

Döndürerek Kaplama Yöntemi ile Hazırlanan ZnO:Al İnce Filmlerin Üretilmesi ve
Karakterizasyonu

Sena Altuncu Kök

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ağustos 2020

Characterization and Production of ZnO:Al Thin Films Prepared by Spin Coating Method

Sena Altuncu Kök

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

August 2020

Döndürerek Kaplama Yöntemi ile Hazırlanan ZnO:Al İnce Filmlerin Üretilmesi ve
Karakterizasyonu

Sena Altuncu Kök

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Peker

Ağustos 2020

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Peker danışmanlığında hazırlamış olduğum “Döndürerek Kaplama Yöntemi ile Hazırlanan ZnO:Al İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 04/08/2020

Sena Altuncu Kök

İmza

ÖZET

İlerleyen teknoloji ile birlikte birçok çalışma alanına sahip olan ZnO ve Al katkılı ZnO malzemeleri, optoelektronik teknolojisindeki uygulamaları ile de oldukça dikkat çekmektedirler. Bu çalışmada 5 kat kaplama yapılarak 500 °C ve 600 °C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı tavllanmış katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmleri döndürerek kaplama yöntemi ile cam tabanlar üzerine üretilmişlerdir. Üretilen bu filmlerin yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özellikleri çeşitli analiz teknikleri ile incelenerek, hem farklı oranlarda katkılanan Al elementinin hem de tavlama sıcaklığının filmler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. X-ışını kırınım cihazıyla belirlenen filmlerin yapısal özelliklerinden filmlerin hepsinin hegzagonal ve polikristal yapıda oldukları tespit edilmiştir. Filmlerin kalınlıkları ve bazı optik özelliklerini tanımlayan parametreleri (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) spektroskopik elipsometre ile belirlenmiş ve kalınlık değerleri 117-154 nm arasında ölçülmüştür. Optik metot ile belirlenen ölçümlerden filmlerin tümünün direkt bant geçişli ve yasak enerji aralıklarının 3,23 eV-3,27 eV arasında oldukları bulunmuştur. Filmlerin görünür dalga boyundaki (400 nm-700 nm) maksimum geçirgenliklerinin % 77-% 94 arasında olduğu tespit edilmiştir. Filmlerin fotoluminesans spektrumlarından tuzaklar tanımlanmıştır. Elde edilen filmlerin yüzey morfolojileri ve elementel analizleri sırasıyla; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ile belirlenmiştir. Üretilen filmlerin yüzey topografileri ve yüzey pürüzlülükleri Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile tespit edilmiştir. Sıcak-uç yöntemi ile filmlerin hepsinin n tipi elektriksel iletim tipine sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin elektriksel özelliklerinden biri olan özdirenç değerleri ise dört uç tekniği ile ölçülmüştür. Yapılan incelemeler sonucunda tavlama sıcaklığının ve Al katkısının filmlerin yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özellikleri üzerinde iyileştirici bir etkisinin olduğu neticesine varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: ZnO Filmleri, Al Katkılı ZnO Filmleri, Döndürerek Kaplama Yöntemi, X-ışını Kırınımı (XRD), Spektroskopik Elipsometre, UV, Fotoluminesans, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Dört Uç Tekniği.

SUMMARY

ZnO and Al doped ZnO materials, which have many working areas with advancing technology, attract attention with their applications in optoelectronic technology. In this study, ZnO and % 0.75, % 1 and % 1.25 Al doped ZnO films which have coated 5 layers on the glass substrates and have annealed at 500 °C and 600 °C annealing temperatures individually have been produced by using spin coating method. The structural, optical, surface and electrical properties of these films were analyzed by various analysis techniques and the effect of Al element which was added in different ratios and also the effect of annealing temperature on the films were investigated. From the structural properties of the films determined with the X-ray diffraction device, it was determined that all of the films are hexagonal and polycrystalline. The thicknesses of the films and the parameters that define some optical properties of the films (refractive index and extinction coefficient) were determined by spectroscopic ellipsometry and thickness values were measured between 117-154 nm. All of the films determined by the optical method were found to have direct band transition and forbidden energy ranges between 3.23 eV-3.27 eV. It is determined that the maximum transmittance of the films at the visible light wavelength (400 nm-700 nm) is between % 77-% 94. Traps were identified from the photoluminescence spectra of the films. Surface morphology and elemental analysis of the films were determined by Scanning Electron Microscope (SEM) and the Energy Dispersive X-ray (EDX) Spectroscopy technique, respectively. The surface topographies and surface roughness of the produced films were determined by Atomic Force Microscope (AFM). All of the films were determined to have n-type electrical conductivity by using hot probe technique. The resistivity values, which are one of the electrical properties of the films, were measured with the four-probe technique. As a result of the working, it was concluded that the annealing temperature and Al doping have enhance effect on the structural, optical, surface and electrical properties of the films.

Keywords: ZnO Films, Al doped ZnO Films, Spin Coating Method, X-Ray Diffraction (XRD), Spectroscopic Ellipsometer, UV, Photoluminescence, Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), Atomic Force Microscope (AFM), Four-Probe Technique.

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim esnasında ve bu doktora tez çalışmasının her aşamasında yardımını ve desteğini esirgemeyen, bilimsel bilgi ve önerileriyle yönlendiren, bilimsel bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Gör. Mehmet Peker'e teşekkür ederim.

Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümünde XRD ve UV ölçümlerinin alınmasına izin veren, bu doktora tez çalışmasının her aşamasında bilimsel bilgi ve tecrübeleriyle beni yapıcı bir şekilde yönlendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet Şenol Aybek'e teşekkür ederim. Bilimsel bilgi ve tecrübeleriyle yardımcı olan değerli hocalarım Sayın Dr. Öğr. Gör. Tevfik Ünal ve Sayın Dr. Öğr. Gör. Derya Peker'e teşekkür ederim.

AFM, fotoluminesans, spektroskopik elipsometre ve dört uç ölçümlerinin alınmasına izin veren, bilimsel bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. İdris Akyüz ve Sayın Prof. Dr. Ferhunde Atay ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sema Kurtaran'a teşekkür ederim. SEM görüntülerimin alınmasında yardımcı olan bilimsel bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren değerli hocam Sayın Arş. Gör. Dr. Gökhan Kılıç'a teşekkür ederim.

XRD ve UV ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan değerli arkadaşım Hilal Rüzgar'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında, iyi ve kötü bütün anlarımda yanımda olan, sevgi ve desteklerini her zaman hissettiğim, en büyük moral kaynaklarım, varlıklarıyla beni mutlu eden çok değerli canım annem Makbule Altuncu'ya ve çok değerli canım babam Mehmet Ali Altuncu'ya sonsuz teşekkür ederim. Tanıştığımız günden beri hayatımın iyi ve kötü bütün anlarında yanımda olup bana güç ve moral veren, sevgi ve desteğini her zaman hissettiğim, varlığı ile mutlu olduğum çok değerli canım eşim Şakir Kök'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. TEORİK BİLGİ	7
3.1. Yarıiletkenler	7
3.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Teorisi	9
3.3. Yarıiletken Türleri	11
3.3.1. Katkısız (Has) yarıiletkenler	12
3.3.2. Katkılı yarıiletkenler	13
3.3.2.1. <u>n-tipi yarıiletkenler</u>	14
3.3.2.2. <u>p-tipi yarıiletkenler</u>	15
3.4. Yarıiletkenlerde Fermi Enerjisi	17
4. MATERYAL VE YÖNTEM	23
4.1. Çinko Oksit (ZnO) Yarıiletken Bileşikleri	23
4.2. Sol-Jel Yöntemi	27
4.2.1. Döndürerek kaplama yöntemi	29
4.3. Katkısız ZnO ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Döndürerek Kaplama Yöntemi ile Kaplama Deneyinin Yapılması	32
4.3.1. Cam tabanların temizlenmesi	32
4.3.2. Hazırlanacak numunelerin üretim şartlarının seçimi	33
4.3.2.1. <u>Çözelti hazırlamak için kullanılacak kimyasal malzemelerin ve çözeltinin molaritesinin seçimi</u>	33
4.3.2.2. <u>Cam taban üzerine damlatılacak çözelti miktarının belirlenmesi</u>	34

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3.2.3. <u>ZnO çözeltisi içerisine katılacak Al yüzdesinin seçimi</u>	34
4.3.2.4. <u>Tabanın dakikada kaç devir döneceğinin ve bu devirdeki dönüş süresinin seçimi</u>	35
4.3.2.5. <u>Kaplamanın kaç kat olacağıın belirlenmesi</u>	35
4.3.2.6. <u>Kurutma sıcaklığının seçimi</u>	35
4.3.2.7. <u>Tavlama sıcaklığının seçimi</u>	36
4.3.3. Cam üzerine damlatılan kaplama çözeltisinin hazırlanması	36
4.3.4. Katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilmesi	39
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
5.1. Katkısız ZnO ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Yapısal Özellikleri	43
5.1.1. X-Işını kırınımı	43
5.1.1.1. <u>Üretilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinin incelenmesi</u>	49
5.2. Katkısız ZnO ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Kalınlıklarının Spektroskopik Elipsometri Tekniği ile Belirlenmesi	60
5.2.1. Spektroskopik elipsometri tekniği	60
5.2.1.1. <u>Üretilen filmlerin kalınlık ölçümleri</u>	63
5.3. Katkısız ZnO ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Optik Özellikleri	67
5.3.1. Temel soğurma.....	70
5.3.1.1. <u>Direkt (doğrudan) bant geçişi</u>	72
5.3.1.2. <u>İndirekt bant geçişi</u>	73
5.3.2. Yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralıklarının optik metot ile belirlenmesi.....	74
5.3.3. Üretilen filmlerin UV ölçümleri	75
5.3.4. Fotolüminesans tekniği	86
5.3.4.1. <u>Üretilen filmlerin fotolüminesans spektrumları</u>	88
5.4. Katkısız ZnO ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi	93
5.4.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	93

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.4.1.1. <u>Üretilen filmlerin AFM analizleri</u>	96
5.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektron dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX)	105
5.4.2.1. <u>Üretilen filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinin incelenmesi</u>	108
5.4.2.2. <u>Üretilen filmlerin EDX analizleri</u>	118
5.5. Katkısız ZnO ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Elektriksel Özellikleri	125
5.5.1. Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik ve mobilite	125
5.5.2. Sıcak uç yöntemi (hot probe)	128
5.5.2.1. <u>Üretilen filmlerin sıcak uç yöntemi (hot probe) ile iletkenlik tiplerinin belirlenmesi</u>	129
5.5.3. Dört uç yöntemi	130
5.5.3.1. <u>Üretilen filmlerin öz direnç değerlerinin dört uç yöntemi ile belirlenmesi</u>	132
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	137
KAYNAKLAR DİZİNİ	143
ÖZGEÇMİŞ	156

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Li atomunun, Li molekülünün ve Li kristalinin enerji seviyeleri.....	10
3.2. Yalıtkan, yarıiletken ve metal malzemelerin bant yapısı	10
3.3. Katkısız yarıiletkenlerde farklı sıcaklıklarda bant yapısı durumları a) $T = 0$ K, b) $T > 0$ K	12
3.4 (a) Saf silisyum yapısı (b) Katı silisyum içerisine katılanmış donör atomu.....	14
3.5. n tipi yarıiletkende donör enerji seviyesi (E_d)	15
3.6. Katı silisyum içerisine katılanmış akseptör atomu	16
3.7. p tipi yarıiletkende akseptör enerji seviyesi (E_a)	17
3.8. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun E enerjisine göre değişimi	18
3.9. Katkısız yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi	21
3.10. n tipi ve p tipi katılanmış yarıiletkenlerin fermi enerji seviyeleri	22
4.1. (a) ve (b) ZnO'nun wurtzite kristal yapısı	24
4.2. Bu çalışmada kullanılan döndürerek kaplama deneyi aşamalarının gösterimi.....	30
4.3. Katkısız çinko oksit ve katkı kaynağı olan alüminyumun çözeltilerinin hazırlanma aşaması şeması.....	37
4.4. (a) Katkısız ZnO filmlerinin çözeltisinin fotoğrafı (b) Katkılamadan önce elde edilen, Al katkılarının yapılabilmesi için hazırlanan çözeltinin fotoğrafı.....	38
4.5. Deneyde elde edilen katkısız ZnO, % 0,75 Al katkılı ZnO, % 1 Al katkılı ZnO ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin çözeltilerinin fotoğrafları.....	39
4.6. Bu çalışmada kullanılan döndürerek kaplama deney düzeneği.....	40
4.7. WS-400-6NPP-Lite Laurell markalı döndürerek kaplama cihazı.	41
4.8. Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen katkısız ve Al katkılı ZnO ince filmlerinin üretim şeması.....	42
5.1. Kristal düzlemleri tarafından x-ışını kırınımı.....	46
5.2. D8 ADVANCE BRUKER marka x ışını kırınım cihazı	49
5.3. 500 °C'de tavlanmış filmlerin (a) x ışını kırınım desenleri. (b) (002) piki için katkılama oranına (%) karşılık şiddet grafiği.	50
5.4. 600 °C'de tavlanmış filmlerin (a) x ışını kırınım desenleri. (b) (002) piki için katkılama oranına (%) karşılık şiddet grafiği.	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.5. Spektroskopik elipsometre cihazının çalışma prensibi.....	60
5.6. OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı.....	63
5.7. 500 °C’de tavlanan filmlerin dalga boyuna karşı Δ değerleri.....	65
5.8. 600 °C’de tavlanan filmlerin dalga boyuna karşı Δ değerleri.....	65
5.9. Bir atomun iki enerji seviyesi arası soğurma olayı.....	67
5.10. Yarıiletken malzemede meydana gelen temel soğurma olayı	71
5.11. Yarıiletken bir malzemede temel absorpsiyon (soğurma) spektrumu	72
5.12. Bir yarıiletken malzemede direkt bant geçişi	73
5.13. Bir yarıiletken malzemede indirekt bant geçişi	74
5.14. $(\alpha h\nu)^{1/n}$ ’nin $h\nu$ enerjisine göre değişim grafiği	75
5.15. Solid Spec-3700 DUV Spectrophotometer cihazının fotoğrafı.....	76
5.16. 500 °C’de tavllanmış filmlerin temel absorpsiyon spektrumları.....	76
5.17. 600 °C’de tavllanmış filmlerin temel absorpsiyon spektrumları.....	77
5.18. 500 °C’de tavllanmış filmlerin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.....	79
5.19. 600 °C’de tavllanmış filmlerin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.....	79
5.20. 500 °C’de tavllanmış filmlerin dalga boyuna karşılık geçirgenlik grafikleri.....	80
5.21. 600 °C’de tavllanmış filmlerin dalga boyuna karşılık geçirgenlik grafikleri.....	81
5.22. 500 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kırılma indisi spektrumları.....	83
5.23. 600 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kırılma indisi spektrumları.....	84
5.24. 500 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin sönüm katsayısı spektrumları.....	85
5.25. 600 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin sönüm katsayısı spektrumları.....	85
5.26. Fotoluminesans ölçümü yapılırken kullanılan düzenek	87
5.27. Perkin Elmer LS55 Fluorescence Spectrometer cihazının fotoğrafı.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.28. 500 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin fotolüminesans spektrumları.....	89
5.29. 600 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin fotolüminesans spektrumları.....	89
5.30. AFM cihazının çalışma prensibinin şematik görünümü.....	95
5.31. Bu tez çalışmasında kullanılan AFM cihazının fotoğrafı.....	96
5.32. 500 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.....	98
5.33. 500 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü	98
5.34. 500 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü	99
5.35. 500 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü	99
5.36. 600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.....	100
5.37. 600 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü	100
5.38. 600 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü	101
5.39. 600 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü	101
5.40. 500 °C’de tavllanmış filmlerin Al katkı yüzdelere (%) karşılık Ra ve Rq pürüzlülük değerleri grafiği	103
5.41. 600 °C’de tavllanmış filmlerin Al katkı yüzdelere (%) karşılık Ra ve Rq pürüzlülük değerleri grafiği	103
5.42. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi.....	106
5.43. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazının fotoğrafı.....	108

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.44. 500 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	109
5.45. 500 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri	110
5.46. 500 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri	111
5.47. 500 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri	112
5.48. 600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	113
5.49. 600 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri	114
5.50. 600 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri	115
5.51. 600 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri	116
5.52. 500 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filminin EDX spektrumu	120
5.53. 500 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin EDX spektrumu	120
5.54. 500 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin EDX spektrumu	121
5.55. 500 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin EDX spektrumu	121
5.56. 600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filminin EDX spektrumu	122
5.57. 600 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin EDX spektrumu	123
5.58. 600 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin EDX spektrumu	123
5.59. 600 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin EDX spektrumu	124
5.60. Sıcak uç yönteminin çalışma prensibi	128
5.61. Çalışmada kullanılan sıcak uç yöntemi düzeneği.....	129
5.62. Dört uç yönteminin çalışma prensibi.....	131
5.63. Keithley 2601A Lucas Labs PRO4 cihazının fotoğrafı.....	132

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.64. 500 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin katkı yüzdesine karşılık özdirenç değerleri.....	135
5.65. 600 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin katkı yüzdesine karşılık özdirenç değerleri.....	136



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. 500 °C’de tavllanmış filmlerin bazı kristal yapı parametreleri	54
5.2. 600 °C’de tavllanmış filmlerin bazı kristal yapı parametreleri	54
5.3. Standart ZnO’ya ait JCPDS kart no: 01-070-8070 kartındaki (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait kırınım açıları (2θ), düzlemler arası mesafeleri (d), pik şiddetleri ve ZnO’nun kristal yapısı	55
5.4. 500 °C ve 600 °C’lerde tavllanmış katkısız ve Al katkılı tüm ZnO filmlerinin a, c örgü sabitleri ve c/a oranları	56
5.5. 500 °C’de tavllanmış filmlerin (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait tane boyutu değerleri.....	56
5.6. 600 °C’de tavllanmış filmlerin (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait tane boyutu değerleri.....	57
5.7. 500 °C ve 600 °C’lerde tavllanmış tüm filmlerin (002) düzlemi için; β , D, $\langle e \rangle$ ve δ değerleri.....	57
5.8. 500 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlık değerleri.....	66
5.9. 600 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlık değerleri.....	66
5.10. 500 °C ve 600 °C’lerde tavlanan filmlerin AFM cihazından alınan R_a ve R_q yüzey pürüzlülük değerleri.....	102
5.11. 500 °C’de tavllanmış katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin içerisindeki Zn, O ve Al elementlerine ait EDX analizi ile tespit edilmiş ağırlık ve atomik yüzdeleri.....	122
5.12. 600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin içerisindeki Zn, O ve Al elementlerine ait EDX analizi ile tespit edilmiş ağırlık ve atomik yüzdeleri.....	124

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans, absorpsiyon
Å	Angström
A_n	Cauchy parametresi
A_k	Urbach parametresi
a,c	Örgü sabiti
B_n	Cauchy parametresi
B_k	Urbach parametresi
eV	Elektron volt
c	Işığın serbest uzaydaki hızı
cm	Santimetre
C_n	Cauchy parametresi
°C	Santigrat derece
D	Tane boyutu
d	Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
d_0	Malzemenin bozulma olmadığı standart düzlemler arası mesafesi
E	Enerji, elektrik alan
E_F	Fermi enerji seviyesi
E_{Fi}	Katkısız yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi
E_a	Akseptör enerji seviyesi
E_c	İletim bandının minimum enerji seviyesi
E_d	Donör enerji seviyesi
E_g, E_b	Yasak enerji aralığı
E_v	Valans bandının maksimum enerji seviyesi
e	Elektron yükü
$\langle e \rangle$	Makro gerilme
$F(E)$	Fermi Dirac dağılım fonksiyonu
g	Gram
$g_e(E)$	İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$g_h(E)$	Valans bandındaki hol durum yoğunluğu
h, \hbar	Planck sabiti
I	Akım
$I(z)$	z yönünde ilerleyen bir ışık demeti için ışık şiddeti
I_0	Malzemeye gelen ışığın şiddeti
I_R	Optik yansıma şiddeti
I	Numune yüzeyini geçen ışığın şiddeti
J	Akım yoğunluğu
\vec{J}_e	Elektron akım yoğunluğu
\vec{J}_h	Hol akım yoğunluğu
K	Kelvin
k	Dalga vektörü, sönüm katsayısı, yay sabiti, düzeltme çarpanı
k_B	Boltzmann sabiti
M	Molar
meV	Milielektronvolt
mm	Milimetre
ml	Mililitre
m_e^*	İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
m_h^*	Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi
n	Kırılma indisi, iletim bandındaki elektron yoğunluğu
n_i	Katkısız (Has) yarıiletkenler için elektron yoğunluğu
n_o	Kırılma indisinin gerçel kısmı
n_i	Has yarıiletkenin taşıyıcı yoğunluğu
$n_i(T)$	Yarıiletkenin has taşıyıcı yoğunluğu
n_n	n -tipi yarıiletkende çoğunluk taşıyıcısı olan elektronların yoğunluğu
n_p	p -tipi yarıiletkende azınlık taşıyıcısı olan elektronların yoğunluğu
N_A	Akseptör yoğunluğu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
N_D	Donör yoğunluğu
N_m	Nanometre
\bar{n}	Kompleks kırılma indisi
n_1	Havanın kırılma indisi
n_2	Tabanın kırılma indisi
n_o	Kırılma indisinin sanal kısmı
p_n	n tipi yarıiletkende azınlık taşıyıcı hollerin yoğunluğu
p_p	p tipi yarıiletkendeki çoğunluk taşıyıcısı hollerin yoğunluğu
p	Valans bandındaki hol yoğunluğu
p_i	Has yarıiletkenler için hol yoğunluğu
q	Serbest elektronun elektriksel yükü
R	Yansıma katsayısı
R_p	Gelme düzlemine paralel polarize ışığın kompleks yansıma katsayısı
R_s	Gelme düzlemine dikey polarize ışığın kompleks yansıma katsayısı
R_{pm}	Dakikadaki devir sayısı
R_{ms}	Root mean square
R_a	Ortalama pürüzlülük
R_q	rms pürüzlülük
R_{pv}	Pik vadi pürüzlülük
s	Saniye
T	Mutlak sıcaklık, geçirgenlik
t	Malzeme kalınlığı
V	Işığın içinden geçtiği ortamın hızı, elektrik yükünün ortalama hızı
V	Gerilim
V_e	Elektronların ortalama sürüklenme hızı
V_h	Hollerin ortalama sürüklenme hızı
z	Malzeme kalınlığı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
λ	Dalga boyu
ν	Gelen fotonun frekansı
λ_g	Fotonun yasak enerji aralığındaki dalga boyu
α	Soğurma katsayısı
β	Yarı pik genişliği
γ	Dislokasyon yoğunluğu
Ψ	Psi (elipsometrik parametre)
Δ	Delta (elipsometrik parametre)
μ_e	Elektron mobilitesi
μ_h	Hol mobilitesi
μ_l	Mikrolitre
μm	Mikrometre
ρ	Özdirenç, kompleks yansıtma oranı
σ	Elektriksel iletkenlik
σ_e	Elektronlar için elektriksel iletkenlik
σ_h	Holler için elektriksel iletkenlik
σ_i	Has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik
Ωcm	Ohm santimetre
θ	Gelen ışık ile yansıtıcı düzlem arasındaki açı
θ_B	Bragg açısı
2θ	Kırınım açısı
φ	Gelen ışığın gelme açısı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Al	Alüminyum
As	Arsenik
B	Bor
C	Karbon
CBD	Kimyasal Banyo Depolama
CdS	Kadmiyum Sülfür
CdSe	Kadmiyum Selenit
CdTe	Kadmiyum Tellür
CVD	Kimyasal Buhar Depolama
DLE	Görünür Derin Seviye Emisyonu
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
Ga	Galyum
GaAs	Galyum Arsenit
GaP	Galyum Fosfür
GaSb	Galyum Antimonit
Ge	Germanyum
FWHM	Full Width at Half Maximum
HgS	Civa Sülfür
HgSe	Civa Selenit
In	İndiyum
InAs	İndiyum Arsenit
InSb	İndiyum Antimonid
InP	İndiyum Fosfit
ITO	İndiyum Kalay Oksit
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LED	Işık Yayan Diyot
MEA	Monoetanolamine

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Mg	Magnezyum
Mn	Manganez
MSE	Mean Square Error
NBE	Yakın Bant Kenar Emisyonu
P	Fosfor
PbSe	Kurşun Selenit
PbTe	Kurşun Tellürit
Sb	Antimon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum
SiC	Silisyum Karbür
Sn	Kalay
TCO	Saydam İletken Oksit
UKP	Ultrasonik Kimyasal Püskürtme
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işını Kırınımı
Zn	Çinko
ZnO	Çinko Oksit
ZnS	Çinko Sülfid
ZnSe	Çinko Selenit
ZnTe	Çinko Tellürit
α -Sn	Alfa-Kalay

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İlerleyen zamanla birlikte, duyulan ihtiyaçla, teknolojide büyük ölçekli cihazların yerini daha küçük ölçekli ve daha kullanışlı olan cihazlar almıştır. Bu ihtiyaç da ince film teknolojisinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur (Zor, 1982). Yarıiletken ince filmlerde bu teknolojinin içinde yer alan önemli malzemelerdendir. Son yıllarda yapılan akademik çalışmalarda, yarıiletken malzemeler malzeme bilimi, elektrik elektronik mühendisliği, fizik ve kimya bilimi gibi birçok alanda çeşitli ve geniş çaptaki mevcut uygulamaları sebebiyle araştırmacıların dikkatini çeken çok önemli malzemelerden birisi olmuştur. Yarıiletken malzemeler içerisinde de ZnO yarıiletken ince filmler son yıllarda son derece üstün özellikleri sebebiyle araştırmalarda tercih edilen malzemelerdendir. ZnO yarıiletken malzemelerinin fotovoltaik güneş pilleri, gaz sensörleri, UV dedektörleri gibi pek çok cihaz uygulamalarında kullanımı mevcuttur. Ayrıca ZnO bileşiğine çok çeşitli elementler katılarak (In, Li, Al ve Sn) fiziksel, kimyasal, yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel birçok özelliği değiştirilerek üretilecek cihazların kalitesi artırılabilir (Osali vd., 2018). Bu katkı elementlerinden olan alüminyum (Al) elementi, ZnO yarıiletken bileşiğinin içerisine katılarak malzemenin yukarıda bahsedilen bu özelliklerinin daha da iyileşmesi sağlanabilmektedir.

ZnO yarıiletken ince filmler üretebilmek için; moleküler demet epitaksi, pulslu lazer depolama, ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP), kimyasal banyo depolama (CBD), sol-jel yöntemi (döndürerek kaplama, daldırarak kaplama) gibi çok çeşitli kaplama yöntemleri kullanılmaktadır (Hsieh vd., 2007; Tsang vd., 2008; Wang vd., 2009; Kaur vd., 2015; Firdaus vd., 2012; Rahman vd., 2012; Terasako vd., 2019). Bu teknikler içerisinde sol-jel yöntemlerinden biri olan döndürerek kaplama yöntemi çok pahalı olmaması, kaplamanın başından sonuna kadar her adımını kontrol etme imkânı vermesi ve bu sayede de üretilecek filmin kullanım alanına göre, istenilen niteliklere sahip olmasının sağlanarak, üstün performansta filmler üretilebilmesi açısından önemli bir kaplama tekniğidir.

Malzemelerin özelliklerini teknolojinin gelişimine destek verecek şekilde iyileştirmek bilim insanlarının başlıca görevidir. Bu sebeple katıhal fiziği alanında ince film üreten araştırmacılar da sürekli olarak yenilikleri takip etmek durumundadırlar. Bu alanda

çalışan insanlar, daha kaliteli ve daha verimli filmler üretebilmek için deneylerini ve deney parametrelerini, kullandıkları kaplama yöntemine bağlı olarak çeşitlendirmek durumundadırlar. Buradan yola çıkarak yapmış olduğum bu doktora tez çalışmasında, çinko oksit içerisine Al katkıladığım filmlerden en iyi sonucu elde edebilmek için, döndürerek kaplama yöntemi parametrelerinde defalarca değişiklik yaparak deneylerimi gerçekleştirdim. Deneylerimi en iyi şekilde yorumlayabilmek için ise x-ışını kırınımı (XRD), UV analizi, spektroskopik elipsometre, fotoluminesans, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) ve dört-uç yöntemi gibi çok çeşitli analiz teknikleri kullandım. Buradan yola çıkarak yapmış olduğum bu doktora tez çalışmasının amacı; yüksek kalitede katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmler üreterek bu filmlerin fiziksel, yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özelliklerini geliştirmek ve bu filmlerin fotovoltaik güneş pili gibi optoelektronik cihaz uygulamalarında kullanılması için verimliliğini arttırmaktır.

Bu çalışmada, döndürerek kaplama yöntemi ile cam taban üzerine 5 kat kaplama yapılarak 500 °C ve 600 °C'lerde ayrı ayrı tavlanan katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmleri üretilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Son yıllarda, ZnO yarıiletken ince filmlere katılan III. grup elementleri, optoelektronik uygulamalar gibi birçok teknolojik uygulama için tercih sebebidir. III. grup elementlerinden olan Al elementi, ZnO içerisine katıldığında zaman malzemenin geçirgenliğini ve elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde iyileştirebilmektedir. Özellikle güneş pili uygulamalarında, görünür dalga boyu bölgesinde, güneş radyasyonunun çoğunu iletebilecek kadar geniş optik bant aralığına (3,3 eV) sahip olması ve elektriksel iletkenliğinin yüksek olması nedeniyle güneş pillerinde n-tipi malzeme olarak kullanılabilmesi açısından çok değerlidir (Raghu vd., 2017).

Raghu vd. (2017) yazmış oldukları makalede, döndürerek kaplama yöntemi ile ITO cam üzerine ürettikleri katkısız ve % 1, % 2 ve % 3 Al katkılı ZnO filmlerinin yapısal, optiksel, elektriksel ve yüzeysel özelliklerini araştırmışlardır. Çinko kaynağı olarak çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) ve Al kaynağı olarak alüminyum klorit hidrat kullanmışlardır. Çözücü ve sabitleyici olarak ise 2-methoxyethanol ve di-etanol-amine (DEA) kullanmışlardır. Numuneleri 3000 rpm'de 60 s döndürmüş ve 10 kat kaplama işlemi yapmışlardır. Kurutma ve tavlama sıcaklığı ve süresi ise sırasıyla 350 °C 10 dakika ve 550 °C 2 saattir. Filmlerin XRD desenlerinden hepsinin polikristal yapıda olduğunu belirlemişlerdir. Al katkılı filmlerde (002) düzlemi boyunca daha baskın yönelmeler tespit etmişlerdir. UV ölçümlerinden, filmlerin 400–800 nm dalga boyu aralığında oldukça yüksek geçirgenliğe sahip oldukları ve Al katkısıyla geçirgenliğin arttığını belirlemişlerdir. % 2 ve % 3 Al katkısı ile görünür bölgede % 90'nın üzerinde geçirgenlik tespit etmişlerdir. Filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinin katkılama ile 3,25 eV'dan 3,32 eV'a yükseldiğini hesaplamışlardır. Katkılama ile AFM ölçümlerinden pürüzlülüğün ve elektriksel ölçümlerden tabaka direncinin azaldığını belirlemişlerdir. Üretilen filmlerin geçirgen iletken elektrot uygulamaları için oldukça uygun oldukları söylenmiştir.

Bu, (2014 a) yazmış olduğu makalesinde, sol-jel döndürerek kaplama metoduyla ürettiği % 1 Al katkılı ZnO ince filmlerin tavlama sıcaklığı üzerine etkisini araştırmıştır. Çinko kaynağı olarak çinko asetat dihidrat ve Al kaynağı olarak alüminyum nitrat nonahidrat ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) kullanmıştır. Bu kimyasallardan başka çözeltinin daha iyi çözünebilmesi

için isopropanol ve monoetanolamine (MEA) adlı kimyasallar kullanmıştır. Çözelti molaritesi olarak 0,7 M çözelti hazırlamıştır. Çözelti hazırlandıktan sonra 48 saat yaşlandırma işlemi yapmıştır (48 saat çözeltinin bekletilmesi işlemi). Döndürme devrini 3000 rpm olarak seçmiştir. 250 °C ve 400-550 °C (400 °C, 450 °C, 500 °C ve 550 °C) sıcaklıkları olmak üzere iki adımlı tavlama işlemiyle filmlerini tavlamıştır. XRD desenlerinden ürettiği bütün filmlerin hekzagonal wurtzite yapıda ve polikristal olduğunu belirlemiştir. Tavlama sıcaklıkları içerisinde en şiddetli pikin ve en az yarı pik genişliğinin (FWHM) 500 °C'de tavllanmış Al katkılı filme ait olduğunu tespit etmiştir. UV ölçümlerinden bant aralığının tavlama sıcaklığının artması ile arttığını tespit etmiştir. Makalesinde en düşük tavlama sıcaklığı olan 400 °C'de ürettiği film % 80 civarında geçirgenlik gösterirken tavlama sıcaklığının yükselmesi ile filmlerin geçirgenliklerinin % 92 civarına yükseldiğini belirlemiştir. SEM görüntülerinden yola çıkarak, sıcaklığın 400 °C'den 550 °C'ye yükselmesi ile tanelerin, küçük parçacıkların biraraya gelmesi neticesinde oluşan birbiriyle bağlantılı daha büyük parçacıklara dönüştüğünü belirlemiş ve bu sebeple filmlerin mikro yapısının tavlama sıcaklığına oldukça bağlı olduğunu belirtmiştir. Fotoluminesans spektrumlarından 385 nm (3,22 eV) ve 440 nm (2,82 eV) civarlarında emisyon piklerinin olduğunu tespit etmiştir. 385 nm'de gözlenen piklerin eksiton rekombinasyonundan kaynaklandığını, 440 nm'de gözlenen piklerin ise derin seviye emisyon pikleri olduğunu söylemiştir. Öz direncin 450 °C'de en düşük 550 °C'de en yüksek olduğunu ölçmüştür. Ayrıca yüksek iletkenlikte Al katkılı ZnO ince filmler üretmek için alüminyum nitrat kimyasalının elektriksel ölçümlerde etkili olduğunu belirlemiştir.

Srinatha vd. (2017) yazmış oldukları makalede, döndürerek kaplama yöntemi ile ürettikleri katkısız ve % 1, % 2 ve % 3 Al katkılı ZnO filmlerinin yapısal, mikro yapısal, optiksel ve fotoluminesans özelliklerini incelemişlerdir. Çinko kaynağı olarak çinko asetat dihidrat ve Al kaynağı olarak alüminyum klorit hidrat kullanmışlardır. Çözücü ve sabitleyici olarak ise sırasıyla 2-methoxyethanol ve di-ethanol-amine kullanmışlardır. Çözelti molaritesi 0,8 M'dir. Hazırladıkları çözeltiyi 48 saat boyunca yaşlandırma işlemine tabi tutmuşlardır. Numuneleri 60 s süre ile 3000 rpm'de döndürmüş ve 10 kat kaplama yapmışlardır. Kurutma ve tavlama sıcaklığı ve süresi ise sırasıyla, 350 °C ve 10 dakika ile 550 °C ve 2 saattir. XRD desenlerinden ürettikleri tüm filmlerin hekzagonal wurtzite yapıda ve polikristal olduğunu belirlemişlerdir. Katkılama arttıkça (002) düzlemine ait pikte artış ve tane boyutunda (D) katkılama ile azalma tespit etmişlerdir. UV ölçümlerinden filmlerin

geçirgenliklerinin görünür dalga boyunda katkılama ile arttığını ve en yüksek geçirgenliğin yaklaşık % 90 civarında geçirgenlikle % 2 ve % 3 Al katkılı filmlere ait olduğunu tespit etmişlerdir. Bu iki filmin geçirgen iletken oksit (TCO) uygulamalarında kullanmak için uygun olduğunu söylemişlerdir. Yasak enerji aralıklarının katkı artışı ile 3,18 eV'dan 3,34 eV'a yükseldiğini belirlemişlerdir. SEM görüntülerinden daha yüksek katkılardaki filmlerin düşük katkılı ve katkısız filme göre daha düzgün hale geldiğini söylemişlerdir. AFM görüntülerinden katkı artışıyla pürüzlülüğün azaldığını tespit etmişlerdir. Fotoluminesans spektrumlarından 362 nm (3,45 eV), 408 nm (3,03 eV), 450 nm (2,75 eV), 483 nm (2,56 eV) ve 530 nm (2,34 eV) dalga boylarında emisyon piklerinin olduğunu ölçmüşlerdir. En şiddetli fotoluminesans pikinin % 3 Al katkılı filme ait olduğunu tespit etmiş ve bu filmin LED gibi optoelektronik cihaz uygulamaları için uygun olduğunu söylemişlerdir.

Zaiour vd. (2019) yazmış oldukları makalede, % 2 ve % 3 Al katkılı ZnO filmlerinin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri üzerine katkılamanın ve sol-jel yöntemlerinden olan döndürerek kaplama ve daldırarak kaplama yöntemlerinin etkisini araştırmışlardır. Her iki kaplama metodunda da çinko kaynağı olarak çinko asetat dihidrat, Al kaynağı olarak alüminyum nitrat nonahidrat ve çözücü ve sabitleyici olarak ise sırasıyla etanol ve monoetanolamine kullanmışlardır. Çözelti molaritesi her iki yöntemde de 0,5 M'dır. Döndürerek kaplama yöntemiyle ürettikleri numuneleri 3000 rpm'de 30 s döndürmüş, daldırarak kaplama yöntemi ile ürettikleri numuneleri ise 30 mm/min hızında daldırıp geri çekmişlerdir. Kurutma ve tavlama sıcaklığı ve süresi ise sırasıyla, 220 °C ve 10 dakika ile 500 °C ve 2 saattir. Kat kaplama sayısını istedikleri film kalınlığına ulaşmaya kadar 6 kat kaplamadan 12 kat kaplamaya kadar yapmışlardır. XRD desenlerinden ürettikleri tüm filmlerin hekzagonal wurtzite yapıda ve polikristal olduğunu belirlemişlerdir. Filmlerin hepsinin (002) düzlemine doğru daha baskın yönelmelere sahip olduğunu görmüşlerdir. Her iki yöntemde de % 3 Al katkılanmış ZnO filmlerin kristallenmesinin daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Ancak, kaplama yöntemine göre kıyaslandığında, döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilmiş % 3 Al katkılı ZnO filmde hem pik şiddeti hem de tane boyutunun daha fazla olması sebebiyle daha iyi kristallenme olduğunu tespit etmişlerdir. UV ölçümlerinden % 85 civarı geçirgenlik tespit etmişlerdir. Filmlerin yasak enerji aralığı değerlerini, 3,15 eV-3,30 eV arasında bulmuşlardır. Fotoluminesans ölçümlerinde, bütün filmlerde 383 nm'de pik görmüşler ve bu pikin yakın bant kenarı emisyonu olduğunu söylemişlerdir. 550 nm'de

de emisyonu ait piki görmüşlerdir ancak bu pikin çok zayıf şiddetli olduğunu söylemişlerdir. Her iki yöntem ile üretilen filmlerin elektriksel ölçümlerinde de, öz direnç değerlerinin % 2 Al katkıli ZnO filminde en düşük değere sahip olduğunu belirlemişlerdir.



3. TEORİK BİLGİ

3.1. Yarıiletkenler

Elektronik endüstrisi, 20. yüzyılın ortalarından beri olağanüstü bir ilerleme kaydetmiştir ve günümüzde de bu ilerleyişini daha da artırarak, dünyanın en büyük endüstrilerinden biri haline gelmiştir. Yarıiletken cihazlar, elektronik endüstrisinin temelini oluştururlar (Sze ve Ng, 2006). Yarıiletken malzemeler, katıhal elektronik teknolojisinin geliştirilmesinde ve çeşitlendirilmesinde oldukça önemli bir yere sahiptirler. Bu malzemelerin çeşitlenmesi sayesinde de, ihtiyaca uygun farklı tipte cihazlar üretilerek, teknoloji bilimine fayda sağlanılmaktadır.

Yarıiletken cihazların geçmişi oldukça eski zamanlara dayanmasına rağmen, entegre devre teknolojisi son 20-30 yılda ilerleme göstermiştir. Metal yarıiletken kontaklar, 1874 yılında metal kontak ve yarıiletken arasındaki elektriksel iletimin asimetrik doğasını keşfeden Braun'un ilk çalışmalarına dayanmaktadır. Bu cihazlar, ilk çalışmalar esnasında radyoda dedektör olarak kullanılmıştır. 1906'da, Pickard, bir nokta temaslı dedektörü silikon yarıiletkeniyle yapmış ve bu çalışmasıyla patent almıştır. 1935 yılında, radyo dedektörlerde silikon nokta kontak diyotlar ve selenyum doğrultucular kullanılmıştır. İkinci Dünya Savaşı esnasında, kullanılan radar cihazlarında germanyum (Ge) diyotlar bulunmaktaydı. 1947'de Bell laboratuvarında ilk transistör yapılmıştır ve ilk transistörü yapan kişiler William Shockley, John Bardeen ve Walter Brattain isimli kişilerdir. Bu transistörde Ge kullanılmıştır. Entegre devreler, 1959 yılında Jack Kilby tarafından yapılmıştır ve bu icadın yapıldığı yıldan günümüze kadar gelen çalışmalarda, teknolojinin de ilerlemesiyle birlikte gelişen ve değişen birçok cihaz, yarıiletkenlerle üretilmektedir (Neaman, 2011).

Yarıiletkenler fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olan ve periyodik tablodaki çok çeşitli elementleri içine alan yapılardır. En çok bilinen yarıiletkenler: silisyum (Si), germanyum (Ge) ve alfa-kalay (α -Sn) gibi periyodik tablonun IV. grup elementleridir. Bu elementlerden Si ve Ge geçmişten günümüze kadar birçok teknolojik aygıt çalışmasında kullanılmış ve halen de kullanılmaktadır (Dikici, 2012). Bu çalışmalara örnek olarak: transistörleri, dedektörleri ve güneş pillerini verebiliriz. İlerleyen zamanla beraber

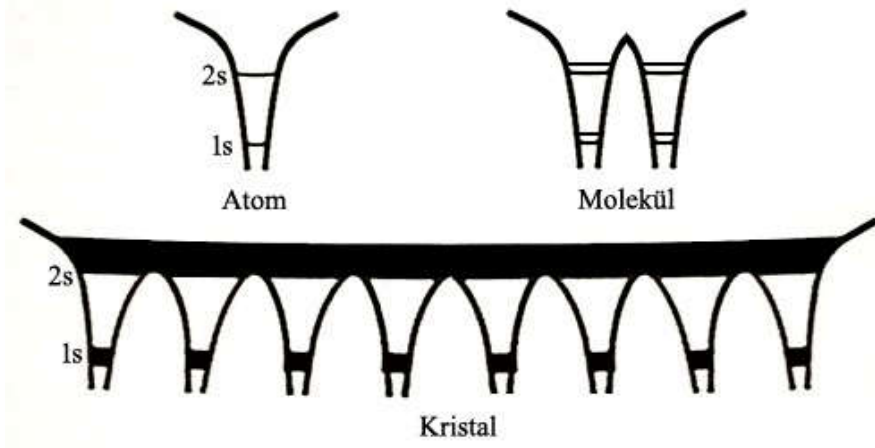
araştırmacılar, yarıiletken teknolojisini daha da geliştirerek Si ve Ge gibi yarıiletken bileşiklerden sonra, bileşik yarıiletken malzemeler üzerinde de çalışmalar yapmışlardır. Bileşik yarıiletkenler, yarıiletkenlerin optik ve elektriksel özelliklerini içeren optoelektronik uygulamalar açısından önemli malzemelerdir (Aydoğan, 2014). Bu bileşik yarıiletken malzemelerden biri, III-V grubu yarıiletken bileşikleridir. Bu bileşikler periyodik cetvelin üçüncü ve beşinci sütununda bulunan elementlerin bir araya getirilmesi ile oluşturulan yarıiletkenlerdir. III-V grubu yarıiletken bileşiklere örnek olarak: InSb, InAs, GaAs, GaP, InP ve GaSb gibi bileşikleri verebiliriz. Bir diğer önemli bileşik yarıiletken, II-VI grubu yarıiletken bileşikleridir. Bu bileşikler, periyodik cetvelin ikinci ve altıncı sütununda bulunan elementlerin bir araya getirilmesi ile oluşturulan yarıiletken bileşiklerdir. II-VI grubu yarıiletken bileşiklere örnek olarak: ZnO, ZnS, CdS, HgS, ZnSe, CdSe, HgSe, ZnTe ve CdTe gibi bileşikleri verebiliriz. II-VI grubu yarıiletken bileşikleri son yıllarda birçok çalışmada tercih edilmektedir. Bu yarıiletkenlerle birçok optoelektronik aygıt yapılmaktadır. Bu aygıtlar: kızılötesi fotodetektör, led ve lazer gibi aygıtlardır. Bir diğer ikili yarıiletken bileşik ise IV-IV grubu yarıiletkenlerdir. Bu bileşikler ise periyodik cetvelin dördüncü sütununda yer alan iki adet yarıiletken bileşiği içermektedir. Bu bileşiklere örnek olarak: SiC yarıiletken bileşiğini verebiliriz. Bileşik yarıiletkenler sadece ikili olarak değil aynı zamanda üç ve dört elementin bir araya getirilmesi ile de yapılabilir. Bu bileşiklere üçlü CdZnS ve GaInP yarıiletken bileşiklerini ve dördümlü InPAsSb ve CdIn₂S₃S yarıiletken bileşiklerini örnek olarak verebiliriz (Köse, 1993; Kul, 1996; Peker,1999; Arabacı, 2001; Aydoğan, 2014; Omar, 1975).

Yarıiletken malzemeler ile metal ve yalıtkan malzemelerden daha kusursuz kristaller, kristal büyütme teknolojisi ile üretilebilmektedir. Yarıiletkenler, elektronik cihazların hemen hemen çoğunda kullanılmaktadır. Bu cihazlara örnek olarak: transistörleri, fotoselleri, termistörleri, diyodları, gerilim düzenleyicileri, gaz sensörlerini, fotovoltaik güneş pillerini ve anahtarlama aygıtlarını verebiliriz. (Aydoğan, 2014). Bu cihazlar, bir devrede devre elemanı olarak tek başlarına veya entegre devrelerin bir parçasında kullanılabilirler (Kittel, 1996). Yarıiletken endüstrisi, kendi içinde hala gelişmeye ve olumlu yönde değişmeye devam etmektedir.

3.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Teorisi

Bant teorisi, kristal malzemelerin elektronik özelliklerini açıklamak için oluşturulmuş bir teoridir (Fox, 2014). Bant teorisini basitten karmaşığa doğru açıklamak için serbest lityum atomunu (Li) ele alırsak; serbest lityum atomu 1s enerji seviyesinde, zıt spinli 2 elektron ve 2s enerji seviyesinde, 1 elektron bulunduran bir atomdur. Yani Li atomunun $Li:1s^22s^1$ şeklinde elektronik konfigürasyonu bulunmaktadır. Tüm Li atomları aynı enerji seviyelerine ve aynı elektronik konfigürasyona sahiptirler. İki Li atomu birbirinden sonsuz uzakta bulduklarında, atomun birindeki elektronun diğer Li atomunun elektronuna etkisi çok çok azdır ve bu etki ihmal edilebilecek düzeydedir. Dolayısıyla bu atomlar birbirinden bağımsız halledirler. Böyle bir durumda atomdaki her bir elektronun kendine ait enerji seviyesi vardır ve enerji seviyelerine Pauli dışarlama ilkesine uyacak şekilde yerleşirler. Eğer ki bu iki atom bir molekül oluşturacak şekilde birbirleriyle yaklaştırılırsa, 1s enerji seviyesine eşit ve aynı enerji seviyesinde bulunmak isteyen, 4 adet elektronun bulunduğu bir sistem oluşur. Fakat Pauli Dışarlama ilkesine göre bu söz konusu olamaz. Çünkü bu ilkeye göre aynı enerji seviyesini sadece zıt spinli olacak şekilde iki elektron işgal edebilir. Bu durumda 1s seviyesi, enerji seviyeleri çok yakın olan iki farklı seviyeye ayrılır (Dikici, 2012; Aydoğan, 2014).

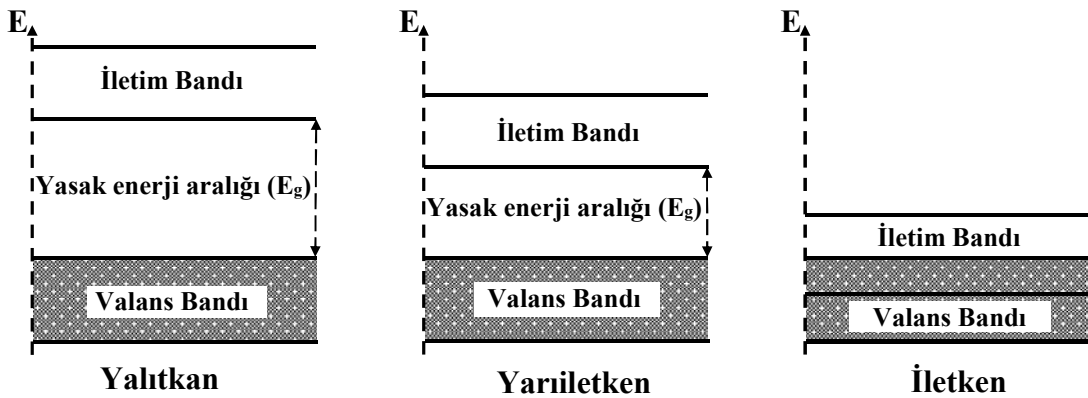
Aynı durum 2s enerji seviyesinde de meydana gelir ve 2s seviyesi de 2 farklı seviyeye ayrılır. Şayet N tane Li atomu birbiriyle etkileşecek şekilde yaklaşırsa, sistem N tane 1s enerji seviyesi ve N tane 2s seviyesi içerecektir. N, yaklaşık 10^{23} değerlerinde olan çok çok büyük bir sayıdır ve bu durumda, alt enerji seviyeleri birbirine o kadar yakın olur ki iki komşu enerji seviyeleri arasındaki fark 10^{-23} eV mertebesinde olur. Bu enerji farkı oldukça küçüktür ve bu sebeple enerji seviyelerinin ayrık olmadığı düşünülür. Bu durumda artık atomdaki kesikli enerji seviyeleri yerine, katı için sürekli enerji bantlarından söz edilir ve enerji seviyeleri sürekli bir bant şeklinde gösterilir (Dikici, 2012; Aydoğan, 2014). Şekil 3.1'de Li atomunun, Li molekülünün ve Li kristalinin enerji seviyeleri şematize edilmiştir.



