P., Fleurov, V., Thurian, P., Heitz, R., Hoffmann, A., Broser, I., “Isotope shift in semiconductors with transition-metal impurities: Experiment and theory applied to ZnO:Cu”, *Phys. Rev. B*, 57: 9690 (1998).
62. Dean, P. J., Robbins, D. J., Bishop, S. G., Savage, J. A., Porteous, P. “The optical properties of copper in zinc oxide”, *J.Phys. C*, 14: 2847 (1981).
63. Dingle, R., “Luminescent Transitions Associated With Divalent Copper Impurities and the Green Emission from Semiconducting Zinc Oxide”, *Phys. Rev. Lett.*, 23:579 (1969).
64. Vanheusden, K., Seager, C. H., Warren, W. L., Tallant, D. R., Caruso, J., Hampden-Smith, M. J., Kodas, T. T., “Green photoluminescence efficiency and free-carrier density in ZnO phosphor powders prepared by spray pyrolysis”, *J. Lumin.*, 75: 11 (1997).
65. Studenikin, S. A., Golego, N., Cocivera, M., “Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis”, *J. Appl. Phys.*, 84: 2287 (1998).
66. Leiter, F. H., Alves, H. R., Hofstaetter, A., Hoffmann, D. M., Meyer, B. K., “The Oxygen Vacancy as the Origin of a Green Emission in Undoped ZnO” *Phys. Status Solidi B*, 226: R4 (2001).
67. Leiter, F. H., Alves, H. R., Romanov, N. G., Hoffmann, D. M., Meyer, B. K., “Oxygen vacancies in ZnO”, *Physica B*, 340–342: 201 (2003).
68. Guo, B., Qiu, Z. R., Wong, K. S., “Intensity dependence and transient dynamics of donor–acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, 82: 2290 (2003).
69. Reshchikov, M. A., Korotkov, R. Y., “Analysis of the temperature and excitation intensity dependencies of photoluminescence in undoped GaN ”, *Phys. Rev. B*, 64: 115205 (2001).
70. Garces, N. Y. , Wang, L., Bai, L., Giles, N. C., Halliburton, L. E., and Cantwell, G., “Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals”, *Appl. Phys. Lett.* 81: 622 (2002).

71. Cox, S. F. J., Davis, E. A., Cottrell, S. P., King, P. J. C. Lord, J. S., Gil, J. M., Alberto, H. V., Vilão, R. C., Pirotto Duarte, J., Ayres de Campos, N., Weidinger, A., Lichti, R. L., Irvine, S. J. C., “Experimental Confirmation of the Predicted Shallow Donor Hydrogen State in Zinc Oxide”, *Phys. Rev. Lett.*, 86: 2601 (2001).
72. Strzhemechny, Y. M., Mosbacker, H. L., Look, D. C., Reynolds, D. C., Litton, C. W., Garces, N. Y. Giles, N. C., Halliburton, L. E. Niki, S., Brillson, L. J., “Remote hydrogen plasma doping of single crystal ZnO”, *Appl. Phys. Lett.*, 84: 2545 (2004).
73. Kato, H., Sano, M., Miyamoto, K., Yao, T., “Growth and characterization of Ga-doped ZnO layers on a-plane sapphire substrates grown by molecular beam epitaxy”, *J. Cryst. Growth*, 237–239: 538 (2002).
74. Myong, S. Y., Baik, S. J., Lee, C. H., Cho, W. Y., Lim, K. S., “Extremely Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Photo-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (photo-MOCVD) Using AlCl<sub>3</sub>(6H<sub>2</sub>O) as New Doping Material”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36: L1078 (1997).
75. Ataev, B. M., Bagamadova, A. M., Djabrailov, A. M., Mamedov, V. V., Rabadanov, R. A., “Highly conductive and transparent Ga-doped epitaxial ZnO films on sapphire by CVD”, *Thin Solid Films*, 260: 19 (1995).
76. Assuncao, V., Fortunato, E., Marques, A., Aguas, H., Ferreira, I., Costa, M. E. V., Martins, R., “Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature”, *Thin Solid Films*, 427: 401 (2003).
77. Liu, Z. F., Shan, F. K., Li, Y. X., Shin, B. C., Yu, Y. S., “Epitaxial growth and properties of Ga-doped ZnO films grown by pulsed laser deposition”, *J. Cryst. Growth*, 259: 130 (2003).
78. Ko, H. J., Chen, Y. F., Hong, S. K., Wenisch, H., Yao, T., Look, D. C., “Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, 77: 3761 (2000).
79. Minami, T., Nanto, H., Takata, S., “Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23: L280 (1984).
80. Walukiewicz, W., “Defect formation and diffusion in heavily doped semiconductors”, *Phys. Rev. B*, 50: 5221 (1994).