Şekil 3.1. Li atomunun, Li molekülünün ve Li kristalinin enerji seviyeleri (Aydoğan, 2014).

Oluşan bantlarda elektronların bulunabildiği ve elektronların bulunamadığı bölgeler vardır. Elektronların bulunabildiği bölgeler izinli band, bulunamadığı bölgeler ise yasak band veya yasak enerji aralığı şeklinde tanımlanır. Elektronlarla dolu olan band, valans bandı olarak isimlendirilir. Valans bandın üzerinde yer alan boş banda ise iletim bandı adı verilir. Valans ve iletim bandı arasındaki elektronların bulunmadığı bölgeler de, yasak enerji aralığı (E_g) olarak isimlendirilir (Kittel, 1996).

Her katı madde elektronlar içerir. Elektriksel iletkenliği açısından önemli olan konu, uygulanan bir elektrik alanda elektronların nasıl davrandığıdır. Katılar elektriksel iletkenliklerine göre: yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler (metaller) şeklinde üç gruba ayrılırlar ve her birinin bant yapısı kendine özgüdür (Kittel, 1996). Şekil 3.2’de yalıtkan, yarıiletken ve metal malzemelerin bant yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Yalıtkan, yarıiletken ve metal malzemelerin bant yapısı (McKelvey, 1993).

Enerji bant teorisine göre, valans bandının tamamının dolu olduğu, iletim bandının ise tamamının boş olduğu malzemelere yalıtkan denir. Bu sebeple elektronlar, bir elektrik alan uygulandığında hareket edemezler. Yalıtkanlarda bulunan yasak enerji aralığı, yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına göre daha fazladır ve yalıtkanların sahip olduğu yasak enerji aralığı genellikle, $E_g \geq 4$ eV değerindedir. Bu nedenle elektronlar, valans bandından iletim bandına geçebilmek için çok büyük enerjiye ihtiyaç duyarlar ve bu enerji aralığı genişliğinin fazla olması sebebiyle, elektriği iletmezler. Yalıtkanların elektriksel özdirenci, 10^{14} - 10^{22} ohm.cm aralığındadır (Anderson, 1981; Kittel, 1996; Dikici, 2012).

Yarıiletkenlerde de aynı yalıtkanlarda olduğu gibi valans bandı ve onun üzerinde yasak enerji aralığı kadar uzakta bulunan boş veya kısmen boş iletim bandı bulunmaktadır. Ancak yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı yalıtkanlardan daha küçüktür ve değeri $E_g < 4$ eV kadardır. Yarıiletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında yalıtkan gibi davranırlar. Yani valans bandı tamamen dolu iletim bandı tamamen boştur ve elektrik alan uygulansa bile elektriği iletmezler. Ancak sıcaklığı bu sıcaklığın üzerine çıkardığımızda ve yarıiletkene elektrik alan uyguladığımızda elektronlar valans bandından iletim bandına çıkarak elektriksel iletme katkı sağlarlar. Yarıiletkenlerin özdirenci 10^{-2} - 10^9 ohm.cm aralığındadır (Anderson, 1981; Kittel, 1996; Dikici, 2012).

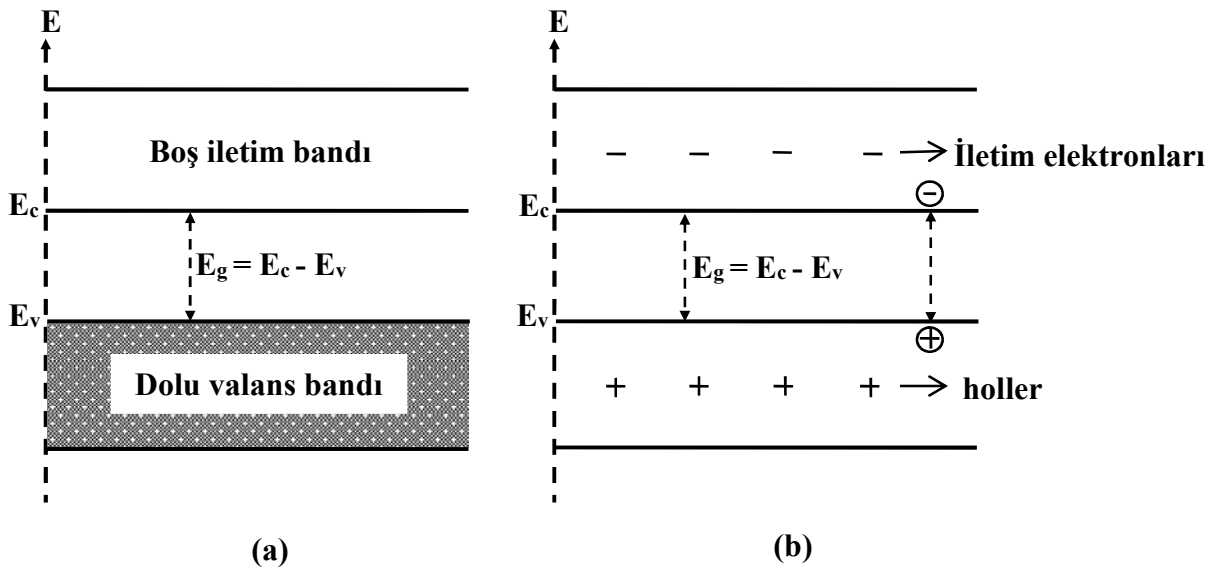
Metallerde ise, valans bandı ile iletim bandı iç içe geçmiş haldedir ve bu sebeple iletim bandında elektronlar her zaman mevcuttur. Çok küçük bir potansiyel farkla bile elektrik akımı ölçülebilir. Metallerde elektriksel özdirenç 10^{-6} ohm.cm'den daha azdır (Dikici, 2012; Kittel, 1996; Anderson, 1981). Dolayısıyla özdirenç iletkenlikle ters orantılı olduğu için en iyi iletken metallerdir. Yarıiletkenler ile iletkenler (metaller) arasındaki en büyük farklardan biride, yarıiletkenlerde sıcaklığın artmasıyla birlikte iletkenliğin artış göstermesidir. İletkenlerde ise, sıcaklığın artmasıyla birlikte iletkenlik azalmaktadır (Kittel, 1996; Smith, 2001).

3.3. Yarıiletken Türleri

Yarıiletkenler katkı durumlarına göre katkısız (has) yarıiletkenler ve katkılı yarıiletkenler olmak üzere iki grupta incelenmektedirler.

3.3.1. Katkısız (Has) yarıiletkenler

İçinde yabancı atom bulunmayan, sadece kendi atomlarının bulunduğu ve örgü kusurlarının olmadığı yarıiletkenlere katkısız (has) yarıiletkenler denir. Has yarıiletkenlere örnek olarak Si ve Ge elementlerini verebiliriz. Has yarıiletkenler, mutlak sıfır ($T= 0 \text{ K}$) sıcaklıkta yalıtkan gibi davranırlar. Bu durumda, valans bandı elektronlar ile tamamen dolu olur. İletim bandı ise, tamamen boştur. Sıcaklık, sıfır kelvinden itibaren arttırıldıkça, yasak enerji aralığı kadar veya yasak enerji aralığından daha fazla ısı enerji kazanan elektronlar, yasak enerji aralığını aşarak valans bandından iletim bandına geçiş yaparlar. Bu durumda, iletim bandında oluşan elektrona karşılık valans bandında bir hol (boşluk) oluşur. Böylece elektron hol çifti oluşmuş olur. Valans bandı içerisinde de hol hareketi vardır. Bu hareket, oluşan boşluğun yan taraftaki elektron tarafından doldurulması şeklinde olan bir harekettir. Dolayısıyla hem iletim bandındaki elektronlar hem de valans bandındaki holler yük taşıyıcısı gibi davranırlar ve her iki taşıyıcıda elektriksel iletme katkı sağlar (Köksal ve Köseoğlu, 2015). Katkısız yarıiletkenlerin farklı sıcaklıklarda enerji bant yapısı Şekil 3.3'te şematize edilmiştir. Burada E_c ; iletim bandının minimum enerji seviyesini, E_v ; valans bandının maksimum enerji seviyesini, E_g ise; yasak enerji aralığını göstermektedir ve yasak enerji aralığı, $E_g = E_c - E_v$ değerine eşittir (Kittel, 1996).



Şekil 3.3. Katkısız yarıiletkenlerde farklı sıcaklıklarda bant yapısı durumları a) $T = 0 \text{ K}$, b) $T > 0 \text{ K}$ (McKelvey, 1993).

Has yarıiletkenlerde valans bandındaki hol yoğunluğu (p), iletim bandındaki elektron yoğunluğuna (n) eşittir.

$$n=p= n_i(T) \quad , \quad n.p=n_i^2(T) \quad (3.1)$$

Denklem 3.1’de verilen $n_i(T)$ değeri, yarıiletkenin has taşıyıcı yoğunluğudur. Bu denklem elektron ve hol çarpımlarının sıcaklığa bağlı olduğunu ifade eden bir denklemdir ve mass-action yasası olarak isimlendirilir (McKelvey, 1993; Sze ve Ng, 2006).

3.3.2. Katkılı yarıiletkenler

Yarıiletkenler uygun yöntemlerle ve uygun katkı atomları ile katkılı olduklarında elektriksel özelliklerinde değişiklikler olmaktadır (Dikici, 2012). Çoğu katkısız yarıiletkende, taşıyıcı konsantrasyonu çok küçük olduğu için, bu yarıiletkenler oda sıcaklığında çok yüksek bir iletkenlik göstermezler. Bu sebeple, katkısız yarıiletkenlere çok az miktarlarda safsızlıklar katkılanarak elektriksel iletimleri artırılabilir. Katkılı yarıiletkenler de kendi aralarında n-tipi yarıiletkenler ve p-tipi yarıiletkenler olmak üzere iki çeşittirler (Köksal ve Köseoğlu, 2015).

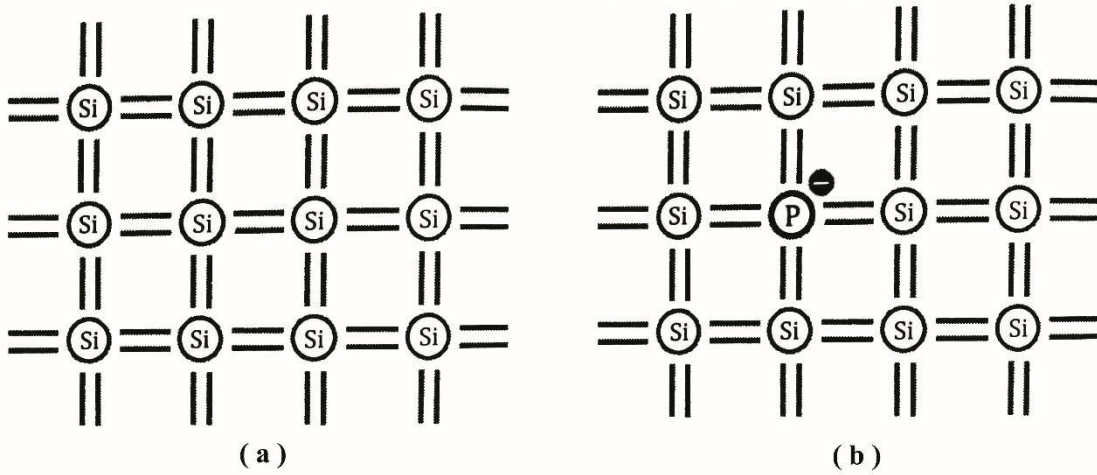
Katkılı yarıiletkenlerde mass action yasası;

$$n_n \cdot p_n = n_p \cdot p_p = n_i^2(T) \quad (3.2)$$

bağıntısıyla verilir. Bu denklemde n_n ve p_n sırasıyla, n tipi yarıiletkende çoğunluk taşıyıcısı elektronların ve azınlık taşıyıcı hollerin yoğunluğunu gösterirken, p_p ve n_p sırasıyla, p tipi yarıiletkendeki çoğunluk taşıyıcısı hollerin ve azınlık taşıyıcı elektronların yoğunluğunu göstermektedir. Gerçek bir yarıiletkende, malzemeye katkılama yaparak n tipi veya p tipi yapıldığında, p.n çarpımı dolayısıyla $n_i^2(T)$ değişmez. Yani yarıiletken n tipi yapıldığında, serbest elektron sayısı artarken serbest hol sayısı azalır. Yarıiletken p tipi yapıldığında ise, serbest hol sayısı artarken serbest elektron sayısı azalır. Dolayısıyla $n_i^2(T)$ sabit kalır (Serin, 1990).

3.3.2.1. n-tipi yarıiletkenler

Si veya Ge gibi IV. grup yarıiletken elementlerine fosfor (P), arsenik (As) veya antimon (Sb) gibi V. grup elementlerinin katılanması ile n tipi yarıiletkenler oluşturulmaktadır (Köksal ve Köseoğlu, 2015). Şekil 3.4 (a)'da saf silisyum yapısı ve Şekil 3.4 (b)'de ise katı silisyum içerisinde beş valanslı fosforun katılanmasıyla oluşan n tipi yarıiletken yapısı gösterilmektedir.

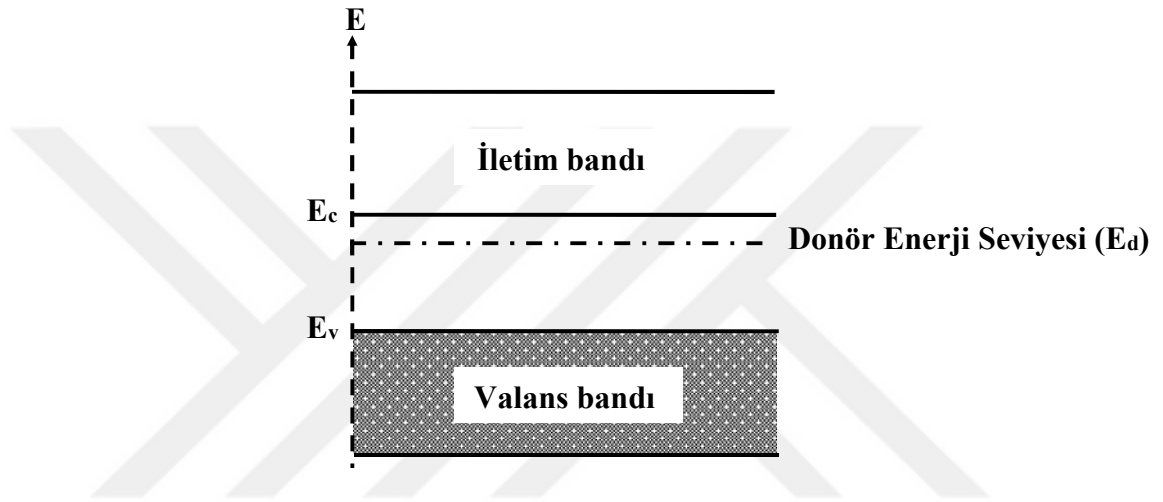


Şekil 3.4 (a) Saf silisyum yapısı (b) Katı silisyum içerisinde katılanmış donör atomu (Köksal ve Köseoğlu, 2015).

Şekil 3.4 (a)'dan görüldüğü gibi her bir silisyum atomu, komşusu olan dört silisyum atomuyla, dört elektronunu kullanacak şekilde kovalent bağ yapar ve tüm elektronlar bu bağ ile birbirine bağlı bulunmaktadırlar. Bu durumda, elektronun iletim bandına çıkması ve elektriksel iletimin gerçekleşmesi için yasak enerji aralığında veya daha büyük bir enerjiye ihtiyaç vardır. Şekil 3.4 (b)'den de görüldüğü üzere Si yarıiletkenine, katkı elementi olarak beşinci grup elementi olan fosfor (P) seçilip, bu elementle katılma yapılırsa bu durumda fosfor, komşusu olduğu dört silisyum atomuyla kovalent bağ kurar. Fosforun beş valans elektronundan dört tanesi, Si ile kovalent bağ kurarken, bir tane fazla elektron kovalent bağ kurmaya katkıda bulunmaz ve bu elektronun fosforla bağı çok zayıf çekim kuvvetleriyle olur. Az bir enerji bile bu elektronun kopması için yeterlidir. Bu enerji yaklaşık 0,01 eV civarındadır ve bu enerjiyle iletim bandında bir elektron elde edilir. İletim bandında elektron oluşmasına rağmen valans bandında bir hol meydana gelmez. Burada Si yarıiletkenine bir elektron veren fosfor katkı atomuna, donör (verici) atomu adı verilir. n tipi yarıiletkenlerde

elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan daha fazla olduğu için iletkenliğe olan katkı daha çok elektronlardan gelir. (Taylor ve Zafaritos, 1996; Turton, 2007; Köksal ve Köseoğlu, 2015).

Şekil 3.5'te n tipi yarıiletkende donör enerji seviyesi (E_d) gösterilmektedir. Donör enerji seviyesi iletim bandının minimum değerinin biraz altında yer alan bir enerji seviyesidir.

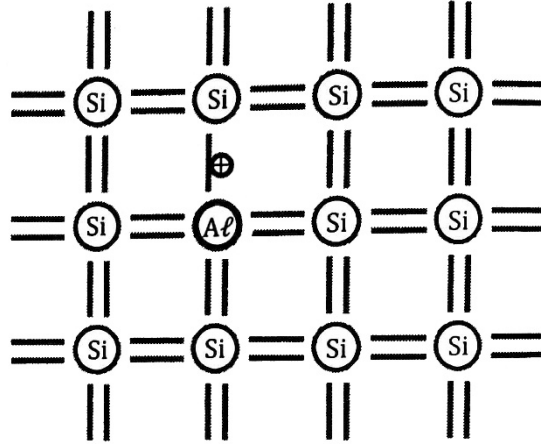


Şekil 3.5. n tipi yarıiletkende donör enerji seviyesi (E_d) (McKelvey, 1993).

3.3.2.2. p-tipi yarıiletkenler

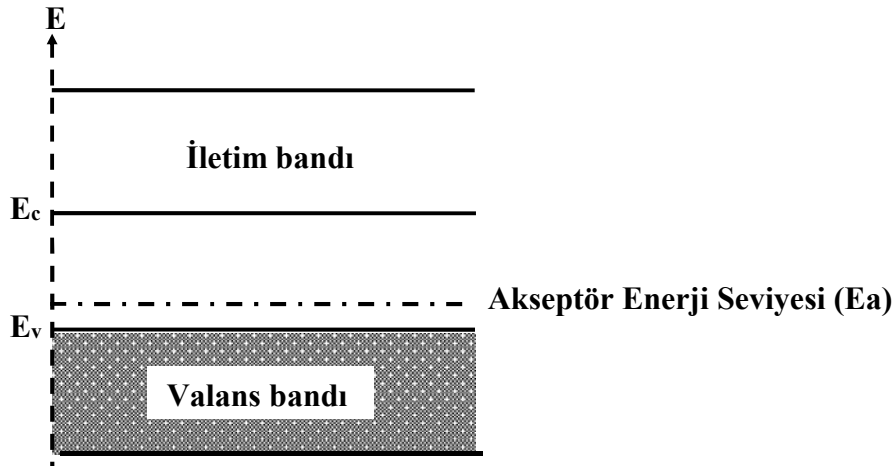
Si veya Ge gibi IV. grup yarıiletken elementlerine bor (B), indiyum (In), alüminyum (Al) ve galyum (Ga) gibi III. grup elementlerinin katkılanması ile p tipi yarıiletkenler oluşturulmaktadır (Köksal ve Köseoğlu, 2015).

Şekil 3.6'da katı silisyum içerisinde üç valanslı alüminyumun katkılanmasıyla oluşan p tipi yarıiletken yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Katı silisyum içerisinde katkılanmış akseptör atomu (Köksal ve Köseoğlu, 2015).

Şekil 3.6'dan da görüldüğü üzere, Si yarıiletkenine katkı elementi olarak üçüncü grup elementi olan alüminyum (Al) seçilip bu elementle katkılama yapılırsa, bu durumda üç alüminyum atomu komşusu olduğu üç silisyum atomuyla kovalent bağ kurar. Bu durumda Si kristalinin bir bağı boş kalır. Bu boş bağın anlamı, valans bandında bir holün meydana gelmesi demektir. Valans bandında bu holü hareketlendirebilmek için valans elektronlarını bu boş bağı uyarıma ihtiyacı vardır. Bu durumda akseptör katkısı iyonize olmuş olur. Bu da çok küçük bir enerjiyle sağlanabilmektedir. Komşu atomlardan bir elektron çok küçük enerjilerle bu boş bağı gelebilir. Böylece az bir enerjiyle valans bantta hol oluşur. Ancak bu olayda iletim bandında elektron oluşumu meydana gelmez. p tipi yarıiletkenlerde hol yoğunluğu elektron yoğunluğundan fazla olduğu için iletkenliğe katkı daha çok hollerden gelir. Bu olayda Al atomu, elektron alması sebebiyle akseptör atomu olarak adlandırılır. Akseptör enerji seviyesi (E_a) valans bandının birkaç meV üzerinde oluşmaktadır. Şekil 3.7'de p tipi yarıiletkenlerde akseptör enerji seviyesi (E_a) gösterilmektedir (Taylor ve Zafaritos 1996; Turton, 2007).



Şekil 3.7. p tipi yarıiletkende akseptör enerji seviyesi (E_a) (McKelvey, 1993).

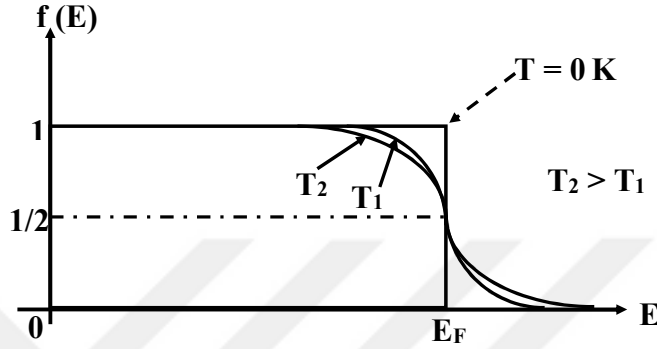
3.4. Yarıiletkenlerde Fermi Enerjisi

Yarıiletkenlerde elektriksel iletme katkı elektron ve hol adı verilen iki serbest elektriksel yük taşıyıcısından gelir ve birim hacimde bulunan elektron ve hol taşıyıcılarının sayısı yarıiletken malzemelerin elektriksel olarak iletkenliğini belirler. Bu taşıyıcıların elektriksel iletkenliğini bulabilmek için taşıyıcı yük yoğunluğunu yasak enerji aralığına göre tespit etmek gerekir. Bunun için yasak enerji aralığında yer aldığı farz edilen fermi enerji seviyesinin bilinmesi de önemlidir (Dikici, 2012). Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığında bulunan ve mutlak sıfır ($T=0$ K) sıcaklığında elektronların bulunabileceği en yüksek enerji seviyesi olarak tanımlanır. Bu enerji seviyesi, Boltzmann dağılım fonksiyonunda elektronların ve hollerin uyarılmasını ayarlayan bir enerjidir (Anderson, 1981).

Fermi enerji seviyesinin konumu valans bandındaki ve iletim bandındaki taşıyıcıların sayısına göre belirlenir. Katkısız (has) yarıiletkende elektron ve hollerin sayıları istatistiksel olarak Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile, bandlardakiler ise hal yoğunluğu fonksiyonu ile tespit edilir (Aydoğan, 2014). T sıcaklığında, elektronların enerjisi E olan bir enerji seviyesini doldurma olasılığı, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile belirlenir (Dikici, 2012). Fermi Dirac dağılım fonksiyonu,

$$F(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (3.3)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Bu denklemde k_B Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık ve E_F Fermi enerjisidir (Kittel, 1996; McKelvey, 1993).



Şekil 3.8. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun E enerjisine göre değişimi (Omar, 1975).

Şekil 3.8’de $F(E)$ Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun E enerjisine bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Denklem 3.3’ten ve bu eşitliğe bağlı olarak çizilen Şekil 3.8’den de görüldüğü üzere $T=0$ K’de, E_F enerjisinin alt kısmında bulunan enerji seviyelerinin tümünün elektronlar ile dolu olduğu, E_F enerjisinin üst kısmında yer alan enerji seviyelerinin tümünde ise elektron bulunmadığı gösterilmektedir. Mutlak sıfır sıcaklığının olduğu ($T \rightarrow 0$ K) durumunda Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu;

$$E < E_F \text{ durumunda, } (E-E_F)/k_B T \rightarrow -\infty, F(E) = 1 \quad (3.4)$$

$$E > E_F \text{ durumunda, } (E-E_F)/k_B T \rightarrow +\infty, F(E) = 0 \quad (3.5)$$

olmaktadır. $T > 0$ K’de sıcaklık arttırıldığı zaman yüksek enerjili durumların elektronlar tarafından işgal edilme durumu sıcaklığa bağlı artış göstermektedir ve $E=E_F$ durumunda $(E-E_F)/k_B T \rightarrow 0$ olur ve $F(E) = 1/2$ ’dir. Yani, Fermi seviyesinin bir elektron ile işgal edilme olasılığı, $1/2$ oranına eşit olur (Turton, 2007; Neaman, 2011; Dikici, 2012).

$(E-E_F) \gg k_B T$ olması durumunda denklem 3.3’te gösterilen denklem, Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna bağıntısı olan,

$$F(E) = e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} \quad (3.6)$$

denklemine dönüşür (Kittel, 1996; McKelvey, 1993).

Denklem 3.7’de yer alan $g_e(E)$, iletim bandındaki elektronların durum yoğunluğunu göstermektedir. $g_e(E) dE$, enerjisi E ile $E+dE$ arasındaki durumların sayısıdır. $F(E)$, T sıcaklığında bulunan bu durumların işgal edilme olasılığı ise, dE enerji aralığında bulunan elektronların sayısı, $g_e(E) F(E) dE$ şeklinde ifade edilir. Dolayısıyla iletim bandındaki elektron yoğunluğu,

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_e(E) F(E) dE \quad (3.7)$$

denkleminde bulunur. İletim bandında bulunan elektronların durum yoğunluğu $g_e(E)$,

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (3.8)$$

denkleminde belirlenir. Bu denklemde, E_c ; iletim bandının en altında bulunan enerji seviyesine karşılık gelir. \hbar ; Planck sabiti, m_e^* ise; iletim bandındaki elektronların etkin kütesidir. Denklem 3.7, denklem 3.8’deki $g_e(E)$ değerinin, denklem 3.7’de yerine yazılmasıyla tekrar düzenlenirse, bu durumda iletim bandındaki elektron yoğunluğu;

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F}{k_B T}} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (3.9)$$

olur. Bu denklemin integrali alınıp tekrar düzenlenirse, denklem 3.9 denklem 3.10 bağıntısına dönüşür ve n ;

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F - E_c}{k_B T}} \quad (3.10)$$

denklemleri ile tanımlanır. Böylece, E_F fermi enerji seviyesi bilgisi mevcutsa, n değeri bulunmuş olur (Kittel, 1996; McKelvey, 1993).

Elektronların dolu olan valans bandından iletim bandına geçişinin bir sonucu olarak iletim bandında oluşan bir elektrona karşılık valans bandında bir hol oluşur ve verilen bir T sıcaklığında valans bandında hole rastlama olasılığı;

$$F(E) = 1 - F(E) \quad (3.11)$$

şeklinde olur. Bu denklem, denklem 3.3'te yerine yazılırsa;

$$F(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E_F - E)}{k_B T}} + 1} \quad (3.12)$$

bulunur. $E_F - E \gg k_B T$ için denklem 3.12;

$$1 - F(E) \approx e^{-\frac{(E_F - E)}{k_B T}} \approx e^{\frac{(E - E_F)}{k_B T}} \quad (3.13)$$

olur. Valans bandındaki hol durumlarının yoğunluğu olan $g_h(E)$,

$$g_h(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_v - E)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

bağıntısıyla bulunur. Bu denklemde E_v , valans bandının en üst kısmında yer alan enerji seviyesi ve m_h^* ise, valans bandındaki hollerin etkin kütesidir. Valans bandındaki hol yoğunluğu olan p ,

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} g_h(E) (1 - F(E)) dE = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{(E_v - E_F)}{k_B T}} \quad (3.15)$$

ile ifade edilir. İletim bandındaki elektron yoğunluğu olan n değeri ile valans bandındaki hol yoğunluğu olan p değerini çarparsak;

$$np = 4\left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (3.16)$$

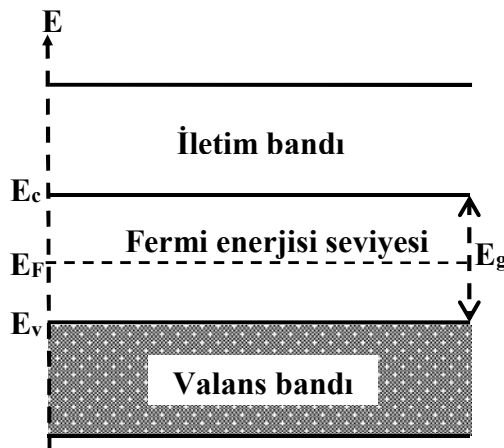
sonucu elde edilir ve denklem 3.16 yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı olan $E_g = E_c - E_v$ enerji aralığı için denge denklemidir. Katkısız yarıiletkenlerde elektron ve hol sayılarının eşit olması ve mass action yasasında $np=n_i^2(T)$ olması sebebiyle denklem 3.16'yı kullanarak katkısız yarıiletkenler için elektron yoğunluğunu (n_i) ve hol yoğunluğunu (p_i) yazarsak,

$$n_i = p_i = 2\left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (3.17)$$

denklemini bulunur. Katkısız yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi E_{Fi} ,

$$E_{Fi} = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad (3.18)$$

bağıntısıyla verilir. Katkısız yarıiletkenlerde, hol etkin kütleleri ve elektron etkin kütleleri birbirine eşit olursa ($m_h^* = m_e^*$), fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının tam ortasında bulunur ve $E_F=1/2 E_g$ olur. Şekil 3.9'da katkısız yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi gösterilmektedir (Kittel, 1996; McKelvey, 1993).



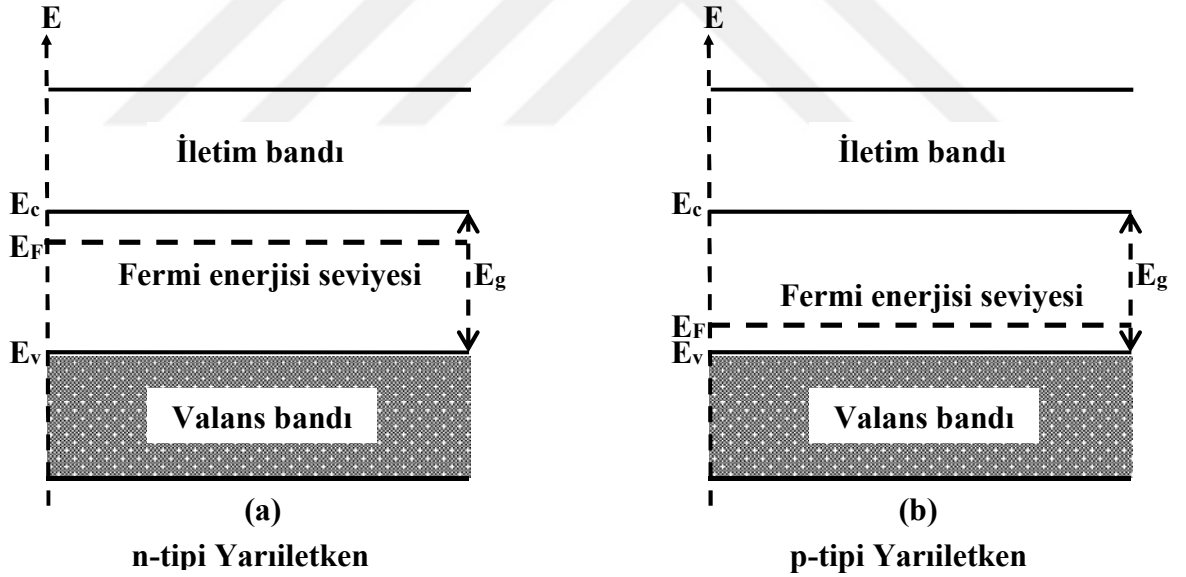
Şekil 3.9. Katkısız yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi (Turton, 2007).

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi E_F ,

$$E_F = E_{Fi} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (3.19)$$

denklemleri ile belirlenir. Bu denklemlerde E_{Fi} , has yarıiletkenlerdeki Fermi enerji seviyesini, N_D ve N_A ise sırasıyla, donör ve akseptör yoğunluklarını temsil etmektedir (McKelvey, 1993).

Denklemler 3.18'den görüldüğü üzere yarıiletkenlerde, hol etkin kütleleri elektron etkin kütlelerinden büyük olursa ($m_h^* > m_e^*$), fermi enerji seviyesi iletim bandına yaklaşır. Elektron etkin kütleleri hol etkin kütlelerinden büyük olursa ($m_e^* > m_h^*$) bu durumda fermi enerji seviyesi valans bandına doğru yaklaşmaktadır (Anderson, 1981; Kittel, 1996; Neaman, 2011; McKelvey, 1993). Şekil 3.10'da n tipi ve p tipi katkılanmış yarıiletkenlerin fermi enerji seviyeleri gösterilmektedir.



Şekil 3.10. n tipi ve p tipi katkılanmış yarıiletkenlerin fermi enerji seviyeleri (Turton, 2007).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Çinko Oksit (ZnO) Yarıiletken Bileşikleri

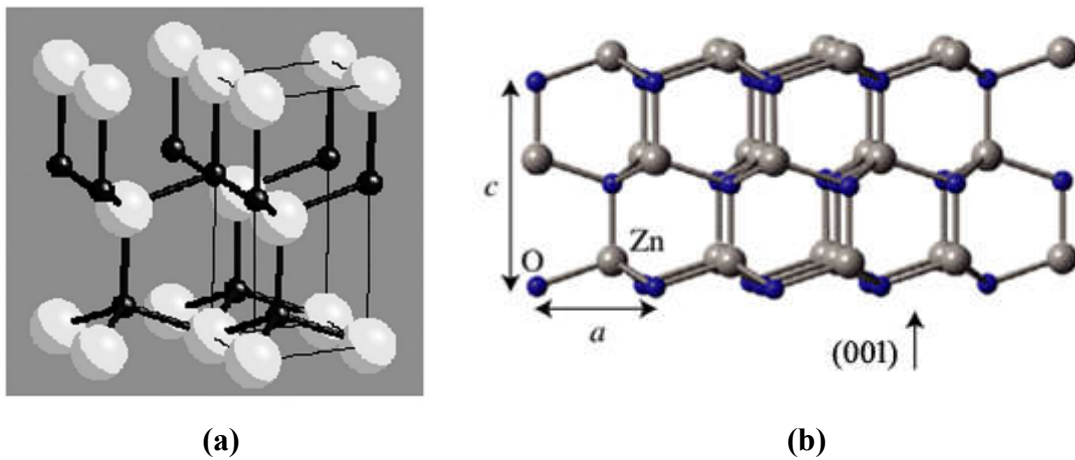
Çinko minerali, Bruce İn Franklin tarafından 1810 yılında keşfedilmiştir (Ellmer, K. vd., 2007). ZnO, toz olarak yaklaşık 150 yıldır boya pigmenti olarak ve endüstriyel alanda kimyasal işlemlerde kullanım alanı bulmuştur. 1900'lü yılların başında, ZnO tozu kozmetik ve ilaç sektöründe uygulanmıştır. 1930'larda ZnO'nun fotolüminesans ve elektrolüminesans özellikleri ile ilgili de birçok araştırma yapılmıştır. 1950 yılından önceki yıllarda icat edilen yarıiletken transistörün yapılmasıyla birlikte, 1950'lerde ZnO yarıiletken bileşiği ile ilgili çalışmalar başlamış ve daha sonra bu bileşiğe olan ilgi sahip olduğu kıymetli özellikleri sebebiyle bilim ve sanayi alanında da artarak devam etmiştir. 1960 yılında, ZnO'nun iyi piezoelektrik özellikleri fark edilmiş ve bu sayede de ZnO'nun yüzey akustik dalga cihazlarındaki ilk elektronik uygulaması yapılmıştır. 1960'lı yıllarda, ZnO'nun enerji bant aralığı ve yapıları, eksitonlar, elektriksel taşıma özellikleri, elektron ve hol etkin kütleleri ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. ZnO ile 1965'te, Au Schottky bariyerleri, 1967'de ise, LED'ler oluşturulmuştur. 1970 yılına kadar ZnO'ya katkılama yapılması incelenmiştir. ZnO üzerindeki bu araştırma durumu 1970 yılı sonu ve 1980 yılı başlarında en yoğun dönemdeyken bir ara bu ilgi azalmıştır. Ancak 1990 ortalarından sonra ZnO ile ilgili çalışmalar tekrar ivme kazanmış ve günümüze kadar olan zaman zarfında bu ivme artarak devam etmiştir (Feng, Z., 2012).

ZnO periyodik tablonun II. grubunda yer alan çinko ve VI grubunda yer alan oksijen elementinin birleştirilmesi ile oluşan bir II-VI grubu yarıiletken bileşiklerinden biridir. Çinko oksit yarıiletkenleri 3,37 eV'luk direkt ve geniş bir bant enerji aralığı, büyük bir serbest eksiton bağlanma enerjisi (60 meV), mükemmel kimyasal kararlılık ve termal kararlılığı olan malzemelerdir. Bu önemli ayırt edici özellikleri sebebiyle ZnO yarıiletken malzemeleri, birçok alanda uygulamalar için cazip hale gelmişlerdir. Bu uygulamalar; varistörler, UV ışık yayıcılar, piezoelektrik dönüştürücüler, ışık yayan diyotlar, fotoelektrik cihazlar, fotovoltaiik güneş pilleri, yüzey akustik dalga filtreleri, fotonik kristaller, ferroelektrik cihazlar, foto detektörler, fotodiyotlar, optik modülatör dalga kılavuzları, gaz sensörleri gibi ve buna benzer pek çok teknoloji uygulamalarıdır. Bu uygulama alanlarının

çokluğu nedeniyle, yüksek kaliteli ZnO malzemeler üretmek, temel düzeyde yapılan araştırmaların yanı sıra endüstriyel ve yüksek teknoloji uygulamalar yapan araştırmacılar için de büyük önem taşımaktadır. Ayrıca ZnO'nun sahip olduğu 60 meV'lik büyük serbest eksiton bağlanma enerjisi, ZnO'da etkili eksitonik emisyonun oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda kalabileceğini göstermektedir. Eksitonların osilatör gücü tipik olarak doğrudan aralıklı yarıiletkenlerdeki direkt elektron-hol geçişlerinden çok daha büyük olduğundan, büyük eksiton bağlama enerjisi ZnO'yu eksitonik etkilere dayalı optik cihazlar için umut verici bir malzeme haline getirir (Janotti ve Van de Walle, 2009; Omri vd., 2014; Srikant ve Clarke, 1998; You vd., 2015; Wang vd., 2019).

ZnO toksik olmayıp temiz olması nedeniyle çevre dostu olan, düşük maliyetli olması sebebiyle ucuz üretim süreci içeren ve dünyada bol bulunması sebebiyle de rahatlıkla temin edilebilen bir malzemedir. ZnO ince filmler, optik iletimde önemli bir düşüş olmadan yüksek iletkenliğe sahip şeffaf elektrotlar olarak kullanılabilirler (Omr, vd., 2014; Park vd., 2010).

ZnO kristali kaya tuzu, çinko sülfür ve wurtzite yapılar olmak üzere üç farklı şekilde yapılır. ZnO normal koşullarda hekzagonal (wurtzite) kristal yapısında kristalleşen bir bileşiktir ve örgü sabitleri $a=3,250 \text{ \AA}$ ve $c=5,207 \text{ \AA}$ 'dir. Şekil 4.1(a) ve Şekil 4.1(b)'de ZnO bileşiğinin wurtzite kristal yapısı gösterilmektedir ((a) ve (b) şekillerinin her ikisinde de büyük küreler Zn atomlarını, küçük küreler O atomlarını temsil etmektedir) (Feng, Z., 2012; Özgür vd., 2005).



Şekil 4.1. (a) ve (b) ZnO'nun wurtzite kristal yapısı (Feng, Z., 2012; Janotti ve Van de Walle, 2009).

ZnO mükemmel elektrik, optik ve piezoelektrik özellikleri nedeniyle araştırmacıların çalışmalarında tercih edilen bir malzeme olmuştur (Osali vd., 2018). ZnO, düşük elektriksel öz direnci ($10^{-4} \Omega\text{cm}$) ve oda sıcaklığındaki yüksek geçirgenliği ile teknolojik uygulamalar için kilit bir role sahiptir. Piezoelektrik malzemelerde uygulanan voltaj, kristalde bir deformasyon üretir ve bunun tersi de geçerlidir. Bu malzemeler genellikle sensörler, dönüştürücüler ve aktüatörler olarak kullanılır. Wurtzite kristal yapısının düşük simetrisi, ZnO'da büyük bir elektromekanik kuplaj ile birleştiğinde güçlü piezoelektrik ve piroelektrik özelliklere neden olmaktadır (Janotti ve Van de Walle, 2009).

Teorik tahminler ve bazı deneysel sonuçları ZnO'nun oda sıcaklığında, umut verici bir ferromanyetik yarıiletken olduğunu göstermiştir. ZnO, diğer yarıiletkenlere kıyasla radyasyon hasarına karşı oldukça dayanıklıdır ve mükemmel radyasyon sertliği nedeniyle de uzay uygulamaları için oldukça önemli bir yere sahiptir (Feng, Z., 2012).

ZnO yüksek termal iletkenliğe sahiptir ve bu özelliği, ZnO'yu bir katkı maddesi olarak yararlı hale getirir. Örneğin; kauçuk malzemesine ZnO eklenerek lastiklerin termal iletkenliği artırılabilir. Yüksek termal iletkenlik, cihazın çalışması sırasında yüksek ısı giderme verimliliğine dönüşür. Ayrıca ZnO ince filmlerin (yüzey) iletkenliği, yüzeyin çeşitli gazlara maruz kalmasına karşı çok hassastır. Kokuda bulunan trimetilamine karşı yüksek duyarlılığı nedeniyle, pahalı olmayan bir koku sensörü olarak yiyecek ve içeceklerin tazeliğini tespit etmek amacıyla kullanılabilir (Janotti ve Van de Walle, 2009).

Çinko oksit, şarj taşıyıcıları olarak iletim bandındaki elektron hareketleriyle güçlü n-tipi iletkenlik gösterir. Çinko oksitin n tipi iletkenlik göstermesinin sebebi ise, doğal kusurlar olarak yapıda bulunan ara durum çinko ve oksijen boşluklarına atfedilmektedir. ZnO'nun iletkenliğini kontrol etmek önemli bir sorun olmaya devam etmektedir. Doğal nokta kusurları ve safsızlıkların oldukça küçük konsantrasyonları bile (10^{-14}cm^{-3} veya 0.01 ppm'ye kadar) yarıiletkenlerin elektriksel ve optik özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. Bu nedenle, doğal nokta kusurlarının (boşluklar, ara yerler ve ters yerleşimler) ve safsızlıkların dahil edilmesinin rolünü anlamak, ZnO'daki iletkenliği kontrol etmek için bir anahtardır (Saravanakumar vd., 2013; Janotti ve Van de Walle, 2009; Omri vd., 2014).

ZnO bileşiğine N, P, As ve Sb gibi V. grup elementleri veya Ag ve Li gibi I. grup elementleri katkılanarak ZnO yarıiletkeni p tipi yapılabilir. p tipi iletkenliğe sahip ZnO elde etmek zordur. Çünkü ZnO n tipi iletkenlik göstermeye eğilimli bir yarıiletkendir (Janotti ve Van de Walle, 2009; Kang vd., 2006; Saravanakumar vd., 2013).

ZnO malzemeler amorf silikon veya organik yarıiletkenlerle karşılaştırıldığında nispeten yüksek elektron hareketliliğine sahiptirler. Bu özelliği sayesinde ZnO ile, esnek tabanlar üzerinde ince film transistörler yapılabilir ve bu da onu, araştırmacılar için dikkat çekici bir malzeme yapmaktadır. ZnO aynı zamanda, spektrumun yeşil-beyaz bölgesindeki güçlü lüminesansı nedeniyle fosfor uygulamaları için uygun bir malzemedir. ZnO'nun n-tipi iletkenliği, vakum floresan ekranları ve alan emisyon ekran uygulamaları için kullanımını uygun hale getirir (Janotti ve Van de Walle, 2009).

ZnO filmlerinin elektriksel, optiksel, kimyasal, fiziksel, yapısal, yüzeysel özelliklerini değiştirmek ve iyileştirmek için çeşitli metal elementleriyle katkılama yapılır. Yabancı bir elementle katkılama yapmak, mikro yapıyı önemli ölçüde değiştirebilmektedir ve böylece ZnO'nun bütün bu özellikleri olumlu yönde artırılabilir. Dahası, katkı elementleri yüzey iletkenliğini korur, çünkü saf ZnO'nun ince filmleri, oksijen adsorpsiyonu altında kimyasal kararsızlık gösterir. Katkısız halde n tipi iletkenlik gösteren ZnO bileşiği Mg, B, Ga, Al, In, Sn ve Mn gibi elementlerle katkılanarak, n tipi yarıiletken özelliği daha da artırılabilir. Bahsedilen katkı maddeleri arasında, periyodik tablonun III A grubunda bulunan Al elementi daha düşük bant aralığı değeri, büyük taşıyıcı konsantrasyonu, yüksek ışık geçirgenliği, yüksek yoğunluklu fotolüminesans (PL) sergilemesi, UV-görünürlüğü ve kızılötesine yakın bölgelerde ZnO'nun fonon saçılımını artırması gibi özelliklere sahiptir (Osali vd., 2018; Li vd., 2013). Al katkılı ZnO yarıiletkenler, serbest taşıyıcı konsantrasyonundaki artıştan dolayı katkısız ZnO'dan daha iyi termal, kimyasal ve mekanik kararlılığa, gelişmiş elektriksel iletkenliğe ve iyi optik geçirgenliğe sahiptirler. Optik geçirgenlikteki bu üstünlüğü, ince film fotovoltaik uygulamalarında maliyetli olan indiyum kalay oksit (ITO) malzemesinin bir alternatifi olarak kullanılmasını sağlar (Ghosh vd., 2018). Ayrıca Al katkılı ZnO filmlerinin oldukça iyi optiksel ve elektriksel özellikleri, bu malzemelerin saydam iletken oksit (TCO) olarak kullanılmasını sağlar (Nebatti vd., 2017).

Al katkılı ZnO ince filmler, genellikle ZnO eksitonik emisyonundan kaynaklı ultraviyole (UV) emisyon bandında ve derin seviye kusur emisyonu ile ilgili görünür yeşil-kırmızı banttan oluşan görünür dalga boyu aralığında mükemmel geçirgenlik ve yüksek şiddetli fotoluminesans gösterirler (Ghosh vd., 2018; Ghosh vd., 2015).

4.2. Sol-Jel Yöntemi

Yarıiletken ince filmler, çok çeşitli kaplama teknikleri ile üretilebilmektedirler. Bu tekniklere örnek olarak; moleküler demet epitaksi, radyo frekans magnetron saçtırma, kimyasal buhar depolama (CVD), ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) ve sol-jel yöntemlerinden olan döndürerek kaplama gibi teknikleri verebiliriz (Akyüz, 2005; Tsang vd., 2008; Wang vd., 2009; Mohanta vd., 2014; Misra vd., 2017). Bu tekniklerle farklı özelliklerde ve kalitelerde üretilen birçok çalışma mevcuttur. Sol-jel yöntemlerinden biri olan döndürerek kaplama tekniği de yüksek kalitede film elde etmek için kullanılan çok önemli yöntemlerden biridir.

Yumuşak kimya olarak da adlandırılan sol-jel işlemi, bir ara adım olarak bir sol ve jel kullanarak ve geleneksel hazırlama yöntemleriyle mümkün olandan çok daha düşük sıcaklıklarda, çözeltilen katı bir malzemenin hazırlanması esasını içerir. Katı maddelerin bu yöntemle sentezi genellikle yaş kimya reaksiyonlarını ve ayrıca hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile başlangıç moleküllerinin bir oksit ağına dönüştürülmesini içeren sol-jel kimyasına dayanır (Znaidi, 2010).

Sol-jel yöntemi ilk olarak bir çözelti hazırlanıp solün oluşturulması ve daha sonra bu solün jel fazına geçmesi esasına dayanan bir yöntem olduğu için bu isme sahiptir. Bu yöntemde ilk önce sol hazırlanır. Sol kelimesi, İngilizce çözelti anlamına gelen, "solution" kelimesinden gelmektedir. Sol, çözelti içerisindeki katı parçacıkların koloidal bir süspansiyonudur. Yani kolloid denilen bu çok küçük katı partiküllerin sıvı içerisinde askıda kalarak homojen bir dağılım gösterdiği denge durumudur. Koloidal soldeki partiküllerin boyutları 2 nm ve 0,2 µm arasındadır. Bu her partikül için 10^3 - 10^9 atoma karşılık gelmektedir. Sol içerisinde bulunan küçük moleküller zamanla birleşerek polimerleri meydana getirirler. Jel fazında, çözelti içerisindeki bu polimerler, çözeltinin tümünü kapsayacak şekilde büyüyen katı polimer ağları oluştururlar. Daha sonra bu polimerler

kümeleşip yoğunlaşır ve jeli oluştururlar. Jel fazı, sıvı içerisindeki gözenekli bir ağ yapı olarak düşünülebilir. Jelleşme olayının gerçekleşmeye başladığı durumda viskozite artmaya başlar. Islak jel içerisinde organik çözücüler (alkol) ve su gibi maddeler de bulunur (Toygun, Ş. vd., 2013). Bu maddeler jelin ısıtılması ile birlikte jel içerisinden buharlaşma ile uzaklaşacaktır. Buharlaştırma işlemi, sol-jel yöntemi için oldukça önemlidir. Kurutma aşaması da buharlaşmanın gerçekleştiği en önemli aşamadır. Son olarak kurutma aşaması bittikten sonra, filmler istenilen katı yapının oluşması için yüksek sıcaklıkta tavlanylabilir ve böylece film oluşturulmuş olur.

Sol-jel yönteminin kullanımı, 1800'lü yılların ortalarına kadar uzanmaktadır. Bu yıllardan günümüze kadar hala kullanılan bu yöntem inorganik polimerlerin ve organik-inorganik hibrit malzemelerin sentezi için farklı yaklaşımlar sağlar (Li vd., 2004).