81. Van de Walle, C. G., Laks, D. B., Neumark, G. F., Pantelides, S. T., "First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe", *Phys. Rev. B*, 47: 9425 (1993).
82. Schirmer, O. F., "The structure of the paramagnetic lithium center in zinc oxide and beryllium oxide", *J. Phys. Chem. Solids*, 29: 1407 (1968).
83. Valentini, A., Quaranta, F., Rossi, M., and Battaglin, G., "Preparation and characterization of Li-doped ZnO films" *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9: 286 (1991).
84. Kanai, Y., "Admittance Spectroscopy of Cu-Doped ZnO Crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30: 703 (1991).
85. Kanai, Y., "Admittance Spectroscopy of ZnO Crystals Containing Ag", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30: 2021 (1991).
86. Park, C. H., Zhang, S. B., Wei, S.H., "Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective", *Phys. Rev. B*, 66: 073202 (2002).
87. Laks, D. B., Van de Walle, C. G., Neumark, G. F., Pantelides, S. T., "Role of native defects in wide-band-gap semiconductors", *Phys. Rev. Lett.*, 66: 648 (1991).
88. Garcia, A., Northrup, J. E., "Compensation of p-Type Doping in ZnSe: The Role of Impurity-Native Defect Complexes", *Phys. Rev. Lett.*, 74: 1131 (1995).
89. Cohen, M. L., "Pseudopotentials and Total Energy Calculations", *Phys. Scr.*, T1: 5 (1982).
90. Ihm, J., Zunger, A., Cohen, M. L., "Momentum-space formalism for the total energy of solids", *J. Phys. C*, 12: 4409 (1979).
91. Kobayashi, A., Sankey, O. F., Dow, J. D., "Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO", *Phys. Rev. B*, 28: 946 (1983).
92. Wu, Z. L., Merz, J. L., Werkhoven, C. J., Fitzpatrick, B. J., Bhargava, R. N., "Shallow N acceptor in N<sup>+</sup>-implanted ZnSe", *Appl. Phys. Lett.*, 40: 345 (1982).
93. Park, R. M., Troffer, M. B., Rouleau, C. M., DePuydt, J. M., Hasse, M. A., "p-type ZnSe by nitrogen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth", *Appl. Phys. Lett.*, 57: 2127 (1990).

94. Lianga, Z., Yub, X., Lei, B., Liua, P., Mai, W., “Novel blue-violet photoluminescence from sputtered ZnO thin films“, *Journal of Alloys and Compounds*, 509: 5437–54403 (2011).
95. Kuo, S.Y., Chen, W.C., Lai, F.I., Cheng, C.P., Kuo, H.C., Wang, S.C., Hsieh, W.F., “Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films“, *J. Cryst. Growth*, 287: 78–84 (2006).
96. Zang, D., Fan, P., Cai, X., Huang, J., Ru, L., Zeng, Z., Liang, G., Huang, Y., “Properties of ZnO thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering under different plasma power“, *Appl. Phys. A*, 97: 437–441 (2009).
97. Samarasekara, P., Yapa, N.U.S., Kumara, N.T.R.N., Perera, M.V.K., *Bull. Mater. Sci.*, 30(2): 113–116 (2007).
98. Epurescu, G., Dinescu, G., Moldovan, A., Birjega, R., Dipietrantonio, F., Verona, E., Verardi, P., Nistor, L.C., Ghica, C., Van Tendeloo, G., Dinescu, M., “p-type ZnO thin films grown by RF plasma beam assisted Pulsed Laser Deposition“, *Superlattices Microstruct.*, 42: 79–84 (2007).
99. Bhuvana, K.P., Elanchezhiyan, J., Gopalakrishnan, N., Shin, B.C., Balasubramanian, T. “Realization of p-type conduction in  $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{AlN})_x$  thin films grown by RF magnetron sputtering“, *J. Alloys Compd.*, 478: 54–58 (2009).
100. Wang, C., Chen, Z., He, Y., Li, L., Zang, D., “Structure, morphology and properties of Fe-doped ZnO films prepared by facing-target magnetron sputtering system“, *Appl. Surf. Sci.*, 255: 6881–6887 (2009).
101. Wang, Q.P., Zhang, D.H., Ma, H.L., Zhang, X.H., Zhang, X.J., “Photoluminescence of ZnO films prepared by r.f. sputtering on different substrates“ *Appl. Surf. Sci.*, 220: 12–18 (2003).
102. Prasada Rao, T., Santhosh Kumar, M.C., Safarulla, A., Genesan, V., Barman, S.R., Sanjeeviraja, C., Physical properties of “ZnO thin films deposited a tvarious substrate Temperatures using spray pyrolysis“ *Phys. B*, 405: 2226–2231 (2010).
103. Cullity, B.D., “in Elements of X-Ray Diffractions“, *Addison-Wesley Reading*, 102, (1978).

104. Deng, X., Deng, H., Wei, M., Chen, J., "Preparation of highly transparent conductive Al-doped ZnO thin films and annealing effects on properties", *J. Mater Sci: Mater Electron*, 23: 413-417 (2012).
105. Wang, S., Liu, X., Zhang, J., "Effects of substrate temperature on the properties of heavy Ga-doped ZnO transparent conductive film by RF magnetron sputtering", *J.Phys.: Conf. Ser.*, 188: 012017 (2009).
106. Lee, W.J., Cho C.R., Cho K.M., Jeong, S.Y. , "Rapid thermal annealing effect of Al-doped ZnO thin films", *J. Korean Phy. Soc.*, 47: 296 (2005).
107. Yang, W., Wu, Z., Liu, Z., Pang, A., Tu, Y. Feng, Z., "Room temperature deposition of Al-doped ZnO films on quartz substrates by radio-frequency magnetron sputtering and effects of thermal annealing", *Thin Solid Films*, 519: 31-36 (2010).
108. Prabakar, K., Kim, C., Lee, C., "UV, violet and blue-green luminescence from RF sputter deposited ZnO:Al thin films", *Cryst.Res. Technol.*, 40: 1152, (2005).
109. Mahmood, A., Ahmed, N., Raza, Q., Muhammad Khan, T., Mehmood, M., Hassan, M. M., Mahmood, N., "Effect of thermal annealing on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by the reactive e-beam evaporation technique ", *Phys. Scr.*, 82: 065801 (2010).
110. Zeng, H., Duan, G., Li, Y., Yang, S., Xu, X., Cai, W., "Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls", *Adv. Funct. Mater.*, 20: 561-572 (2010).
111. Fang, Z., Wang, Y., Xu, D., Tan, Y., Liu, X., "Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates", *Opt. Mater.*, 26: 239-242 (2004).
112. Zhang, D. H., Xue Z.Y., Wang Q.P, "The mechanisms of blue emission from ZnO films deposited on glass substrate by r.f. magnetron sputtering", *J.Phys.D: Apply.Phys.*, 35: 2837-2840 (2002).
113. Li, L. M., Du, Z. F., Wang, T. H., "Enhanced sensing properties of defect-controlled ZnO nanotetrapods arising from aluminum doping", *Sensors and Actuators B.*, 147: 165-169 (2010).
114. Djelloul, A., Aida, M.S., Baugdira, J., "Photoluminescence, FTIR and X-ray diffraction studies on un doped and Al-doped ZnO thin films grown on polycrystalline  $\alpha$ -alumina substrates by ultrasonic spray pyrolysis", *Journal of Luminescence*, 130: 2113-2117 (2010).