Sol-jel kaplama teknolojisi ile seramik, cam teknolojisi, ince film, yarıiletken, nanotüp gibi malzemelerin üretimi sağlanabilir. Aynı zamanda bu yöntem, son yıllarda moleküler kimya ve biyoloji uygulamalarında da araştırmacıların çalışmalarında yer almaktadır (Toygun, Ş. vd., 2013).

Sol-jel yöntemi çeşitli avantajlara ve dezavantajlara sahiptir. Sol-jel yönteminin avantajları;

- Bu yöntemle yüksek poroziteli malzemeler ve nanokristal yapıda malzemeler üretilir.
- Çeşitli şekil ve boyutlarda filmler üretilir (Toygun, Ş. vd., 2013).
- Bu yöntemle kristallenmesi oldukça yüksek olan filmler hazırlanabilir.
- Çok çeşitli (başlangıç malzemeleri, metal tuzları, çözücü maddeler ve katalizörler gibi) kimyasallar kullanılarak istenilen farklı kristal yapıda filmler üretilir.
- Çok çeşitli kaplama parametreleri kullanarak kaplama aşaması yüksek hassaslıkta kontrol edilebilir.
- Bu yöntem sayesinde, istenilen sertlik, optik geçirgenlik, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik vb. gibi özelliklere sahip filmler üretilir.

Sol-jel yönteminin dezavantajları ise;

- Ön başlangıç kimyasalları pahalı ve neme karşı hassastır. Bu durum geniş yüzey kaplamaları uygulamaları için üretimi sınırlandırmaktadır (Pierre, A. C., 1998; Wright ve Sommerdijk, 2001).
- Solün hazırlanmasından jelleşme olayının gerçekleşmesine ve daha sonraki tüm kaplama aşamalarına kadar gerçekleştirilen tüm süreç zaman alıcıdır.

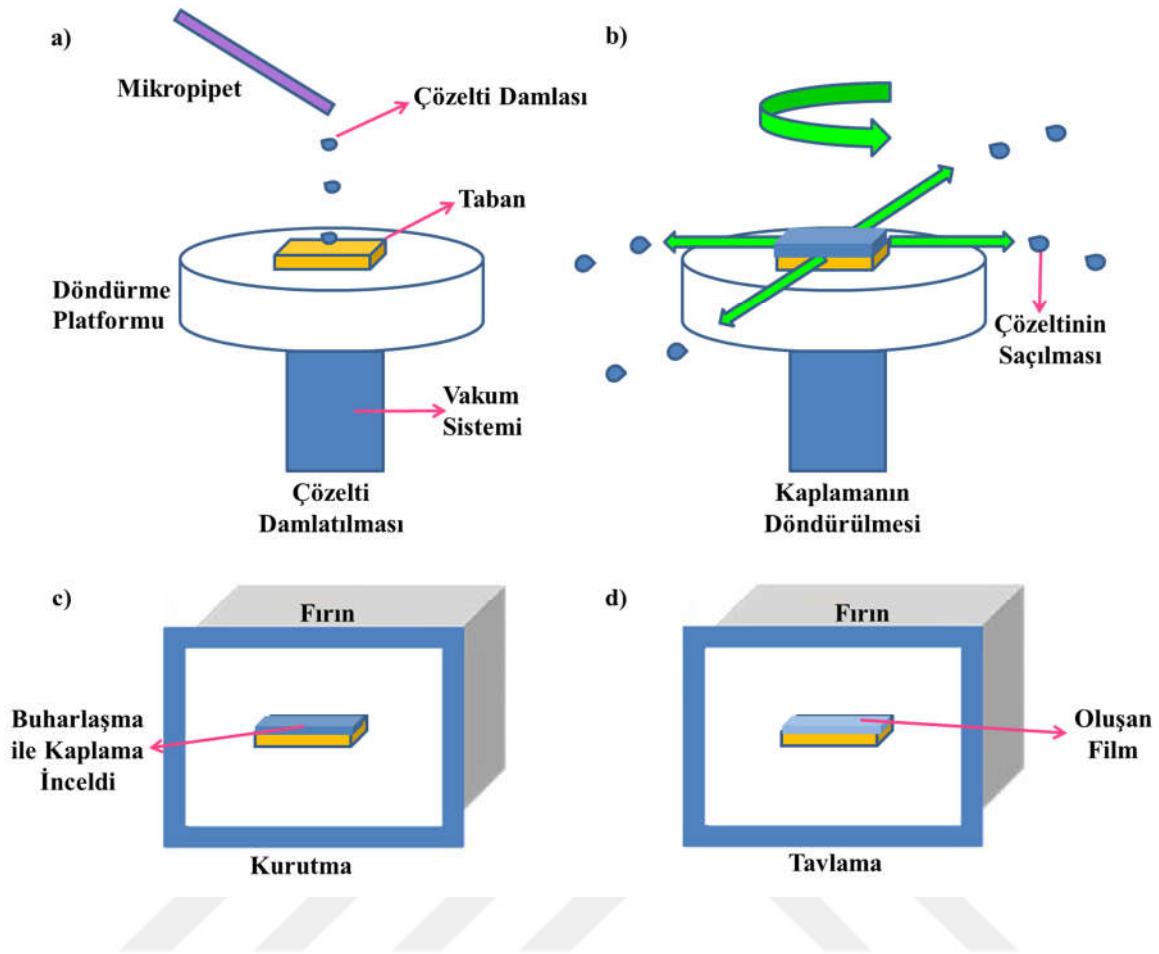
Sol-jel yöntemi de kendi içinde döndürerek kaplama (spin coating), daldırarak kaplama (dip coating), akış kaplama ve spreycaplama gibi kaplama yöntemlerine ayrılmaktadır (Schuler ve Aegerter, 1999; Hsieh vd., 2007; Firdaus vd., 2012). Yarıiletken film elde etmek için döndürerek kaplama ve daldırarak kaplama yöntemleri tercih edilmektedir.

Bu çalışmada tüm katkısız ve Al katkılı ZnO filmler döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmışlardır.

4.2.1. Döndürerek kaplama yöntemi

Döndürerek kaplama yöntemi dört temel aşamadan oluşmaktadır. Şekil 4.2’de bu çalışmada kullanılan döndürerek kaplama deneyi aşamaları resmedilmiştir. Bu deney aşamaları şu şekilde sıralanabilir: çözelti hazırlandıktan sonra çözeltinin tabana damlatılması (Şekil 4.2 (a)), döndürerek kaplama cihazında tabanın seçilen devir ve dönüş süresinde döndürülmesi (Şekil 4.2 (b)), kurutma (Şekil 4.2 (c)) ve tavlama (Şekil 4.2 (d)) aşamalarıdır.

Bu teknikle film hazırlamak için ilk önce başlangıç çözeltisi olan sol hazırlanır. Bu başlangıç çözeltisi içinde metal tuzları, nitratlar, asetatlar, formiyatlar, oksitler, hidroksitler, aminler, alkoksitler, uçucu çözücüler, su ve katalizörler (asit veya baz kimyasal malzemeleri) kullanılır (Happian-Smith, 2001). Farklı elementlerle katkılama yapılmak isteniyor ise, yine katkılama yapılacak malzemeyi içeren bir metal tuzu, bu tuzu çözecek uçucu çözücüler ve katalizörler (asit veya baz kimyasal malzemeleri) kullanılmalıdır.



Şekil 4.2. Bu çalışmada kullanılan döndürerek kaplama deneyi aşamalarının gösterimi.

Hazırlanan çözeltinin homojen olması ve çözünmemiş maddelerin kalmaması kaplama sonunda oluşan filmin kalitesi açısından çok önemlidir. Çözelti hazırlandıktan sonra döndürerek kaplama yöntemi ile kaplama aşamasına geçilir. Bunun için ilk önce kaplama için kullanılacak taban, döndürerek kaplama cihazının dönme yeteneğine sahip olan platformunun yüzeyine yerleştirilir. Bu taban cam, silikon ve indiyum katkılı kalay oksit (ITO, indium doped tin oxide) gibi malzemeler olabilir. Kullanılan taban dönüş esnasındaki yüksek devirlerden dolayı farklı yönlere saçılabilir. Bu saçılmayı önlemek amacıyla tabana, cihazda bulunan vakum pompası ile vakum uygulanır. Böylece tabanın farklı yönlere gitmesi engellenerek platform üzerinde sabit kalması sağlanır. Sonra hazırlanan çözelti, tabana bir mikropipet ile belirli bir miktarda damlatılır. Cihazın bir parçası olan ve elektronik ayarların yapıldığı aparatından dönüş devri, dönüş devrinin kaç kademedede olacağı, dönüş süresi, dönüş devrine ne kadar sürede ulaşılacağı gibi parametrelere karar verilip cihaza bu veriler girilir. Bu ayarların yapılmasından sonra döndürme işlemi yapılır. Döndürme devri 100 ile 10000 rpm arasında değişen hızlarda yapılabilmektedir. Döndürme esnasında damlatılan sıvı

çözelti tabanın bütün yüzeyine yayılır ve fazla çözelti dönmenin etkisiyle tabanın kenarından dışarı doğru atılır. Oluşan sıvı filmin yüksekliği, genellikle birkaç mikronluk bir film kalınlığında, meydana gelen merkezkaç kuvveti ile sıvı kesme kuvveti arasında bir denge sağlanana kadar hızla azalır. Bunun dışında film yüksekliğinin azalmasındaki bir diğer etken dönen çözeltideki çözücü buharlaşmasıdır. Çözücü buharlaşması sadece dönme esnasında değil çözelti hazırlama aşamasında çözücünün çözeltiliye eklenmesi ile başlar. Döndürme aşaması bittikten sonra taban üzerinde en son kalan ıslak kaplama fırında çok yüksek olmayan sıcaklıklarda kurutma işlemine tabi tutulur. Kurutma işlemi de kalan çözeltilinin buharlaşmasını sağlar. Kurutmaya kadar olan tüm bu işlemler, bir kat kaplama için yapılan aşamalardır. İstenilen film kalınlığına ulaşıncaya kadar bu aşamalar tekrarlanır. İstenilen kat kaplama kalınlığı elde edildikten sonra filmler fırınlarda, kurutma işleminden çok daha yüksek sıcaklıklarda tavllanır. Tavlama işlemi, döndürerek kaplama yöntemi ile film hazırlamak için en son aşamadır. Tavlama, taban üzerinde oluşan filmlerin istenilen kristal yapıda kristallenmesini sağlar. Tavlama sıcaklığı kristallenme üzerinde oldukça etkili bir parametredir.

Döndürerek kaplama yöntemi, pahalı olmayıp ekonomik olan, çözelti hazırlama ve film büyütme esnasında çeşitli parametrelerle (sol hazırlanırken kullanılan farklı kimyasallar, döndürme devri, döndürme süresi, kurutma sıcaklığı, kat kaplama sayısı ve tavlama sıcaklığı vb.) farklı özellikte film oluşturabilme imkânı veren bir yöntemdir. Bu yöntemle kimyasal madde israfı yapılmaz dolayısıyla çok az miktarlarda çözelti hazırlayarak film üretimi yapılabilir. Laboratuvar koşullarında rahatlıkla uygulanabilen bir yöntemdir. Çok katmanlı yani kat kat film oluşturmaya elverişlidir.

Bu yöntemle yapılan çalışmalarda, deneysel çalışma şartları birbirine çok yakın olsa bile elde edilen son ürünler farklı olabilmektedir. Çünkü döndürerek kaplama yönteminde kullanılan her bir parametre son ürün eldesinde oldukça etkilidir. Bu durumda bu yöntemle film hazırlanmak isteniyorsa kaplamanın her adımı dikkatli bir şekilde analiz edilip ona göre çalışma planı yapılmalı ve ona göre elde edilmek istenen kristal yapının özelliklerine ait bir kaplama işlemi geliştirilmelidir.

Kurutma esnasında çatlama meydana gelebilir. Bunu önlemek için kurutmanın çok yavaş bir şekilde yapılması gerekir. Ayrıca kurutma sıcaklığının da ayarlanması çok

önemlidir. Tavlama sıcaklığı da film oluşturmak için önemli bir parametredir. Seçilen taban malzemesinin yüksek tavlama sıcaklıklarında erimemesi için uygun bir taban malzemesi kullanılmalıdır ya da tavlama sıcaklığı taban malzemesine uygun seçilmelidir.

4.3. Katkısız ZnO ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Döndürerek Kaplama Yöntemi ile Kaplama Deneyinin Yapılması

4.3.1. Cam tabanların temizlenmesi

Döndürerek kaplama yöntemi ile katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerini üretebilmek için, taban olarak $1,3 \times 1,3 \text{ cm}^2$ boyutlarında düzgün olarak kare şeklinde kesilmiş mikroskop camları kullanılmıştır.

Üretilen filmlerin kalitesinde birçok etkenin yanı sıra cam tabanların temizliğinin de çok önemli bir etkisi vardır. Bu sebeple camlar titizlikle ve hassas bir şekilde birçok temizlik aşamasından geçirilmiştir. İlk olarak cam tabanları temizlemek amacıyla yıkama çözeltisi hazırlanmıştır. Yıkama çözeltisinin içeriğinde 5 g potasyum di kromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 5 ml saf su ve 100 ml derişik sülfirik asit (H_2SO_4) bulunmaktadır. Yıkama çözeltisini hazırlamak için önce potasyum dikromat saf suda çözülerek manyetik karıştırıcıda bir süre karıştırıldı. Daha sonra derişik sülfirik asit yavaş yavaş bu karışımın üstüne eklendi. Oluşan karışım, meydana gelen tepkimenin etkisi ile ısındı. Bu esnada ortama salınan zararlı kimyasal gazdan korunmak için deney çeker ocak içerisinde yapıldı. Bir süre sonra yıkama çözeltisi hazır hale geldi. Cam tabanlar bu hazırlanan yıkama çözeltisi içerisinde bir gün boyunca bekletildi. Sonra saf su ile temizlenip etil alkol içerisinde bir gün boyunca bırakıldı. Daha sonra etil alkol kalıntılarının cam üzerinde kalmaması için saf suda tekrar temizlendi ve yine bir gün boyunca saf suda bekletildi. Son olarak da ıslak olan camların kuruması için etüvde $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat kurutuldu ve böylece cam temizliğinin son aşaması da tamamlanmış oldu. Son aşamada bittikten sonra artık temizlenen camlar, döndürerek kaplama yöntemi ile üzerine kaplama yapmak için hazır hale geldi.

4.3.2. Hazırlanacak numunelerin üretim şartlarının seçimi

Bu doktora tez çalışmasında, döndürerek kaplama yöntemi ile kaplama yapabilmek için, kaplama parametresi farklı olan birçok deney yapılmıştır ve sonuçta en iyi olan parametreler kaplama için seçilmiştir. Bu kaplama parametreleri:

- Çözelti hazırlamak için kullanılacak kimyasal malzemelerin ve çözeltinin molaritesinin seçimi,
 - Cam taban üzerine damlatılacak çözelti miktarının belirlenmesi,
 - ZnO çözeltisi içerisine katılacak Al yüzdesinin seçimi,
 - Tabanın dakikada kaç devir döneceğinin ve bu devirdeki dönüş süresinin seçimi,
 - Kaplamanın kaç kat olacağını belirlenmesi,
 - Kurutma sıcaklığının seçimi,
 - Tavlama sıcaklığının seçimi,
- gibi parametrelerdir.

4.3.2.1. Çözelti hazırlamak için kullanılacak kimyasal malzemelerin ve çözeltinin molaritesinin seçimi

Döndürerek kaplama yöntemiyle katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerini üretmek için makalelerde kullanılan birçok kimyasal malzeme vardır. Bu kimyasallar çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)-alüminyum klorür heksahidrat ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)-İzopropanol (C_3H_8O)-monoetanolamine (MEA) ($NH_2CH_2CH_2OH$), çinko asetat dihidrat-alüminyum nitrat nonahidrat ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)-izopropanol (IPA)-monoetanolamine, çinko asetat dihidrat-alüminyum nitrat nonahidrat-etanol (C_2H_5OH)-etanolamin, çinko asetat dihidrat-alüminyum nitrat nonahidrat-2Methoxyethanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$)-monoetanolamine gibi kimyasal bileşiklerdir (Mahroug vd., 2014; Ng vd., 2015; Akçay, N., 2018). Bu çalışmada katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin üretiminde çinko kaynağı olarak, çinko asetat dihidrat, alüminyum kaynağı olarak alüminyum nitrat nonahidrat kullanılmış ve ayrıca çözücü ve çözeltinin daha berrak hale gelmesi için ise sırasıyla; etanol ve etanolamin kimyasalları kullanılmıştır. Molarite olarak ise, daha önceki deneysel çalışmalarımdan elde ettiğim tecrübelerle 0,5 M çözelti hazırlanmıştır. Bu molarite değerinde hazırlanan çözeltide

ve daha sonra yapılan analiz sonuçlarından elde edilen verilerde bir sorun yaşanmaması sebebiyle, bu molaritede çalışılmaya devam edilmiştir.

4.3.2.2. Cam taban üzerine damlatılacak çözelti miktarının belirlenmesi

Döndürerek kaplama yönteminde, kaplanacak cam tabanın yüzeyine damlatılan çözeltinin tabana tamamen ve düzgün bir şekilde yayılması gerekmektedir. Aksi takdirde cam yüzeyinde kaplanmamış bölgeler olabilmektedir. Bu sebeple damlatılan çözelti miktarı oldukça önemlidir.

Bu çalışmada damlatılan çözelti miktarı tespiti için 10 µl ve 20 µl çözeltilerin damlatıldığı numuneler hazırlandı. 10 µl damlatılan çözeltilerin 1,3×1,3 cm²'lik kare şeklindeki camlar için yeterli olmadığı ve kaplanmamış bölgelerin varlığının bulunduğu tespit edilmiştir. 20 µl damlatılan çözelti ise, 1,3×1,3 cm²'lik cam tabanların yüzeyine tamamen ve homojen bir şekilde yayılmıştır. Bu sebeple, bu tezde damlatılacak çözelti miktarı 20 µl seçilmiştir.

4.3.2.3. ZnO çözeltisi içerisine katılacak Al yüzdesinin seçimi

Katkılama yapmak filmlerin yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özelliklerini oldukça değiştirebilen önemli bir etkidir. Bu sebeple katkı yapılacak element ve katkı yüzdesi seçimi, istenen filmi oluşturmak için çok dikkatli bir şekilde yapılmalıdır.

Bu çalışmada ilk önce ZnO içerisine % 10 ve % 20 gibi yüksek oranlarda Al katkısı yapılmıştır. Bu katkı oranlarındaki filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, filmlerin kristallenmesinin iyi olmadığı ve yüksek yüzdeli Al katkısının ZnO filmlerinin yapısını bozduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple literatür araştırmalarını da dikkate alarak daha düşük oranlarda Al katkısı yapılmasına karar verilmiştir. Son durumda ZnO içerisine Al katkı oranı olarak % 0,75, % 1 ve % 1,25 yüzdeleri seçilmiştir. Bu filmlerin XRD analizleri incelendiğinde ise, oldukça iyi kristallenmelerin elde edildiği görülmüş ve bu katkı oranlarında üretim yapılmaya devam edilmiştir.

4.3.2.4. Tabanın dakikada kaç devir döneceğinin ve bu devirdeki dönüş süresinin seçimi

Döndürerek kaplama yönteminde genellikle 500-5000 rpm arasındaki dönüş devirlerinde ve 15-30 s dönüş sürelerinde daha iyi kaplama yapılabilmektedir. Bu çalışmada 500 ile 3500 rpm dönüş devirleri arasında ve 15 ile 30 s dönüş süreleri arasında kaplama çalışmaları yapılmıştır. Bu kaplamalardan elde edilen filmlerden homojen bir şekilde kaplanan ve homojen bir şekilde kaplanmayan birçok film üretilmiştir. Sonuç olarak yapılan deneylerden 3000 rpm dönüş hızında ve 20 s süresinde kaplama yapılmasına karar verilmiştir.

4.3.2.5. Kaplamanın kaç kat olacağıının belirlenmesi

Kaplama kat sayısı filmlerin kalınlığını etkileyen bir faktördür. Çoğunlukla kaplama kat sayısı arttıkça film kalınlığı da doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu durumda ince bir film elde edilmek isteniyorsa kat sayısı daha az, kalın bir film elde edilmek isteniyorsa kat sayısı daha fazla kaplama yapılması gerekmektedir. Bu çalışmada 3, 4, 5 ve 7 katlı kaplanan filmler üretilmiştir. Hem ince bir film, hem de iyi kristallenmiş bir film elde etme istediğimizi 5 katlı kaplama sağladığı için bu çalışmada 5 katlı kaplama yapılmasına karar verilmiştir.

4.3.2.6. Kurutma sıcaklığının seçimi

Kurutma sıcaklığı taban üzerine damlatılan ıslak çözeltinin kuruması, çözücülerin buharlaşması ve organik kalıntıların uzaklaşması için gerekli bir aşamadır. Etanolün kaynama noktası, etanolaminin kaynama noktası ve çinko asetat dihidrat'ın termal ayrışma sıcaklığı sırasıyla 78,3 °C, 170 °C ve 240 °C olması sebebiyle, hazırlanan çözeltilerin içerisindeki organik maddelerin tamamen buharlaşması için, filmlerin kurutma sıcaklığı ve süresi, sırasıyla 250 °C ve 10 dakika olarak seçilmiştir (Majumder vd., 1995; Sagar vd., 2007; Znaidi, 2010).

4.3.2.7. Tavlama sıcaklığının seçimi

Tavlama, döndürerek kaplama yöntemi ile film elde etmek için en son ve istenilen yapıda film üretmek için en önemli aşamadır. Çünkü tavlama ile birlikte, filmlerin kristal yapı olarak en son hali elde edilir. Tavlama sıcaklığı da kristal yapıyı olumlu ya da olumsuz etkileyebilmektedir. Bu çalışmada 500 °C, 550 °C ve 600 °C sıcaklıklarında filmler hazırlanmıştır. Sıcaklıkların birbirine çok yakın olması nedeniyle, 50 °C'lik sıcaklık farkının yapılan analizlerde önemli bir değişim göstermemesi sebebiyle, 550 °C sıcaklığından vazgeçilip, 500 °C ve 600 °C tavlama sıcaklıklarında çalışılmıştır.

4.3.3. Cam üzerine damlatılan kaplama çözeltisinin hazırlanması

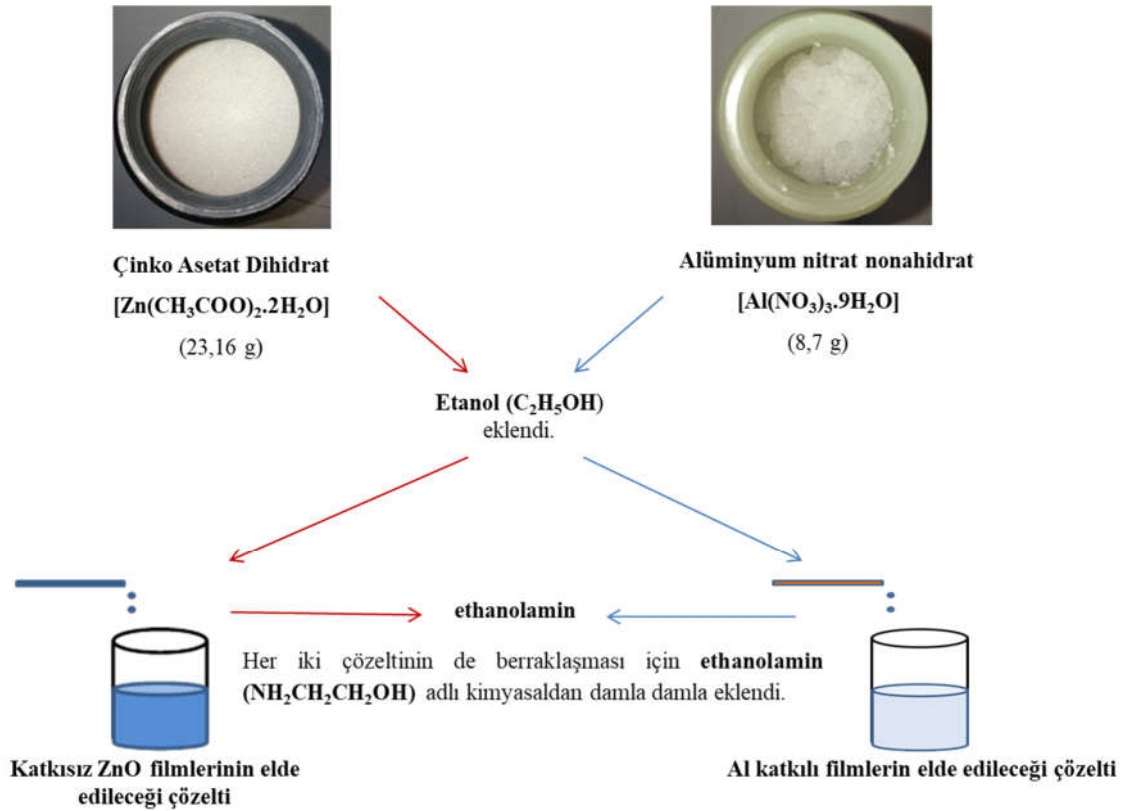
Bu çalışmada katkısız ZnO filmlerinin çözeltisini hazırlamak için çinko asetat dihidrat tuzu ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), etanol (C_2H_5OH) ve etanolamin ($NH_2CH_2CH_2OH$) kimyasalları kullanılmıştır. Al katkılı ZnO filmlerinin çözeltilerini hazırlamak için ise alüminyum nitrat nonahidrat ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), etanol ve etanolamin kimyasalları kullanılmıştır.

İlk olarak katkısız 0,5 M çinko oksit çözeltisi hazırlandı. Bunun için 23,16 g çinko asetat dihidrat kimyasalı 210 ml etanol içerisinde yaklaşık 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Bu şekilde yapılan karışımda çözelti tam çözülmemiş halde idi. Çözelti tepkimesini hızlandırmak, çözeltinin daha berrak olması ve berraklığının kalıcı hale gelmesi için karışımın içerisine etanolamin kimyasalı damla damla eklendi ve karıştırılmaya bir gün boyunca devam edildi. Sadece etanol eklemek berraklığı elde etmek için yeterli olmazken, etanol ile birlikte etanolamin çözeltisini de damlatmak çözeltinin berrak hale gelmesine yeterli olmuştur. Böylece katkısız çinko oksitin üretilmesi için hedeflenen 0,5 M çözelti hazırlanmış oldu.

Al katkılı 0,5 M çinko oksit çözeltisinin üretilmesi için ise, 8,7 g alüminyum nitrat nonahidrat kimyasalı 50 ml etanol içerisinde yaklaşık 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözelti 2 saat süre sonunda berrak bir halde idi. Çözeltinin berraklığını arttırmak, şeffaflığını kalıcı hale getirmek ve tepkimeyi hızlandırmak için ek olarak etanolamin

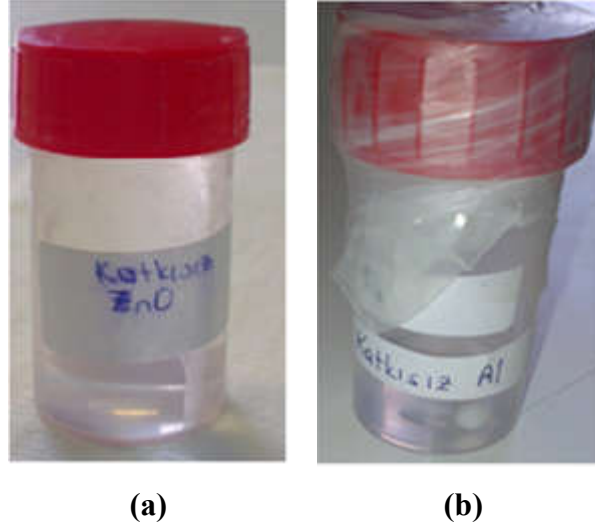
kimyasalı damlatıldı ve karıştırılmaya bir gün boyunca devam edildi. Böylece çinko oksitin katkılanması için hedeflenen 0,5 M alüminyum çözeltisi hazırlanmış oldu.

Şekil 4.3'te katkısız çinko oksit ve katkı kaynağı olan alüminyumun çözeltilerinin hazırlanma aşaması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Katkısız çinko oksit ve katkı kaynağı olan alüminyumun çözeltilerinin hazırlanma aşaması şeması.

Şekil 4.4 (a) bu çalışmada, katkısız ZnO filmlerini elde edebilmek için hazırlanan ZnO çözeltisinin fotoğrafını ve Şekil 4.4 (b) ise bu çalışmada, katkılamadan önce elde edilen, Al katkılarının yapılabilmesi için hazırlanan çözeltinin fotoğrafını göstermektedir.



Şekil 4.4. (a) Katkısız ZnO filmlerinin çözeltisinin fotoğrafı (b) Katkılamadan önce elde edilen, Al katkılarının yapılabilmesi için hazırlanan çözeltinin fotoğrafı.

Şekil 4.4 (a) ve Şekil 4.4 (b)'den de görüldüğü gibi her iki çözeltide homojen ve berraktır. Katkısız çinko oksit ve katkı kaynağı olan alüminyum çözeltisi hazırlandıktan sonra katkılama işlemi yapılmıştır.

Katkısız çinko oksit çözeltisine katkı kaynağı olarak seçilen alüminyum yüzdeleri de % 0,75, % 1 ve % 1,25'tir. Katkılama işlemi yapıldıktan sonra çözeltiler manyetik karıştırıcıda yaklaşık 70 °C'de karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu işlemle çökeltme durumu engellenmeye çalışılmıştır. Katkılama aşaması bittikten sonra çözeltiler kaplama yapılacak taban üzerine damlatılmaya hazır hale gelmiştir.

Şekil 4.5'de bu deneyde elde edilen katkısız ZnO, % 0,75 Al katkılı ZnO, % 1 Al katkılı ZnO ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin çözeltilerinin fotoğrafları gösterilmektedir.



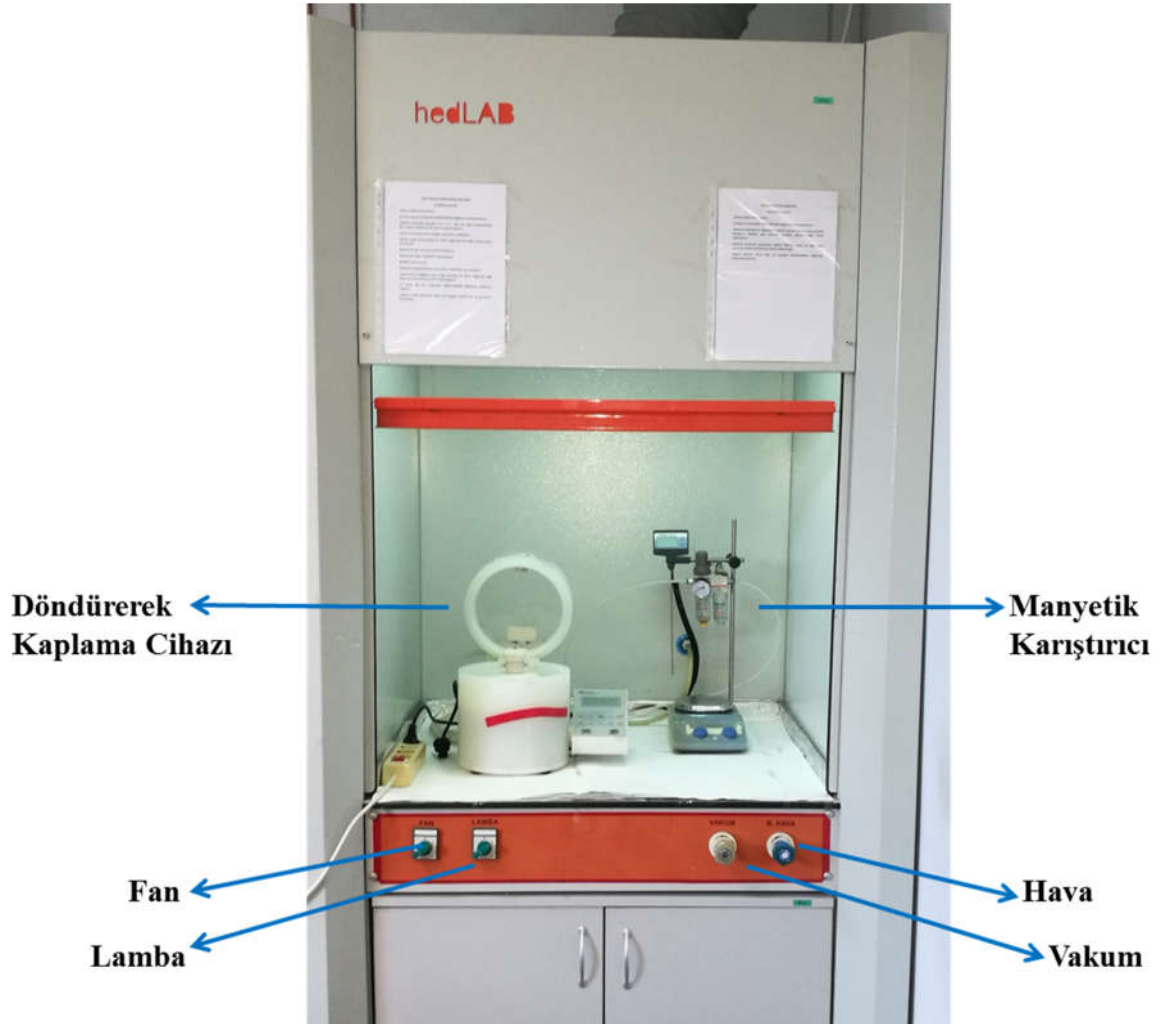
Şekil 4.5. Deneyde elde edilen katkısız ZnO, % 0,75 Al katkılı ZnO, % 1 Al katkılı ZnO ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin çözeltilerinin fotoğrafları.

4.3.4. Katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilmesi

Katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO çözeltileri ayrı ayrı hazırlandıktan sonra döndürerek kaplama yöntemiyle temizlenen cam tabanlar üzerine kaplama yapmak için uygun hale geldi. Bu deneyde döndürerek kaplama yöntemiyle kaplama yapabilmek için WS-400-6NPP-Lite Laurell marka cihaz kullanılmıştır. Şekil 4.6'da bu çalışmada kullanılan döndürerek kaplama deney düzeneği gösterilmektedir.

Döndürme işlemine başlamadan önce, cihazın elektronik kontrol panelinden, planlanan dakikadaki devir sayısı ve bu devirde kaç saniye döneceği ayarlandı. Dönüş devri 3000 rpm ve dönüş süresi olarak 20 s seçildi. Kaplama için kullanılacak taban, döndürerek kaplama cihazının dönme yeteneğine sahip olan platformunun yüzeyine bir cımbız ile hassas bir şekilde yerleştirildi. Bu deneyde taban olarak cam kullanılmıştır. Cam malzemesi bu deneyde uygulanacak 500 °C ve 600 °C tavlama sıcaklıklarına dayanabilecek yeterlidir. Kullanılan tabanın yüksek devirlerde dönerken farklı yönlerde savrulmasını önlemek amacıyla vakum pompası aracılığıyla cama vakum uygulandı. Böylece cam, platform üzerine sabitlendi. Sonra hazırladığımız çözeltiler bir mikropipet yardımıyla, 20 µl miktarında olacak şekilde cam tabanın her yerine eşit miktarda damlatıldı ve bu aşamadan

sonra döndürme işlemine başlandı. Döndürme işlemi bittikten sonra camlar ısıya dayanıklı cam malzemeden yapılmış kaplara yerleştirildi ve bu şekilde fırın içerisinde 250 °C’de 10 dakika boyunca kurutuldu.



Şekil 4.6. Bu çalışmada kullanılan döndürerek kaplama deney düzeneği.

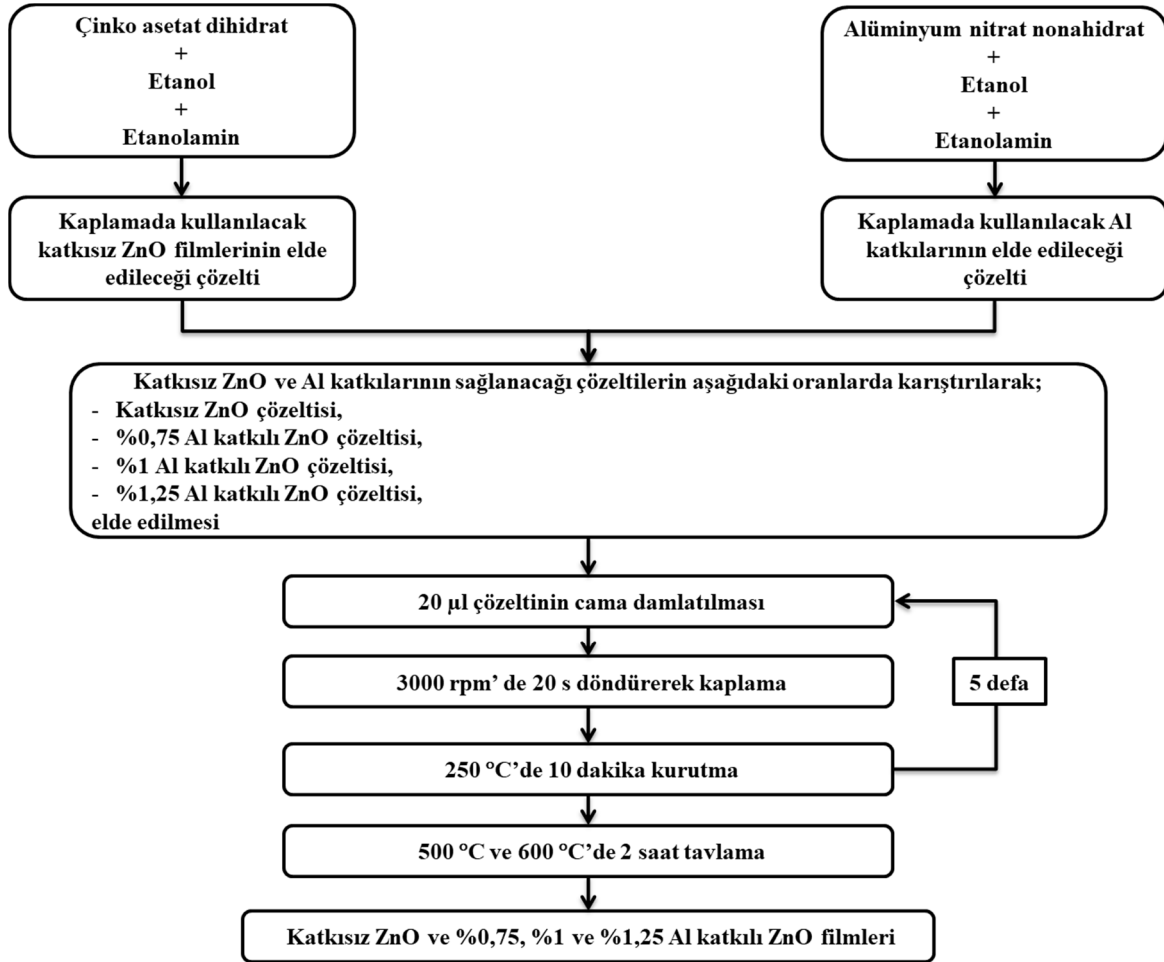
Uygulanan kurutma işlemiyle ıslak olan filmler kurumuş oldu ve içerisindeki organik bileşikler bu sıcaklıkta buharlaştı. Numuneler fırından çıkarılabilecek sıcaklığa geldikten kısa bir süre sonra kaplama işlemine devam edildi. Bir kat kaplama için yapılan bu işlemler daha sonra 4 kez daha tekrarlanarak, toplamda 5 kat kaplanmış numuneler elde edildi. 5 katlı kaplama yapılmış filmler katkısız ZnO, % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO ince filmlerinin elde edilebilmesi için sırasıyla 500 °C ve 600 °C’lerde ayrı ayrı tavlandı. Filmlerin çatlamasını önlemek için, bu belirlenen tavlama sıcaklık değerlerine fırının 1 saatte

ulaşması ve bu sıcaklıklarda 1 saat kalması sağlandı. Dolayısıyla filmler bu sıcaklıklarda ayrı ayrı toplam 2 saat tavlama işlemine tabi tutulmuş oldu. Tavlama işlemi filmlerin kristallenmesini sağlayan en önemli aşamadır. Tavlama sonrası elde edilen tüm filmler oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Böylece filmler analizlerinin yapılabilmesi için hazır hale geldi. Şekil 4.7’de WS-400-6NPP-Lite Laurell marka döndürerek kaplama cihazı gösterilmektedir.



Şekil 4.7. WS-400-6NPP-Lite Laurell markalı döndürerek kaplama cihazı.

Şekil 4.8’de döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen katkısız ve Al katkılı ZnO ince filmlerinin üretimi şema olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen katkısız ve Al katkılı ZnO ince filmlerinin üretim şeması.

Bu çalışmada döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen tüm filmlerin yapısal analizleri x-ışını kırınım cihazıyla, optik özellikleri UV cihazı, spektroskopik elipsometre cihazı ve fotoluminesans ölçümleriyle belirlenmiştir. Spektroskopik elipsometre cihazı ile aynı zamanda film kalınlıkları da ölçülmüştür. Yüzey pürüzlülükleri AFM cihazıyla, yüzey morfolojileri SEM cihazıyla ve elementel analizleri ise EDX ile tespit edilmiştir. Elektriksel özellikleri ise sıcak uç ve dört uç yöntemi ile belirlenmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Katkısız ZnO ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Yapısal Özellikleri

Katılar; kristal ve amorf malzemeler olmak üzere iki çeşittirler. Amorf katılar, düzensiz dizilişli atomların oluşturduğu yapılardır. Üç boyutlu bir şekilde, belirli bir düzende geometrik dizilişlerini devam ettiren atom veya atom gruplarına ise kristal adı verilmektedir (Kittel, 1996).

Bir kristali detaylı olarak inceleyebilmek için, gözün sahip olduğu görme yeteneğinden daha fazlası gerekir. Çünkü gözün görebileceği dalga boyu 400-700 nm aralığındadır ve bu aralık, kristali atomsal boyutta incelemek için yeterli değildir. Bu sebeple kristali yapısal olarak analiz edebilmek için, o kristali meydana getiren atomların arasındaki uzaklık mertebesinde (kristali oluşturan komşu atomlar arası uzaklık ortalama 10^{-10} m (1 Å) mertebelerindedir) kısa dalga boylu olan x ışınları, elektronlar ve nötronlar kullanılmaktadır (Durlu, 1992; Turton, 2007; Aydoğan, 2014).

Bu çalışmada, üretilen tüm katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin yapısal özellikleri çalışma prensibi olarak x-ışınlarının kullanıldığı x-ışını kırınım cihazı ile belirlenmiştir.

5.1.1. X-Işını kırınımı

X ışınları; mor ötesinden yüksek, gama ışınlarından düşük enerjiye sahip olan ve bu iki ışın arasında yer alan, yaklaşık 1Å mertebesinde dalga boyuna sahip bir elektromanyetik dalgadır. X ışınları, 1895 senesinde Röntgen'in yaptığı bir deney sonucunda keşfedilmiştir ve bu buluşu kendisine Nobel ödülünü kazandırmıştır. Bu buluş, özellikle insan vücudunda yer alan kemik dokusunu inceleme imkânını sağlaması sebebiyle tıp dünyası için gerçekten çok değerli bir buluştur. Fizik alanındaki değeri de tartışmasız kristal karakterizasyonu yapabilme imkânını vermesinden gelmektedir. Çünkü x ışınları dalga boyu değerinin, kristali oluşturan her bir atomun arasındaki mesafe ile mertebe bakımından benzer olmasından kaynaklı olarak, x ışınları ile kristallerin yapısal incelemesi yapılabilmektedir.

Bu sebeple katıhal fiziği araştırmaları için x ışınlarının ayrı bir önemi vardır (Cullity, 1978; Durlu, 1992; McKelvey, 1993).

X ışınları, röntgen tüpleri içerisinde ve vakum ortamında oluşturulan ışınlardır. Oluşumu esnasında, arasına yüksek bir gerilimin uygulandığı katot ve anot plakaları kullanılır. Katod vasıtasıyla elde edilen elektronlar, uygulanan yüksek gerilimle birlikte hızlanarak metale (anot) doğru yönelip hızla malzemeye çarparlar. Bu yüksek enerjili elektronlar malzemeye çarptıklarında enerji ve hızlarındaki kayıplar nedeniyle çeşitli doğrultularda x ışını yayılmasına sebep olmaktadır. Bu esnada oluşan enerjinin çok azı x ışını oluşturur. Geri kalan enerji ısı olarak açığa çıkar (Dikici, 2012; Gündüz, 1999).

İki farklı x ışını spektrumu vardır. Bunlardan ilki sürekli spektrum diğeri ise karakteristik x-ışınlarıdır.

Sürekli spektruma sahip x-ışınları, katot ışınları tüpünde yüksek bir gerilimle metale gelen yüksek hızlara sahip elektronların, metal tarafından yavaşlatılması ile meydana gelen ışınlardır (Dikici, 2012). Bu olayda elektron gönderildiği metalin atom çekirdeğine yaklaştığında, pozitif yüklü çekirdeğin elektrik alanından etkilenerek enerji kaybeder ve yavaşlar. Böyle bir durumda hareket artık düz olmaz ivmeli hareket olur. İvmelenen hareketten dolayı yük, kinetik enerjisinde meydana gelen azalmayla birlikte foton salınımı yapar. Bu şekilde oluşan ve enerjinin sürekli olduğu fotonlara da sürekli spektrumlu x-ışınları adı verilir (Dağdeviren, M., 2018).

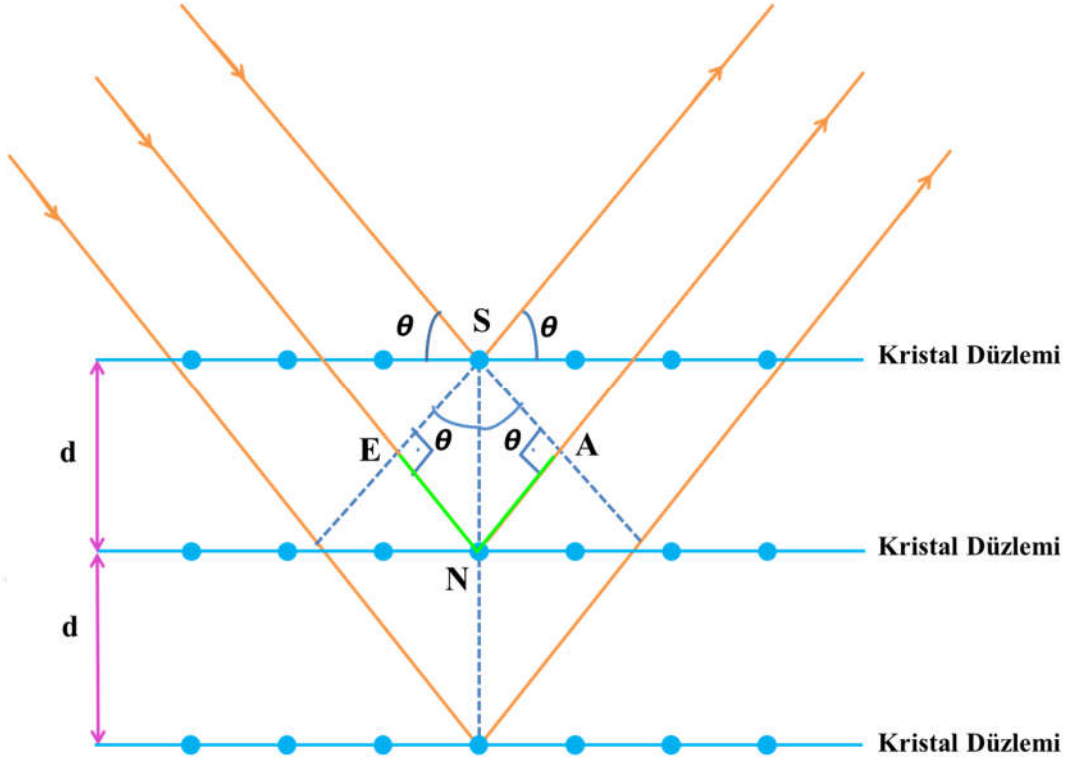
Karakteristik x-ışınlarında ise, elektronlar uygulanan yüksek gerilimle birlikte kazandıkları yüksek enerji ile çarptıkları anot malzemenin atomlarının iç kabuğundaki elektronları koparırlar ve bu elektronların boşluğunu üst kabuktaki elektronlar doldurur. Bu durum eğer, K kabuğundaki elektronun koparılıp, bu boşluğun yerini bir üstteki L kabuğundan gelen elektronun doldurulması ile gerçekleşiyorsa bu geçişe K_{α} geçişi denmektedir. Daha sonra elektronun iki kabuk arasında yaptığı bu geçişteki enerji farkına eşit bir foton yayılır. Bu şekilde yayılan fotonlar karakteristik x-ışını olarak isimlendirilirler ve bu ışınlar katıların kristal yapısının incelenmesinde kullanılmaktadırlar (Dikici, 2012).

1912 senesinde x ışınlarının kristal yapısını araştırmak amacıyla kullanılmasının önerisini ilk olarak yapmış kişi Laue adlı bir fizikçidir. Laue, enerjisi yüksek ve dalga boyu kristal atomları arasındaki mesafe ile aynı olan x ışınlarının, kristal üzerine gönderilmesi sonucu kırınımına uğrayacağını bulmuştur. Daha sonra Bragg isimli bir fizikçi de, Laue'nin yaptığı deneyleri geliştirmiş ve kristale gönderilen x ışınlarının, kristal içinde kırınımına uğraması olayını açıklamış ve matematiksel olarak ispatını yapmıştır (Turton, 2007).

Kristal yüzeyine x ışınlarının gönderilmesi sonucu elde edilen kırınım deseninden; kristalin yapısı, kristal yönelimleri, örgü sabitleri ve kristal oluşumundaki kusurlar hakkında bilgi edinmemiz mümkün olabilmektedir.

X ışınları, kristali meydana getiren atomların üzerine düşürüldüğünde, kristal atomlarının elektronları, x ışınının sahip olduğu elektrik alandan etkilenerek titreşirler. Bu elektronlar titreşim hareketinden kaynaklı olarak elektromanyetik bir ışınım yayarlar. Bu yayılan ışınım ile gelen x ışını aynı frekanstadır ve uyumludurlar. Bu ışınım, kristalin tüm elektronları tarafından gerçekleşir ve bir araya gelirse sanki bir noktadan çıkıyormuş gibi olurlar. Bu olayı kristalin tüm atomları için düşünürsek her bir atomdan çıkan ışınım birbiri üstüne gelerek kırınım adı verilen olayı gerçekleştirirler (Durlu, 1992). Kırınım olayı, gelen x-ışınlarının kristali oluşturan birçok paralel örgü düzleminden saçılması ile gerçekleşir. Kırınımında, kullanılan ışığın dalga boyu ve kristal atomlarının düzenli dizilimi oldukça önemlidir (Kittel, 1996).

Bragg'ın ispatladığı ifadeye göre, kristalin paralel düzlemlerinden saçılan x ışınlarının kırınım piklerini oluşturabilmesi için yapıcı girişim yapması gerekir. Şekil 5.1'de Bragg'ın açıkladığı kırınım olayı şematize edilmiştir. d aralıklarla alt alta sıralanmış kristali oluşturan atomların paralel düzlemlerini ele alırsak, x-ışınları düzlemlerden birisi ile θ açısı yapacak şekilde kristal üzerine geldiğinde, gelen ışının bir kısmı yüzeyde bulunan atomlarla etkileşir ve saçılır. Ancak bir kırınım piki elde edebilmek için diğer paralel düzlemlerden de aynı fazda saçılmanın gerçekleşmesi gerekir. Bu olayda, alt düzlemden yansıyan x ışını üst düzlemden yansıyan x ışınından daha fazla yol alacağı için bir yol farkı meydana gelir (Cullity, 1978; Durlu,1992; Dikici, 2012).



Şekil 5.1. Kristal düzlemleri tarafından x-ışını kırınımı (Cullity, 1978).

Yol farkı;

$$|EN|+|NA| = d\sin\theta + d\sin\theta = 2d\sin\theta \quad (5.1)$$

bağıntısıyla bulunur. Alt ve üst düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki $2d\sin\theta$ yol farkı, bir tam dalga boyuna veya bu dalga boyu değerinin tam katlarına eşit olduğunda, aynı fazdaki yansıyan ışınlar üstüste gelirler ve yapıcı girişimi oluştururlar. Kırınım olayının meydana gelmesini sağlayan, bu yapıcı girişimi oluşturacak şekilde birbiri üstüne gelen, aynı fazlı ışınlar için Bragg yasası;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5.2)$$

denklemleriyle bulunur. Burada d ; paralel atom düzlemleri arasındaki uzaklık, θ ; gelen ışın ile düzlem arasındaki ve yansıyan ışın ile düzlem arasındaki açıdır. n ; kırınım mertebesidir ve tam sayı değerler alır. λ ; Kullanılan x ışınının dalga boyudur (McKelvey, 1993).

Bragg yasası denklemindeki eşitlikten $\lambda \leq 2d$ ifadesinin olması gerektiğini buluruz. Bu da bize Bragg yansıma koşulunu ifade eder. Yani kırınımın meydana gelmesi için, kristal üzerine gönderilen ışının dalga boyunun, kristal düzlemleri arasındaki uzaklığın iki katı ve daha küçük olması gerekir (McKelvey, 1993).

Kırınım desenleri, incelenen kristal yapı hakkında birçok sayısal bilgi vermektedir. Bu bilgiler; kristale ait düzlemler, kristalin paralel düzlemleri arası mesafesi (d), kristalin ortalama tane boyutu (D), makro gerilmeleri ($\langle \epsilon \rangle$) ve kristaldeki dislokasyon yoğunluğu (δ) gibi bilgilerdir. Hegzagonal olarak yapılanmış kristallerin paralel düzlemleri arası mesafesi olan d'yi hesaplamak için kullanılan formül,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.3)$$

bağıntısıyla verilir. Burada hkl miller indislerini, a ve c ise örgü sabitlerini ifade eder. Kırınıma uğrayan her x ışını demeti hkl isimli 3 indisle gösterilir (Webster vd., 2004).

Bir kristal içinde birçok tek kristal düzensiz bir şekilde yapıyı meydana getiriyorsa bu yapıya polikristal yapı denir. Polikristal filmler, tane adı verilen birçok oluşumun düzensiz dizilimi ile meydana gelir. Polikristal yapıya sahip filmlerin tane boyutları Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanır. Tane boyutu;

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (5.4)$$

bağıntısıyla hesaplanır. Burada D; Tane boyutunu, λ ; dalga boyunu, β ; radyan cinsinden hesaplanan yarı pik genişliğini (FWHM), θ_B ; Bragg açısını ifade eder. Bragg açısı hesaplanırken kırınım açısının yarısı alınır ($\theta_B = 2\theta/2$) (Cullity, 1978).

Atomlar kristal yapıyı oluşturacak şekilde bir araya gelirken atomlar arasında sıkışmalar ve çekmeler meydana gelebilir. Bu da yapıda bir bozulmanın meydana geldiğini göstermektedir. Bu durumu x-ışını kırınım desenlerini incelediğimizde piklerin konumlarındaki kayma veya genişlemelerden anlayabiliriz. Eğer piklerin konumlarında bir

genişleme söz konusu ise bu şekilde bir gerilmeye mikro gerilme, kayma söz konusu ise makro gerilme denilmektedir. Kristaldeki gerilmeler;

$$\langle e \rangle = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (5.5)$$

bağıntısıyla hesaplanabilir. Denklem 5.5’de $\langle e \rangle$; malzemedeki gerilmeyi, d ; malzemenin düzlemler arası mesafesini, d_0 ; malzemede bozulma olmadığı durumdaki standart düzlemler arası mesafesini göstermektedir (Cullity, 1978).

Dislokasyon kristal kusurlarından biridir ve çizgisel bir kusurdur. Dislokasyonda, kristalde var olan düzensizlik durumu bir çizgi boyunca devam eder. Bu kusurda düzlemlerde kayma söz konusudur. Kayan bu düzlemler yeni düzlemler oluştururlar. Bu yeni oluşan kristal düzlemleri sıkışma ve genişleme gerilmelerini yaratırlar. Dislokasyon yoğunluğu (γ); kristalin birim hacminde meydana gelen dislokasyon çizgi uzunluğunu ifade etmektedir. Dislokasyon yoğunluğu (γ);

$$\gamma = \frac{n}{D^2} \quad (5.6)$$

ifadesiyle hesaplanır (Williamson ve Swman, 1956). D ; tane boyutudur. Dislokasyon yoğunluğu değerinin en küçük olduğu durumda $n=1$ değerini alır.

Polikristal filmleri x-ışını kırınımı yöntemiyle yapısal olarak incelemek için toz yöntemi kullanılır. Toz yönteminde numune toz haline getirilir. Numune üzerine gönderilen ışının dalga boyunu sabit tutup, θ açısı değeri değiştirilir. Numune etrafında dönebilen bir dedektörle kırınımına uğrayan ışının şiddeti 2θ açısında ölçülür. Bu kırınım açısıdır. Farklı θ değerleri için bu ölçümler yapılarak incelenen numunenin kırınım desenleri elde edilir. Bu yöntemde toz haline gelmiş her bir minik parça, gelen x-ışınına göre keyfi olarak yönlendirilmiş ufak bir kristal gibi davranır ve Bragg şartlarına uyan örgü düzlemlerinde kırınım desenleri elde edilir (Dikici,2012).

5.1.1.1. Üretilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinin incelenmesi

500 °C ve 600 °C sıcaklıklarında ayrı ayrı tavllanmış katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenleri, Anadolu Üniversitesinde bulunan D8 ADVANCE BRUKER marka x-ışını kırınım cihazı ile belirlenmiştir. Ölçümler esnasında 1,5406 Å dalga boylu CuK_{α} x-ışınları kullanılarak, difraktometredeki bakır hedefe 40 kV'luk gerilim ve 40 mA'de çalışan akım gönderilmiştir. Filmler toz metodu ile $30^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ sınır değerleri arasında incelenmiştir. Şekil 5.2'de bu çalışmada kullanılan D8 ADVANCE BRUKER marka x ışını kırınım cihazı gösterilmektedir.

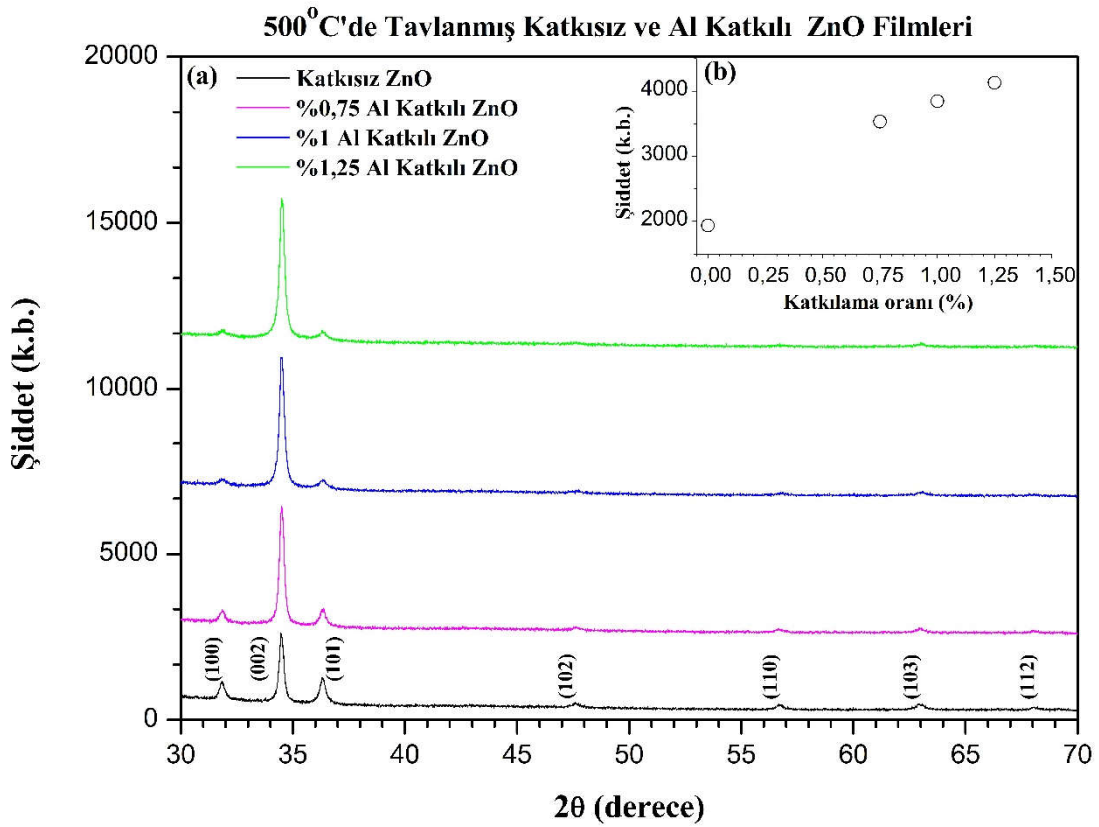


Şekil 5.2. D8 ADVANCE BRUKER marka x ışını kırınım cihazı.

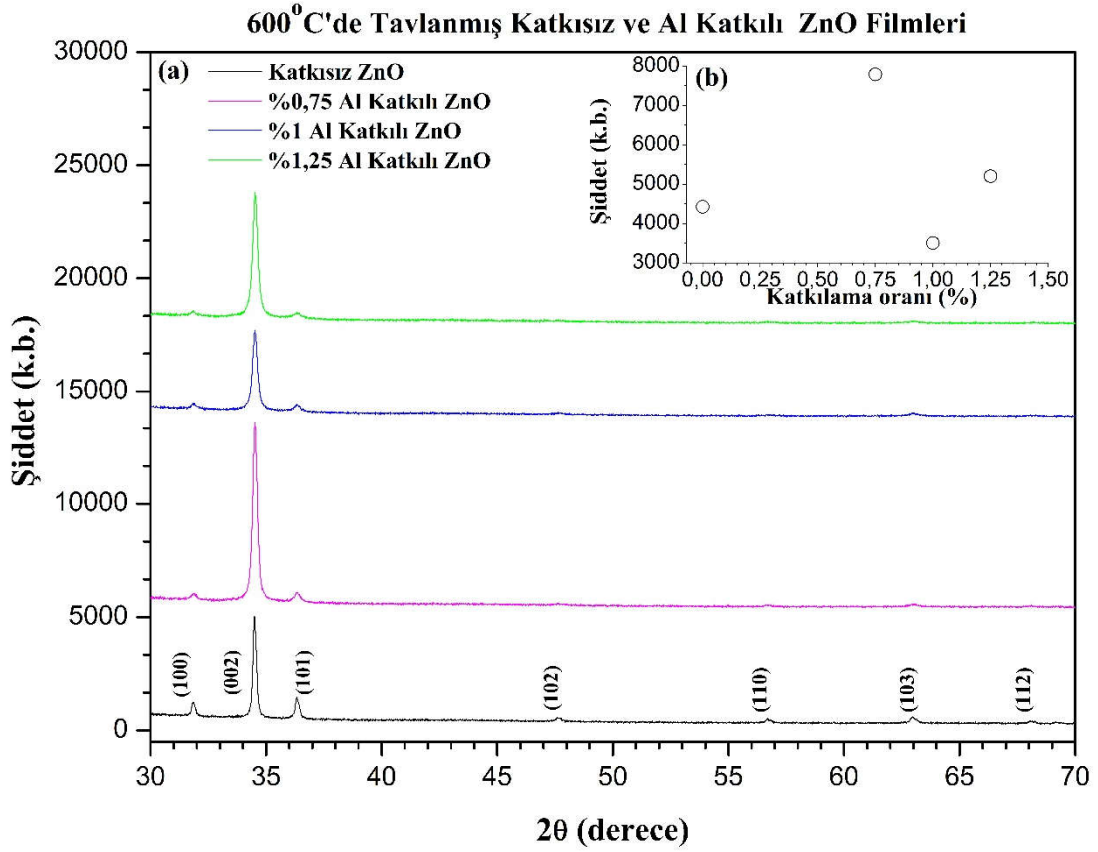
Filmlerin yapısal özellikleri ve kristallenme dereceleri x ışını kırınım cihazı tarafından sağlanan XRD desenleri ile belirlenmiştir. Elde edilen kırınım desenlerinden kırınım açıları (2θ), yarı pik genişlikleri (β) ve düzlemler arası mesafeleri (d) belirlenmiş ve bu belirlenen değerlerden yararlanarak filmlerin, örgü sabitleri (a ve c), tane boyutları (D), makro gerilmeleri ($\langle \epsilon \rangle$), dislokasyon yoğunlukları (δ) hesaplanmıştır. Böylece XRD

cihazının verdiği değerler (2θ , d ve β) ve bu değerler yardımı ile hesaplanan yapısal parametrelerden (a , c , D , $\langle e \rangle$ ve δ) katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kristal yapıları ile ilgili bilgi edinilmiştir. Ayrıca filmlerin kırınım piklerinin hepsinin üzerinde, o pike ait açı değerine karşılık gelen düzlemin miller indisleri (hkl) gösterilmektedir.

Şekil 5.3 (a) ve Şekil 5.4 (a)'da $500\text{ }^\circ\text{C}$ ve $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde tavllanmış katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin x ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. Bu şekillerin sağ üst köşelerindeki Şekil 5.3 (b) ve Şekil 5.4 (b) ise sırasıyla $500\text{ }^\circ\text{C}$ ve $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde tavllanmış katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin katkılama yüzde oranlarına (%) karşılık (002) piklerinin şiddet değerleri grafiği gösterilmektedir.



Şekil 5.3. $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavllanmış filmlerin (a) x ışını kırınım desenleri. (b) (002) piki için katkılama oranına (%) karşılık şiddet grafiği.



Şekil 5.4. 600 °C’de tavlanmış filmlerin (a) x ışını kırınım desenleri. (b) (002) piki için katkılama oranına (%) karşılık şiddet grafiği.

Şekil 5.3 (a) ve Şekil 5.4 (a)’daki 500 °C ve 600 °C’lerde tavlanmış katkısız ZnO filmlerinin XRD desenleri incelendiğinde, katkısız ZnO filminin JCPDS kart no: 01-070-8070 kartıyla tespit edilen (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine ait olan, ZnO’nun karakteristik kırınım piklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Farklı şiddet ve genişliklerdeki birden fazla düzlemde yönelime sahip olan bu kırınım piklerinin varlığı sebebiyle, bu filmlerin polikristal yapıda olduğu tespit edilmiştir. 500 °C ve 600 °C’lerde tavlanmış % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmleri incelendiğinde ise, yine katkısız ZnO’daki kristal yönelimleri ile aynı yönlerde olan farklı şiddet ve genişliklerde kristalleşmiş pikler vardır. Dolayısıyla katkılı filmlerin de hepsi polikristal yapıdadır.

Al katkılı ZnO filmlerin hepsinde yine JCPDS kart no: 01-070-8070 kartıyla tespit edildiği üzere, ZnO dışında başka fazlarda kristal yönelimlerine rastlanmamıştır. Filmlere Al katkılanmış olmasına rağmen Al₂O₃ gibi bir faza rastlanmamış olmasının sebebini, ZnO içerisine katkılanan Al yüzdesinin çok az olmasına bağlamaktayız. Osali vd. (2018), ZnO

içerisine Al katkısı ile XRD desenlerinde Al_2O_3 fazına rastlanmamasının sebebini, Al^{3+} 'ün ZnO'nun tane sınırlarında Al_2O_3 şeklinde birikmeyip bunun yerine Al'nin, ZnO kristal kafesine katılmasına bağlamışlardır. Dolayısıyla piklerde Al elementine ait bir fazın olmamasının bir sebebi de bu durum olabilir. Sonuç olarak, bu çalışmada XRD desenleri üzerinde Al elementine ait bir pik bulunmamaktadır ve piklerin hepsi ZnO'ya aittir.

ZnO ince film kaplamaların kalitesi ve tercihli kristal yönelmeleri çözelti konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı, film kalınlığı ve kaplamada kullanılan taban malzemesi gibi birçok üretim parametrelerine bağlı olarak değişmektedir (Gültekin, D. vd., 2016). Bu çalışmada, tüm filmlerde en yüksek şiddetli ve baskın pikin (002) düzlemine ait olduğu görülmektedir. Daha çok c eksenine yönündeki kristal yönelimi, sol-jel üretim tekniği kullanılarak hazırlanan ZnO yapısındaki ince filmlerin ortak bir özelliğidir (Bu, 2014 a). Ayrıca c eksenine yönünde büyüme filmlerin yüzey enerjilerine ve aralarındaki ara yüzey enerjilerine de bağlıdır. ZnO kristalinde, (002) düzleminin yüzey enerji yoğunluğunun çok düşük olması ve iç stresin bu düzleminde en aza inmesi nedeniyle filmler (002) yansıma düzleminde kolayca büyüebilmektedirler (Chopra vd., 1983; Gupta vd., 2010). Ayrıca Amirhaghi vd. (1994), en yüksek atomik yoğunluğun (002) düzlemi boyunca bulunması nedeniyle c eksenine boyunca büyümenin kolaylaştığını söylemişlerdir. Bu (2014 a) ise, ZnO ince filmlerindeki c eksenine yönelimini Van der Drift'in önerdiği teorik bir model ile izah etmişlerdir. Bu model, kristal büyümesinin farklı doğrultularda yönelen düzlemlerin çekirdeklenmesi ile başlayan rekabetçi bir süreçten meydana geldiğini ve sadece en hızlı büyüme hızına sahip kristallerin (002) yönelimindeki yüzey üzerinde kalacağını söylemektedir (Van der Drift, 1967). Bu makalelerde belirtilen sebeplerden ötürü, bu çalışmada üretilen tüm filmlerin, diğer düzlemlere göre daha şiddetli pikler oluşturan (002) düzlemi yönünde büyüdüğünü düşünmekteyiz. Üretilen tüm 500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmleri, en şiddetli pik olarak (002) düzleminde yönelme göstermesine rağmen, diğer (100) ve (101) düzlemlerindeki yüksek pik şiddetlerinin varlığından ötürü bu filmlerin belirli bir yönde tercihli yönelime sahip olmadıkları tespit edilmiştir. Dolayısıyla tüm filmler rastgele yönelime sahiptirler.

500 °C'de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin hepsi (002) düzleminde oldukça yüksek şiddetlere sahiptirler. Bu filmleri şiddet yönünden karşılaştıracak olursak, katkısız ZnO filminin pik şiddetinin en düşük olduğu ve Al katkısı ile (002) düzlemindeki

piklerin şiddetinin katkı arttıkça arttığı görülmektedir. (002) düzlemindeki pik şiddeti arttıkça ise (002) piki baskın hale geldiği için diğer doğrultularda yönelmiş piklerin şiddeti azalmaktadır. Dolayısıyla bu tavlama sıcaklığında en şiddetli pik % 1,25 Al katkılı ZnO filmine aittir. Pik şiddetinin katkısız ZnO'da en düşük olup Al katkısı ile yavaşça artması kristallenmenin şiddet açısından katkı ile iyileştiğinin bir göstergesidir. Çünkü XRD desenlerindeki pik şiddetlerinin yüksek olması üretilen filmlerin kristallenmesinin iyi olduğunu gösterir. Şekil 5.3 (b)'deki katkılama oranlarına karşılık şiddet değerleri grafiği incelendiğinde, katkısız ZnO'dan itibaren Al katkısı ile şiddet değerlerinin neredeyse lineer bir şekilde arttığı net bir şekilde görülmektedir.

600 °C'de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin (002) düzlemindeki şiddet değerleri tüm filmlerde oldukça yüksektir. Bu filmleri şiddet yönünden karşılaştıracak olursak, (002) yansıma düzleminde, %1 Al katkılı ZnO filmi hariç % 0,75 ve % 1,25 Al katkısı ile pik şiddetleri katkısız ZnO filmine göre artmıştır. En şiddetli pik değeri, % 0,75 Al katkılı ZnO filminde meydana gelmiştir. Bu da % 0,75 Al katkısı ile kristallenmenin arttığını göstermektedir. % 1 Al katkılı ZnO filminin şiddet değeri 600 °C'de tavlanan filmler içerisinde en düşük değerini almıştır. Dolayısıyla diğer filmlere kıyasla % 1 Al katkısı ile kristallenmede bozulma meydana gelmiştir. % 1 Al katkısı ile pik şiddetindeki bu düşüşün sebebinin katkılanan elementin tane sınırında birikmesinden ve çinko iyonu ile alüminyum iyonu boyutu arasındaki fark sebebiyle stresin oluşmasından kaynaklı olarak meydana geldiğini düşünmekteyiz (Maache vd., 2017). Çünkü çinkodan daha küçük iyonik yarıçapı olan Al^{3+} iyonu ($r_{Al^{3+}}=0.054$ nm) daha büyük iyonik yarıçapa sahip olan Zn^{2+} iyonunun ($r_{Zn^{2+}}=0.074$ nm) yerini almaktadır (El Manouni vd., 2006). Daha sonra % 1,25 Al katkısı ile şiddette tekrar artış meydana gelmiştir. Dolayısıyla kristallenmede tekrar bir iyileşme olmuştur. (002) düzlemi dışındaki diğer düzlemlerde bulunan piklerin şiddetleri, katkısız ZnO filmine en şiddetli iken Al katkısı ile birlikte pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir.

Pik şiddetlerini tavlama sıcaklığına bağlı olarak değerlendirirsek, çoğu filmde sıcaklığın 500 °C'den 600 °C'ye yükselmesi ile birlikte, (002) düzlemindeki katkısız ve Al katkılı filmlerin şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. Bu durumun sebebinin, tavlama sıcaklığının artmasıyla, ZnO kristallerinin gerekli enerjiyi kazanarak en az yüzey enerjisine ve en yüksek atomik paketleme yoğunluğuna sahip olan (002) yansıma düzlemine doğru

büyümesinden kaynaklı olarak oluştuğunu düşünmekteyiz (Jiwei vd., 2000: Sengupta vd.'den (2011)). Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen 500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış filmlerin (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait kırınım açıları (2θ), düzlemler arası mesafeleri (d), pik şiddetleri, pik şiddet yüzdeleri (%), yansıma düzlemleri (hkl), yarı pik genişlikleri ve kristal yapıları gibi yapısal parametreleri gösterilmiştir. Ayrıca filmlerin tüm bu yapısal parametreleriyle karşılaştırma yapabilmek için, standart ZnO'ya ait JCPDS kart no: 01-070-8070 kartındaki veriler Çizelge 5.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. 500 °C'de tavllanmış filmlerin bazı kristal yapı parametreleri.

Malzeme		2θ (°)	d (Å)	Pik Şiddeti	Şiddet yüzdesi (%)	(hkl)	β (rad) $\times 10^{-3}$	Kristal yapı
500°C	Katkısız ZnO	31,84	2,808	537	27,72	(100)	5,13	Hekzagonal ZnO
		34,49	2,598	1937	100	(002)	4,49	Hekzagonal ZnO
		36,33	2,470	772	39,85	(101)	5,90	Hekzagonal ZnO
	%0,75 Al katkılı ZnO	31,84	2,808	383	10,83	(100)	5,17	Hekzagonal ZnO
		34,51	2,597	3535	100	(002)	4,61	Hekzagonal ZnO
		36,33	2,471	485	13,72	(101)	5,71	Hekzagonal ZnO
	%1 Al katkılı ZnO	31,85	2,807	204	5,30	(100)	6,92	Hekzagonal ZnO
		34,51	2,597	3846	100	(002)	4,83	Hekzagonal ZnO
		36,32	2,471	254	6,60	(101)	7,81	Hekzagonal ZnO
	%1,25 Al katkılı ZnO	31,86	2,807	186	4,50	(100)	7,94	Hekzagonal ZnO
		34,52	2,596	4131	100	(002)	4,93	Hekzagonal ZnO
		36,32	2,471	253	6,12	(101)	6,86	Hekzagonal ZnO

Çizelge 5.2. 600 °C'de tavllanmış filmlerin bazı kristal yapı parametreleri.

Malzeme		2θ (°)	d (Å)	Pik Şiddeti	Şiddet yüzdesi (%)	(hkl)	β (rad) $\times 10^{-3}$	Kristal yapı
600°C	Katkısız ZnO	31,85	2,807	611	13,81	(100)	3,38	Hekzagonal ZnO
		34,51	2,597	4424	100	(002)	3,29	Hekzagonal ZnO
		36,35	2,469	958	21,65	(101)	3,87	Hekzagonal ZnO
	%0,75 Al katkılı ZnO	31,86	2,807	278	3,57	(100)	4,98	Hekzagonal ZnO
		34,52	2,596	7789	100	(002)	4,35	Hekzagonal ZnO
		36,34	2,470	422	5,41	(101)	5,69	Hekzagonal ZnO
	%1 Al katkılı ZnO	31,84	2,808	190	5,42	(100)	9,37	Hekzagonal ZnO
		34,51	2,597	3504	100	(002)	5,01	Hekzagonal ZnO
		36,14	2,484	150	4,28	(101)	22,97	Hekzagonal ZnO
	%1,25 Al katkılı ZnO	31,84	2,808	247	4,75	(100)	5,22	Hekzagonal ZnO
		34,53	2,595	5202	100	(002)	4,85	Hekzagonal ZnO
		36,32	2,471	240	4,61	(101)	7,02	Hekzagonal ZnO

Çizelge 5.3. Standart ZnO'ya ait JCPDS kart no: 01-070-8070 kartındaki (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait kırınım açıları (2θ), düzlemler arası mesafeleri (d), pik şiddetleri ve ZnO'nun kristal yapısı.

Malzeme (ZnO)	2θ (°)	d (Å)	Pik Şiddeti	(hkl)	Kristal Yapı
JCPDS kart no: 01-070-8070	31,78	2,81	564	(100)	Hekzagonal ZnO
	34,43	2,60	414	(002)	Hekzagonal ZnO
	36,27	2,48	999	(101)	Hekzagonal ZnO

Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'yi incelediğimizde, 500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin 2θ pik pozisyonlarını JCPDS kart no: 01-070-8070 ile karşılaştırdığımızda önemli bir değişim gözlenmemiştir. Üretilen filmleri bu kart ile belirlenen ZnO'ya ait 2θ değerleriyle kıyasladığımızda, sadece çok küçük açı kaymalarının olduğunu ve bu kaymaların karttaki ZnO değerinden daha yüksek açılarda oluştuğunu görmekteyiz. Bu kaymanın, ZnO filmlerinin ve taban olarak kullanılan camın termal genleşme katsayılarındaki uyumsuzluktan dolayı oluşan streten veya (002) düzlemi boyunca örgü deformasyonlarına ve örgü parametresinde azalmaya neden olan yüzey etkileri sebebiyle oluşabileceğini düşünmekteyiz (Muchuwani vd., 2017; Liu vd., 2002; Muchuwani vd.'den (2017)). Ayrıca ZnO bileşiğine Al elementinin katkılanması ile birlikte filmlerde meydana gelen kaymanın, filmlerin c eksenine paralel olan germe bileşenleri ile düzgün bir stres durumunda olması ve ZnO örgüsündeki Zn iyonlarının Al iyonları ile yer değiştirmesi nedeniyle oluşan kaymadan kaynaklı olarak oluştuğunu düşünmekteyiz (Gupta vd., 2010).

Çizelge 5.4'te 500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış katkısız ve Al katkılı tüm ZnO filmlerinin a ve c örgü sabitleri ve c/a oranları gösterilmektedir. Kırınım piklerinin pozisyonlarından 500 °C ve 600 °C'lerde tavlanan tüm katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin ZnO hekzagonal wurtzite yapıya ait olan polikristal yapıları olduğu görülmektedir. Wurtzite yapıda olması (c/a) oranından anlaşılmaktadır. Çizelge 5.4'teki değerler JCPDS kart no: 01-070-8070 ile kıyaslandığında, tüm filmlerin a ve c örgü sabitleri ile c/a değerlerinin karttaki sayısal değerlerle yakın sonuçlarda olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada bulunan bu değerler literatürde yer alan sonuçlar ile uyumludur (El Hamidi vd., 2018; Soumya vd., 2019; Ambedkar vd., 2020).

Çizelge 5.4. 500 °C ve 600 °C’lerde tavllanmış katkısız ve Al katkılı tüm ZnO filmlerinin a, c örgü sabitleri ve c/a oranları.

Malzeme		a (Å)	c (Å)	(c/a)
500 °C	Katkısız ZnO	3,2426	5,1958	1,60235
	%0,75 Al katkılı ZnO	3,2426	5,1942	1,60186
	%1 Al katkılı ZnO	3,2415	5,1942	1,60240
	%1,25 Al katkılı ZnO	3,2415	5,1924	1,60185
600 °C	Katkısız ZnO	3,2415	5,1942	1,60240
	%0,75 Al katkılı ZnO	3,2415	5,1924	1,60185
	%1 Al katkılı ZnO	3,2426	5,1942	1,60186
	%1,25 Al katkılı ZnO	3,2426	5,1906	1,60193
JCPDS kart no: 01-070-8070		3,2489	5,2049	1,60205

Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6’da sırasıyla 500 °C ve 600 °C’lerde tavllanmış katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin en şiddetli üç kırınım piki olan (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait tane boyutu değerleri gösterilmektedir.

Çizelge 5.5. 500 °C’de tavllanmış filmlerin (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait tane boyutu değerleri.

Malzeme		D (100) (nm)	D (002) (nm)	D (101) (nm)
500 °C	Katkısız ZnO	28,1	32,3	24,7
	% 0,75 Al katkılı ZnO	28,0	31,4	25,5
	% 1 Al katkılı ZnO	20,1	30,1	18,7
	% 1,25 Al katkılı ZnO	18,1	30,0	21,2

Çizelge 5.6. 600 °C’de tavllanmış filmlerin (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait tane boyutu değerleri.

Malzeme		D (100) (nm)	D (002) (nm)	D (101) (nm)
600 °C	Katkısız ZnO	42,6	44,1	37,7
	% 0,75 Al katkılı ZnO	29,0	33,4	25,6
	% 1 Al katkılı ZnO	15,4	29,0	6,3
	% 1,25 Al katkılı ZnO	27,6	30,0	20,8

Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6’da gösterilen, 500 °C ve 600 °C’lerde tavllanmış katkısız ve Al katkılı tüm ZnO filmlerinin tane boyutu değerleri incelendiğinde, mevcut yansıma düzlemleri içerisinde en büyük tane boyutu değerine sahip olan düzlemin (002) düzlemine ait olması nedeniyle, filmlerin δ ve $\langle e \rangle$ değerleri (002) düzlemine göre hesaplanmıştır.

Çizelge 5.7’de çalışmada elde edilen tüm filmlerin (002) düzlemi için; β , D, $\langle e \rangle$ ve δ değerleri gösterilmektedir.

Çizelge 5.7. 500 °C ve 600 °C’lerde tavllanmış tüm filmlerin (002) düzlemi için; β , D, $\langle e \rangle$ ve δ değerleri.

Malzeme		β (radyan) $\times 10^{-3}$ (002)	D (nm) (002)	$\langle e \rangle \times 10^{-3}$ (002)	$\delta \times 10^{-3}$ (çizgi/nm ²) (002)
500 °C	Katkısız ZnO	4,49	32,3	-1,75	0,96
	%0,75 Al katkılı ZnO	4,61	31,4	-2,05	1,01
	%1 Al katkılı ZnO	4,83	30,1	-2,05	1,10
	%1,25 Al katkılı ZnO	4,93	30,0	-2,40	1,11
600 °C	Katkısız ZnO	3,29	44,1	-2,05	0,51
	%0,75 Al katkılı ZnO	4,35	33,4	-2,40	0,89
	%1 Al katkılı ZnO	5,01	29,0	-2,05	1,19
	%1,25 Al katkılı ZnO	4,85	30,0	-2,75	1,11

500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış tüm filmlerin tane boyutları denklem 5.4'deki Debye Scherrer formülü ile hesaplanmıştır. Çizelge 5.7'de gösterilen 500 °C'de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerindeki en şiddetli pik olan (002) düzlemindeki tane boyutu değerlerini incelediğimizde, çok büyük değişimlerin olmadığını görmekteyiz. Sadece katkının artmasıyla az da olsa bir azalma söz konusudur. Ancak bu azalma çok büyük değildir. 600 °C'de tavllanmış filmlerdeki en şiddetli pik olan (002) düzlemindeki tane boyutu değerlerini incelediğimizde, katkısız filmin tane boyutu değerinin Al katkılı filmlere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Her iki tavlama da görülen, katkılamayla birlikte meydana gelen bu az ya da çok değerlerdeki tane boyutu azalmasının sebebi, ZnO bileşiğine Al elementinin katkılanmasıyla gerçekleşen, ZnO kafesi içerisindeki Zn iyonlarının Al iyonları ile yer değiştirmesi olabilir. Çünkü Zn^{+2} iyonlarının yarıçapı Al^{+3} iyonlarının yarıçapından daha büyüktür ($r_{Al^{+3}} = 0,054$ nm ve $r_{Zn^{+2}} = 0,074$ nm) ve bu yüzden daha küçük yarıçaplı Al iyonlarının ZnO örgüsü ile bağ yapması tane boyutunu azaltmış olabilir. Bu yer değiştirmenin, ZnO'nun birim hücrelerinin küçülmesine neden olduğunu düşünmekteyiz (El Manouni vd., 2006; Mahroug vd., 2014; Luthfiana vd., 2020).

600 °C'de tavlanan filmlerin (002) düzlemindeki tane boyutları (katkısız ZnO filmin tane boyutu hariç) ile 500 °C'de tavlanan filmlerin (002) düzlemindeki tane boyutları arasında Al katkısı ile çok büyük bir değişim olmamıştır (Çizelge 5.7). Al katkılı ZnO filmler genellikle benzer tane boyutu değerlerine sahiptirler. Ancak katkısız ZnO filmlerinde sıcaklığın artması ile birlikte tane boyutu artmıştır. Bu durumun tane sınırı difüzyonu ile, küçük boyutlu tanelerin ısı tavlama yoluyla uyarıldıktan sonra birleşip daha büyük boyutlu taneler şeklinde büyümesi sebebiyle oluştuğunu düşünmekteyiz (Sengupta vd., 2011).

500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış filmlerin yarı pik genişliklerine baktığımızda, tavlama sıcaklığının artması ile birlikte % 1 Al katkılı ZnO filmi hariç diğer filmlerde azalmanın olduğu görülmüştür (Çizelge 5.7). Yarı pik genişliğindeki bu azalma kristallenme için olumlu bir özelliktir. Tavlama katkısız, % 0,75 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerin kristallenmesine pozitif etki etmiştir. 500 °C'de tavllanmış filmlerde, katkısız ZnO filminin yarı pik genişliğinin artan Al katkısı ile arttığı görülmüştür. Ancak bu artış çok fazla değildir. 600 °C'de tavlanan Al katkılı ZnO filmlerin (002) düzlemindeki yarı pik genişliklerinde ise, 600 °C'deki (002) düzlemindeki pik şiddetleri ile orantılı bir artış ve azalış vardır. Bu sıcaklıkta % 0,75 Al katkılı ZnO filmi en şiddetli ve katkılı filmler içerisinde en düşük yarı

pik genişliğine ve en büyük tane boyutu değerine sahip olan filmidir. Daha sonra sırasıyla % 1,25 Al katkılı filmin ve son olarak da % 1 Al katkılı filmin şiddet, yarı pik genişliği ve tane boyutu değerleri gelmektedir. Tüm sıcaklıklarda ve Al katkılı filmler içerisinde en şiddetli, en az yarı pik genişliği ve en büyük tane boyutu değerine sahip olan film, 600 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filmidir. Dolayısıyla bu film, tüm Al katkılı filmler içerisinde kristal özellikleri en iyi olan filmidir. Katkısız ZnO filmlerini kendi içlerinde değerlendirirsek, 600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filmin (002) düzlemindeki pik şiddeti en yüksek, yarı pik genişliği en az ve tane boyutu en büyüktür. Dolayısıyla bu filmin kristalleşmesi de 600 °C tavlama sıcaklığında iyileşme göstermiştir.

Dislokasyon yoğunluğu (δ), filmlerin yapısal özelliklerini belirlemeye yarayan parametrelerden biridir. Bu parametre, kristalin birim hacminde var olan dislokasyon çizgilerinin sahip olduğu uzunluğu ifade eder. Bir filmin iyi kristalleşmesi için dislokasyon yoğunluğunun küçük değerlerde olması gerekir. Filmlerin Çizelge 5.7’deki dislokasyon yoğunluklarına bakıldığında, değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Çizelgeden 600 °C’de tavllanmış katkısız ve 600 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filmlerin diğer filmlere göre daha düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Dolayısıyla tavlama sıcaklığının 500 °C’den 600 °C’ye yükseltilmesi bu filmlerin çizgisel kusurlarının azalmasını sağlamıştır.

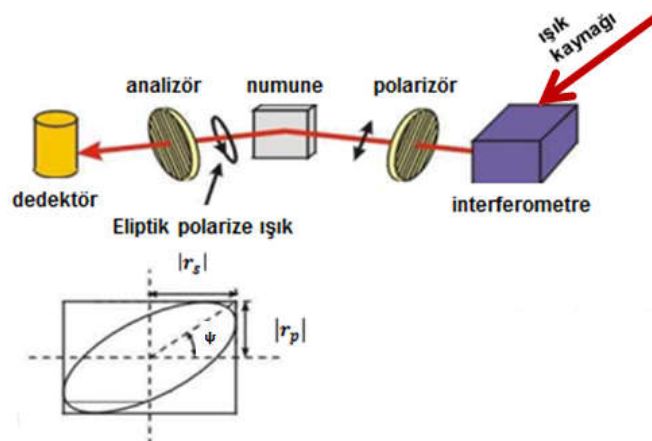
Çizelge 5.7’deki elde edilen tüm filmlerin makro gerilmelerini incelediğimizde, filmlere ait gerilme değerlerinde çok büyük değişimlerin olmadığını görmekteyiz. Ayrıca bu sayısal değerlerin önündeki eksi işareti sıkışmış örgü düzlemini ifade etmektedir. Az da olsa makro gerilme değerlerinde meydana gelen bu farkın, film oluşumu esnasında meydana gelen kristal yapı deformasyonlarından, kullanılan cam tabanın kusurlu olmasından veya ara durum Al atomlarından dolayı oluştuğunu düşünmekteyiz (Askeland,1998).

5.2. Katkısız ZnO ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Kalınlıklarının Spektroskopik Elipsometri Tekniği ile Belirlenmesi

5.2.1. Spektroskopik elipsometri tekniği

Spektroskopik elipsometri kutuplanmış (polarize) ışığın, malzeme üzerinde yansıma etkisini ölçme prensibine dayanmaktadır. Bu teknik yansıma polarimetresi veya polarimetrik spektroskopi gibi isimlerle de tanımlanabilir (Çelik, G. ve Şafak, H., 2002).

Spektroskopik elipsometri malzemenin iç kısmına veya yüzeyine hiçbir şekilde zarar vermeyen, temassız ve araştırmacılara hassas ölçüm yapabilme imkânı veren bir optik analiz tekniğidir. Bu teknik ince tabakanın yüzey kısmından yansıyan polarize ışığın polarizasyon durumunu değiştirmesinin incelenmesine dayanan bir yöntemdir. Bu durumda doğrusal olarak polarize edilmiş ışın genel olarak eliptik polarize edilmiş ışınla değişecektir. Yöntemi daha ayrıntılı anlatırsak tek renkli ışık ilk önce bir polarizör tarafından doğrusal olarak polarize edilmiş ışına dönüşür ve malzemeye gönderilir. Malzemeden yansıyan bileşenler, Fresnel denklemlerine göre farklı bir zayıflama ve faz kayması yaşarlar. Dolayısıyla bu ışın numune ile etkileştikten sonra yansıyan ışığın polarizasyonu değişerek yöneme adını veren eliptik polarize ışığa dönüşmektedir. Eliptik polarizasyon, elips yörüngesi boyunca hareket eden elektrik alan vektöründen ileri gelmektedir. Yansıyan ışığın eliptik polarizasyonu ikinci bir polarizör (analizör) ile ölçülür. Daha sonra ise ölçüm değerleri dedektör yardımıyla toplanıp bilgisayarda işlenerek ekran üzerinde somut verilere dönüşmektedir (El-Saba, M. H., 2015). Şekil 5.5’de spektroskopik elipsometre cihazının çalışma prensibi şematize edilmiştir.



Şekil 5.5. Spektroskopik elipsometre cihazının çalışma prensibi (El-Saba, M. H., 2015).

Bu teknikle malzemenin kırılma indisi, sönüm katsayısı gibi optik sabitlerini belirleyebiliriz. Aynı zamanda bu yöntem ince kaplanmış filmlerin ve bulk malzemelerin kalınlıklarını ölçebilmek için geliştirilmiş güçlü bir tekniktir. Spektroskopik elipsometri, sadece araştırmalarda değil seri üretim ölçeklerinde uygulanan yarıiletken sistemler için de çok uygundur (Alonso vd., 2017). Çünkü yarıiletken malzemeler bu teknikte, film kalınlığına ve optik sabitlere oldukça duyarlıdır. Ayrıca, bu teknik kompozisyon, kristal yapı, malzeme pürüzlülüğü ve malzemeye ait diğer özellikleri karakterize edebilmek için kullanılabilir (Gençyılmaz, O. vd., 2014).

Spektroskopik elipsometre ölçümlerinde ψ ve Δ spektrumları her dalga boyunda ve geliş açısında kaydedilir. ψ ve Δ parametreleri fresnel katsayılarına bağlıdır ve numunenin optik ve yapısal özellikleri ile ilgili olan parametrelerdir ve denklem 5.7 ile ifade edilirler (Gençyılmaz, O. vd., 2014). Kompleks yansıtma oranı;

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (5.7)$$

denklemlerle ifade edilir. Bu denklemde R_p ve R_s , sırasıyla gelme düzlemine paralel (p) ve dikey (s) polarize olan ışığın kompleks yansıtma katsayıları veya p ve s polarize olan ışık için Fresnel yansıtma katsayıları olarak tanımlanır. Δ , p-polarize ve s-polarize bileşenler için gelen ve yansıyan dalgalar arasındaki faz farkındaki değişikliği yansıtır. Δ değerleri sıfırdan 360° 'ye kadar değişir. Ψ elipsin yönünü açıklar ve $\tan\Psi$ ise; gelme düzlemine paralel polarize olmuş yansıtma katsayısının gelme düzlemine dik polarize olmuş yansıtma katsayısına oranı olarak ifade edilir (Gençyılmaz, O. vd., 2014; Khoshman ve Kordesch, 2005; Gençyılmaz vd.'den (2014); Goyal vd., 2008; Gençyılmaz vd.'den (2014)). ρ ;

$$\rho = f(n_1, n_2, n, \phi, t, \lambda, k) \quad (5.8)$$

eşitliği ile de ifade edilir. Bu denklemde n_1 ; havanın kırılma indisi, n_2 ; tabanın kırılma indisi ve n ise; filmin kırılma indisini sembolize eder. ϕ ; gelen ışığın gelme açısını, λ ; gelen ışığın dalga boyunu, t ; ince filmin kalınlığını ve k ise; sönüm katsayısını temsil etmektedir (Mansour vd., 2006). Işığın bir filmde yansıtması ve kırılması kırılma indisi film kalınlığı, sönüm katsayısı gibi büyüklüklere oldukça bağlıdır. Bu yöntem de ışığın malzeme ile

etkileşmesine dayanan optik bir yöntem olduğu için mutlaka bu parametrelerin bilinmesi gerekmektedir. Denklem 5.7 ve denklem 5.8 elipsometrik parametreler ile Fresnell katsayıları, dolayısı ile numunenin optik özellikleri arasında bir bağıntının elde edilebileceğini göstermektedir (Çelik, G. ve Şafak, H., 200).

Bu yöntemde ölçüm yapılırken ilk önce uygun gelme açısı bulunarak seçilen dalga boyunda Ψ ve Δ değerleri ölçülür ve böylelikle malzemeye ait deneysel sonuçlar elde edilmiş olur. Daha sonra araştırmak istenen yapı tanımlanır ve o yapıya ait bir optik model kullanılır ve böylece teorik veriler elde edilir. Film kalınlığını, kırılma indisini ve sönüm katsayısını bulabilmek için, model parametreleri deneysel verilerle teorik veriler arasındaki en iyi uyum elde edilinceye kadar sürekli değiştirilir. Bu uyumun sağlanıp sağlanmadığı MSE (ortalama kare hata) değeri ile tespit edilmektedir. MSE deneysel ve teorik model verileri arasındaki farkı göstererek ölçüm hatalarını en aza indirmek için kullanılan bir değerdir. Bu değere bakarak ölçüm sonuçlarımızın doğruluğunu tespit edebiliriz MSE ne kadar düşük ise tespit etmek istediğimiz optik parametreler ve kalınlık değeri o kadar doğru olacaktır. Tam tersi bu değer ne kadar büyük ise sonuçlarımızın o kadar hatalı olduğu neticesine ulaşırız. MSE'nin minimum olduğu değer, bize film kalınlığı, kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerini verecektir (Gençyılmaz, 2013; Gençyılmaz, O. vd., 2014). Bu parametreleri bulabilmek için en çok kullanılan denklem Cauchy denklemidir ve kırılma indisi $n(\lambda)$ için Cauchy denklemi;

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (5.9)$$

denkleminde verilir (Lau vd., 2000). Bu denklemdeki A_n , B_n ve C_n modelde kullanılan Cauchy parametreleridir. Cauchy denklemi yardımıyla kurulan Cauchy modeli, ölçümü yapılacak malzemenin geçirgen olduğu dalga boylarında geçerli olan bir modeldir. Böyle bir modelde sönüm katsayısının sıfır olduğu dalga boyunda ölçüm almak daha verimlidir. Ancak az da olsa soğurmanın olduğu bölgeler olabilir. Bu sebeple Cauchy modeline Urbach denklemini eklemek gerekir. Urbach denklemi soğurmanın az da olsa bulunduğu bölgelerdeki sönüm katsayısını $k(\lambda)$ temsil eder. $k(\lambda)$;

$$k(\lambda) = A_k e^{B_k(E-E_b)} \quad (5.10)$$

bağıntısı ile verilir. Burada A_k ve B_k Urbach parametreleridir. E gelen ışığın enerji değeri ve E_b ise, malzemenin yasak enerji aralığını ifade eder (Pascu ve Dinescu, 2012).

Spektroskopik elipsometri yüzey araştırmalarında soğurucu veya soğurucu olmayan destekler üzerindeki filmlerin polarimetrik yöntemle analizinde de çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Çelik, G. ve Şafak, H., 2002).

5.2.1.1. Üretilen filmlerin kalınlık ölçümleri

Döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen, 500 °C ve 600 °C sıcaklıklarında ayrı ayrı tavlanan katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerin kalınlıklarını belirlemek için, 250-2300 nm dalga boyu aralıklı OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz kalınlık ölçümü yaparken aynı zamanda filmlerin kırılma indisi ve sönüm katsayılarını da ölçmektedir. Bu parametreler bölüm 5.3.3’de incelenmiştir.

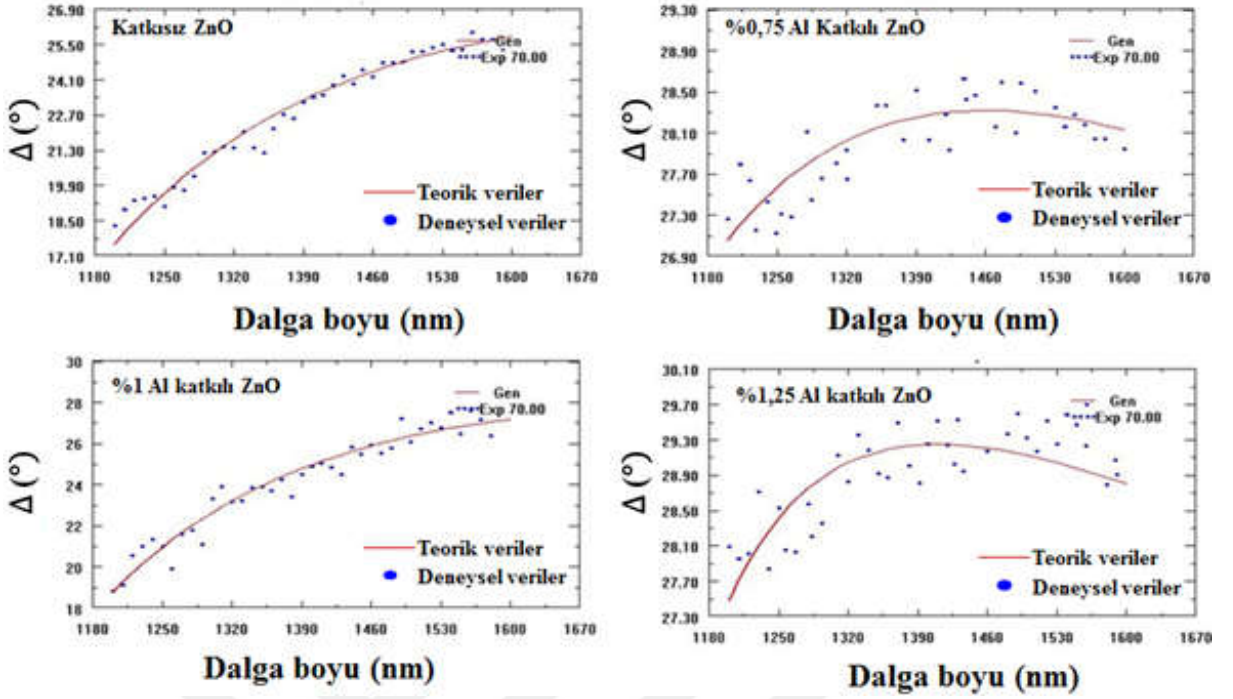
Şekil 5.6’da bu çalışmada kullanılan OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazı gösterilmektedir.