115. Shan, F. K., Yu, Y. S., “Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films“, *Journal of the European Ceramic Society*, 24: 1869-1872 (2004).
116. Balakrishnan, L., Gowrishankar, S., Elanchezhyan, J., Gopalakrishnan, N., “Influence of Al concentration on electrical, structural and optical properties of Al-As codoped p-ZnO thin films“, *Physica B*, 406: 4447–4452 (2011).
117. Kim, J. H., Shin, T.H., Yang, K.J., Jeong, J., Choi B., “Abstraction of Blue Photoluminescence in Al-Doped ZnO Nanoparticles Prepared by Electron Beam Deposition“, *Applied Physics Express*, 5: 012603 (2012).
118. Kukreja, L. M., Misra, P., Fallert, J., Phase, D. M., Kalt, H., “Correlation of spectral features of photoluminescence with residual native defects of ZnO thin films annealed at different temperatures“, *J. Appl. Phys.*, 112: 013525 (2012).
119. Pati, S., Majumder, S.B., Banerji, P., “Role of oxygen vacancy in optical and gas sensing characteristics of ZnO thin films“, *Journal of Alloys and Compounds*, 541: 376–379 (2012).
120. Wang, S.K., Lin, T.C., Jian, S.R., Juang, J.Y., Jang, J.S.C., Tseng, J.Y., “Effects of post-annealing on the structural and nanomechanical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited on glass substrate by rf-magnetron sputtering“, *Appl. Surf. Sci.*, 258: 1261–1266 (2011).
121. Çörekçi, S., Öztürk, M.K., Çakmak, M., Özçelik, S., Özbay, E., “The influence of thickness and ammonia flow rate on the properties of AlN layers“, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15: 32–36 (2012).
122. Altuntas, H., Altindal, S., Corekci, S., Ozturk, M. K., Ozcelik, S., “Electrical characteristics of Au/n-GaAs structures with thin and thick SiO<sub>2</sub> dielectric layer“, *Semiconductors*, 45: 1286–1290 (2011).
123. Suche, M., Christoulakis, S., Katsarakis, N., Kitsopoulos, T., Kiriakidis, G., “Comparative study of zinc oxide and aluminum doped zinc oxide transparent thin films grown by direct current magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*, 515: 6562-6566 (2007).
124. Singh, C.S., Agarwal, G., Rao, G.D., Chaudhary, S., Singh, R., “Effect of hydrogen peroxide treatment on the electrical characteristics of Au/ZnO epitaxial Schottky diode“, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14: 1-4 (2011).
125. Luka, G., Krajewski, T., Wachnicki, L., Witkowski, B., Lusakowska, E., Paszkowicz, W., Guziewicz, E., Godlewski, M., “Transparent and conductive undoped zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition“, *Phys. Status Solidi A*, 207: 1568-1571 (2010).

126. Telefoncu, A., "İmmobilize Enzimler", Enzimoloji, ***Biyokimya Lisans Üstü Yazokulu***, Kuşadası, 1-2-3-4-9 (1999).
127. Olsan, A., "Glucose and glucose containing syrups", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ***VCH Publishers***, New York, A. 12: 457-475 (1991).
128. Alegret, S., Dominguez, C., Munoz, J., "Glucose biosensors based on a reagentless graphite-epoxy screen-printable biocomposite", ***Sensors and Actuators B***, 45: 55-62 (1997).
129. Wang, J., "In vivo glucose monitoring: Towards 'Sense and Act' feedback-loop individualized medical systems", ***Talanta***, 75:636-641(2008)
130. Habermüller, K., Mosbach, M., Schuhmann, W., "Electron-transfer mechanisms in amperometric biosensors", ***Fresenius J. Anal. Chem.***, 366:560-568(2000).
131. Gispen, W. H., Biessels, G. J., "Cognition and synaptic plasticity in diabetes mellitus", ***Trends Neurosci***, 23(11):542-9(2000).
132. Sljukia, B., Banks, C.E., Salter, C., Crossiey, A., "Electrochemically polymerized composites of multi walled carbon nanotubes and poly(vinylferrocene) and their use as modified electrodes", ***Application to glucose sensing***, *Analyst*, 131: 670-677 (1995)
133. Singh, S., Chaubey, A., Malhotra, B.D., "Amperometric cholesterol biosensor based on immobilized cholesterol esterase and cholesterol oxidase on conduction polypyrrole films", ***Analytica Chimica Acta***, 502: 229-234 (2004).
134. Yıldırımoglu, F., "Kolesterol Tayini İçin Yeni Bir Biyosensör Hazırlanması", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 12 (2009).
135. Wang, H., Mu, S., "Bioelectrochemical characteristics of cholesterol immobilized in a polyaniline film", ***Sensor and Actuators B***, 56: 22-30 (1999).
136. Suman, Pundir, C.S., "Co-immobilization of cholesterol esterase, cholesteroloxidase and peroxidase onto alcylamine glass beads for measurement of totalcholesterol in serum", ***Current Applied Physics***, 3: 129-133 (2003).
137. Saha, S., Gupta V., "Influence of surface defects in ZnO thin films on its biosensing response character", ***Journal of Applied Physics***, 110: 064904 (2011).