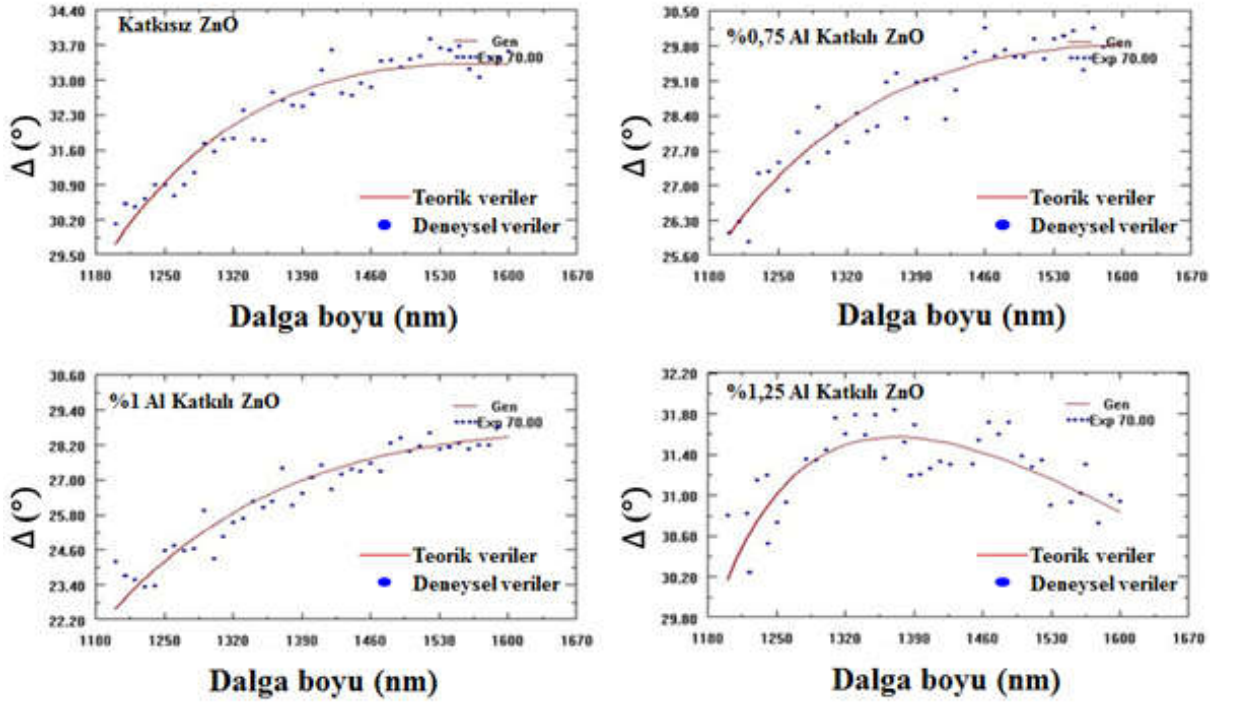
Şekil 5.6. OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı.

Döndürerek kaplama yöntemi kalınlık kontrolüne izin veren bir yöntemdir. Çeşitli kaplama parametreleri ile kalınlık değeri istenilen değerde elde edilebilir. Bu parametreler çözelti konsantrasyonu, döndürme devri, kaplama kat sayısı, kurutma sıcaklığı ve tavlama sıcaklığı gibi sıralanabilir. Üretilen tüm filmlerin kalınlık değerleri Cauchy-Urbach modeli kullanılarak belirlenmiştir. Bu model ile geçirgenliğin yüksek olduğu dalga boylarında daha doğru sonuçlar elde edilmektedir. Bu nedenle bu tezdeki, filmlerin optik özelliklerinin incelendiği bölümde anlatılan geçirgenlik yüzdelere bakılmış ve filmler hangi dalga boyu aralığında daha geçirgen ise ölçüm için spektroskopik elipsometre cihazında dalga boyu aralığı olarak o değerler seçilmiştir. Filmlerin tümünün geçirgenlik spektrumlarına bakıldığında, 1200-1600 nm dalga boyu aralığında oldukça yüksek geçirgenliklere sahip oldukları belirlenmiş ve ölçümler bu aralıkta yapılmıştır. Sonuç olarak, bu çalışmada kalınlık ölçümü alınırken film yüzeyine, 1200-1600 nm dalga boyu arasında polarize ışık gönderilmiş ve 60°, 65° ve 70° gibi 3 farklı gelme açısı denenerek bu açılarda delta (Δ) spektrumları alınmıştır ve en doğru ölçümü veren gelme açısının 70° olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 5.7’de ve Şekil 5.8’de sırasıyla 500 °C ve 600 °C’lerde tavlanan katkısız ve % 0,75, % 1 ve %1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin dalga boyuna karşı Δ değerleri gösterilmektedir. Bu şekillerden de görüldüğü üzere Δ spektrumlarında teorik ve deneysel olarak çoğu filmde iyi bir uyum yakalanmıştır; ancak deneysel Δ değerlerinde az da olsa sapmalar bulunmaktadır. Bu sapmalara etki eden faktörlerin, kaplamada kullanılan yöntemden, filmlerin yüzey özelliklerinden, filmlerin tane sınırlarından ve kaplama altındaki cam tabanlardan ışığın geri yansımından kaynaklı olduğunu düşünmekteyiz (Gençyılmaz, O. vd., 2012).



Şekil 5.7. 500 °C’de tavlanan filmlerin dalga boyuna karşı Δ değerleri.



Şekil 5.8. 600 °C’de tavlanan filmlerin dalga boyuna karşı Δ değerleri.

Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9’da 500 °C ve 600 °C’lerde tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlık değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 5.8. 500 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlık değerleri.

500 °C’de Tavllanmış Filmler	d(nm)	A_n	$B_n(\text{nm})^2 \times 10^{-2}$	$C_n(\text{nm})^2 \times 10^{-2}$	A_k	$B_k(\text{eV})^{-1}$
Katkısız ZnO	154	1,770	0,290	1,5	0,120	1,248
% 0,75 Al Katkılı ZnO	117	1,800	0,065	1,1	0,100	1,249
% 1 Al Katkılı ZnO	154	1,780	0,900	3,3	0,100	1,249
% 1,25 Al Katkılı ZnO	142	1,750	9,400	10,0	0,068	1,256

Çizelge 5.9. 600 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlık değerleri.

600 °C’de Tavllanmış Filmler	d(nm)	A_n	$B_n(\text{nm})^2 \times 10^{-2}$	$C_n(\text{nm})^2 \times 10^{-2}$	A_k	$B_k(\text{eV})^{-1}$
Katkısız ZnO	132	1,850	0,310	1,5	0,120	1,249
% 0,75 Al Katkılı ZnO	133	1,820	0,053	1,1	0,100	1,249
% 1 Al Katkılı ZnO	145	1,800	0,780	3,4	0,100	1,247
% 1,25 Al Katkılı ZnO	141	1,780	9,400	10,0	0,068	1,255

Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9’den da görüldüğü gibi, kalınlık değerlerinde, ne katkılama ile ne de tavlama ile çok büyük bir değişiklik olmamıştır. Kalınlık değerleri genel olarak filmlerin çoğunda birbirine yakın değerlerde ölçülmüştür. Sadece 500 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin kalınlık değeri tüm filmlere göre daha düşük değerde bulunmuştur. Bu durum, kalınlık ölçümü alınırken, filmin daha az kaplanmış bölgesi var ise filmin bu bölgesinden ölçüm alınması sonucu ya da ölçüm alınırken yapılan ölçüm hatalarından kaynaklanmış olabilir. Döndürerek kaplama yönteminde kat kat kaplama yapıldığı için katların birinde çözelti film yüzeyine homojen bir şekilde tamamen dağılmamış olabilir. Bu da bu filmin kalınlığının diğer filmlere göre düşük çıkmasına sebep olmuş olabilir. Ayrıca filmlerin hepsinde görülen bu az ya da çok olan kalınlık farklılıklarının sebebi, ölçüm esnasında kullanılan denklem parametrelerinden olan teorik ve deneysel delta değerleri arasındaki küçük sapmalar olabilir.

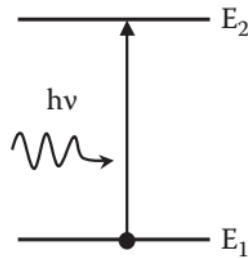
5.3. Katkısız ZnO ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Optik Özellikleri

Yarıiletken bir malzeme, yüzeyine gönderilen bir fotonla etkileştiğinde çeşitli optik olaylar meydana gelir. Bu olaylar absorpsiyon (soğurma), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi optik olaylardır (Fox, 2001). Optik özellikler, malzemenin kalitesini ve kullanılacağı çalışma alanına uygunluğunu önemli ölçüde etkilemektedirler.

Işık malzeme yüzeyine geldiğinde, frekansı mevcut ortam atomlarının geçiş frekanslarıyla rezonans yaptığında, absorpsiyon (soğurma) olayı meydana gelir. Böyle bir olayın varlığında ilerleyen ışında zayıflama meydana gelecektir. Seçici soğurma birçok optik malzemeye renk sağlar. Örnek verecek olursak; yakutlar yeşil ve mavi ışığı soğurdukları, kırmızı rengi ise soğuramadıkları için kırmızı renktedirler (Fox, 2001). Şekil 5.9'da bir atomun iki enerji seviyesi arasındaki soğurma olayı gösterilmiştir. Atoma gelen bir fotondan yeterli enerji soğurularak, temel durumda bulunan bir elektron (E_1 enerji seviyesinden) uyarılmış duruma (E_2 enerji seviyesine) yükseltilir. E_2 ve E_1 enerji seviyeleri arasındaki fark;

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (5.11)$$

ile ifade edilir. h ; Planck sabitidir ve $h=6.62 \times 10^{-34}$ J değerindedir. ν ise, fotonun frekansıdır. Şekil 5.9'dan da görüldüğü üzere absorpsiyon olayında enerjisi belli olan bir foton, bir elektronu düşük olan bir enerji seviyesinden daha yüksek olan bir enerji seviyesine uyararak enerjisini malzemeye aktarmış ve bu etkileşimden kaynaklanarak enerji kaybetmiş olur. Soğurma olayı kendiliğinden meydana gelen bir olay değildir. Elektron, gelen bir foton vasıtasıyla uyarılmadan uyarılmış duruma yükseltilemez. Bu özellik sebebiyle, yarıiletken bir malzemenin bant aralığını bulmak için optik absorpsiyon yönteminden faydalanılmaktadır (Xie, R.J. vd., 2011; Askeland, 1998).



Şekil 5.9. Bir atomun iki enerji seviyesi arası soğurma olayı (Xie, R.J. vd., 2011).

Soğurma olayında, ışığın soğurulmasını ifade etmek için soğurma katsayısı (α) terimi kullanılır. Soğurma katsayısı, ortamın bir birim uzunluğunda soğurulan şiddetin yüzdesi olarak ifade edilir. z yönünde ilerleyen bir ışık demeti için ışık şiddeti $I(z)$ ise,

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (5.12)$$

ile verilir. Bu Lambert-Beer yasasıdır. Bu denklemde I_0 , malzemeye gelen ışının şiddetidir ve z ise malzeme kalınlığıdır. Bu denklemden görüldüğü üzere soğurmanın en yüksek olduğu şartlarda malzemeyi geçen ışının şiddeti $I(z)=0$ olmaktadır. Soğurma katsayısı α ; aynı zamanda birim malzeme kalınlığı başına absorplama potansiyeli olarak da tanımlanır. Yarıiletken bir malzemede soğurma olayının gerçekleşebilmesi için yasak enerji aralığının gönderilen fotonun enerjisinden küçük olması gerekmektedir. Ancak bu şartta absorplama olayı gerçekleşmektedir (Fox, 2001).

Geçirgenlik ile soğurma olayları birbirine bağlı olan optik olaylardır. Yarıiletken malzemelerde, malzemeye gelen $h\nu$ enerjili fotonun malzemenin yasak enerji aralığından (E_g) daha küçük bir enerjisi var ise bu durumda soğurma olayı gerçekleşmez. Böyle bir durumda malzeme fotonu geçirir. Geçirgenlik soğurma ile ters orantılı olarak davranış gösterir. Çünkü malzeme içerisinde soğurulmayan ışın ortamdan geçip gider. Geçirgenlik (T), numune yüzeyini geçen ışığın şiddetinin (I), numuneye gelen ışığın şiddetine oranı olarak tanımlanır. Geçirgenlik T ;

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5.13)$$

ifadesi ile verilir (Fox, 2001). Absorbans ve geçirgenlik arasındaki bağıntı ise;

$$A = -\log(T) \quad (5.14)$$

eşitliği ile verilir (Clark vd., 1993, Fox, 2001).

Yansıma, ışığın geldiği malzeme yüzeyi üzerinden sıçrama yapmasına neden olan bir olaydır. Işık malzeme üzerine geldiği açı ile aynı olacak şekilde yüzeyden yansır. Yansıma,

yansıyan ışığın şiddetinin gelen ışığın şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R sembolü ile gösterilir (Xie, R.J. vd., 2011). Yansıma (R);

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (5.15)$$

ile ifade edilir. I_R ; optik yansıma şiddeti, I_0 ; gelen ışığın şiddetidir (Solé vd., 2005). Görünür bölgedeki yansıma durumu yüzeyin pürüzlülüğüne bağlı olarak değişmektedir (Xie, R.J. vd., 2011).

Işık farklı ortamlarla karşılaştığında, o ortamdaki ilerleme hızında boşluktaki hızına göre farklı oranlarda azalma olur; fakat ışığın dalga boyunda bir değişme olmaz. Malzemelerin bu özelliği kırılma indisi olarak ifade edilir ve n sembolü ile gösterilir. Kırılma indisi optik malzemeler için temel bir parametredir. Kırılma indisi n; ışığın serbest uzaydaki (boşluktaki) hızının, içerisinden geçtiği ortamdaki hızına oranı ile tanımlanır. n;

$$n = \frac{c}{V} \quad (5.16)$$

ifadesiyle gösterilir. c; ışığın serbest uzaydaki hızı, V; ışığın malzeme içerisinden geçtiği ortamın hızıdır (Fox, 2001; Xie, R.J. vd., 2011).

Uygulamada, optik malzemelerde soğurmanın hiç olmadığı bir ortam mevcut değildir. Yani kırılma indisini hesaplarken optik olaylardan biri olan soğurmada hesaba katılmalıdır. Bu şekilde, bir olayın varlığında tanımlanan kırılma indisine kompleks kırılma indisi denir ve kompleks kırılma indisi \bar{n} ;

$$\bar{n} = n_0 + ik \quad (5.17)$$

olarak tanımlanır. n_0 ; kırılma indisinin gerçel kısmı, k; sönüm katsayısı, soğurma indeksi veya kompleks kırılma indisinin sanal kısmıdır. Kırılma indisi ve sönüm katsayısının her ikisi de dalga boyuna bağlıdır. n faz etkilerine (zaman gecikmesi veya değişken hız) katkıda bulunurken, k soğurma ile azalmaya katkıda bulunur (Palik, E.D. ve Ghosh, G., 1997; Fox, 2001).

Sönüm katsayısı k ;

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (5.18)$$

ile ifade edilir. Bu denklemdeki λ ; ışının dalga boyunu, α ; soğurma katsayısını temsil eder (Fox, 2001).

5.3.1. Temel soğurma

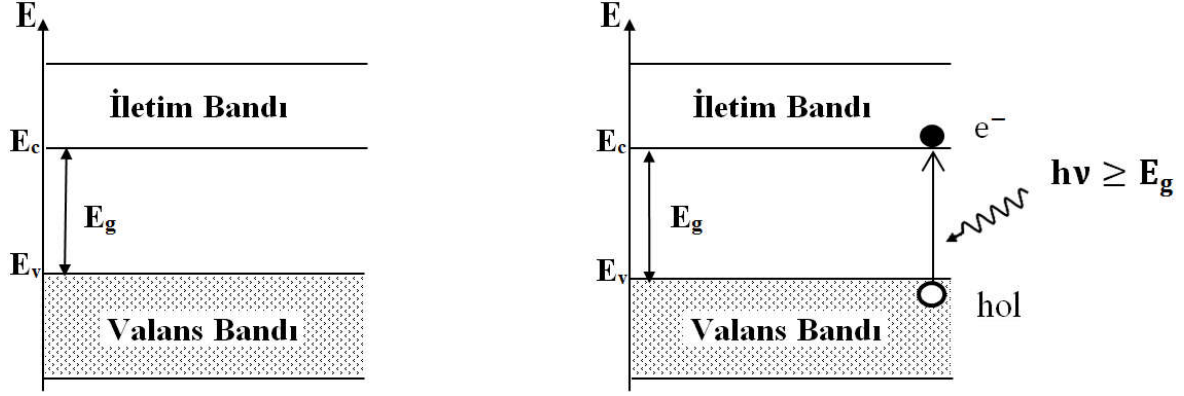
Temel soğurma olayı elektronun valans bandından iletim bandına geçişini içeren bir süreçtir. Bu tipte bir geçiş durumu dolmuş ve dolmamış enerji durumları arasında meydana gelir (Köksal ve Köseoğlu, 2015). Eğer gelen fotonun enerjisi $h\nu$, yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit veya ondan daha büyük bir enerjiye sahip ise bu durumda bant arası geçişler mümkün olur ve valans bandındaki bir elektron gelen demetten bir foton soğurarak iletim bandına geçer. Bu durumda iletim bandına çıkan bir elektrona karşılık valans bandında bir hol meydana gelir ve böylece bir elektron-hol çifti oluşmuş olur. Bu olay temel soğurma olayı olarak adlandırılır. Temel soğurma olayında $h\nu \geq E_g$ olmalıdır. Bu durumda fotonun enerjisi $h\nu$,

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda_g} \geq E_g \quad (5.19)$$

olmalıdır. Bu denklemdeki h planck sabitini, ν gelen fotonun frekansını, c ışığın boşluktaki hızını, λ_g fotonun yasak enerji aralığındaki dalga boyunu, E_g ise yasak enerji aralığını ifade eder (Fox, 2001).

Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığından küçük ise bu durumda valans bandındaki bir elektron tarafından fotonun soğurulma olayı gerçekleşmez, fotonlar malzeme yüzeyinden geçip giderler (Fox, 2001; Köksal ve Köseoğlu, 2015).

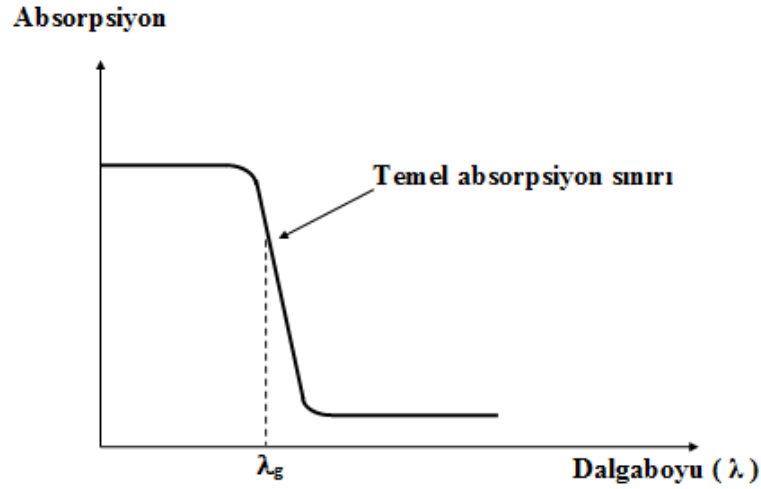
Şekil 5.10'da yarıiletken malzemede meydana gelen soğurma olayı şematize edilmiştir.



Şekil 5.10. Yarıiletken malzemede meydana gelen temel soğurma olayı (Fox, 2001).

Şekil 5.11'de yarıiletken malzemenin temel absorpsiyon spektrumu gösterilmektedir. UV cihazıyla ölçülen, dalga boyuna karşılık gelen soğurma değerleri grafik üzerinde gösterildiğinde elde edilen grafik çizimi bu şekildeki gibi olmaktadır. Bu grafiği yorumlayacak olursak dalga boyunun λ_g değerine karşılık geldiği değer temel absorpsiyon sınırıdır. Absorbans bu λ_g dalga boyuna kadar keskin bir şekilde artarken bu dalga boyundan biraz ilerledikten sonra bir denge değerinde kalır. Bu durumda λ_g dalga boyu değerinden küçük dalga boylarında yarıiletken malzeme kuvvetli soğurma niteliğine sahipken bu dalga boyundan daha büyük dalga boylarında malzeme hemen hemen geçirgen olarak davranır (Peker, 2000).

Yarıiletken malzemelerde temel absorpsiyon sınırında iki tür bant geçişi bulunmaktadır. Bu geçişler direkt bant geçiş ve indirekt bant geçiş olarak isimlendirilirler. Bu geçişlerin her ikisinde de elektronlar valans bandından iletim bandına geçmesine rağmen geçiş esnasında kullanılan yollar farklı olabilir (Aybek, 1996; Fox, 2001).

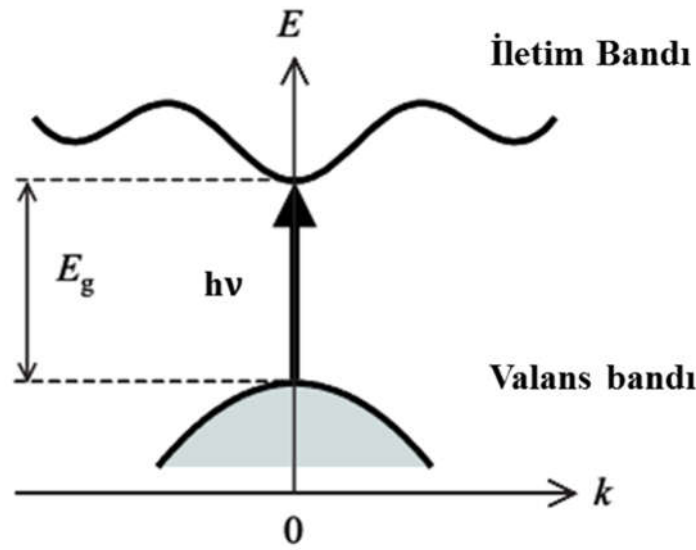


Şekil 5.11. Yarıiletken bir malzemede temel absorpsiyon (soğurma) spektrumu (Peker, 2000).

5.3.1.1. Direkt (doğrudan) bant geçişi

Direkt bant geçişlerinde yarıiletken malzemenin iletim bandının en alt seviyesinde yer alan enerjisi ile valans bandının en üst seviyesinde yer alan enerji değeri enerji-momentum uzayında aynı k değerlerinde bulunmaktadır. k dalga vektörüdür ve böyle bir durumda bu bant geçişinde $\Delta k=0$ olmaktadır.

Direkt bant aralığına sahip olan yarıiletkenlerin özellikleri daha çok GaAs ve ZnO gibi bileşik halde bulunan yarıiletkenleri kapsamaktadır. Şekil 5.12’de bir yarıiletken malzemede direkt bant geçişi şematize edilmiştir ve dikey ok foton soğurulmasını temsil etmektedir. Bu tip geçiş yapan yarıiletkenlerde bir elektron momentum korunumunu bozmadan valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığına eşit veya daha fazla bir enerjiye sahip olan bir foton soğurarak çıkabilir. Bu durumda valans bantta bir hol oluşumu meydana gelirken, iletim bandına çıkan elektronun dalga vektörü değişmez ve momentum korunumu sağlanır. Dolayısıyla geçişten önce var olan momentum geçişten sonra var olan momentuma eşit olur (Omar, 1975; Kittel, 1996; Fox, 2014).



Şekil 5.12. Bir yarıiletken malzemede direkt bant geçişi (Fox, 2001).

Direkt bant geçişlerinde soğurma katsayısı ile $h\nu$ enerjisi ile gelen foton arasında;

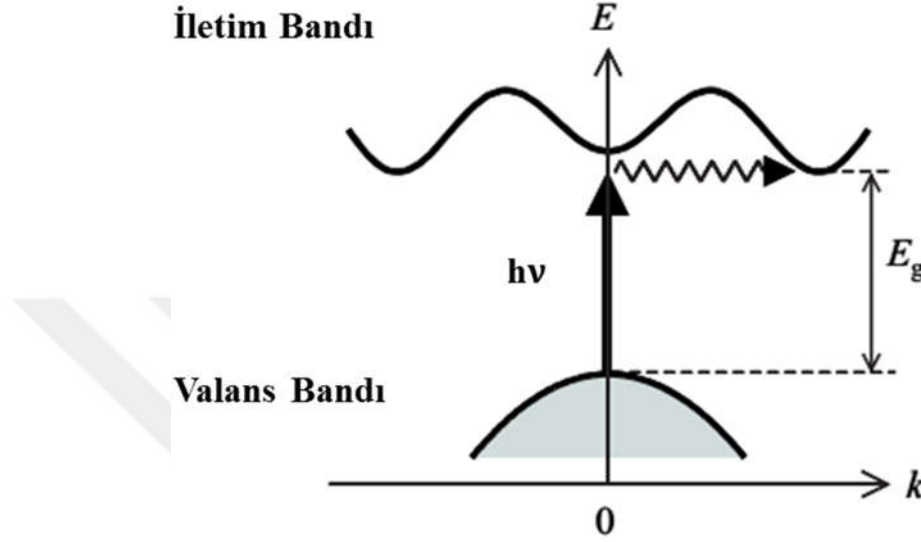
$$n_0 \alpha_{h\nu} \sim (h\nu - E_g)^n \quad (5.20)$$

bağıntısı vardır. Bu denklemde n_0 , kırılma indisidir ve $n_0 = 1$ değerini alır. n ise doğrudan bant geçişine sahip bir yarıiletken için izinli geçişlerde $1/2$, yasaklı geçişlerde ise $3/2$ değerlerini alan bir sabittir (Omar, 1975).

5.3.1.2. İndirekt bant geçişi

Silisyum ve germanyum elementleri indirekt bant geçişli yarıiletkenlerdir. Şekil 5.13’de bir yarıiletken malzemede indirekt bant geçişi şematize edilmiştir ve dikey ok foton soğurulmasını, yatay kıvrımlı ok ise fonon soğurulmasını veya emisyonunu temsil etmektedir. Bu tip geçiş yapan yarıiletkenlerde iletim bandının en alt seviyesinde yer alan enerji değeri ile valans bandının en üst seviyesinde yer alan enerji değeri enerji-momentum uzayında aynı k değerinde bulunmaz. Dolayısıyla iletim bandının en alt seviyesi $k=0$ ’da bulunmaz. Böyle bir durumda Şekil 5.13’den de görüldüğü üzere gönderilen fotonu soğuran elektronun, valans bandının en üst kısmından iletim bandının en alt kısmına atlamasını sağlamak için elektronun dalga vektörünün önemli bir şekilde değişmesi gerekmektedir.

Çünkü elektronun sadece bir foton soğurması ile iletim bandının minimum seviyesine geçmesi mümkün değildir. Momentumun korunarak bu geçişin gerçekleşebilmesi için bir fonon salınımı veya bir fononun soğurulması gerekmektedir (Omar, 1975; Kittel, 1996; Fox, 2001; Fox, 2014).



Şekil 5.13. Bir yarıiletken malzemede indirekt bant geçişi (Fox, 2001).

5.3.2. Yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralıklarının optik metot ile belirlenmesi

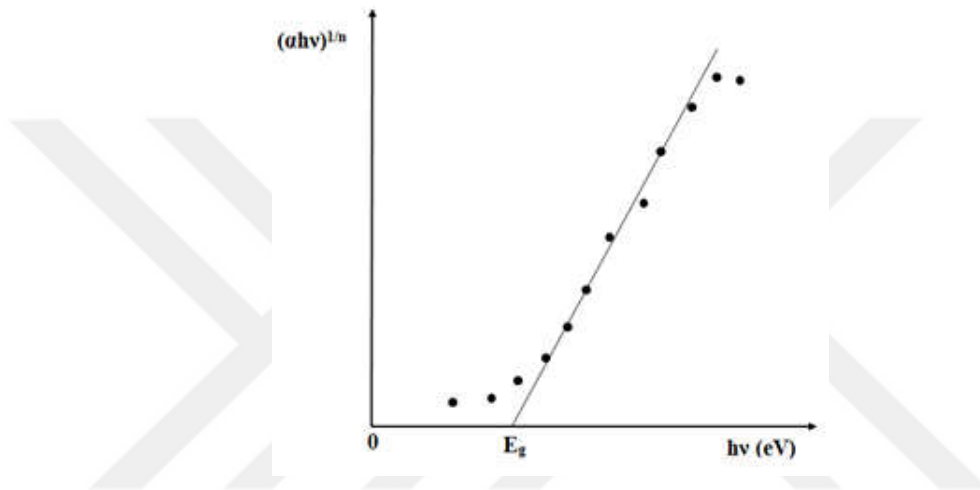
Geniş bant aralığına sahip olan yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralıkları optik metot ile tespit edilmektedir. Direkt bant yapılı malzemelerde de optik metot kullanılmaktadır. Bu yöntemle yasak enerji aralığının belirlenmesi için;

$$\alpha_{hv} \approx (hv - E_g)^n \quad (5.21)$$

bağıntısı kullanılmaktadır (Omar, 1975). UV ölçüm cihazından alınan absorpsiyona karşılık dalga boyu ölçümleri ve elipsometre cihazıyla belirlenen kalınlık değerleri kullanılarak hesaplanan soğurma katsayısı değerleri (birim kalınlık başına soğurma potansiyeli) ve $h\nu$ enerji değerleri denklem 5.21'de yerlerine yazılarak $(\alpha_{hv})^{1/n}$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafiği çizilir. Bu değişim grafiğinin lineer kısmının, $h\nu$ eksenini $(\alpha_{hv})^{1/n}=0$ 'da kestiği noktanın

$(h\nu - E_g = 0)$ enerji değeri, incelenen yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığını bulmamızı sağlar.

Şekil 5.14’de yasak enerji aralığını bulabilmek için çizilen $(\alpha h\nu)^{1/n}$ ’nin $h\nu$ enerjisine göre değişim grafiği şematize edilmiştir. Üs olarak kullanılan n değeri, direkt bant geçişinde izinli geçişler için 1/2 ve yasaklı geçişler için 3/2, indirekt bant geçişinde ise izinli geçişler için 2 ve yasaklı geçişler için 3 değerlerini alır (Raghu vd., 2017).



Şekil 5.14. $(\alpha h\nu)^{1/n}$ ’nin $h\nu$ enerjisine göre değişim grafiği (Pankove, 1971).

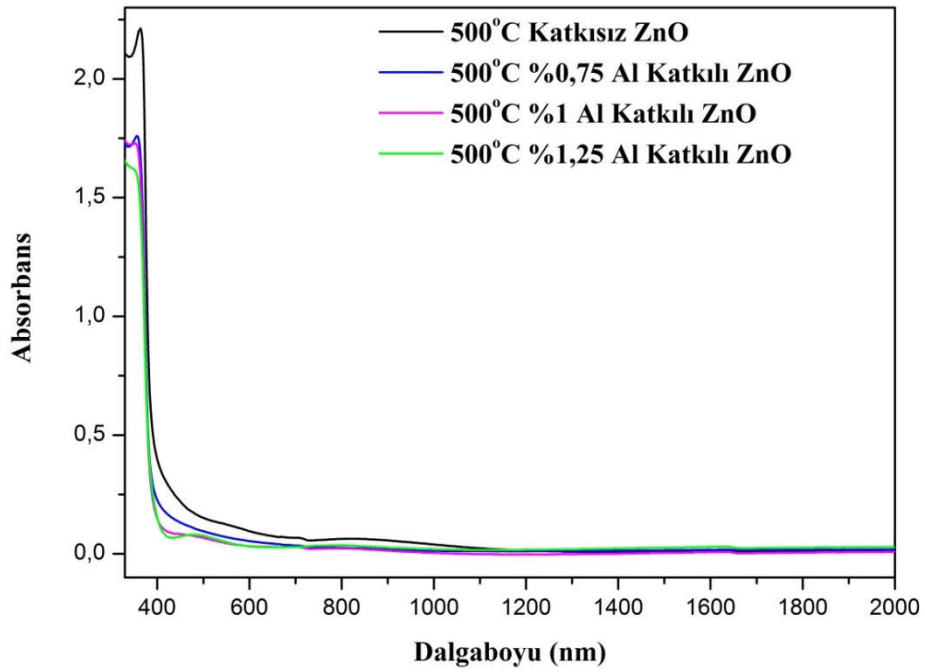
5.3.3. Üretilen filmlerin UV ölçümleri

Bu çalışmada döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen 500 °C ve 600 °C’lerde ayrı ayrı tavllanmış katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin optik özelliklerini araştırabilmek için; geçirgenlik ve absorpsiyon spektrumları alınmış, yasak enerji aralıkları tespit edilmiş, kırılma indisleri ve sönüm katsayıları belirlenerek dalga boyuna karşı kırılma indisleri ve dalga boyuna karşı sönüm katsayılarının değişimi incelenmiştir. Geçirgenlik ve absorpsiyon spektrumları oda sıcaklığında ve 190 ile 3300 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapabilme imkânı veren Solid Spec-3700 DUV Spectrophotometer cihazı yardımıyla tespit edilmiştir. Bu filmlerin kırılma indisleri ve sönüm katsayıları ise, OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre marka spektroskopik elipsometre cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Bu cihazla 250-2300 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapılabilmektedir. Şekil 5.15’de Solid Spec-3700 DUV Spectrophotometer cihazının fotoğrafı gösterilmektedir.

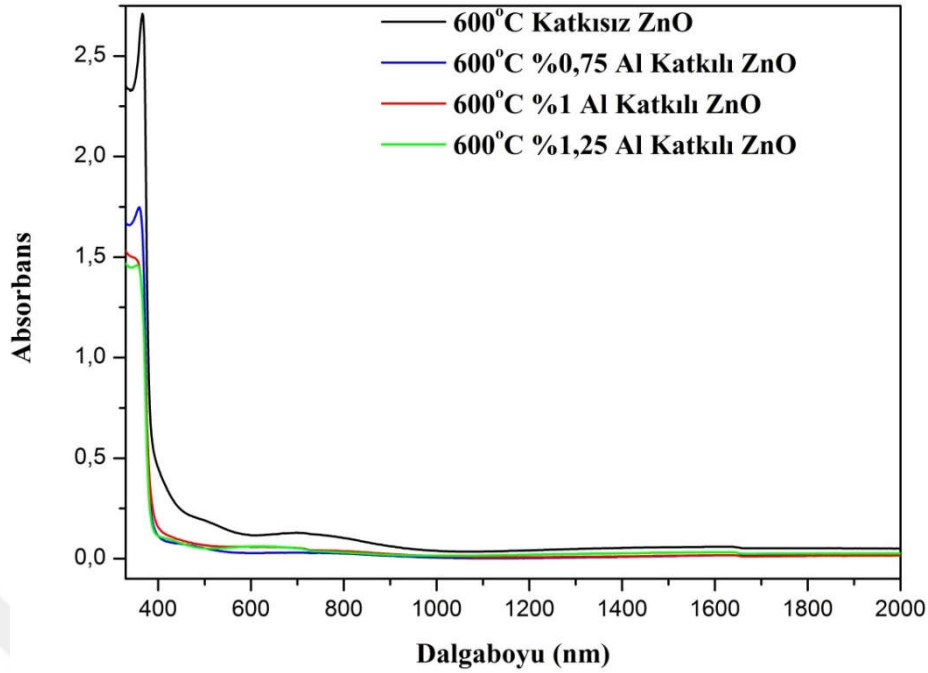


Şekil 5.15. Solid Spec-3700 DUV Spectrophotometer cihazının fotoğrafı.

Şekil 5.16 ve Şekil 5.17’de sırasıyla; 500 °C ve 600 °C’lerde tavllanmış katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin temel absorpsiyon spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 5.16. 500 °C’de tavllanmış filmlerin temel absorpsiyon spektrumları.



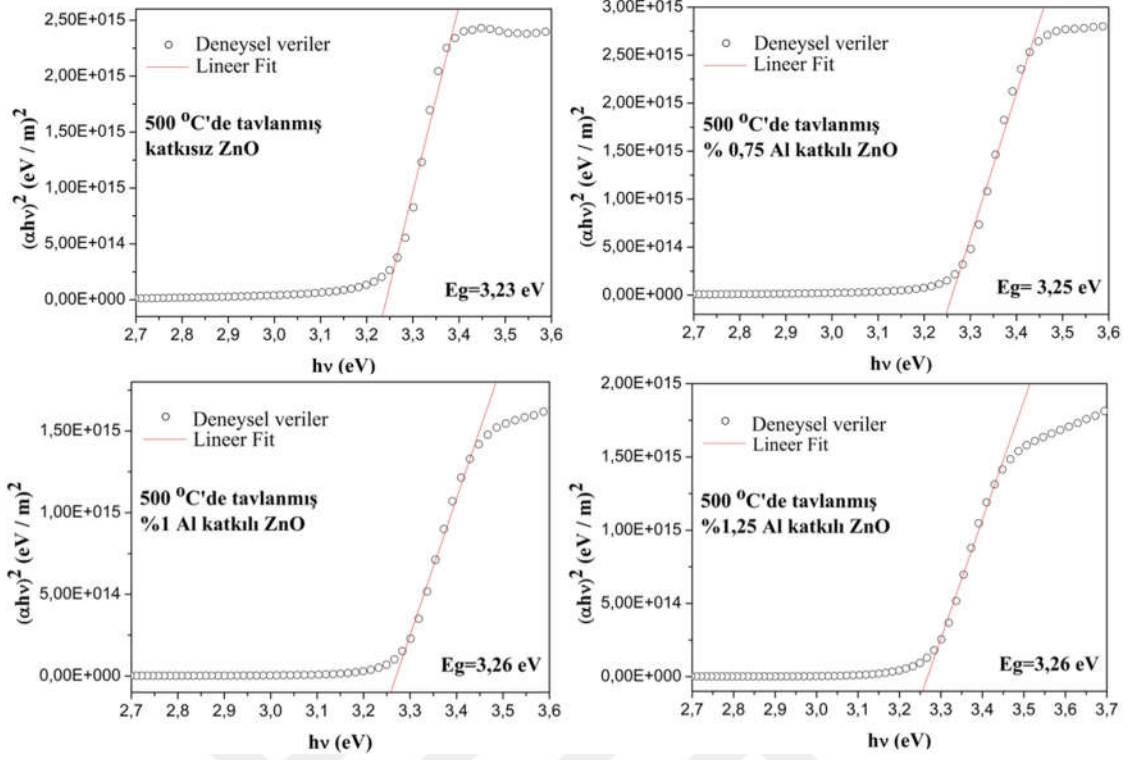
Şekil 5.17. 600 °C’de tavllanmış filmlerin temel absorpsiyon spektrumları.

500 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı filmlerin temel absorpsiyon spektrumları grafikleri incelendiğinde, katkısız ZnO filmi için, absorbans 404 nm dalga boyu değerinden itibaren başlayıp 364 nm dalga boyu değerine kadar keskin bir şekilde artmıştır. % 0,75 Al katkılı ZnO filmi için absorbans 390 nm dalga boyu değerinden itibaren başlayıp 356 nm dalga boyu değerine kadar keskin bir şekilde artmıştır. % 1 Al katkılı ZnO filmi için absorbans 390 nm dalga boyu değerinden itibaren başlayıp 354 nm dalga boyu değerine kadar keskin bir şekilde artmıştır. % 1,25 Al katkılı ZnO filmi için absorbans 396 nm dalga boyu değerinden itibaren başlayıp 352 nm dalga boyu değerine kadar keskin bir şekilde artmıştır. 600 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı filmlerin temel absorpsiyon spektrumları grafikleri incelendiğinde, katkısız ZnO filmi için, absorbans 388 nm dalga boyu değerinden itibaren başlayıp 366 nm dalga boyu değerine kadar keskin bir şekilde artmıştır. % 0,75 Al katkılı ZnO filmi için absorbans 386 nm dalga boyu değerinden itibaren başlayıp 360 nm dalga boyu değerine kadar keskin bir şekilde artmıştır. %1 Al katkılı ZnO filmi için absorbans 388 nm dalga boyu değerinden itibaren başlayıp 354 nm dalga boyu değerine kadar keskin bir şekilde artmıştır. %1,25 Al katkılı ZnO filmi için absorbans 388 nm dalga boyu değerinden itibaren başlayıp 354 nm dalga boyu değerine kadar keskin bir şekilde artmıştır. Filmlerdeki bu belirli bir dalga boyu değerinden itibaren başlayıp yine belirli bir dalga boyu değerine kadar artan dalga boyu aralıkları, filmlerin absorbansının keskin bir

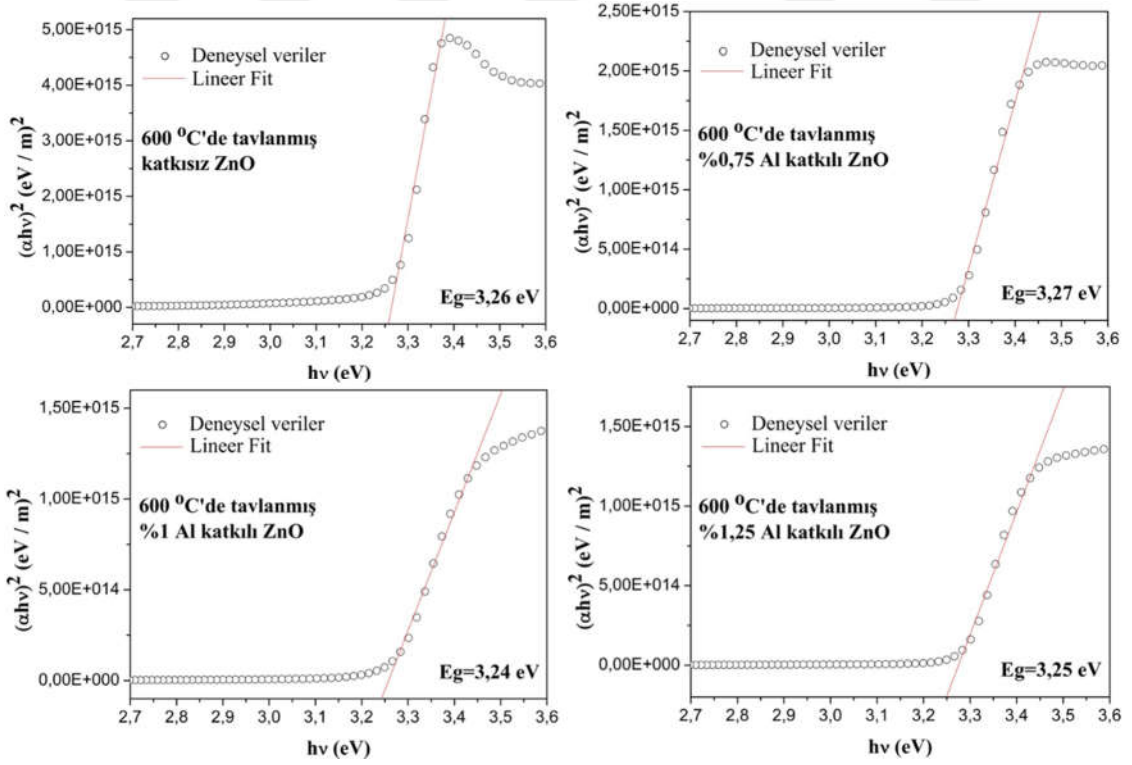
şekilde arttığı bölgelerdir. Temel absorpsiyon sınırı bu bölgeler arasında bulunmaktadır. Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'den de görüldüğü üzere, katkısız ZnO filmlerine göre Al katkılı filmlerde absorpsiyon kenarları daha düşük dalga boylarına doğru kaymıştır. Bu olayın sebebi maviye kayma da (blue shift) olabilir. Literatürde de ZnO bileşiğine Al katkısı yapılan çalışmalarda bu olay gözlenmiştir (Sahal vd., 2008; Mahroug vd., 2014). Ayrıca üretilen tüm filmlerin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, Al katkılı filmlerde katkısız filmlere göre Al katkısı ile beraber bant kenarlarında düzelme ve toparlanmaların olduğu görülmüştür. Bu durum Al katkısı ile absorpsiyon kenarlarındaki bant sarkmalarının azalması sebebiyle kaynaklanmış olabilir.

Filmlerin yasak enerji aralıkları, filmlere ait spektroskopik elipsometre cihazıyla ölçülen kalınlık ve UV cihazıyla ölçülen absorpsiyon spektrumları kullanılarak, denklem 5.21'in de yardımıyla, $(\alpha hv)^2$ değerinin foton enerjisi olan (hv) 'ye göre grafiği çizilerek belirlenmiştir. Bu grafikleri çizmek için, OriginPro8 grafik programı kullanılmıştır. Bu bilgisayar programı yardımıyla programa denklem 5.21'deki formül tanımlanmış ve x eksenine hv foton enerjisi y eksenine $(\alpha hv)^2$ değerleri yazılarak, tanımlanan formül ile grafiklerin lineer olan değerlerine fitleme işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonrasında filmlerin yasak enerji aralıkları bulunmuştur.

Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'da 500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış katkısız ve % 0,75, %1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin $(\alpha hv)^2$ 'ye karşılık hv grafikleri gösterilmektedir. $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv 'ye göre çizilen grafiklerinden 500 °C'de ve 600 °C'de tavllanmış tüm filmlerin direkt bant geçişli oldukları tespit edilmiştir. 500 °C'de tavllanmış katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin yasak enerji aralıkları (E_g) sırasıyla: 3,23 eV, 3,25 eV, 3,26 eV ve 3,26 eV olarak bulunmuştur. Üretilen bu filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinde çok büyük değişimler olmamakla birlikte, Al katkılanması ile filmlerin yasak enerji aralıklarında az da olsa artış tespit edilmiştir. 600 °C'de tavllanmış katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin yasak enerji aralıkları (E_g) sırasıyla: 3,26 eV, 3,27 eV, 3,24 eV ve 3,25 eV olarak bulunmuştur. Bulunan bu yasak enerji aralığı değerlerinde de çok büyük değişimlerin olmadığı ve değerlerin birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen yasak enerji aralığı değerleri, daha önce yayınlanan katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmleriyle ilgili makalelerde bulunan yasak enerji aralığı değerleri ile uyumludur (Chandramohan vd., 2011; Mahroug vd., 2014).

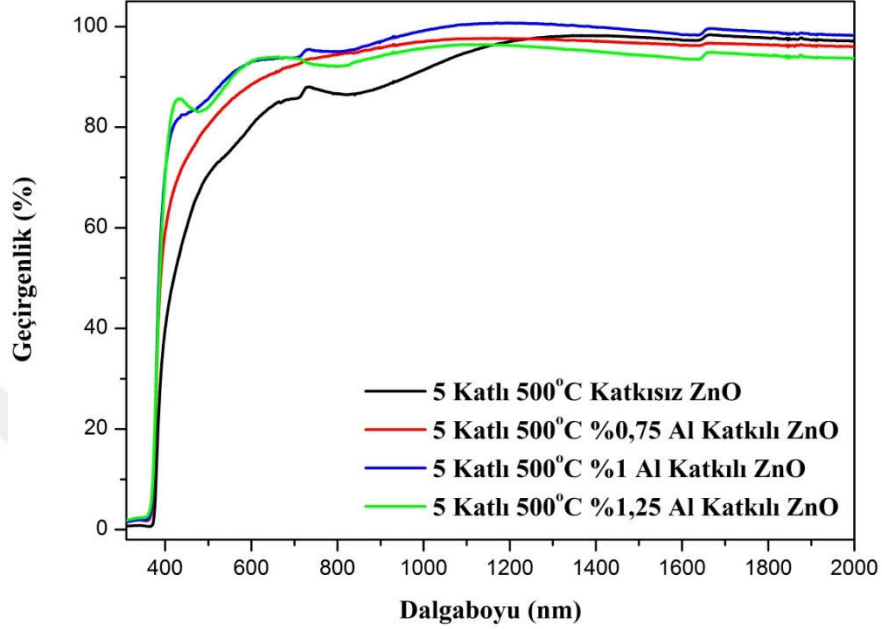


Şekil 5.18. 500 °C'de tavllanmış filmlerin $(\alpha hv)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.



Şekil 5.19. 600 °C'de tavllanmış filmlerin $(\alpha hv)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.

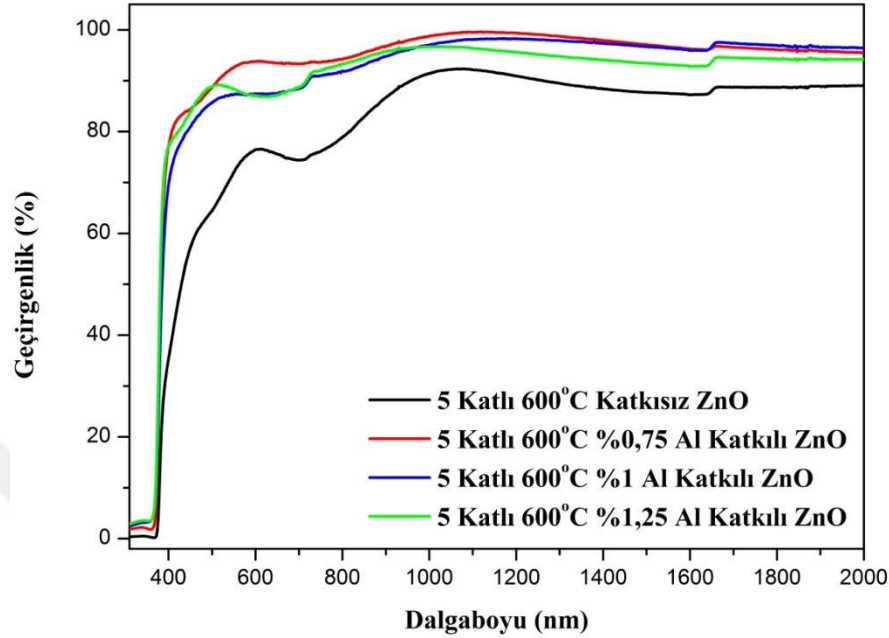
Şekil 5.20’de 500 °C’de tavllanmış katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin 310 nm - 2000 nm dalga boyu aralığında ölçülen dalga boyuna karşılık geçirgenlik grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 5.20. 500 °C’de tavllanmış filmlerin dalga boyuna karşılık geçirgenlik grafikleri.

Şekil 5.20’den de görüldüğü gibi, 500 °C’de tavllanmış filmlerin hepsinin geçirgenliği oldukça yüksektir. Görünür ışık bölgesi olan 400-700 nm aralığında katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin maksimum geçirgenlikleri sırasıyla: % 86, % 92, % 94 ve % 94 olarak bulunmuştur. Bu sıcaklıkta tavllanmış filmlerin geçirgenlik grafikleri incelendiğinde, katkısız ZnO filminin geçirgenliğinin en düşük olduğu görülmektedir. Katkısız ZnO’ya Al katkısı yapıldıkça, filmlerin geçirgenlik yüzdeleri görünür ışık bölgesinde gitgide artmaya başlamaktadır. Dolayısıyla Al katkısı filmlerin geçirgenliğinin artmasına sebep olmuştur ve en yüksek geçirgenlik yüzdesi 500 °C’de tavllanmış % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinde elde edilmiştir. Film oluşumu esnasında, yüzeyin homojen olmaması dolayısıyla pürüzlü olması sebebiyle, ışık film yüzeyine düştüğünde, yüzeyde meydana gelen optik saçılmaların artması, geçirgenliğin azalmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla Al katkısı filmlerin yüzeylerinde veya iç bölgelerinde meydana gelen optik saçılmaların azalmasına sebep olarak geçirgenliği arttırmış olabilir. Şekil 5.21’de 600 °C’de tavllanmış katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO

filmlerinin 310 nm - 2000 nm dalga boyu aralığında ölçülen dalga boyuna karşılık geçirgenlik grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 5.21. 600 °C'de tavllanmış filmlerin dalga boyuna karşılık geçirgenlik grafikleri.

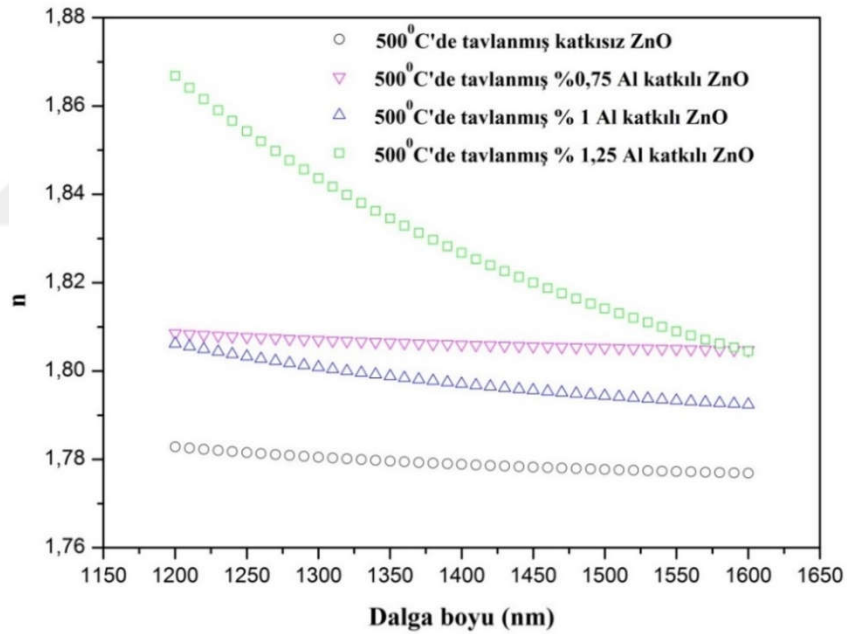
Şekil 5.21 incelendiğinde, 600 °C'de tavllanmış filmlerin hepsinin geçirgenliklerinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Görünür ışık bölgesi olan 400-700 nm dalga boyu aralığında katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin maksimum geçirgenlikleri sırasıyla: % 77, % 94, % 89 ve % 90 olarak bulunmuştur. Film oluşumu esnasında, yüzeyin homojen olmaması dolayısıyla pürüzlü olması sebebiyle, ışık film yüzeyine düştüğünde, yüzeyde meydana gelen optik saçılmaların artması, geçirgenliğin azalmasına sebep olmaktadır. Bölüm 5.4.1.1'de anlatılmış olan AFM görüntüleri incelendiğinde, 5 katlı 600 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminin en pürüzlü film olduğu görülmektedir. Filmin pürüzlü olması sebebiyle meydana gelen optik saçılmalar, bu filmin geçirgenliğini azaltmış olabilir. Aynı tavlama sıcaklığında tavllanmış tüm Al katkılı ZnO filmler, katkısız ZnO filmine göre daha geçirgendirler. Bunun sebebi yine AFM görüntüleri incelendiğinde, bu filmlerin pürüzlülük değerlerinin daha düşük olması nedeniyle optik saçılmaların azalması olabilir.

500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış katkısız ZnO filmlerinin geçirgenlik yüzdeleri incelendiğinde, 600 °C'de tavllanmış katkısız ZnO'nun geçirgenlik yüzdesinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebini, AFM görüntüleri ile desteklendiği gibi, 600 °C'de tavllanmış ZnO filminin yüzeyinin 500 °C'de tavllanmış ZnO filminin yüzeyine göre daha pürüzlü ve boşluklu olması sebebiyle optik saçılmaları arttırması nedeniyle olduğunu düşünmekteyiz. 500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış filmlerin tümü incelendiğinde, her iki tavlama sıcaklığında da katkısız ZnO filmlerinin en düşük geçirgenliğe sahip olduğu ve Al katkısı ile hepsinin geçirgenliğinde artış olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla Al katkısı filmlerin geçirgenliğini arttırmıştır.

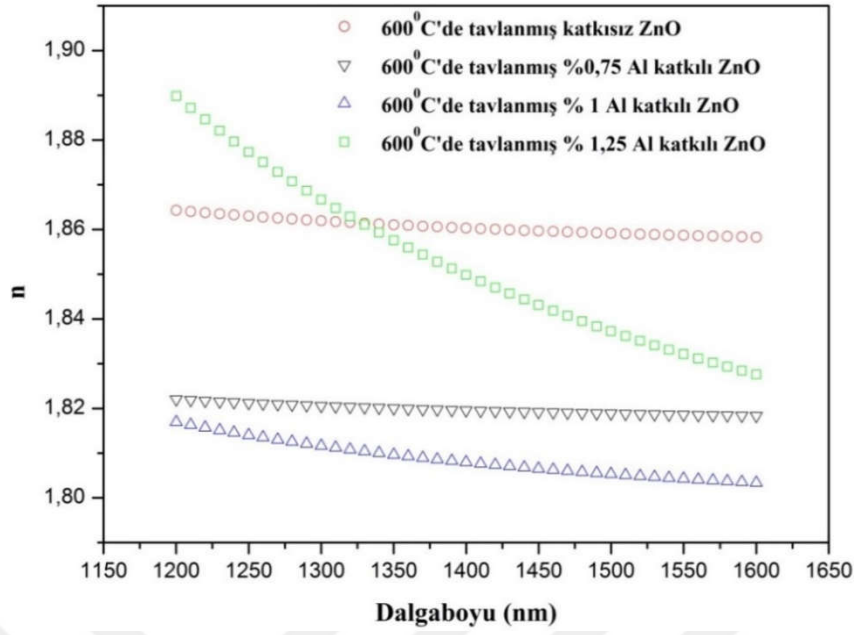
Yarıiletken cihazların tasarımının düzgün bir şekilde yapılabilmesi için kırılma indislerinin dispersiyonunun bilinmesi gerekir. Cihaz tasarımında malzemenin optik dispersiyonunun ve diğer optik parametrelerinin bilinmesi filtreler, anahtarlar ve modülatörler gibi kırılma indisinin önemli olduğu pek çok entegre cihaz çalışmaları için önem arz eder (Chandramohan vd., 2011). Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'de sırasıyla 500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin dalga boyuna karşılık kırılma indisi (n) değerlerinin grafikleri gösterilmektedir. Her iki şekilde de görüldüğü gibi, kırılma indisi değerleri 1200-1600 nm dalga boyu aralığında belirlenmiştir. Bu aralıkta 500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin hepsinin kırılma indisi değerlerinin dalga boyu değerleri arttıkça azaldığı görülmektedir. Kırılma indisinin dalga boyunun artması ile azalması filmlerde, 1200-1600 nm dalga boyu arasında normal dispersiyon olayının meydana geldiğini göstermektedir.

Literatürde kaplama teknolojilerine ve dalga boyuna bağlı olarak ZnO yarıiletkeninin kırılma indisi değeri yaklaşık olarak 1,9 ($\lambda \approx 1000$ nm) – 2 (görünür dalga boyunda) civarlarındadır (Jagadish ve Pearton, 2006; Struk vd., 2013; Hirsch vd., 2019). Ayrıca farklı elementlerle katkılanan ZnO'nun katkı elementine ve katkılama yüzdesine bağlı olarak da kırılma indisi değeri değişebilmektedir. (Feng, Z., 2012). 500 °C'de tavllanmış katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin 1200-1600 nm dalga boyu aralığında belirlenen kırılma indisi değerleri sırasıyla: 1,78, 1,81, 1,80 ve 1,83 civarlarındadır. 600 °C'de tavllanmış katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin 1200-1600 nm dalga boyu aralığında belirlenen kırılma indisi değerleri ise sırasıyla: 1,86, 1,82, 1,81 ve 1,85 civarlarındadır. Belirlenen kırılma indisi değerlerinin hepsi literatür

değerleri ile uyumaktadır (Bond, 1965; Ravindra vd., 1979; Gherab vd.'den (2020); Çağlar vd., 2006; Struk vd., 2014; Raghu vd., 2017; Khoshman vd., 2015; Gherab vd., 2020). Şekil 5.22 incelendiğinde, 500 °C'de tavllanmış filmlerde, Al katkılı ZnO filmlerin kırılma indisinde katkısız ZnO filmine göre artış olduğu görülmektedir. Bu artışın sebebi, Al elementi sayesinde elektronların kutuplanma yeteneğinin artmış olması olabilir. Şekil 5.23 incelendiğinde ise, 600 °C'de tavllanmış filmlerde, Al katkılı ZnO filmlerin kırılma indisinin katkısız ZnO filmine göre biraz daha az olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni, ZnO yapısında yer alan Al elementi varlığının elektronların kutuplanma yeteneğini azaltmış olması olabilir. Ancak bu sıcaklıkta Al katkılı ZnO filmlerin kırılma indisi değerlerini kendi içinde değerlendirdiğimizde, % 1,25 Al katkılı filmin daha yüksek kırılma indisine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum bu filmin elektronlarının kutuplanma açısından daha iyi olması sebebiyle kaynaklanmış olabilir.



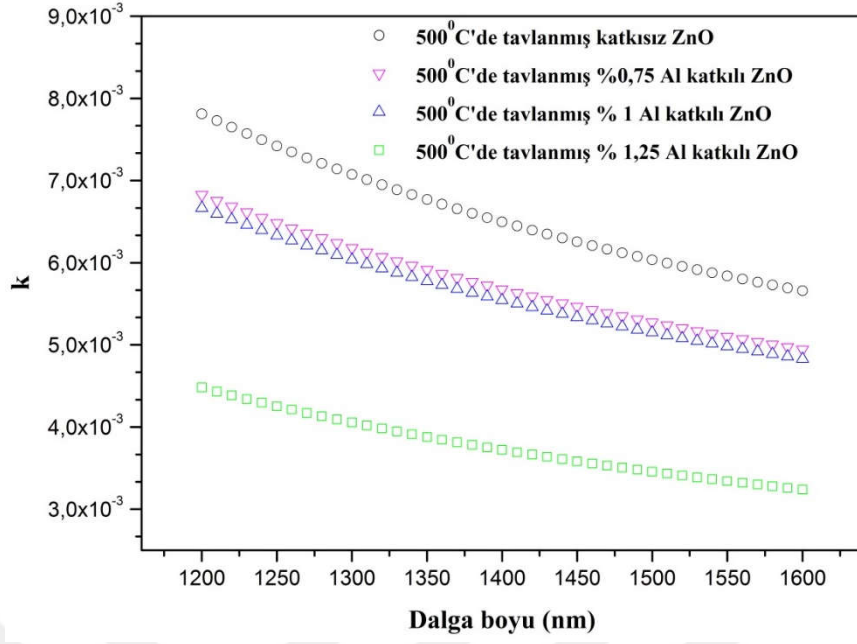
Şekil 5.22. 500 °C'de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kırılma indisi spektrumları.



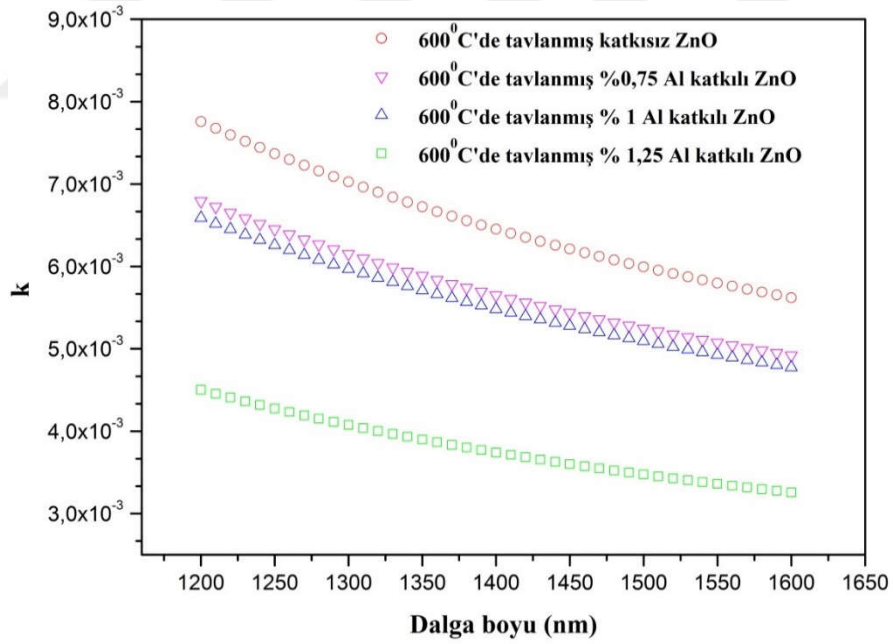
Şekil 5.23. 600 °C'de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kırılma indisi spektrumları.

Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'de sırasıyla 500 °C ve 600 °C tavlama sıcaklıklarında tavllanmış katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin dalga boyuna karşılık sönüm katsayısı (k) değerlerinin grafikleri gösterilmektedir. Her iki şekilde de görüldüğü üzere, k değerleri 1200-1600 nm dalga boyu aralığında belirlenmiştir ve bu dalga boyu aralığında k değerleri tüm filmlerde dalga boyu arttıkça azalmaktadır. Bu aralıkta katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'deki geçirgenlik grafiklerine bakıldığında tüm filmlerin oldukça yüksek yüzdelerde saydam malzemeler oldukları görülmektedir.

Sönüm katsayısı malzemenin soğurma özelliği ile ilgili bir katsayıdır. Soğurma geçirgenlik ile ters orantılı olduğu için malzemenin geçirgen olduğu 1200-1600 nm aralığında soğurma katsayısı çok küçük değerlerde olacaktır. Şekil 5.24 ve Şekil 5.25 incelendiğinde, sönüm katsayılarının bu aralıktaki değerlerinin oldukça küçük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.24. 500 °C'de tavlannmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin sönüm katsayısı spektrumları.



Şekil 5.25. 600 °C'de tavlannmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin sönüm katsayısı spektrumları.

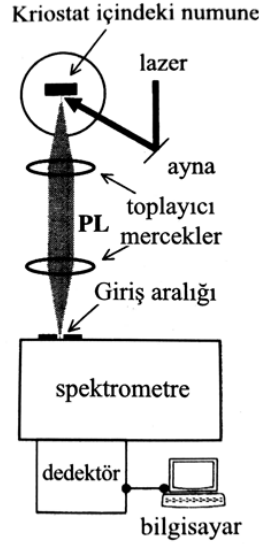
5.3.4. Fotolüminesans tekniği

Lüminesans, bir maddenin termal radyasyondan daha fazla olan bir elektromanyetik radyasyon (ışık), bir elektrik kaynağı, yüksek enerjili bir elektron veya bir elektron ışını gibi bir dış enerjiyle uyarılmasından sonra, fazladan enerjisini elektromanyetik radyasyon şeklinde hemen ya da uzun süre sonra serbest bıraktığı bir olaydır. Lüminesans farklı uyarılma kaynaklarına göre, fotolüminesans, elektrolüminesans, katot lüminesansı, radyo lüminesans, kemilüminesans (kimyasal ışıltama), termolüminesans şeklinde sınıflandırılabilir. Fotolüminesans, malzemenin, enerjisi yüksek olan bir fotonu soğurduktan sonra elektromanyetik ışığı yeniden yayınlanması olayına denilmektedir (Solé vd., 2005; Xie, R. J. vd., 2011; Fox, 2014).

Yarıiletken bir malzemede gerçekleşen fotolüminesans olayı üç temel aşamada gerçekleşmektedir. İlk önce yarıiletken malzeme üzerine malzemenin yasak enerji aralığına eşit veya bu enerjiden daha fazla bir enerjiye sahip bir foton gönderildiğinde, gönderilen foton valans bandındaki bir elektron tarafından soğurularak iletim bandına çıkar. Bu durumda elektron-hol çifti oluşur. İletim bandına çıkan elektron fazla enerjiye sahiptir ve bu enerjisini $\sim 10^{-13}$ s kadar kısa bir süre içinde fononlara aktararak iletim bandının minimumuna gelir. Bu olaya gevşeme olayı denir. Son olarak da elektron ve holün tekrar birleşmesi olan birleşme olayı meydana gelir. Bu olayda elektron iletim bandından valans bandına tekrar geri döner. Bu dönüş esnasında bir foton yayılır. Bu üç aşamada gerçekleşen olaya fotolüminesans olayı denir. Yasak enerji aralığında tuzakların bulunması durumunda yarıiletken malzemenin fotolüminesans özellikleri etkilenmektedir (Fox, 2014; Özdamar, 2014).

Fotolüminesans spektroskopisinde ana unsur ışık yayan diyot (LED) ve lazer gibi elektrolüminesans cihazları geliştirmektir. Fotolüminesans ölçümü yapılırken kullanılan düzenek Şekil 5.26'da şematik olarak gösterilmiştir. Ölçümü yapılacak malzeme değişken bir sıcaklık kriostatına yerleştirilir. Malzeme üzerine, ayna sistemi ile malzemenin yasak enerji aralığından daha yüksek foton enerjisine sahip olan lamba ışığı veya lazer gönderilerek numune uyarılır. Tekrar birleşme olayıyla salınan ışının ölçülmesine dayanan bu sistemde ışın mercekle odaklanır ve bir bilgisayar kontrollü spektrometre veya dedektör kullanılarak bilgisayar ekranı üzerinde dalga boyunun bir fonksiyonu olarak

emiyon kaydedilir. Sonuç olarak da dalga boyuna karşılık fotolüminesans şiddeti değişimini ifade eden spektrum elde edilir (Fox, 2014).



Şekil 5.26. Fotolüminesans ölçümü yapılırken kullanılan düzenek (Fox, 2014).

Yapılan akademik çalışmalarda, ZnO malzemelerin iki çeşit emisyon gösterdikleri tespit edilmiştir. Bunlardan ilki, yaklaşık 380 nm civarlarındaki yakın bant kenar emisyonu olarak da (NBE) isimlenen, ultraviyole emisyonu (UV emisyon), diğeri ise görünür derin seviye olarak adlandırılan (DLE), ZnO kristal yapısında doğal olarak bulunan, doğal kusurlardan dolayı meydana gelen emisyonlardır (Li vd., 2020). Bu kusurlar; ara durum çinko (Zn_i), ara durum oksijen (O_i), çinko boşluğu (V_{Zn}), oksijen boşluğu (V_O), oksijenin yerine geçen antisite çinko (Zn_O) ve çinkonun yerine geçen antisite oksijen (O_{Zn}) gibi kusurlardır. Görünür bölgedeki bu doğal kusurlar, filmlerin yasak enerji aralığında bulunan derin görünür tuzak seviyeleri meydana getirirler ve kusur durumuna göre değişen, görünür dalga boyunda bulunan renklerle emisyon yayarlar (Musavi vd., 2019). Bu kusurları kontrol etmek ve katkısız ve katkılı ZnO malzemelerden yapılmış cihazların optik ve elektriksel özellikleri üzerine etkilerini araştırmak, üretilen malzeme verimliliği açısından önemlidir. Lüminesans kusurlar ve uyarılmış durumların gevşeme yolları ile ilgili bilgi verebilmesi nedeniyle katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalitesi hakkında fikir verebilir (Xu vd., 2013). Bu çalışmada, katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin fotolüminesans spektrumları (FL) oda sıcaklığında alınarak, yaptıkları emisyonlar belirlenip, sebepleriyle birlikte optik özellikleri araştırılmıştır.

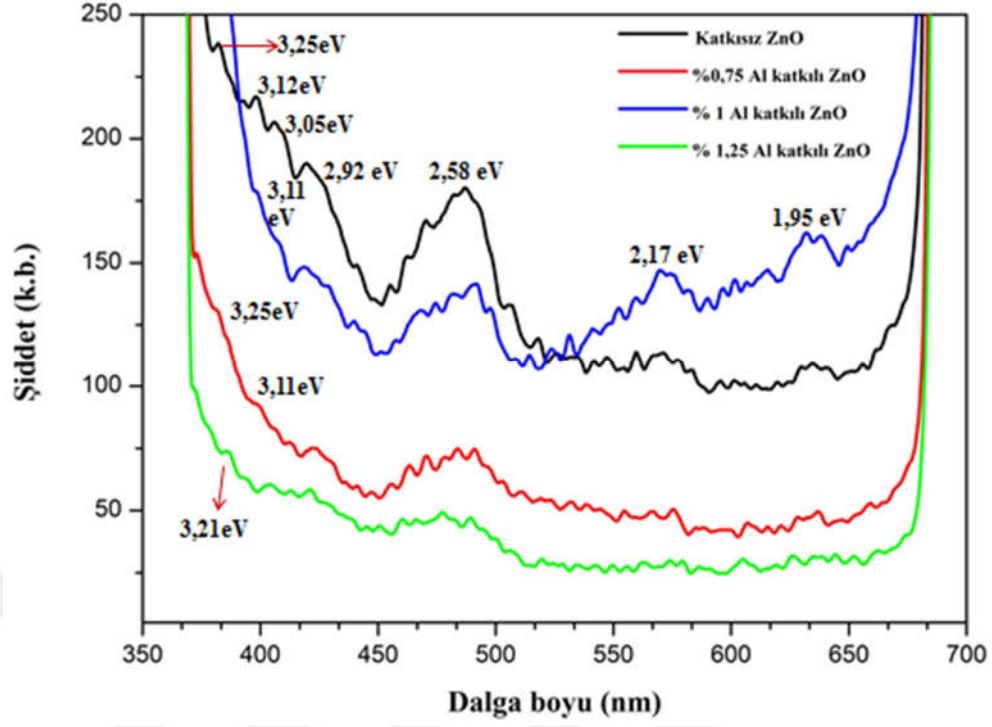
5.3.4.1. Üretilen filmlerin fotolüminesans spektrumları

500 °C ve 600 °C’lerde ayrı ayrı tavllanmış katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerin fotolüminesans spektrumları Perkin Elmer LS55 Fluorescence Spectrometer cihazı ile belirlenmiştir. Bu çalışmada üretilen bütün filmlerin oda sıcaklığında 3,54 eV’luk uyarma enerjisi ile fotolüminesans spektrumları alınmıştır. Çalışma dalga boyu aralığı ise, 300 nm ile 900 nm dalga boyu arasında seçilmiştir. Şekil 5.27’de bu çalışmada kullanılan fotolüminesans cihazının fotoğrafı gösterilmektedir.

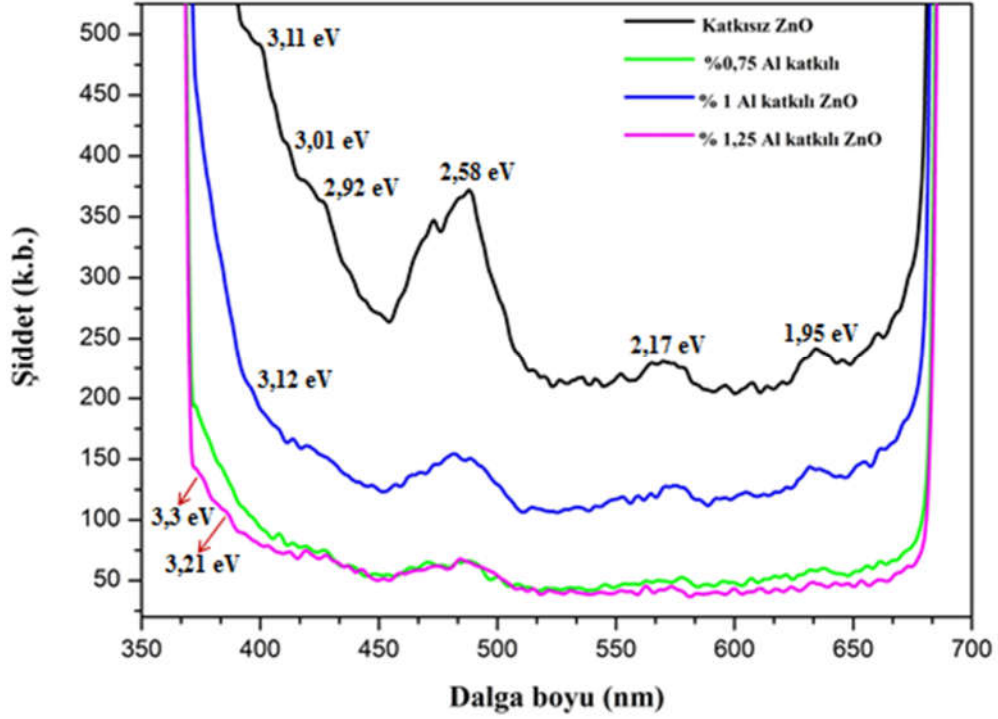


Şekil 5.27. “Perkin Elmer LS55 Fluorescence Spectrometer” cihazının fotoğrafı.

500 °C ve 600 °C’lerde tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin Şekil 5.28 ve Şekil 5.29’daki fotolüminesans spektrumları incelendiğinde, iki farklı emisyon spektrumunun varlığı görülmektedir. Bunlardan biri yakın bant kenarı emisyonu (NBE) olarak adlandırılan UV emisyonu diğeri ise, yasak enerji aralığı içerisindeki kusurlar tarafından oluşturulan görünür derin seviye emisyonudur (DLE). 500 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filmi için ~382 nm (3,25 eV), ~398 nm (3,12 eV) ve ~407 nm (3,05 eV) dalga boylarında UV emisyonlar görülmektedir. % 0,75 Al katkılı ZnO filminde ~382 nm (3,25 eV) ve ~399 nm (3,11 eV) dalga boylarında, % 1 Al katkılı ZnO filminde ~399 nm (3,11 eV) dalga boyunda ve % 1,25 Al katkılı ZnO filminde ise, ~386 nm (3,21 eV) dalga boyunda çok küçük şiddetli UV emisyon pikleri görülmektedir (Şekil 5.28). 600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filmin ve Al katkılı ZnO filmlerin fotolüminesans grafikleri incelendiğinde, katkısız ZnO filminde ~399 nm’de (3,11 eV) çok küçük bir UV emisyon piki görülmektedir. % 0,75 Al katkılı ZnO filminde, UV emisyon pikine rastlanmamıştır. % 1 Al katkılı ZnO filminde ~398nm’de (3,12 eV) ve % 1,25 Al katkılı ZnO filminde ise, ~376 nm (3,3 eV) ve ~386 nm (3,21 eV) dalga boylarında oldukça düşük şiddetli UV emisyon pikleri tespit edilmiştir (Şekil 5.29).



Şekil 5.28. 500 °C'de tavlannmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin fotoluminesans spektrumları.



Şekil 5.29. 600 °C'de tavlannmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin fotoluminesans spektrumları.

500 °C ve 600 °C’lerde tavllanmış tüm filmlerde tespit edilen bu UV emisyon piklerinin ZnO'nun yakın bant kenar geçişine (NBE) karşılık gelen eksiton rekombinasyonundan (serbest elektronların hollerle birleşmesinden) kaynaklandığını düşünmekteyiz (Munirah, vd., 2017; Osali vd., 2018; Khan vd., 2013). NBE emisyon pikleri katkısız filmlerde (özellikle 500 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filmde) daha belirgin şiddetlerde olmasına rağmen, Al katkılı filmlerde daha zayıf şiddetlerde ve pik pozisyonu olarak farklı dalga boylarında gözlenmişlerdir. Bunun nedeni, katkılama ile meydana gelen kristallenmedeki değişim olabilir. Al³⁺’ün iyonik yarıçapı ($r_{Al^{3+}}=0.054$ nm), Zn²⁺’nin iyonik yarıçapından ($r_{Zn^{2+}}=0.074$ nm) farklıdır. Dolayısıyla bu durum örgü deformasyonundan kaynaklanan bant yapı deformasyonuna neden olarak örgü bozukluklarına ve gerilmelere sebep olmuş olabilir (Vijayaprasath vd., 2015; El Manouni vd., 2006). Ayrıca UV emisyon pik şiddetlerinin tüm filmlerde düşük şiddetli olmasının sebebi; görünür bölgedeki, üretilen filmlerin yapısında var olan, derin tuzaklar olabilir.

Şekil 5.28’deki 500 °C’de tavlanan filmlerin görünür derin seviye emisyonları incelendiğinde, tüm filmler için pik pozisyonları hemen hemen aynı dalga boyunda olan, ancak şiddetleri farklı, dört çeşit dalga boyunda emisyon pikleri görülmektedir. Bu emisyonlar sırasıyla: ~424 nm (2,92 eV) dalga boyunda mor emisyon, ~480 nm (2,58 eV) dalga boyunda mavi emisyon, ~570nm (2,17 eV) dalga boyunda sarı-yeşil emisyon ve ~635nm (1,95 eV) dalga boyunda turuncu-kırmızı emisyon pikleridir. Şekil 5.29’daki 600 °C’de tavlanan filmlerin görünür derin seviye emisyonları incelendiğinde ise, 500°C’de tavlanan filmlerle aynı emisyonlarda, pik pozisyonları hemen hemen aynı dalga boyunda olan, ancak şiddetleri farklı, dört çeşit emisyon piki belirlenmiştir. Bu emisyonlar sırasıyla: katkısız ZnO filminde ~412 nm (3,01 eV) ve ~425 nm (2,92 eV) dalga boylarında ve Al katkılı ZnO filmlerde ise, sadece ~425 nm’de (2,92 eV) çok düşük şiddetli olarak görülen mor emisyon, ~480nm’de (2,58 eV) görülen mavi emisyon, ~572nm’de (2,17 eV) görülen sarı-yeşil emisyon ve ~635nm (1,95 eV) dalga boyunda görülen turuncu-kırmızı emisyon pikleridir.

~412 nm, ~424 nm ve ~425 nm’de gözlenen mor emisyon pikleri, tane sınırı kusurlarında konumlanan tuzaklara ışığın gelmesine veya elektronun iletim bandından çinko boşluklarına (V_{Zn}) geçiş enerjisine atfedilebilir (Mahroug vd., 2014; Musavi vd., 2019). Ayrıca mor emisyon Al katkılı ZnO filmler için Al³⁺ iyonları tarafından işgal edilen ara

durum bölgelerle ilgili de olabilir (Osali vd., 2018). Mavi emisyon pikleri genellikle çinko boşlukları (V_{Zn}) ve ara durum çinko (Zn_i) gibi doğal nokta kusurlarına atfedilir (Mahroug vd., 2014; Osali vd., 2018). Bunun yanı sıra mavi emisyon, ara durum çinko (Zn_i) seviyelerinden valans bandının üstüne elektron geçişlerinden veya iletim bandının altından çinko boşluk (V_{Zn}) seviyelerine elektron geçişlerinden kaynaklanmış olabilir (Majeed Khan vd., 2014). Ayrıca sıg bir verici ara durum çinko (Zn_i) ve derin alıcı çinko boşluğu (V_{Zn}) arasındaki geçişlerden dolayı da mavi emisyon oluşmuş olabilir. Sarı-yeşil emisyon pikleri V_oZn_i ve valans bandı arasındaki geçişlere veya eksiton seviyesi ve çinkonun yerine geçen antisite oksijen (O_{Zn}) arasındaki geçişlere atfedilebilir (Behera ve Acharya, 2008). Turuncu-kırmızı emisyon piklerinin ise, ara durum çinko (Zn_i) ve ara durum oksijen (O_i) kusurlarından dolayı kaynaklanmış olabileceğini düşünmekteyiz (Musavi vd., 2019). Çünkü Xu vd. (2013) yaptıkları çalışmada, turuncu-kırmızı emisyonların sebebinin esas olarak Zn_i kusurlarını içeren geçişlerden kaynaklandığını ancak Al katkılı ZnO filmler için Al safsızlıklarının da etkisinin bulunduğunu söylemişlerdir. Al iyonları örgü içinde çinko iyonlarının yerini aldığı O_i kusurları sebebiyle oksijen verilir ve yük dengesinin sağlanması için oksijen boşluğu kusurları (V_o) azalır. Dolayısıyla turuncu-kırmızı emisyonlar O_i kusurlarından da kaynaklanmış olabilir (Xu vd., 2013).

500 °C'de tavllanmış %1 Al katkılı ZnO filminin ~570 nm ve ~635 nm dalga boyundaki piklerinin emisyon şiddetlerinin katkısız ve diğer Al katkılı filmlerin bu dalga boylarındaki şiddetlerine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu iki emisyon pikinin her ikisinin de yüksek olmasının sebebi, % 1 Al katkılı ZnO filminin AFM cihazıyla belirlenen film pürüzlülük değerlerinin, diğer filmlere kıyasla daha fazla olması olabilir. Çünkü pürüzlü yüzey, filmin emisyon şiddetinin artmasına sebep olabilecek yüksek bir yüzey hacim oranına sahiptir. Ayrıca turuncu emisyonun daha şiddetli olmasının bir sebebi de, Al^{3+} iyonları ile Zn^{2+} iyonlarının yer değiştirmesi sebebiyle ara durum oksijenin (O_i) varlığından dolayı oksijen difüzyonunun artması olabilir. Bu da turuncu emisyonun ait pik şiddetini arttırmış olabilir (Srinatha vd., 2017). Bu iki emisyon piki dışında katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin tüm emisyon piklerinin katkılama ile birlikte genel olarak azaldığı görülmüştür. Özellikle % 0,75 ve % 1,25 Al katkılı filmlerde tüm emisyon piklerinde azalma olmuştur. Bunun sebebinin yine pürüzlülük değerleri ile ilgili olduğunu düşünmekteyiz. Çünkü bu filmlerin pürüzlülük değerleri Al ilavesi ile azalma eğilimi göstermişlerdir. Dolayısıyla yüzey pürüzlülüğü Al iyonlarının eklenmesi ile ZnO emisyonunun (UV ve kusur emisyonları)

azalmasını sağlamış olabilir (Hasabeldaim vd., 2019). Ayrıca Al katkısı ile birlikte görünür seviye emisyon piklerin şiddetlerindeki azalma (%1 Al katkılı ZnO filminin ~570 nm ve ~635 nm dalga boyundaki pikleri hariç), Al^{3+} iyonunun ZnO kafesine dahil edilmesi ile kusur sayısındaki azalmaya bağlı olabilir (Khan vd., 2016).

600 °C'de tavllanmış tüm filmlerin UV ve görünür derin seviye emisyon pik şiddetlerinin her ikisinin de katkısız ZnO filmde en şiddetli değere sahip olduğu, Al katkılanması ile ise, bu emisyon piklerinin her ikisinin de şiddetlerinin katkılama ile azaldığı görülmektedir. Bu filmlere ait, AFM analiz sonuçlarından elde edilen pürüzlülük değerlerine bakıldığında, bunun sebebinin 500 °C'de tavllanmış filmlerde olduğu gibi, filmlerin pürüzlülük değerleri ile ilgisi olduğunu düşünmekteyiz. Çünkü fotoluminesans grafiklerindeki emisyon pik şiddetleri ile pürüzlülük değerleri oldukça uyumludur. Dolayısıyla 600 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminin pürüzlülük ve emisyon pik şiddet değerleri Al katkılı ZnO filmlere göre oldukça yüksek değerlerde ölçülmüştür. Bunun sebebini, pürüzlü yüzeye sahip katkısız filmin, emisyon şiddetinin artmasına sebep olabilecek yüksek bir yüzey hacim oranına sahip olmasına bağlamaktayız. Katkısız filmde sonra sırasıyla % 1, % 0,75 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerin emisyon pik şiddetlerinde ve pürüzlülük değerlerinde azalma eğilimi olmuştur. Dolayısıyla yüzey pürüzlülüğü, Al iyonlarının eklenmesi ile ZnO emisyonunun (UV ve kusur emisyonları) azalmasını sağlamış olabilir (Hasabeldaim vd., 2019). Ayrıca Al katkısı ile birlikte görünür seviye emisyon piklerinin şiddetlerindeki azalma, Al^{3+} iyonunun ZnO kafesine dahil edilmesi ile kusur sayısındaki azalmaya bağlı olabilir (Khan vd., 2016). Bununla birlikte, Srinatha vd. (2017) yazmış oldukları makalede, görünür emisyon bölgesinde Al katkılı ZnO filmlerinin kusur varlığına rağmen, katkısız ZnO filmine kıyasla daha düşük pik şiddetleri göstermesinin sebebini, ZnO filmlerine Al katkılanması ile, filmlerin c örgü parametresinin (XRD cihazından elde edilen verilerle hesaplanan) azalmasının, Zn_i kusur şiddetinin azalmasına yol açmasına bağlamışlardır. Bu doktora tez çalışmasında da c örgü sabiti değerlerinin 500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış katkılı filmlerin çoğunda Al katkısı ile azaldığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla Al katkılı filmlerdeki görünür emisyon piklerinin katkısız ZnO filmlerine göre düşük olmasının bir sebebi de, c örgü parametrelerindeki azalmanın Zn_i kusurlarla ilgili emisyonlarda azalmaya yol açması olabilir.

5.4. Katkısız ZnO ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi

5.4.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM; Atomic Force Microscopy); nanoteknoloji uygulamalarında, biyoloji, kimya ve fizik gibi temel bilimlerde, materyal biliminde ve tıp araştırmalarında sıklıkla kullanımı tercih edilen bir mikroskop cihazıdır. Atomik kuvvet mikroskobunu ilk yapan mucitler; Gerber, Binnig ve Quate isimli kişilerdir ve 1986 senesinde bu cihazı icat etmişlerdir (Binnig, G. ve Quate C.F., 1986).

AFM cihazı, adeta nano boyutta numune yüzeyinin fotoğrafını çeker. Cihazdan elde ettiğimiz, bilgisayar yardımıyla sayısal verilerin işlenip görüntüye dönüştürüldüğü resimlerden, yüzeyde yer alan yükselti ve alçaltı şeklindeki oluşumların topografik görüntüsünü bir bütün olarak görebiliriz. AFM cihazı araştırmacılara, numune yüzeyi üzerinde seçilen çok küçük alanlarda inceleme yapabilme imkânını sunar ve böylece yüzey hakkında ayrıntılı olarak morfolojik bilgi edinilebilir. Dolayısıyla bu teknoloji bize, numune yüzeyinin düzgün mü yoksa pürüzlü mü yapılandığını cihazdan elde edilen veriler yardımıyla söyler.

AFM'de elde edilen görüntünün çözünürlüğünün daha net olması için kullanılan iğnenin (silikon veya silikon nitritten yapılır) uç kısmının olabildiğince ince olması gerekir. Bunun içinde atomik mertebelere kadar inceltilmiş iğne ucu kullanılır. Çapı ince olan bu sivri iğne, kolaylıkla eğilip bükülebilen ve esnek olan kantilever (Si veya silikon nitritten imal edilir) olarak isimlendirilen yaya bağlı olarak yayın uç kısmında konumlanmıştır. Cihazda analiz işlemi ilk olarak, uç kısmı inceltilen bu iğnenin numune yüzeyine yaklaştırılması ile başlar. Bu yaklaşıma bağlı olarak iğnenin atomları ile incelenen yüzeyin atomları arasında atomlararası itici çekici kuvvetler meydana gelir. Bu kuvvetler, yaya bağlı kantileverin z ekseni yönünde, numune üzerinde aşağı yukarı salınmasına sebep olur. Cihaz, kantileverin bu yer değiştirmesini sağlamak için gereken kuvveti (F), fizik yasalarından biri olan Hook yasası ile tespit eder ve ona göre yüzey üzerine kuvvet uygular. Hook yasası formülü;

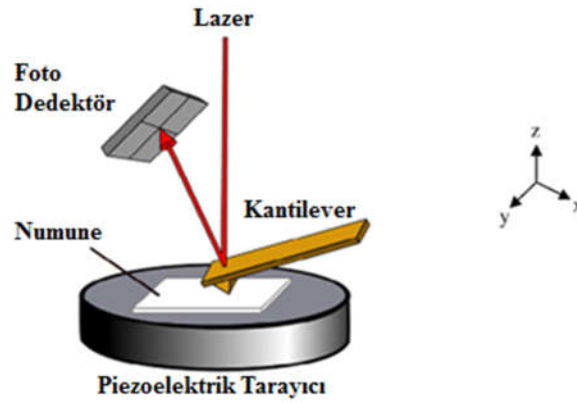
$$F = -kz \quad (5.22)$$

bağıntısı ile verilir. Bu denklemdeki k ; kantileverin bağlı olduğu yayın sabitidir. Kantileverin yer değişimi bir sapma sensörü (dedektör) ile ölçülür. Bunun için kantileverin sırt kısmından yansıyan lazer ışığı kullanılır. Sensörler 10^{-2} Å kadar küçük sapmaları belirleyebilir (Johnson vd., 2006).

Detektöre gelen lazer ışığındaki sapma durumu gelen sinyali etkileyeceği için, yüzeye uygulanan kuvvetin değişmeden hep aynı değerde kalabilmesini sağlayan geri bildirim sistemi kullanılır. Bu sayede yüzey hep aynı kuvvetle taranır. Ayrıca bu geri bildirim sisteminin varlığında, numuneyi ya da iğneyi yatay düzlemde enine ve boyuna her iki konumda da hareket ettirebilen ve aynı zamanda bir altlık görevi gören piezoelektrik tarayıcı bulunmaktadır. Piezoelektrik tarayıcı kendisine uygulanan elektriksel gerilimler sebebiyle enine boyuna küçük yer değişimleri yapabilir. Böylelikle numune yüzeyi üzerinde üç boyutta konumu kontrol etme ve tarama imkânı oluşmaktadır (Zemla vd., 2018; Oura, K. vd., 2004).

Piezoelektrik tarayıcının hareketleri ile oluşan sinyaller bilgisayar ekranına aktarılır ve ekranda oluşan görüntüler numunenin yüzey resmini bize verir. Sonuç olarak; ince uç, numune yüzeyini tararken, kantileverin sapsmasının bir dedektör yardımıyla ölçülmesi, yüzey topografisinin bilgisayar ortamında haritalanmasını sağlar. Böylece iki veya üç boyutlu AFM görüntüleri oluşur. Ayrıca elde edilen sayısal verilerde topografik parametreler hakkında bilgi vererek elde edilen bu görüntülerle birlikte pürüzlülük değerlerini bize verir (Johnson vd., 2006).

AFM ile iletken, yarıiletken ve yalıtkan olan bütün yüzey tiplerinde çalışılabilir. Bu çalışma prensibinde AFM görüntüsü alınırken, iğne yüzeye değecek şekilde görüntü alınırsa bu çalışma yöntemine temas yöntemi adı verilir. Daha sonraki dönemlerde araştırmacılar, temas yönteminin yüzeyi zedelemesi sebebiyle iğne ve yüzey arasındaki mesafenin ayarlanabildiği farklı yöntemler geliştirmişlerdir. Bu yöntemler; temassız yöntem ve yarı temas yöntemleridir (Johnson vd., 2006). Şekil 5.30'da AFM cihazının çalışma prensibi resmedilmiştir.



Şekil 5.30. AFM cihazının çalışma prensibinin şematik görünümü (Maver VD., 2016).

Yarı temas eden yöntemde, görüntüleme frekansı genellikle yaklaşık birkaç on khz'dir. Kantileverın rezonans frekansına yakın bir frekansta, dışarıdan bir kuvvetle, kantilever titreştirilir. Bu esnada, kantilever yüzeye yaklaştığında, uç tekrar tekrar yüzeye dokunup ayrılır. Yüzeyin taratılması esnasında, uç farklı topografilerle karşılaştığı zaman, kantileverin salınım genliği de değişecektir. Bu durumda, genliği sabit tutmak ve piezoelektrik tarayıcının z yüksekliğinin değiştirilmesi için geri besleme sistemi kullanılmaktadır (Johnson vd., 2006).

Temassız yöntemde, kantilever yarı temas eden moda göre daha düşük genlikte salınım yapar. Bu modda, iğne yüzeye yaklaşık olarak 5-10 nm mesafede olacak şekilde konumlanır ve yüzeye asla temas etmez (Maver VD., 2016). İğne numune yüzeyine yaklaşıırken iğne ve yüzey atomları arasında Van Der Waals ve elektrostatik kuvvetler gibi uzun mesafeli etkileşimler meydana gelir. Bu etkileşimler, kantileverin salınım frekansında bir değişmeye sebep olur. Numune ile uç arasındaki yükseklik geri besleme sistemi kullanılarak ayarlanır (Johnson vd., 2006, 2015).

AFM cihazında sadece bilgisayar ekranında görülen topografik görüntüler değil aynı zamanda bu topografik görüntülerin matematiksel ifadeleri de sayısal olarak elde edilir. Böylece farklı numuneleri sadece görsel olarak değil, sayısal olarak da karşılaştırma imkanı olur. Bu matematiksel parametre değerleri; R_{pv} (pik vadi pürüzlülük), R_a (ortalama pürüzlülük) ve R_q (rms pürüzlülük) olarak ifade edilir.

Rpv pürüzlülük; numune yüzeyindeki maksimum yüksekliğe karşılık gelen z değeri ile, minimum yüksekliğe karşılık gelen z değeri arasındaki farkı ifade etmektedir ve pik vadi pürüzlülük olarak isimlendirilir. Ra pürüzlülük; ölçülen bütün z yüksekliklerinin toplanıp ölçüm sayısına bölünmesi ile elde edilen pürüzlülük parametresidir. Rq pürüzlülük; ölçülen z yüksekliklerinin ve toplam ölçüm sayılarının, z yüksekliklerinin daha fazla biriktiği tarama alanına göre hesap edilmesiyle formülize edilir ve ağırlıklı ortalama veya rms pürüzlülük olarak ifade edilir.

5.4.1.1. Üretilen filmlerin AFM analizleri

5 katlı 500 °C ve 600 °C sıcaklıklarında ayrı ayrı tavllanmış tüm katkısız ZnO ve % 0,75 , % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin topografi görüntüleri, oda sıcaklığında ve hava ortamında ölçüm alan ve Osmangazi Üniversitesi'nde bulunan "Park Systems XE-100E" model atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile alınmıştır. Şekil 5.31'de bu tez çalışmasında kullanılan AFM cihazının fotoğrafı gösterilmektedir. Fotoğrafın sağ üst köşesinde de cihazın büyütülmüş hali bulunmaktadır.



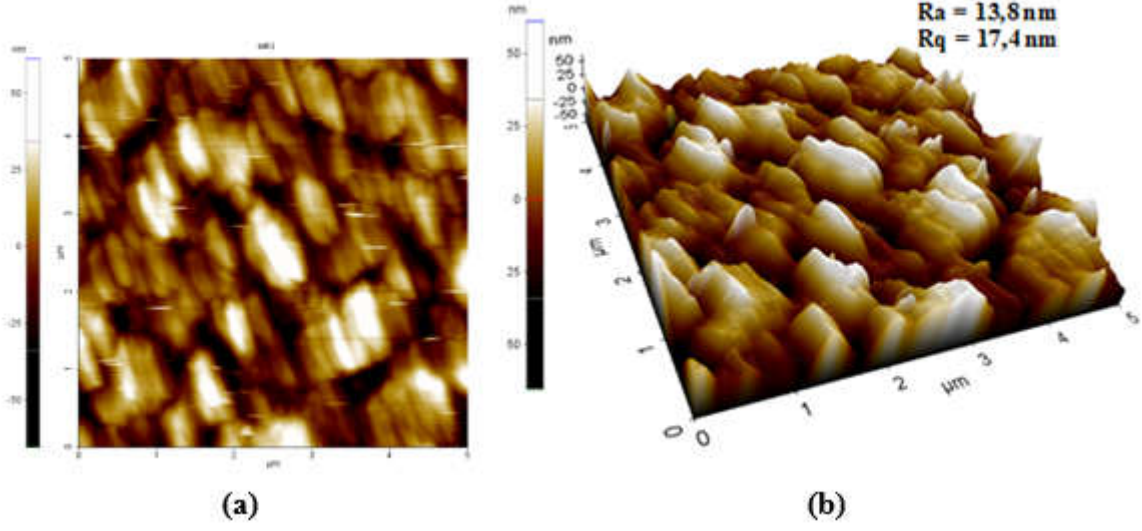
Şekil 5.31. Bu tez çalışmasında kullanılan AFM cihazının fotoğrafı.

Ölçüm non-kontak çalışma modunda, 1 Hz tarama hızında yapılmıştır ve ölçümde kullanılan yay ve uç malzemesi silisyumdur. Pürüzlülük değerlerinin sayısal olarak ifade edilmesini sağlayan (Ra) ve (Rq) değerleri de “XEI version 1.7.1” yazılımı ile tespit edilmiştir. Üretilen tüm filmlerin yüzey özellikleri analizlerinin ayrıntılı ve yüksek hassasiyette yapılabilmesi için, filmlerin seçilen $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ lik tarama alanı bölgesinde AFM yüzey ölçümleri yapılmıştır.

Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen filmlerin, atomik kuvvet mikroskobu ile belirlenen yüzey görüntülerine bakıldığında (Şekil 5.32-5.39), filmlerin hepsinde siyah, beyaz, kahverengi ve sarı renklerin tonlarından oluşan görüntüler görmekteyiz. Bu renk tonları, görsel olarak pürüzlük değerlerini ayırt etmemizi sağlar. Beyaz renkler, tanelerin film yüzeyinin aynı yerinde yığılıp toplanması nedeniyle oluşan, yüksekliğin fazla olduğu ve pürüzlülüğün yüksek ölçülmesine sebep olan, görüntülerdir. Siyah renkler ise yüksekliğin en düşük olduğu, pürüzlülüğün düşük ölçülmesine sebep olan tane boşluklarını simgeler. Diğer renkler ise en yüksek ve en düşük pürüzlülük değerleri arasında kalan, kahverengi ve sarının tonlarına göre değişen pürüzlülük değerlerini ifade eder. Renklerin aynı veya benzer tonlarda olması üretilen filmlerin düzgün bir yüzeyi olduğunu göstermektedir.

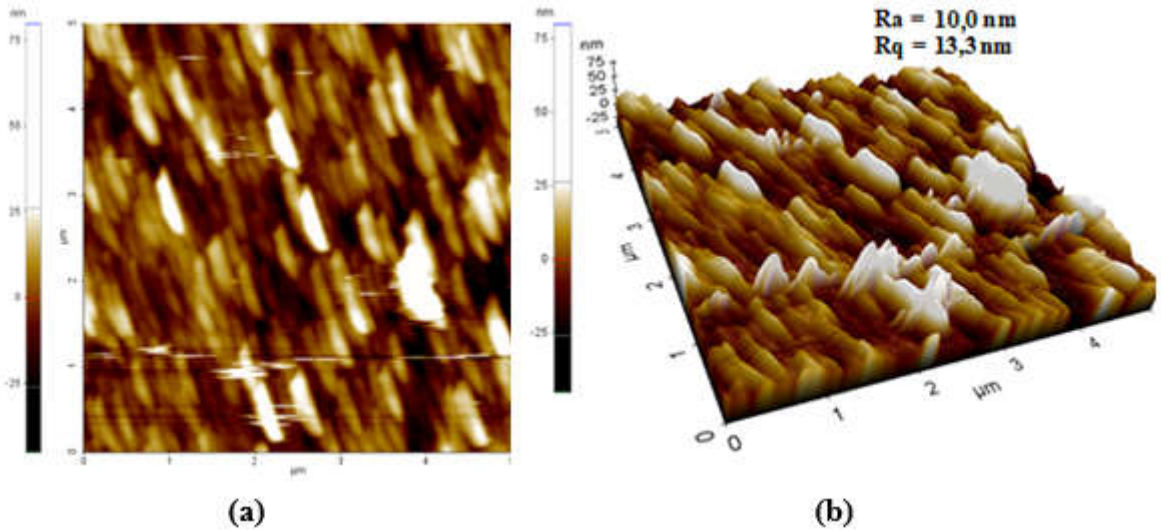
Bu çalışmada, üretilen tüm filmlerin yüzey özelliklerinin daha ayrıntılı ve net bir şekilde incelenebilmesi için, filmlerin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüleri birlikte gösterilmiştir. Bu görüntülerden de görüldüğü üzere, filmlerin hepsinde benzer veya farklı olan şekillerde ve büyüme tiplerinde oluşan bölgelerin varlığı görülmektedir. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavllanmış katkısız ZnO filmlerinin AFM görüntülerini incelediğimizde, ada tipi büyümenin olduğunu, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavllanmış % 0,75 ve % 1 Al katkılı ZnO filmlerinin AFM görüntülerinde, ada tipi ve kanal tipi büyüme olarak adlandırılan karışık büyümelerin olduğu görülmektedir. Ancak bu büyüme tipinin % 0,75 Al katkılı filmde % 1 Al katkılı filme göre daha baskın olduğu görülmektedir. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminde ve $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavllanmış olan % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerin AFM görüntülerinde ise, kanal tipi büyümenin baskın olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 5.32’de 500 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü gösterilmiştir.



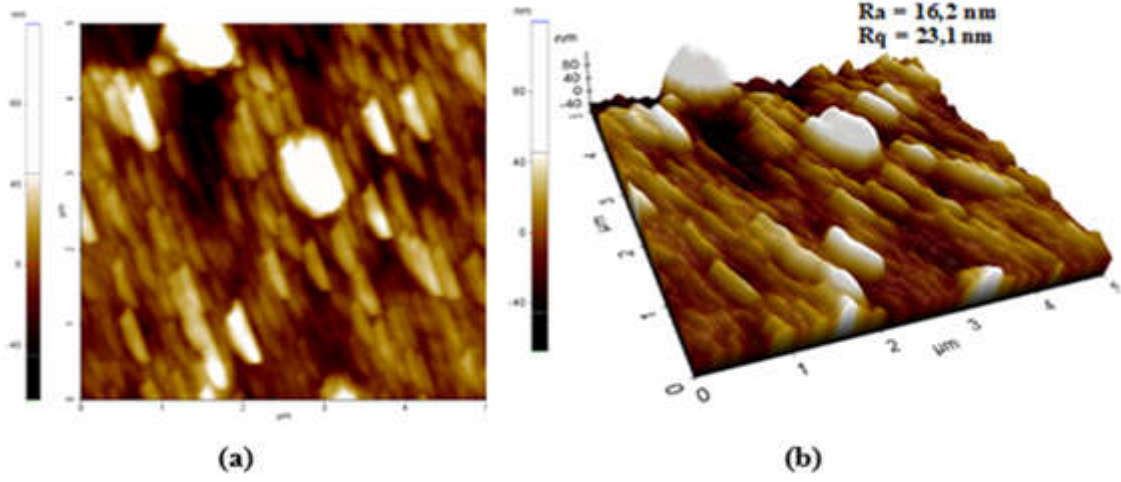
Şekil 5.32. 500 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

Şekil 5.33’de 500 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü gösterilmiştir.



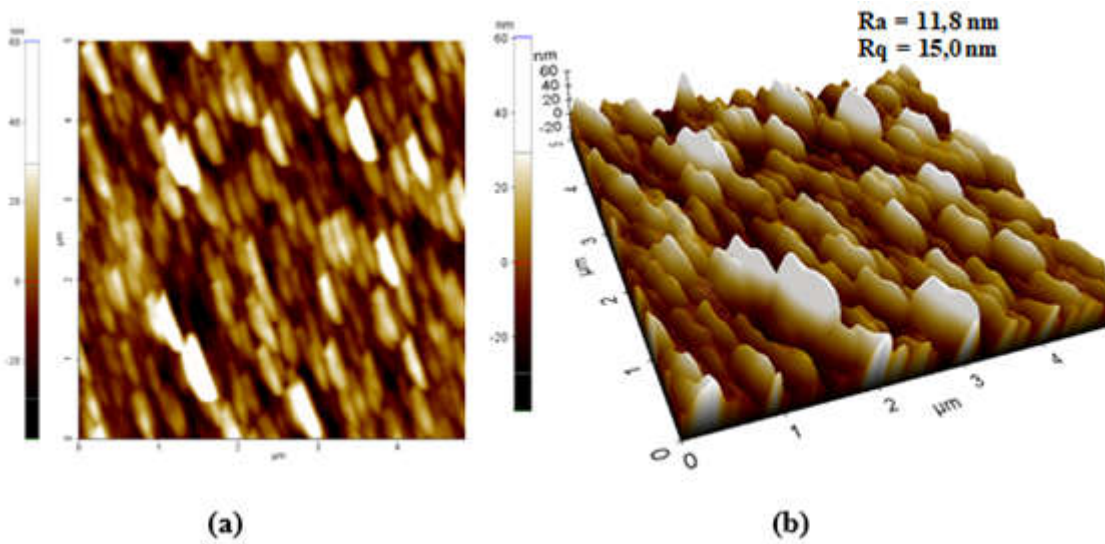
Şekil 5.33. 500 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

Şekil 5.34'de 500 °C'de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü gösterilmiştir.



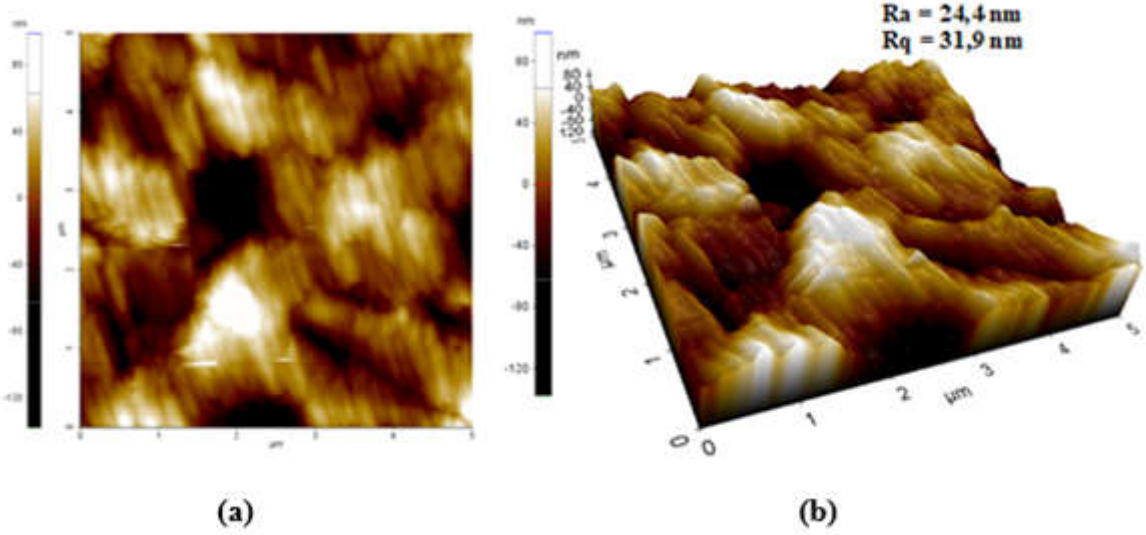
Şekil 5.34. 500 °C'de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

Şekil 5.35'de 500 °C'de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü gösterilmiştir.



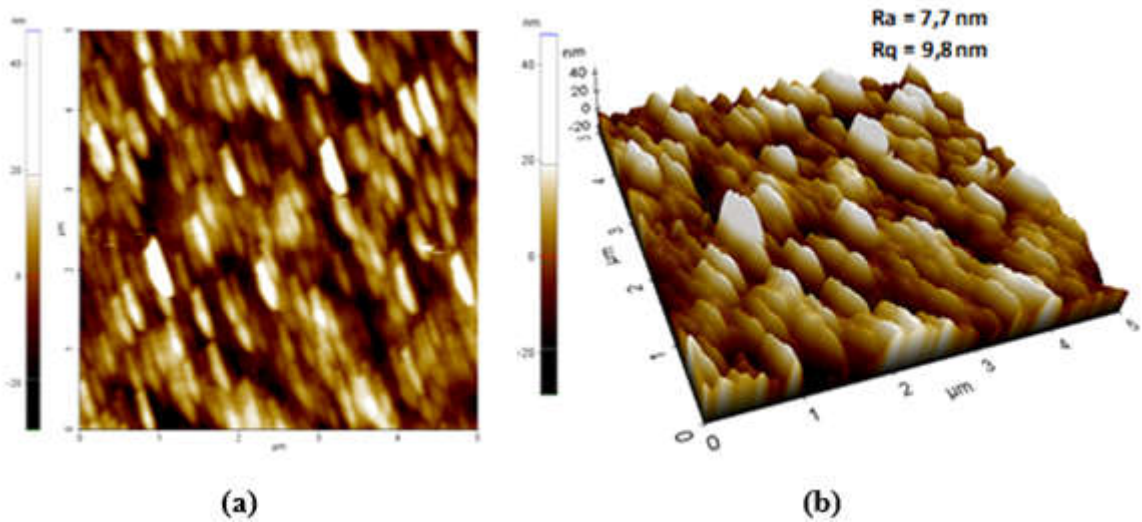
Şekil 5.35. 500 °C'de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

Şekil 5.36'da 600 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü gösterilmiştir.



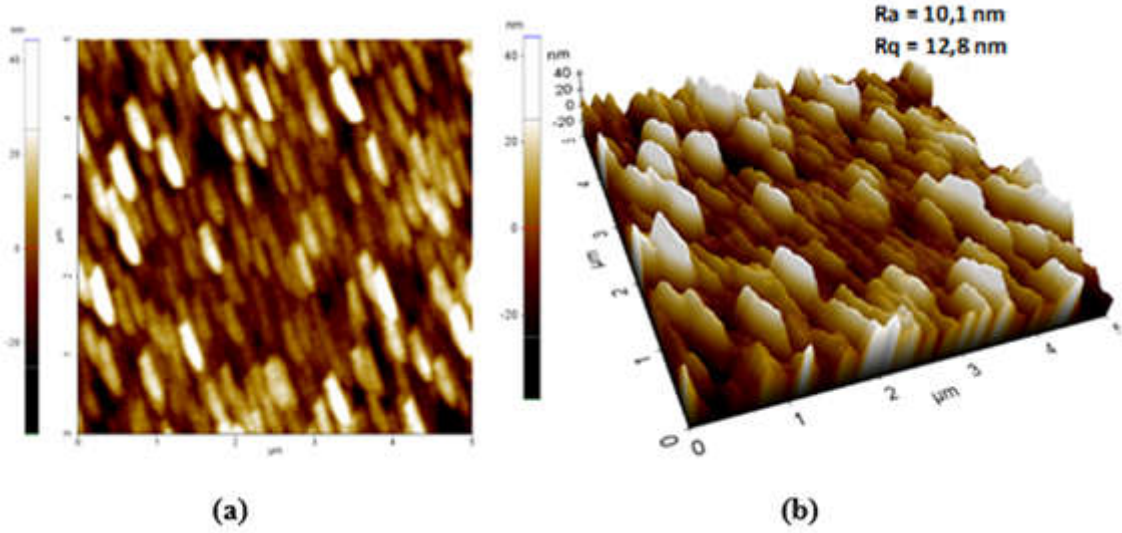
Şekil 5.36. 600 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

Şekil 5.37'de 600 °C'de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü gösterilmiştir.



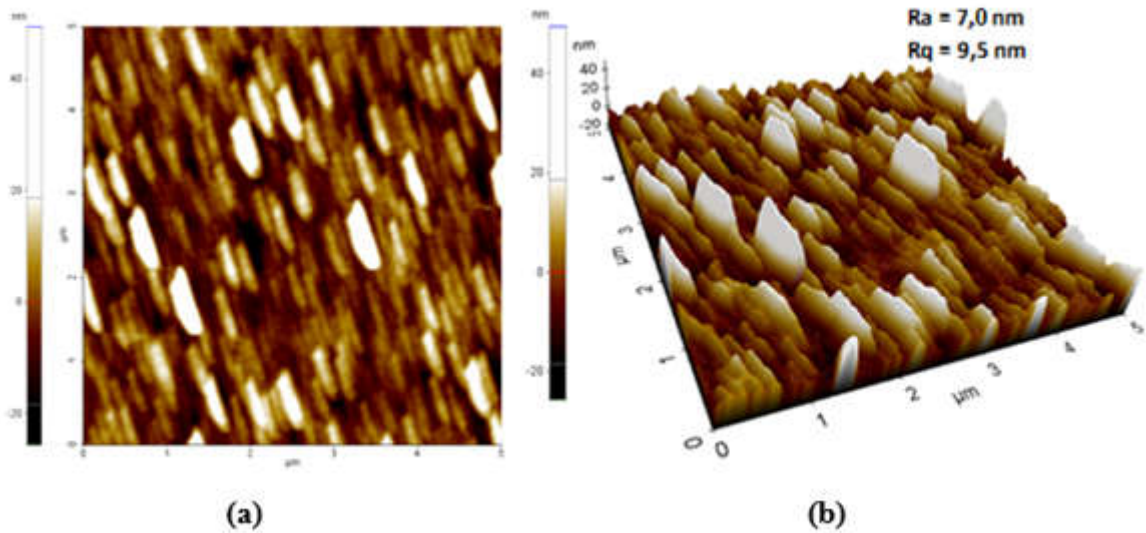
Şekil 5.37. 600 °C'de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

Şekil 5.38’de 600 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 5.38. 600 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

Şekil 5.39’da 600 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 5.39. 600 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin (a) 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

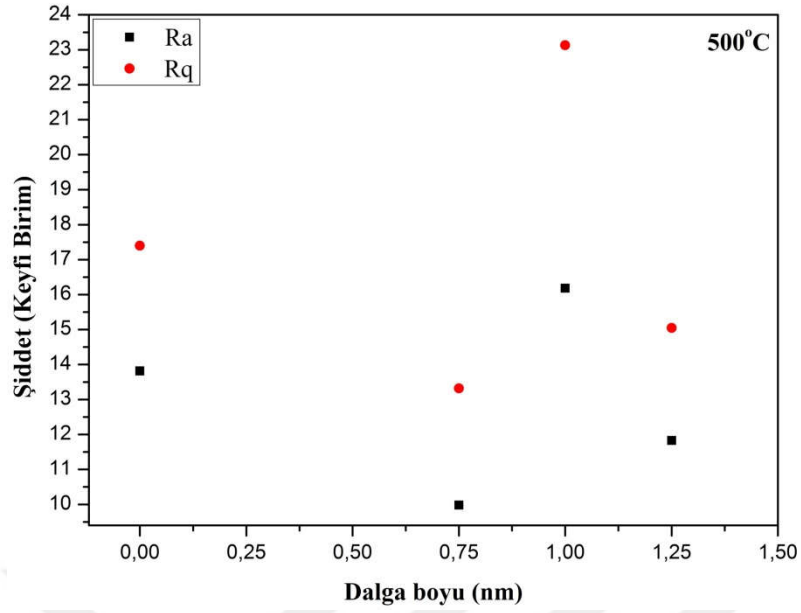
Katkısız ZnO filmlerde özellikle 600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filminde, tanelerin yığılması ile oluşan ada tipi oluşumların olduğu alanların hacmi, Al katkısı ile birlikte azalmış ve katkılama ile birlikte daha küçük hacimli tane birikimlerinin olduğu kanal tipi büyümeler meydana gelmiştir. Bunun sebebinin, Al^{3+} iyonlarının yarıçapının Zn^{2+} iyonlarının yarıçapına göre daha küçük olması sebebiyle olduğunu düşünmekteyiz ($r_{Al^{3+}}=0,054$ nm ve $r_{Zn^{2+}}=0,074$ nm) (El Manouni vd., 2006).

Çizelge 5.10’da döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen, 500 °C ve 600 °C’lerde tavlanan katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazından alınan Ra ve Rq yüzey pürüzlülük değerleri gösterilmektedir.

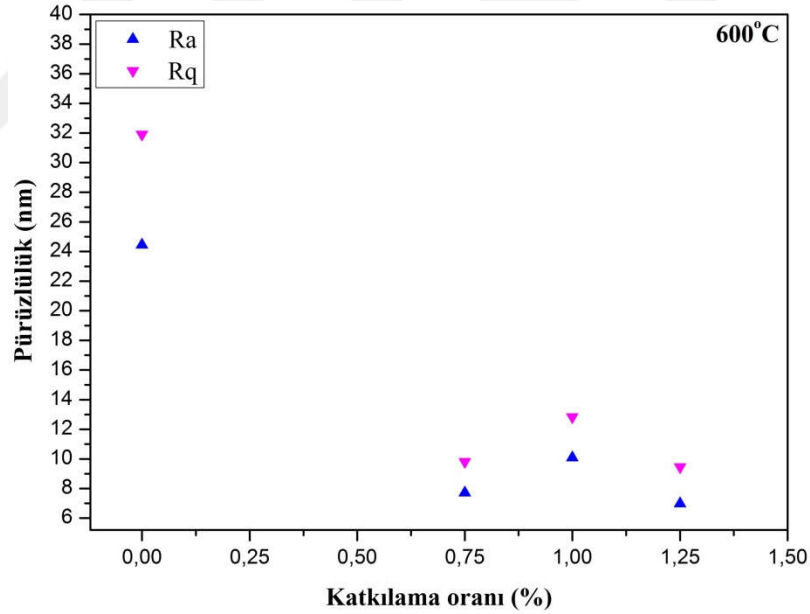
Çizelge 5.10. 500 °C ve 600 °C’lerde tavlanan filmlerin AFM cihazından alınan Ra ve Rq yüzey pürüzlülük değerleri.

Malzeme	Ra (nm)	Rq (nm)
500 °C’de tavllanmış katkısız ZnO	13,8	17,4
500 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO	10,0	13,3
500 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO	16,2	23,1
500 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO	11,8	15,0
600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO	24,4	31,9
600 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO	7,7	9,8
600 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO	10,1	12,8
600 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO	7,0	9,5

Şekil 5.40 ve Şekil 5.41’de 500 °C ve 600 °C’lerde tavllanmış katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin Al katkı yüzdelere (%) karşılık Ra ve Rq pürüzlülük değerleri grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 5.40. 500 °C’de tavllanmış filmlerin Al katkı yüzdelere (%) karşılık Ra ve Rq pürüzlülük değerleri grafiği.



Şekil 5.41. 600 °C’de tavllanmış filmlerin Al katkı yüzdelere (%) karşılık Ra ve Rq pürüzlülük değerleri grafiği.

AFM görüntülerini, Çizelge 5.10’daki verileri ve Şekil 5.40 ve Şekil 5.41’deki grafikleri incelediğimizde, katkısız ZnO filmlerinde tavlama sıcaklığının yükselmesi ile pürüzlülük değerlerinde bir artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Bunun sebebini, katkısız

ZnO filmlerinde tavlama sıcaklığının 500 °C'den 600 °C tavlama sıcaklığına çıkması ile birlikte, küçük tanelerin kümeleşip birleşerek daha büyük tanelere dönüşmesinden dolayı kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Sengupta vd. (2011) bu kümelenmiş tanelerin büyüklüğünün sıcaklıkla artmasının sebebini, “yüksek sıcaklıklarda atomlar kristal kafes (kristal örgü) içinde uygun bölgeyi işgal edebilmek için yeterli difüzyon aktivasyon enerjisine sahiptir ve sonuç olarak daha düşük yüzey enerjisine sahip taneler bu sebeple daha büyük hale gelmiştir” şeklinde yorumlamışlardır. Bu sebeple, 600 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminin pürüzlülüğünün 500 °C'de tavlanan katkısız ZnO filminin pürüzlülüğüne göre, tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte artmış olabileceğini düşünmekteyiz. Bu sonuç XRD sonuçlarıyla tutarlıdır. Yani katkısız ZnO filmlerine bakıldığında 600 °C'de tavlanan filmin Debye Scherrer formülü ile hesaplanan tane boyutu değeri oldukça yüksek çıkmıştır. Tavlama sıcaklığı açısından üretilen tüm filmlerin pürüzlülük değerlerine bakıldığında, 600 °C'de tavllanmış Al katkılı filmlerin daha düşük pürüzlülük değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla tavlama sıcaklığının yükselmesi Al katkılı filmlerin homojenliğini arttırmış ve filmlerin daha düzgün olmasını sağlamış olabilir.

500 °C'de tavlanan filmlerin pürüzlülük değerlerine bakıldığında % 1 Al katkılı ZnO filmi dışındaki tüm 500 °C'de tavllanmış filmlerin pürüzlülük değerlerinin 500 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filmine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla katkılama filmlerin pürüzlülüğünü olumlu bir şekilde etkilemiştir. Katkılı filmlerdeki düşük pürüzlülüğün sebebini, Al'nin iyonik yarıçapının Zn'nin iyonik yarıçapından küçük olmasına bağlamaktayız. % 1 Al katkılı ZnO filminin pürüzlülük değerinin ise, bu sıcaklıkta tavllanmış diğer filmlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu filmin Şekil 5.34'deki AFM görüntüsü incelendiğinde, filmin üst bölgesinde yer alan beyaz renkli tanelerin yığılmış olduğu yüksek bir tepenin varlığı dikkat çekicidir. Bu beyaz bölgenin varlığının sebebini taban olarak kullanılan cam tabanın pürüzlü olması, çözelti hazırlama şartları, kaplama veya tavlama esnasında meydana gelen deneysel şartlardan ötürü tanelerin bu bölgelere daha fazla birikmesi sebebiyle olduğunu düşünmekteyiz. Bu filmin pürüzlülük değerinin de bu beyaz bölgenin varlığından ötürü artmış olabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca bu filmde, bu sıcaklıkta tavllanmış filmlere kıyasla, siyah olarak sembolize edilmiş tane boşluklarının varlığı en fazladır. Dolayısıyla atomlar filmin bu bölgesini büyüme merkezi olarak seçmemiştir. 600 °C'de tavllanmış filmlerin pürüzlülük değerleri incelendiğinde ise, Al katkılı ZnO filmlerin hepsinin katkısız ZnO filmine göre oldukça

düşük pürüzlülük değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun yine Al elementinin iyonik yarıçapının Zn elementinin iyonik yarıçapına göre daha küçük olmasından dolayı kaynaklanmış olabileceğini düşünmekteyiz. Dolayısıyla ZnO'ya Al katkılanması filmlerin yüzeylerinin daha düzgün hale gelmesini sağlayarak filmlerin daha pürüzsüz olmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, katkılamanın bu filmlerde de pürüzlülük açısından olumlu etkisi olmuştur.

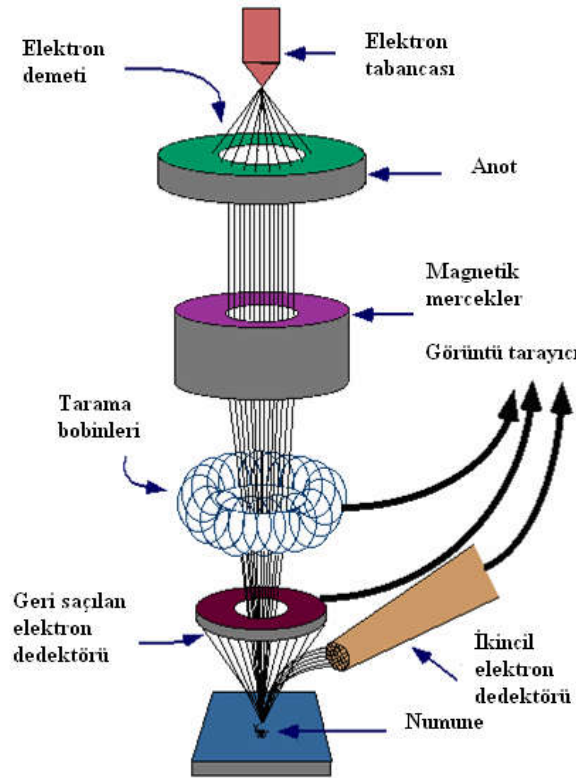
5.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektron dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX)

Bilim insanlarının bilinmeyi derinlemesine inceleme merakı çeşitli cihazların icat edilmesine sebep olmuştur. Mikroskopların bulunuşu da, bu keşfedilmemişi keşfetme ve görülemeyeni detaylı olarak görebilme merakının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır.

İncelenecek nesnelere daha ayrıntılı olarak araştırılabilmesi için kullanılan cihazın, gözün görebileceği sınırların ötesinde bir yeteneğe sahip olması gerekmektedir. Taramalı elektron mikroskobu SEM de bu amaçla tasarlanmış bir cihazdır. Son yıllarda biyoloji, kimya, tıp ve mühendislik gibi pek çok bilim dalında kullanılan SEM cihazının, cihazın kapasitesine göre, yüzeyin mikro veya nano boyutta büyütülerek, numune yüzeyi hakkında yüksek çözünürlüklü bilgi vermesi nedeniyle fizik dalında yapılan çalışmalarda da kullanılması kaçınılmazdır.

Şekil 5.42'de taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi şematik olarak gösterilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu SEM cihazından görüntü alabilmek için öncelikle iletken olmayan veya iletkenlikleri düşük olan numuneler, daha iyi görüntü elde edebilmek için altın veya karbon elementleriyle kaplanırlar. Eğer iletkenlikleri yüksek numuneler ile çalışılıyor ise kaplama işlemi yapılmaz. Numuneler incelenmeye hazır hale geldikten sonra cihazın içerisine yerleştirilerek vakum işlemine tabi tutulurlar. Vakum işlemi bu cihazın önemli bir aşamasıdır. Vakum yapılmaz ise elektron demeti numunenin bulunduğu yerdeki gazlar ile etkileşime girebilir. Bu da elektron demetin istenilen hedefe gitmesini zorlaştırır. Elektron kaynağı olarak elektron tabancasından çıkan enerjisi yüksek elektron demetleri kullanılır. Yüksek voltajın uygulandığı anot plakası yardımıyla elektronların incelenecek yüzeye doğru daha çabuk gitmesi sağlanır. Anot plakasına doğru

hızlanan bu elektronlar, manyetik merceklerin yardımı ile çapları küçülerek ince elektron demeti haline gelip numuneye doğru odaklanırlar. Odaklama gerçekleştikten sonra, demetin seçilen yüzeyin her noktasına yönlendirilerek yüzeyi taraması için tarama bobinleri kullanılır. Bu tarama bobinleri yüzeye düşen elektron demeti ile bilgisayar ekranında görünen görüntünün eş zamanlı olarak işlenmesini sağlar. Elektron demetinin incelenecek yüzeye çarpması sonrasında ortama geri saçılan elektronlar ve numunenin yüzeye yakın bölgesinden kopup gelen ikincil elektronlar iki farklı dedektörle toplanırlar ve voltaj sinyaline çevrilirler. Bu voltaj sinyalleri bir yükseltici ile güçlendirilirler. Güçlendirilen bu voltaj sinyalleri, yüzeye düşen elektron demetini tarayan tarama bobinin sağladığı konum verileri ile bilgisayarda eş zamanlı olarak işleme alınıp daha sonrada katot ışını tüpü vasıtasıyla ekrana aktarılırlar ve bilgisayar ekranı üzerinde aydınlık ve aydınlık olmayan bölgeler olarak beliren görüntülere dönüştürülürler (Erdin, 1986; Aydoğan, 2014).



Şekil 5.42. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi (Anonim, 2020).

İncelenen numune yüzeyi ile bu yüzeye çarpan elektron demetinin etkileşimi sonucunda farklı sinyaller açığa çıkar. Bu sinyaller: ikincil elektronlar, geri saçılan

elektronlar, karakteristik x-ışınlar, Auger elektronlar ve farklı enerji seviyelerindeki fotonlardır. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü ikincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar ile sağlanır. İkincil elektronlar gönderilen hedef yüzeye yakın olan, yaklaşık yüzeyin 10 nm derinliğinden gelen elektronlardır ve SEM’de numune yüzeyi hakkında asıl bilgi buradan gelir. Yüzeye gelen elektron demetinin enerjilerinin yüksek olması sebebiyle, bu elektronların bir kısmı yüzeyde bulunan atomlarla temas eder ve geri saçılırlar. Bu elektronlara geri saçılan elektronlar denir. Geri saçılan elektronlar ikincil elektronlar ile karşılaştırıldığında numunenin daha derin kısımlarından gelirler. Bu sebeple numune yüzeyi hakkında yüksek çözünürlüklü büyütülmüş görüntüler ikincil elektronlar ile daha iyi sağlanmaktadır. Auger elektronları, numune yüzeyine gelen enerjisi yüksek olan elektron demetlerinin, numuneye zayıf bir şekilde bağlı olan dış yörünge elektronlarına, enerjilerinin hepsini veya bir kısmını aktarmasıyla elde edilen enerjisi düşük elektronlardır. Karakteristik x-ışınları ise numunenin çok daha derin bölgelerinden (yaklaşık olarak 1µm derinlikten) gelen elektronların meydana getirdiği elektronlardır. EDX analizlerinde bu elektronlardan gelen sinyaller ile çalışılmaktadır (Erdin, N., 1986; Aydoğan, 2014).

EDX, SEM cihazının bir parçası olan ve onun varlığı ile çalışan bir spektroskopi tekniğidir. Bu teknikle, numune içerisinde hangi elementten yüzde olarak ne kadar bulunduğunu, cihazın bize verdiği atomik ve ağırlık yüzde değerlerini karşılaştırarak görebilmekteyiz. EDX analizinde SEM’den farklı olarak görüntü eldesi için kullanılan sinyaller karakteristik x ışınlarıdır. Bu ışınlar; gelen elektron demetinin, numunenin iç kısmında yer alan atomun iç yörüngesinde bulunan bir elektronu koparması ile gerçekleşir. Kopan bu elektronun yerini üst yörüngelerden gelen elektron doldurur. Bu olay gerçekleşirken gelen elektronla birlikte ortama x ışını yayılır. Bu ışına karakteristik x ışını adı verilir. Her elementin atomunun yayınladığı x ışını, kendine özgü bir dalga boyuna ve enerjiye sahiptir. Daha sonrada yayınlanan bu x ışınları dedektörler tarafından toplanıp, bilgisayar ekranı üzerinde EDX spektrumunu verirler. Böylece numunelerin kimyasal analizi yapılmış olur (Erdin, N., 1986; Aydoğan, 2014).

5.4.2.1. Üretilen filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinin incelenmesi

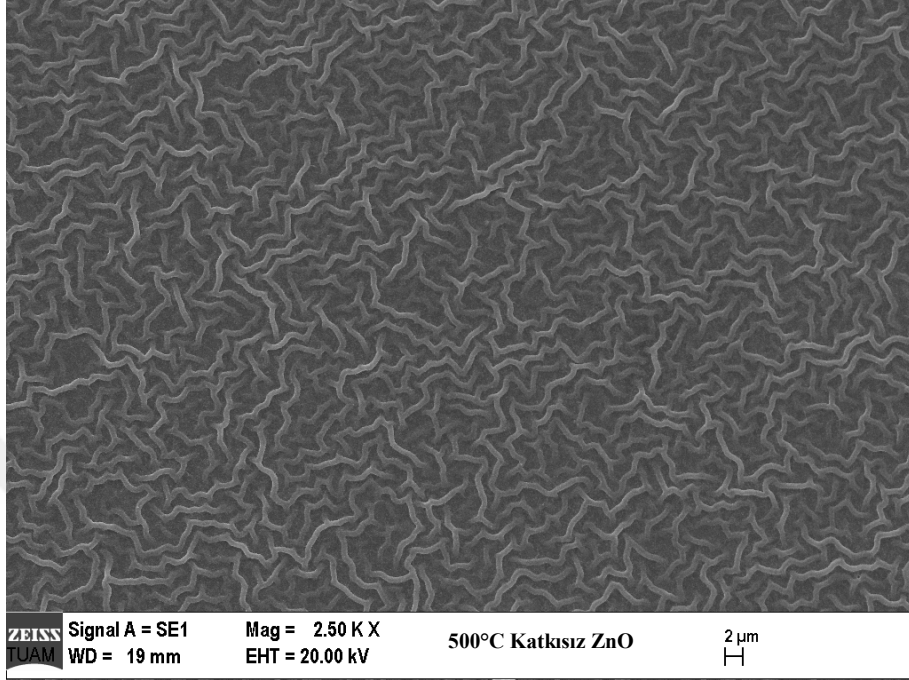
Döndürerek kaplama yöntemi ile üretilen 500 °C ve 600 °C sıcaklıklarında ayrı ayrı tavlanan katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerin yüzey görüntüleri, LEO 1430 VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ile belirlenmiştir. Bu cihazda elektron kaynağı olarak kullanılan filament, W (Tungsten) filamenttir. Üretilen filmler, SEM analizleri yapılmadan önce daha yüksek çözünürlükte görüntülerinin alınabilmesi için, BAL-TEC SCD 005 Sputter Coater marka kaplama cihazı ile uygun kalınlıkta karbon (C) elementi ile kaplanmışlardır. Şekil 5.43’de bu çalışmada kullanılan taramalı elektron mikroskobu cihazının (SEM) fotoğrafı gösterilmektedir.



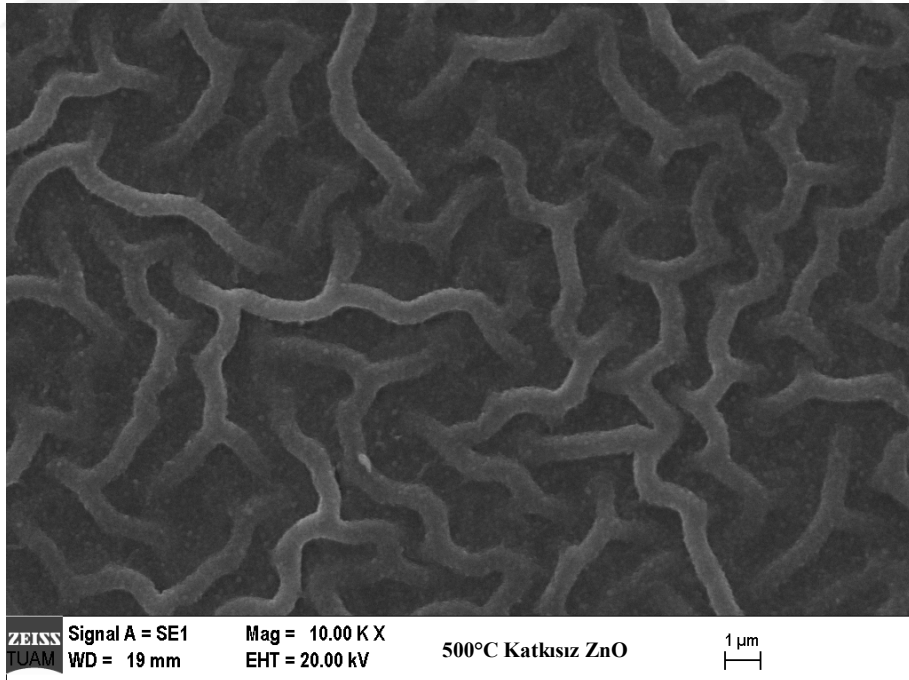
Şekil 5.43. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazının fotoğrafı.

Bu çalışmada elde edilen tüm filmlerin SEM analizleri, genel görüntülerinin alımı için 2500 kez büyütmeyle ve daha detaylı görüntü incelemesi için ise, 10000 kez büyütme ile alınmıştır.

Şekil 5.44'de 500 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminin 2500 kez ve 10000 kez büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüleri gösterilmektedir.



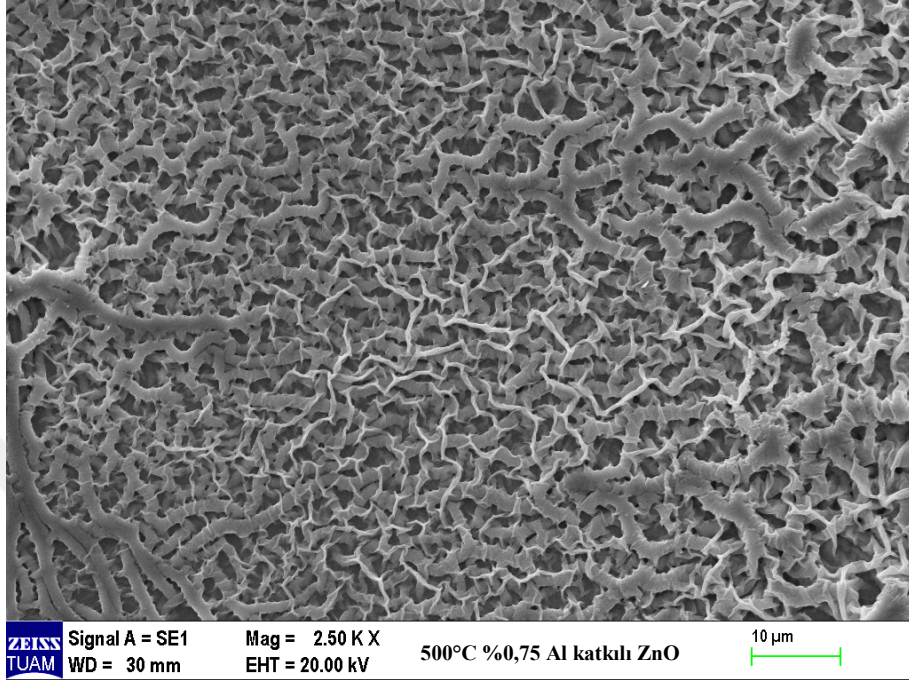
(a)



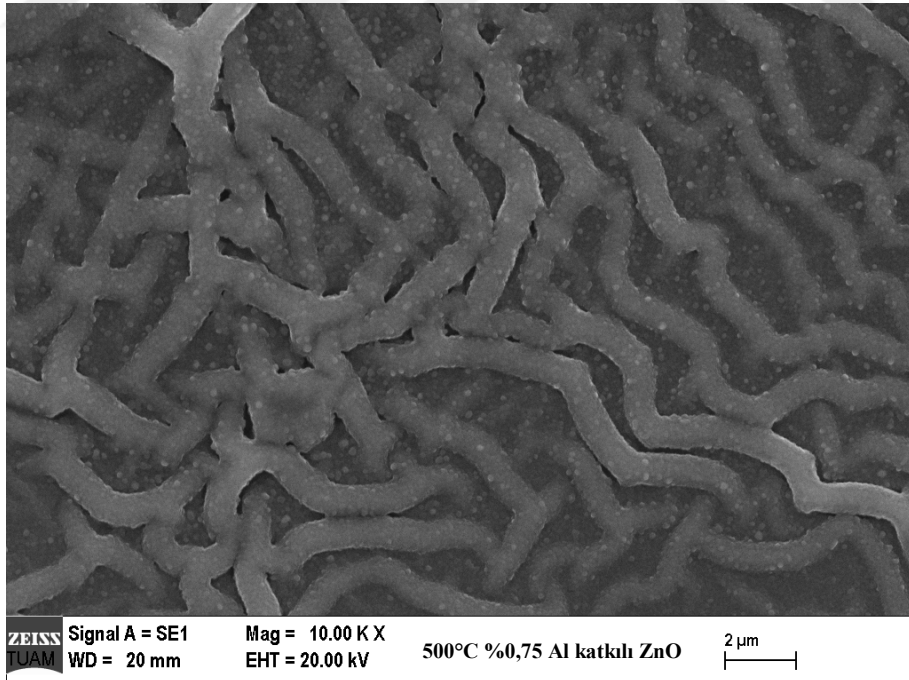
(b)

Şekil 5.44. 500 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.

Şekil 5.45’de 500 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin 2500 kez ve 10000 kez büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüleri gösterilmektedir.



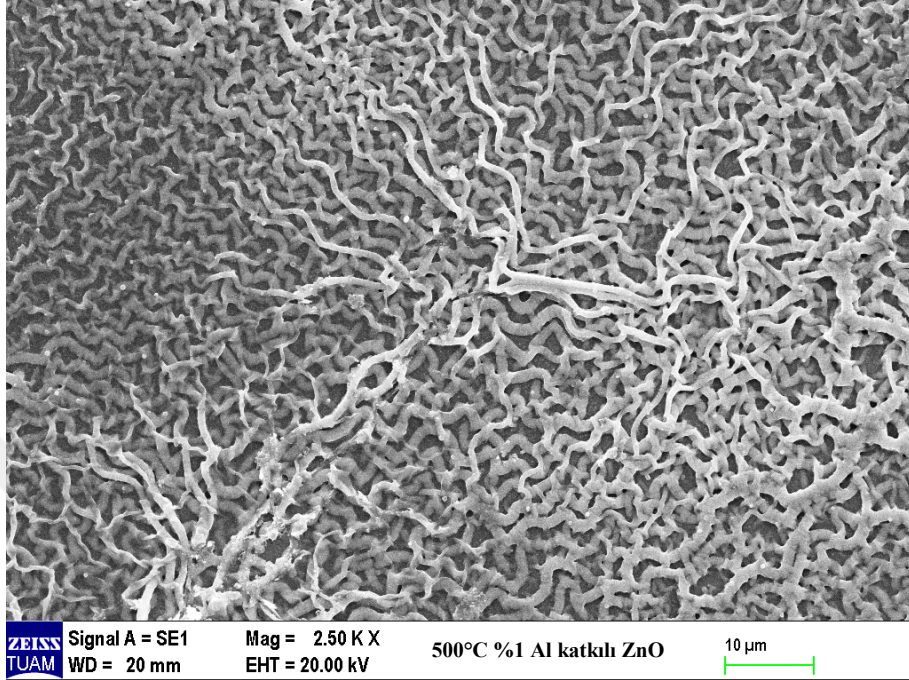
(a)



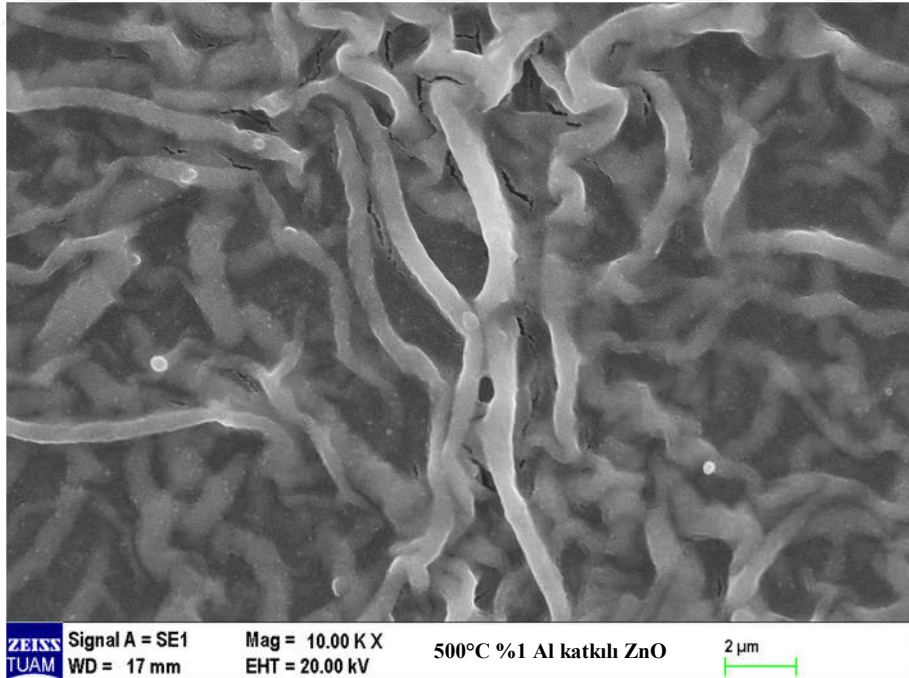
(b)

Şekil 5.45. 500 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.

Şekil 5.46'da 500 °C'de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin 2500 kez ve 10000 kez büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüleri gösterilmektedir.



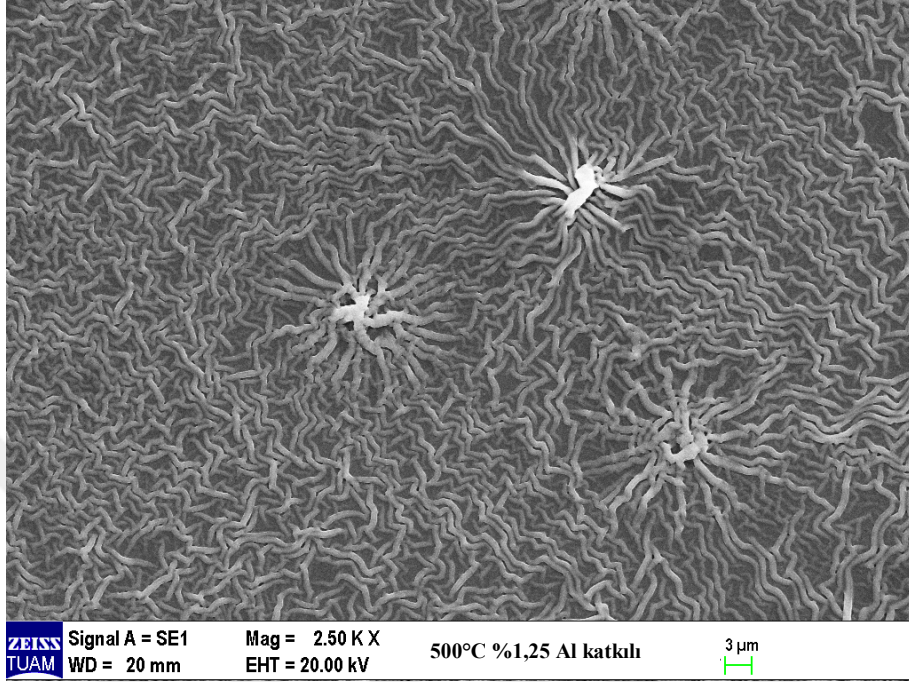
(a)



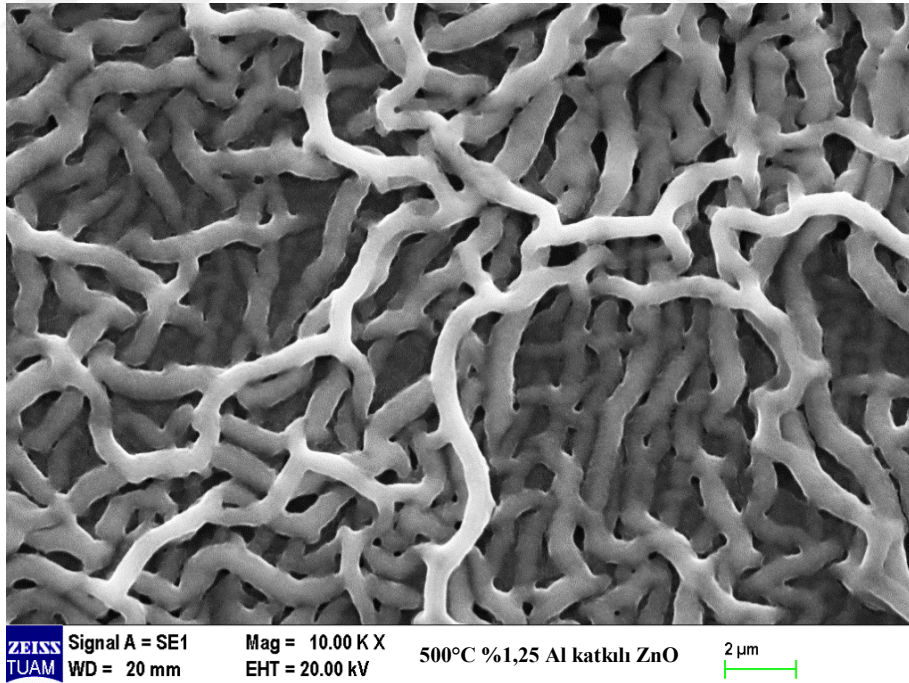
(b)

Şekil 5.46. 500 °C'de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.

Şekil 5.47’de 500 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin 2500 kez ve 10000 kez büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüleri gösterilmektedir.