138. Lee, C. T., Chiu Y. S., Ho, S.C., Lee, Y. J., “Investigation of a Photoelectrochemical Passivated ZnO-Based Glucose Biosensor”, *Sensors: 11*, 4648-4655 (2011).
139. Singh, S. P., Arya, S. K., Pandey P., Malhotra, B. D., Saha, S. “Cholesterol biosensor based on rf sputtered zinc oxide nanoporous thin film” *Appl. Phys. Lett.* 91, 063901 (2007).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DURUKAN KARS, İlknur  
 Uyuğu : T.C  
 Medeni hali : Evli  
 Doğum tarihi ve yeri : 20.05.1982 - ANKARA  
 Telefon : 0 (312) 202 37 67  
 e-mail : ilknurdurukan@gazi.edu.tr

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2007
Tezsiz yüksek lisans	Gazi üniversitesi / Fizik Öğretmenliği	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2004
Lise	Rauf Denктаş Lisesi	2000

### Yabancı Dil

İngilizce

### YAYIN LİSTESİ

#### A. Science Citation Index (SCI) Tarafından Taranan Dergilerde Yayınlanan Makaleler

[A1]. Durukan Kars, İ., Özen Y., Kızılkaya K., Öztürk, M.K., Mammadov, T.S., Özçelik, S., “Effects of annealing and deposition temperature on the structural and optical properties of AZO thin films”, J. Mater Sci: Mater Electron, DOI 10.1007/s10854-012-0957-5 (2012).

- [A2]. **Kars, İ.**, Çetin, S.Ş., Kınacı, B., Sarıkavak, B., Bengi, A., Altuntaş, H., Öztürk, M.K., Özçelik, S., “Influence of thermal annealing on the structure and optical properties of DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films”, Surf. Interface Anal., DOI 10.1002/sia.3373 (2010).
- [A3]. Çetin, S.Ş., Kınacı B., Asar, T., **Kars, İ.**, Mammadov, T.S., Öztürk, M.K., Özçelik, S., “Effect of different  $P/As$  ratio on the optical and structural properties of  $GaAs_{1-x}Px/GaAs$ ”, Surf. Interface Anal., DOI: 10.1002/sia.3265 (2010).
- [A4]. Altuntas, H., Bengi, A., Aydemir, U., Asar, T., Cetin, S.S., **Kars, I.**, Altindal, S., Ozcelik, S., “Electrical characterization of current conduction in  $Au/TiO_2/n-Si$  at wide temperature range”, Materials Science in Semiconductor Processing, 12: 224–232 (2009).

### **Uluslararası Kongre Tebliğleri**

- [B1]. **Kars, İ.**, Çetin, S.Ş., Öztürk, M., Sarıkavak, B., Agaliyeva, S.T., Altuntaş, H., Mammadov, T.S., Özçelik, S., “The structural and optical analysis of the graded 1  $\mu m$  thick  $n-GaAs_{1-x}Px/GaAs$  structures”, 18-20, Fifth International Scientific-Technical Conference: Topical Problems of Physics, June 25-27 2008, Baku, Azerbaijan.
- [B2]. Çetin, S.Ş., Kınacı, B., Asar, T., **Kars, İ.**, Öztürk, M.K., Mammadov, T.S., Özçelik, S., “Effect of Different  $As/P$  Ratio on the Optical and Structural Properties of  $GaAs_{1-x}Px/GaAs$ ”, 320, 13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, October 18-23, 2009, Antalya, Turkey.

[B3]. Kars, İ., Çetin, S.Ş., Kınacı, B., Sarıkavak, B., Bengi, A., Altuntaş, H., Öztürk, M.K., Özçelik, S., “Influence of thermal annealing on the structure and optical properties of DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films”, 319, 13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, October 18-23, 2009, Antalya, Turkey.

[B4]. Kars İ., Özen Y., Kızılkaya K., Öztürk M.K., Mammedov T., Özçelik S., “Effects of Annealing on The Structural and Optical Properties of Al:ZnO Thin Films”, 789, Turkish Physical Society 28<sup>th</sup> International Physics Congress, 6-9 September 2011, Bodrum, Turkey.

### C. Ulusal Kongre Tebliğleri

[C1]. Kars, İ., Asar, T., Çetin, S.Ş., Öztürk, M.K., Özçelik, S., “Tavlama Sıcaklığının TiO<sub>2</sub> Filmleri Üzerindeki Etkisi”, 16. Yoğun Madde Fiziği Kongresi, 6 Kasım 2009, Ankara, Türkiye.