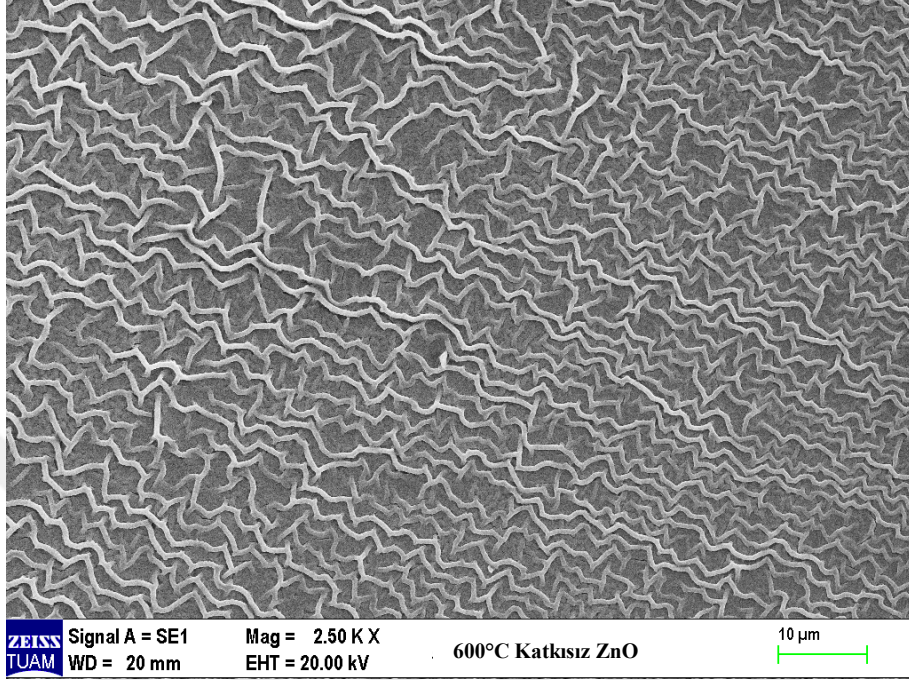
(a)



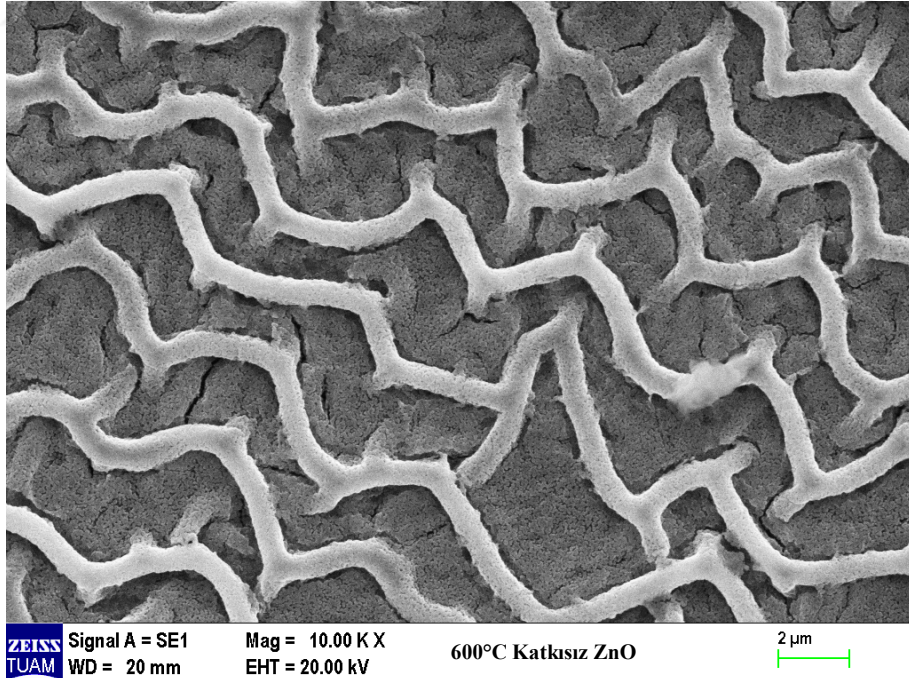
(b)

Şekil 5.47. 500 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.

Şekil 5.48'de 600 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminin 2500 kez ve 10000 kez büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüleri gösterilmektedir.



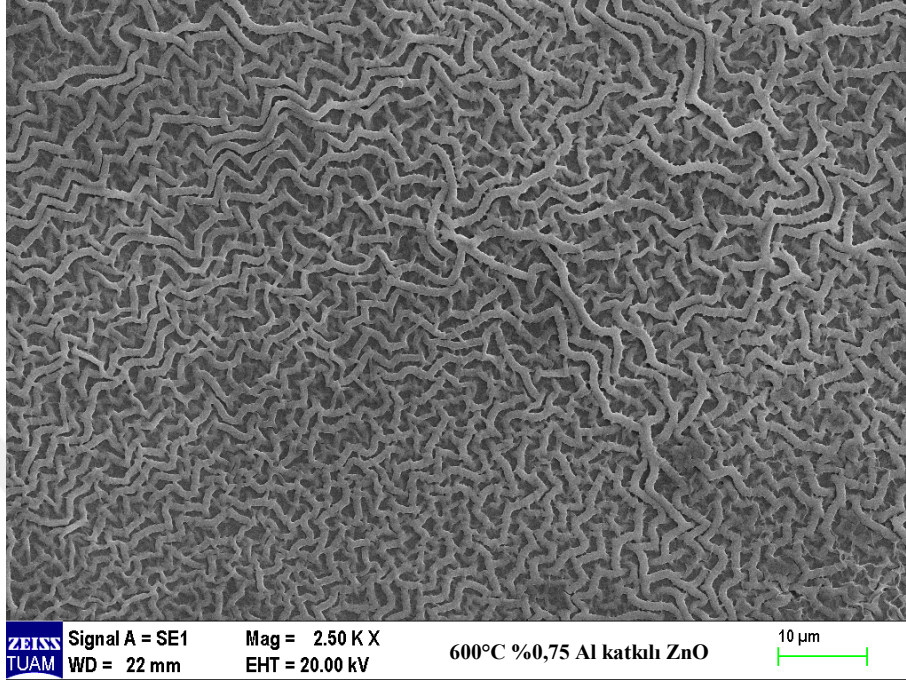
(a)



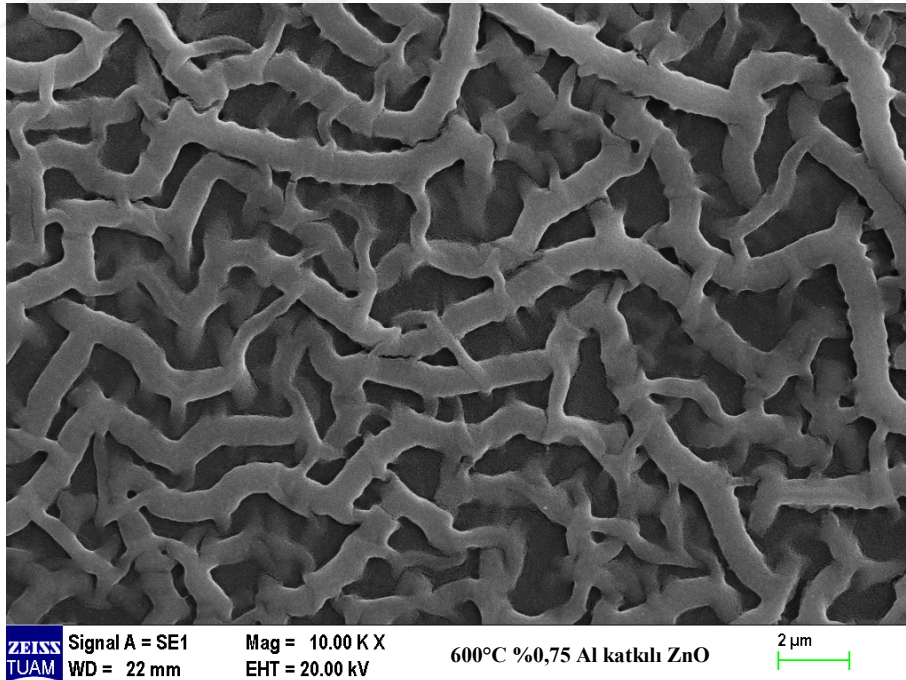
(b)

Şekil 5.48. 600 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.

Şekil 5.49'da 5 katlı 600 °C'de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin 2500 kez ve 10000 kez büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüleri gösterilmektedir.



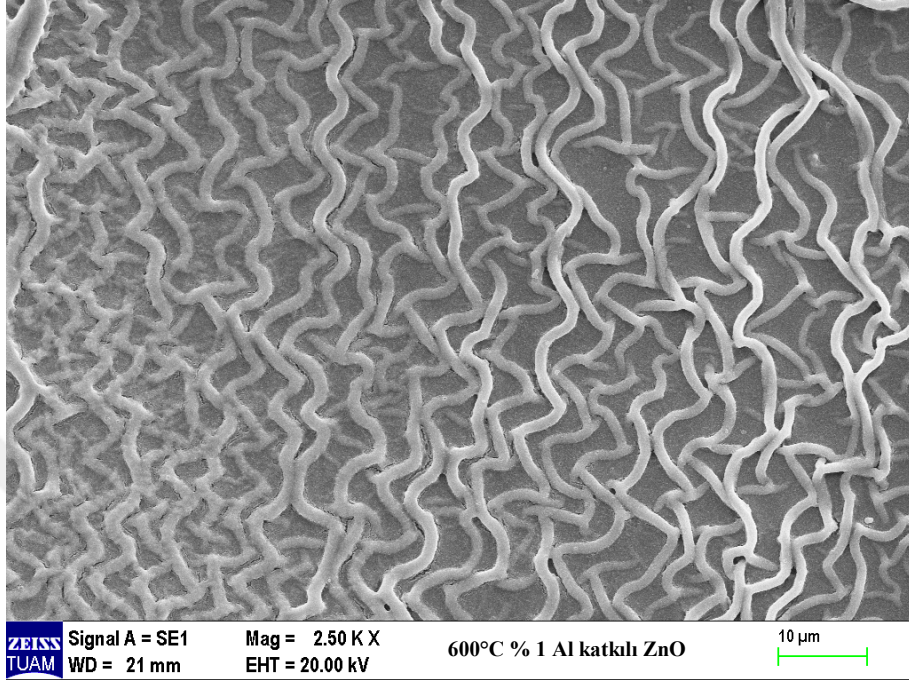
(a)



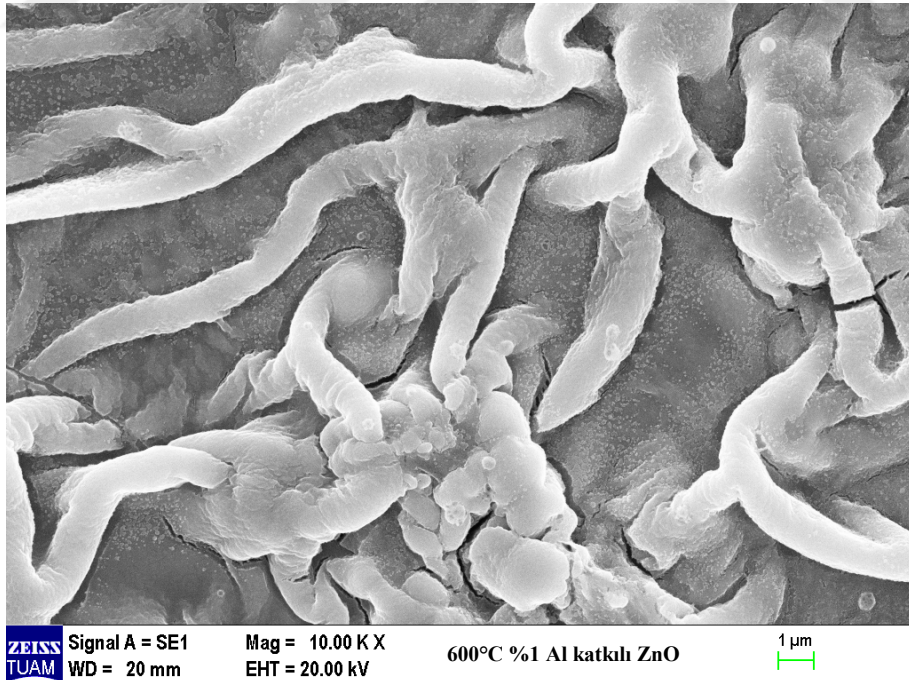
(b)

Şekil 5.49. 600 °C'de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.

Şekil 5.50'de 600 °C'de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin 2500 kez ve 10000 kez büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüleri gösterilmektedir.



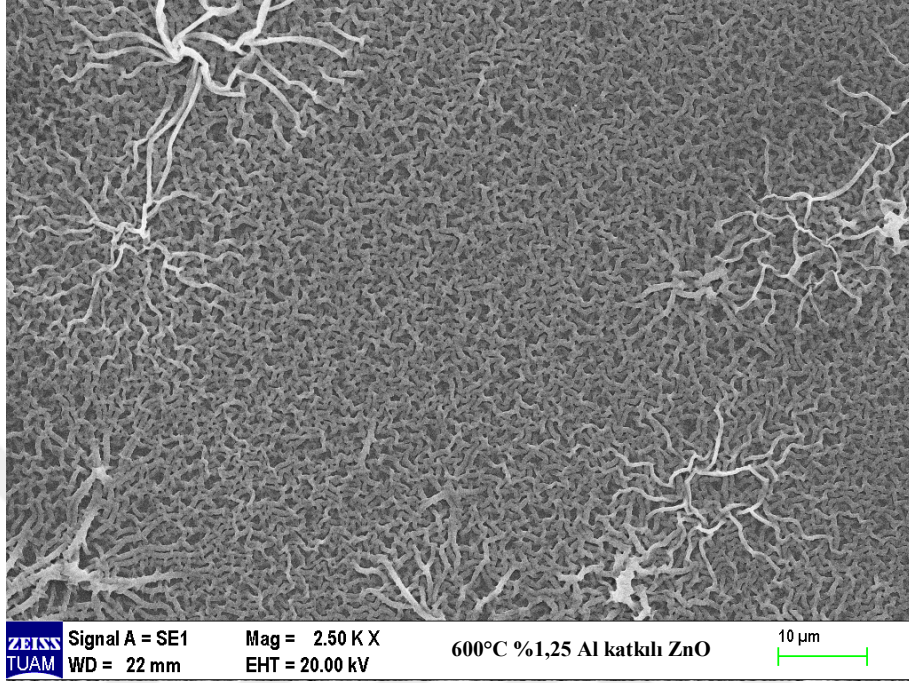
(a)



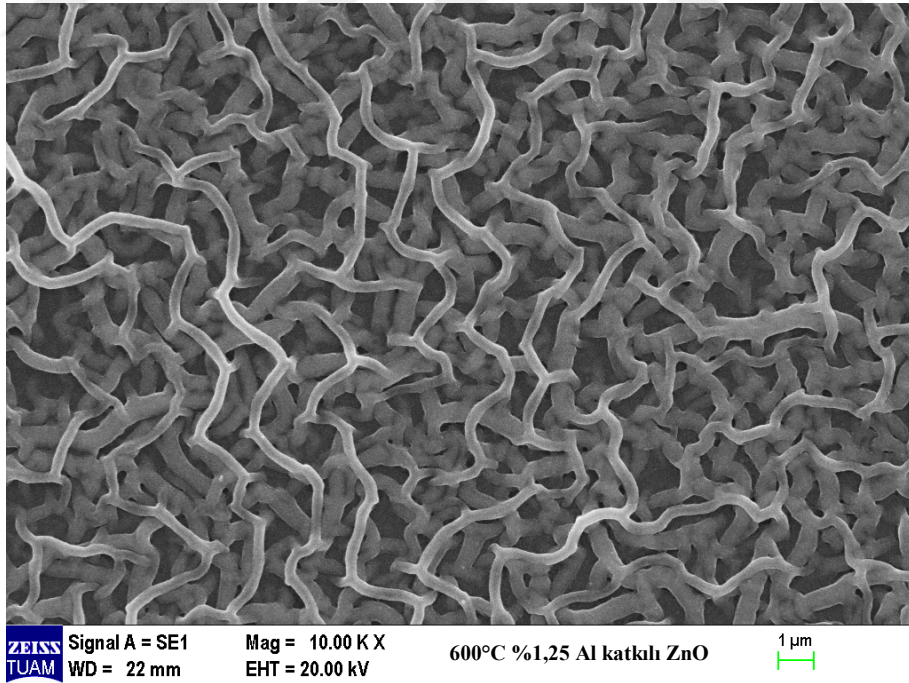
(b)

Şekil 5.50. 600 °C'de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.

Şekil 5.51'de 5 katlı 600 °C'de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin 2500 kez ve 10000 kez büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüleri gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 5.51. 600 °C'de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin (a) 2500 kez ve (b) 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.

Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen filmlerin SEM analizleri incelendiğinde, filmlerin hepsinin cam taban yüzeyine, yapılan kaplama ile tamamen ve düzgün bir şekilde kaplandığı tespit edilmiştir. Bütün filmlerde, birbiriyle bağlantılı olarak çeşitli doğrultularda yönelmiş, XRD analizi ile desteklenen kristal yapılanması görülmüştür.

Bu çalışmada üretilen tüm filmlerin çeşitli uzunluk ve genişlikte, şekil olarak dallanmış ağaç köklerine veya kıvrımlı dağlara benzeyen bir görünüme sahip oldukları belirlenmiştir. Bu şekildeki yüzey morfolojisi literatürde kıvrımlı ağ (wrinkle network) veya nano-duvarlar olarak isimlendirilmektedir. Dolayısıyla üretilen tüm filmler kıvrımlı ağ yüzey morfolojisine sahiptirler. Bu nano yapıyı yapılanma çinko asetat, etanolik çözücü ve etanolamin adlı kimyasal bileşiklerin kombinasyonlarından da meydana gelebilmektedir (Tiwari vd., 2012; Gültekin vd.'den (2016); Bu ve Cole, 2014; Gültekin vd.'den (2016); Gültekin, D. vd., 2016). Kıvrımlı ağ morfolojisinin oluşumunun sebebi, döndürerek kaplama yönteminin kaplama parametrelerinden olan kurutma ve tavlama aşamalarında uygulanan ısı işlemler nedeniyle, cam taban yüzeyinde bulunan çözeltinin içerisindeki uçucu kimyasalların yüzeyden uzaklaşması ile meydana gelen gerilim gevşemesi olabilir. Ayrıca bu yöntemde, kurutma ısı işlemi sırasında, cam taban ile bu taban üzerine kaplanmış film arasında meydana gelen termal genişleme katsayıları arasındaki fark sebebiyle oluşan basma gerilimi de kıvrımlı ağ oluşumunda etkilidir. Bu fark sebebiyle, jel kıvamında oluşan film yapısı kıvrılma veya bükülme gibi durumlarla karşılaşmış olabilir (Kwon vd., 2005). Çözücünün kaynama noktası da kurutma aşamasında meydana gelen gerilim gevşemesi (stres) durumunda etkilidir (Gültekin vd., 2016; Raj vd., 2014). Bu çalışmada, uçucu kimyasal olarak çözücü etanol bileşiği kullanılmıştır. Etanolün kaynama noktası sıcaklığı 78,37 °C ve kaplama esnasında uyguladığımız kurutma sıcaklığı 250 °C'dir. Dolayısıyla deneyde kullandığımız kurutma sıcaklığı, çözücü etanolün kaynama noktasından çok daha yüksektir. Filmler, etanolün kaynama noktasından çok daha yüksek sıcaklıkta kurutulduğu için cam taban ve film arasında oluşan termal genişleme katsayısı farkına bağlı olarak da stres meydana gelmiş olabilir. Bu da kıvrımlı ağ morfolojisini oluşturmuş olabilir. Ayrıca tavlama sırasındaki sıcaklığın artış hızı da bu tip büyümelere sebep olabilmektedir (Bu, 2014 b).

500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış katkısız ve Al katkılı filmlerin hepsinde, birbirine benzer morfolojide meydana gelen kıvrımlı ağ oluşumu, genellikle filmlerin tüm yüzeylerini yoğun bir şekilde kaplamıştır. Özellikle katkısız ZnO filmlerine göre Al katkılı ZnO

filmlerde oluşan kristallerin daha yoğun kristalleşmeye sahip olduğu ve bu kristallerin birbiri üstüne gelerek birbirlerine daha da yakınlaştığı görülmektedir.

500 °C’de tavllanmış filmlerin hiçbirinde çatlama olmamıştır. % 0,75 ve % 1 Al katkılı ZnO filmlerin kıvrımlı ağlarının üzerinde (özellikle % 0,75 Al katkılı ZnO filminde) çok küçük ve küre şeklinde nanokristallere ve bu kıvrımlarla aynı yapıda ve çok daha ince boyutlarda kıvrımlı ağlara rastlanmıştır. Katkısız ZnO ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinde ise, bu iki oluşuma da rastlanmamıştır. % 1,25 Al katkılı ZnO filminin 2500 kez büyütülmüş görüntüsüne bakıldığında, diğer filmlerden farklı olarak, atomların büyüme merkezi olarak seçtiği tek bir noktadan dallanmış, güneş benzeri kıvrımlı ağlar tespit edilmiştir.

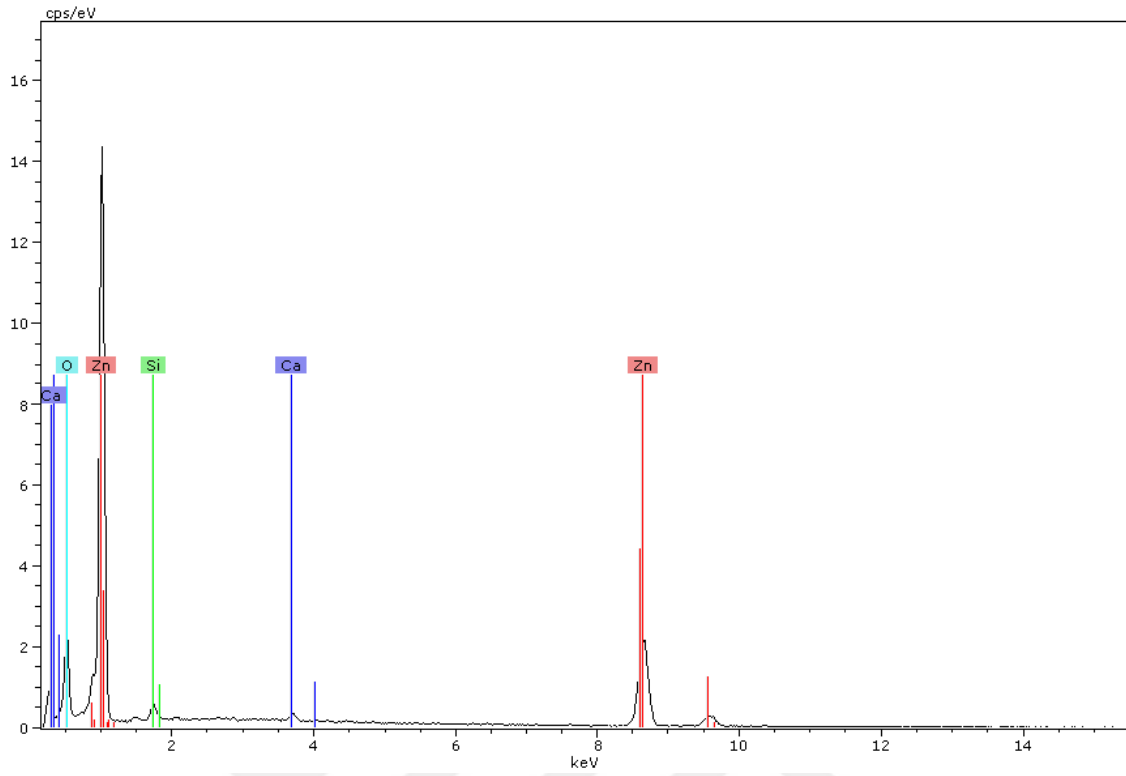
600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO ve % 1 Al katkılı ZnO filmlerin yüzeylerinde az da olsa çatlama olmuştur. Bunun sebebini tavlama sıcaklığı etkisine bağlamaktayız. 600 °C’de tavllanmış % 0,75 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerin yüzeylerinin herhangi bir yerinde ise, çatlama tespit edilmemiştir. Katkısız ZnO filminde, kristaller tek bir doğrultuda düzgün bir şekilde kıvrımlı ağ oluşturmuşlardır. % 0,75 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerin kıvrımlı ağlarının üzerinde, bu kıvrımlarla aynı yapıda ve çok daha ince boyutlarda kıvrımlı ağlara rastlanmıştır. Diğer 600 °C’de tavllanmış filmlerde böyle bir oluşum gözlenmemiştir. % 1,25 Al katkılı ZnO filmin 2500 kez büyütülmüş görüntüsünde, 500 °C’de tavllanmış aynı katkı oranındaki filmde gözlenen güneş benzeri kıvrımlı ağlar bu filmde de vardır ancak daha az sayıdadır. Her iki filmde de böyle bir morfolojinin gözlenmesinin sebebi, % 1,25 Al katkılı ZnO filminin çözelti hazırlama şartlarından ve döndürme esnasında dönmenin de etkisiyle atomların bu şekilde bir morfoloji ile büyümesinden kaynaklanmış olabilir. Çünkü çözelti hazırlarken buharlaşmanın da etkisiyle zamanla çözeltide katılma ve tortu meydana gelebilmektedir. Bu çözelti içerisindeki küçük parçacıklar cama damlatılıp döndürme işlemi yapıldığında, dönmenin de etkisiyle, atomlar bu parçacık etrafında birikerek kıvrımlı ağ oluşturmuş olabilir.

5.4.2.2. Üretilen filmlerin EDX analizleri

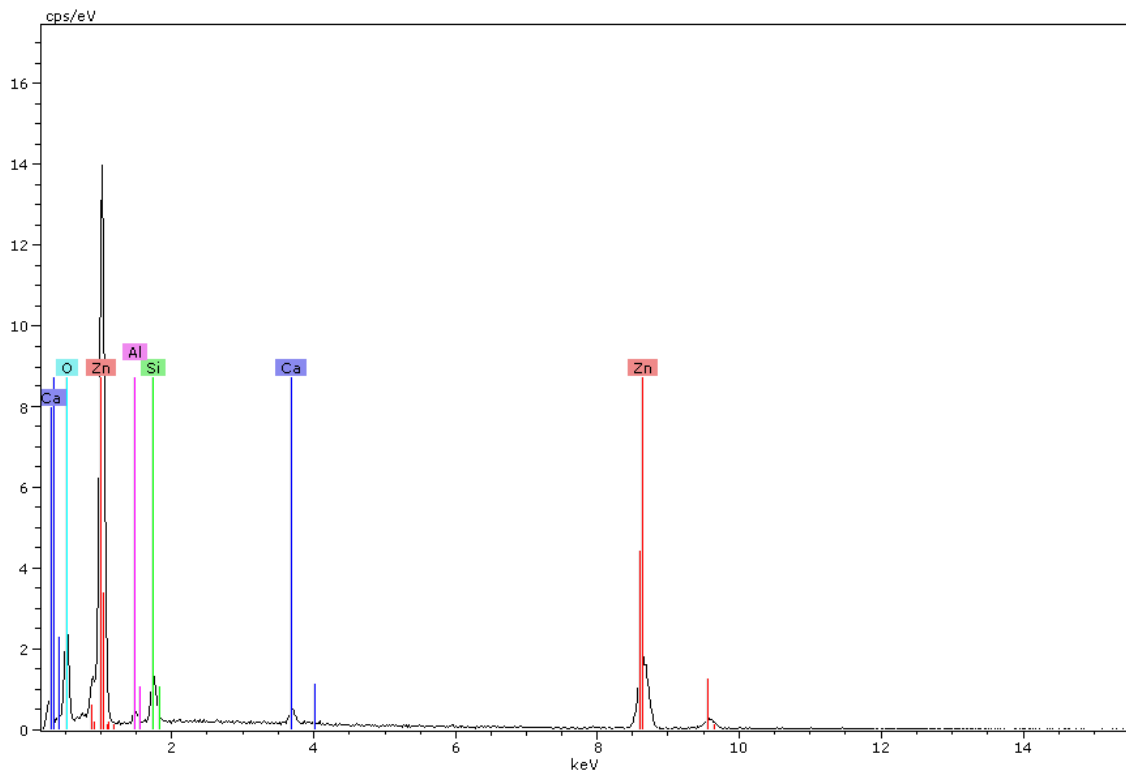
500 °C ve 600 °C’lerde tavllanmış katkısız ZnO ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin elementel analizleri SEM cihazına bağlı olan enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) ile incelenmiştir. EDX analizleri ile üretilen tüm filmlerin içerisindeki

elementlerin ağırlık ve atomik yüzdeleri belirlenmiştir. Filmlerin EDX analiz ölçümlerinin daha detaylı yapılabilmesi için, ölçümler filmlerin 1000 kez büyütülmüş yüzey görüntüleri alınarak yapılmıştır.

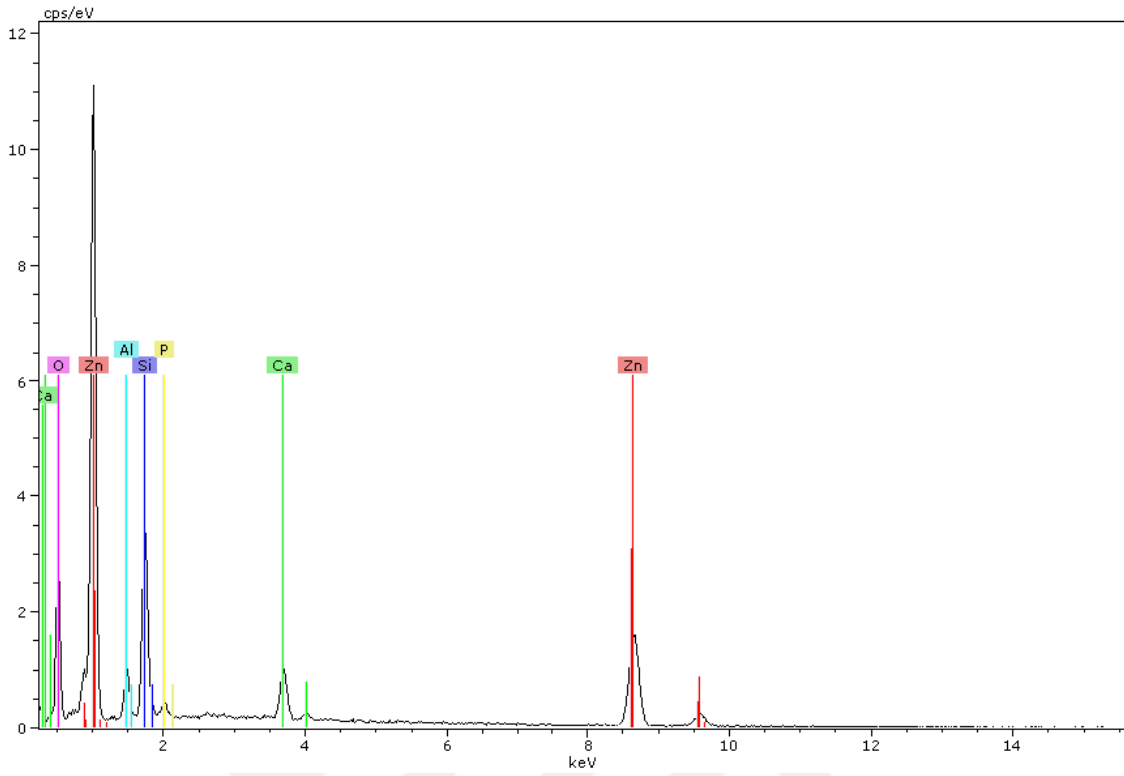
Şekil 5.52-5.59'da üretilen tüm filmlerin EDX spektrumları, Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'de ise, bu filmlerin içerisindeki Zn, O ve Al elementlerine ait EDX analizi ile tespit edilmiş ağırlık ve atomik yüzdeleri gösterilmektedir. Filmlerin hepsinde Zn ve O elementlerine ait spektrumlar bulunmaktadır. Dolayısıyla EDX spektrumlarından ve XRD desenlerinden de görüldüğü üzere yapıda ZnO oluşumu mevcuttur. Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'den de görüldüğü üzere 500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış tüm filmlerin, özellikle Zn ve O elementlerine ait ağırlık ve atomik yüzdelerinde, katkıya bağlı olarak az ya da çok farklılıklar bulunmaktadır. Bu farklılıklar, ölçüm için seçilen yüzey görüntülerinde bulunan kristal yoğunluğuna bağlı olarak değişebilmektedir. 500 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminde Al katkısı bulunmadığı için Al elementine ait bir pik mevcut değildir. 500 °C'de tavllanmış sırasıyla % 0,75, %1 ve %1,25 Al katkılı ZnO filmlerinde ise Zn ve O elementlerinin bulunmasının yanı sıra, artan Al katkısı ile Al elementinin yapı içinde yüzde olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir. Ancak yapı içerisindeki Al elementi yüzdesinin beklenildiğinden yüksek oranlarda olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi üzerine film kapladığımız ve altlık olarak kullandığımız cam tabandan gelen Al elementi olabilir. 600 °C'de tavllanmış Al katkılı filmlerde yine, 500 °C'de tavllanmış katkılı filmlerde olduğu gibi, Al katkısı arttıkça atomik ve ağırlık Al yüzdesi artmıştır. Bu tavlama sıcaklığında tavllanmış katkısız ZnO filmin içerisinde ise katkı yapılmamasına rağmen yine cam tabandan geldiğini düşündüğümüz Al elementine rastlanmıştır; ancak katkılı ZnO filmlerde katkısız ZnO filmine göre Al yüzdesi daha fazladır. Bu da Al elementinin katkıyla yapıya girdiğinin bir kanıtı olarak gösterilebilir. Ayrıca 500 °C'de tavllanmış katkılı filmlerde olduğu gibi 600 °C'de tavllanmış katkılı filmlerde de Al atomik ve ağırlık yüzdesinin yapılan katkıdan daha yüksek oranlarda olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi yine cam tabandan gelen Al elementi olabilir. Üretilen filmlerin EDX analizlerinin hepsinde, O elementinin atomik yüzdesinin fazla olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, üretim aşamasında kristal oluşumu esnasında çözüldüğü veya havadan gelen oksijenin yanı sıra, cam tabandan gelen O elementi de olabilir. Ayrıca tüm filmlerin EDX analizlerinde Zn, O ve Al elementlerinin yanı sıra: Si, Ca ve P gibi elementlerin de bulunduğu belirlenmiştir. Bu elementlerin kullandığımız cam tabandan gelmiş olabileceğini düşünmekteyiz.



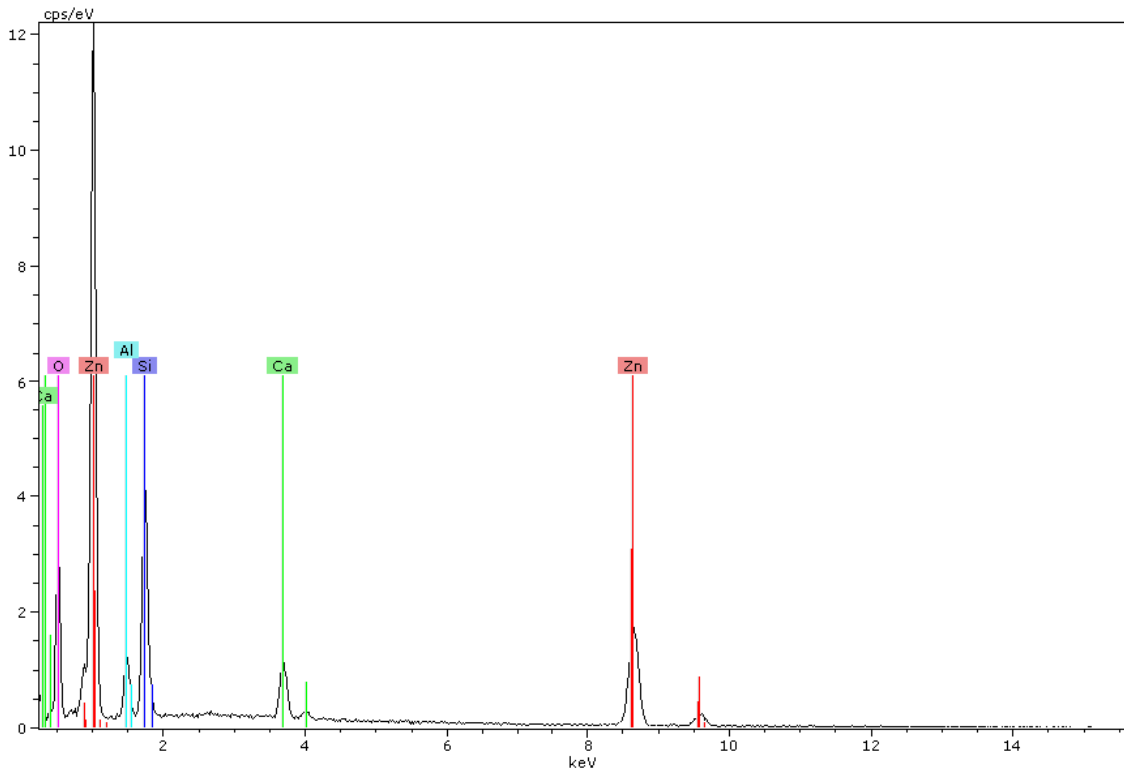
Şekil 5.52. 500 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filminin EDX spektrumu.



Şekil 5.53. 500 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin EDX spektrumu.



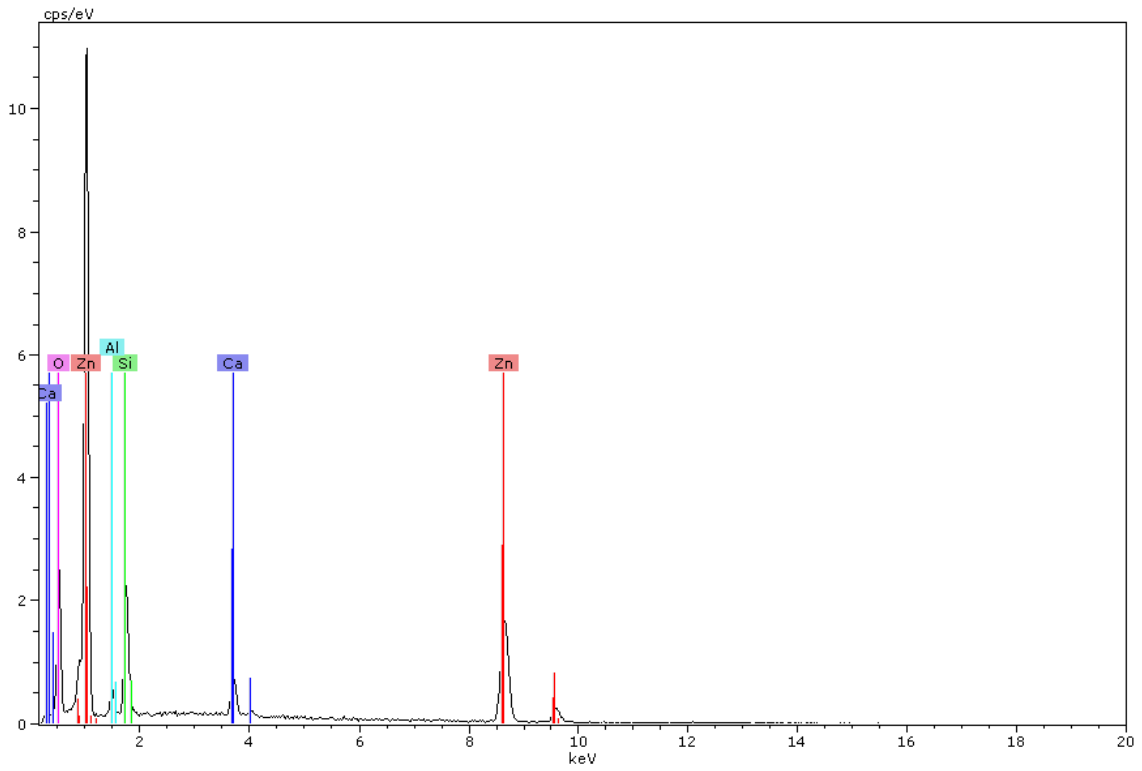
Şekil 5.54. 500 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin EDX spektrumu.



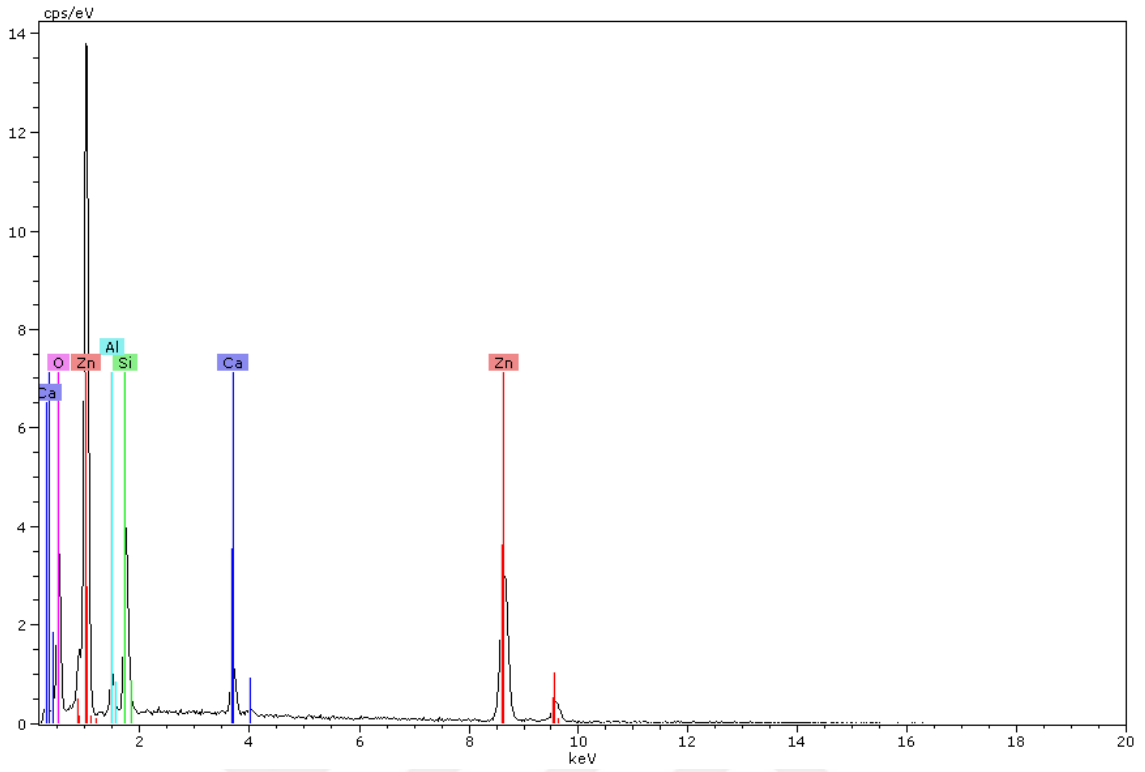
Şekil 5.55. 500 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin EDX spektrumu.

Çizelge 5.11. 500 °C’de tavllanmış katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin içerisindeki Zn, O ve Al elementlerine ait EDX analizi ile tespit edilmiş ağırlık ve atomik yüzdeleri.

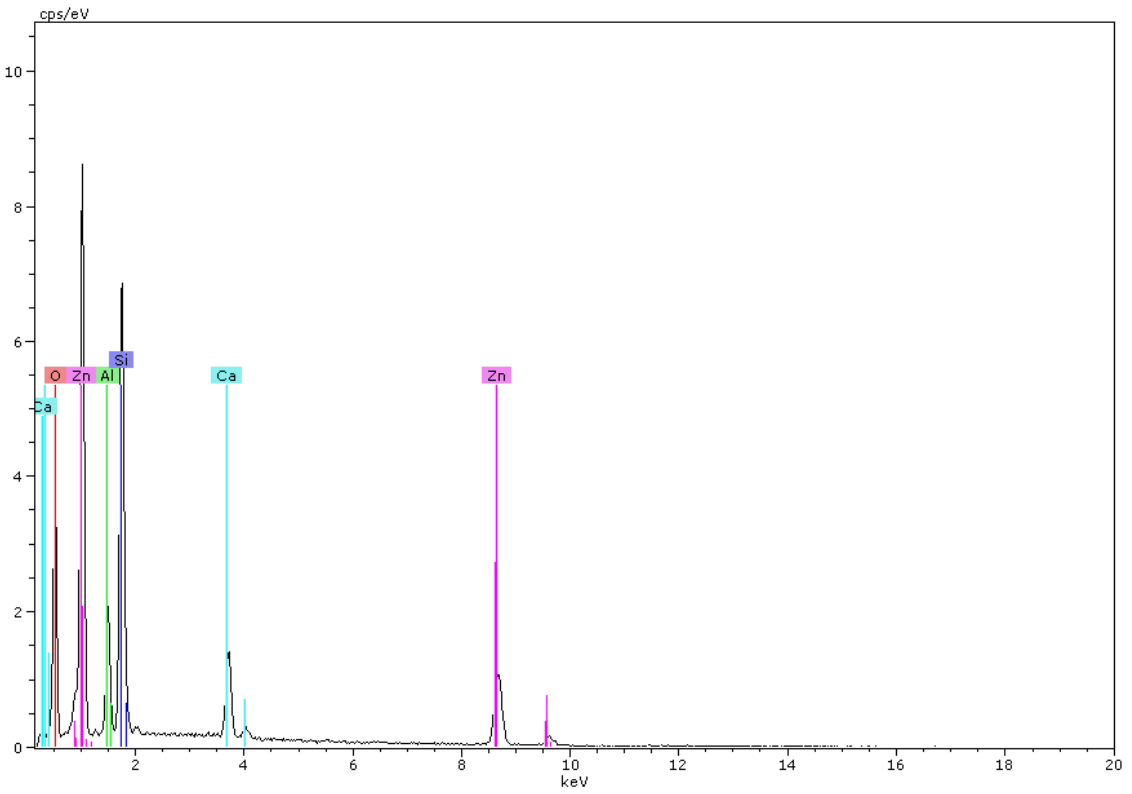
500 °C’de Tavllanmış Filmler	Zn		O		Al	
	Ağırlık %	Atomik %	Ağırlık %	Atomik %	Ağırlık %	Atomik %
Katkısız ZnO	56,06	24,29	41,48	73,46	-	-
%0,75Al katkılı ZnO	49,66	20,53	43,29	73,16	1,13	1,13
%1Al katkılı ZnO	43,94	18,45	37,51	64,37	3,05	3,10
%1,25Al katkılı ZnO	41,71	17,23	38,00	64,15	3,96	3,97



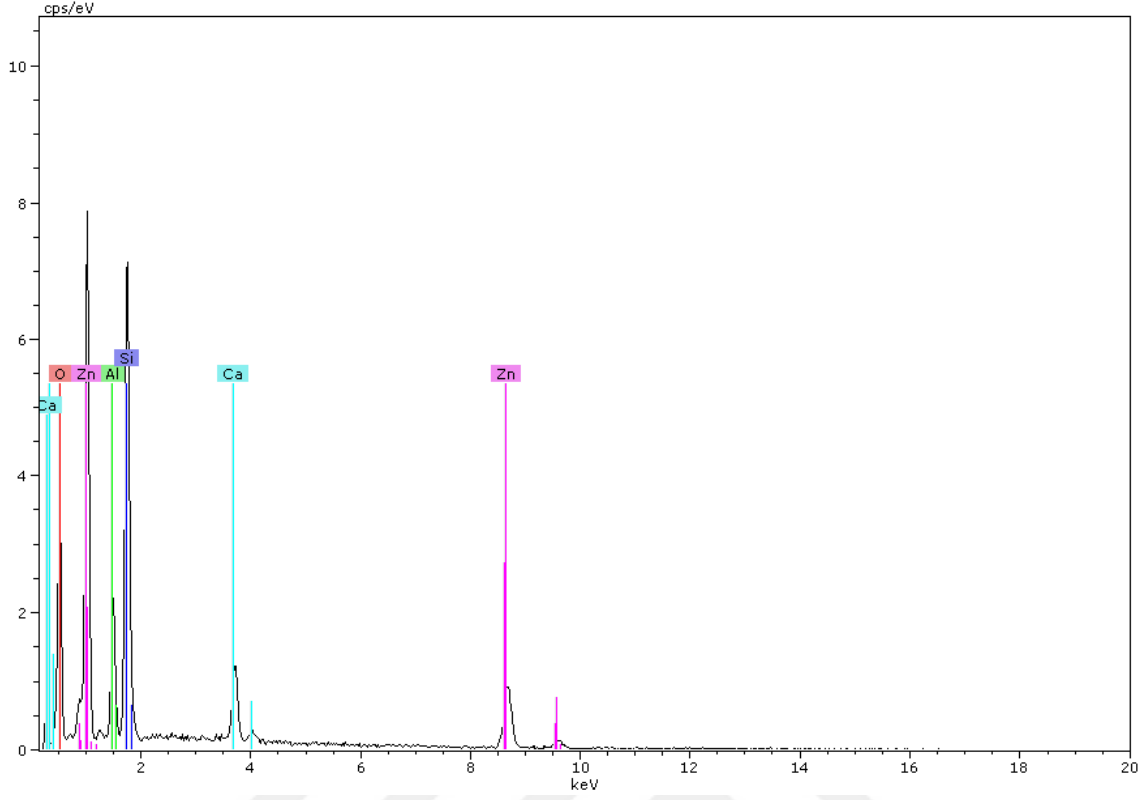
Şekil 5.56. 600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO filminin EDX spektrumu.



Şekil 5.57. 600 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı ZnO filminin EDX spektrumu.



Şekil 5.58. 600 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin EDX spektrumu.



Şekil 5.59. 600 °C’de tavllanmış % 1,25 Al katkılı ZnO filminin EDX spektrumu.

Çizelge 5.12. 600 °C’de tavllanmış katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin içerisindeki Zn, O ve Al elementlerine ait EDX analizi ile tespit edilmiş ağırlık ve atomik yüzdeleri.

600 °C’de Tavllanmış Filmler	Zn		O		Al	
	Ağırlık %	Atomik %	Ağırlık %	Atomik %	Ağırlık %	Atomik %
Katkısız ZnO	50,14	22,12	35,34	63,71	2,30	2,46
%0,75Al katkılı ZnO	53,85	25,55	29,22	56,67	3,05	3,50
%1Al katkılı ZnO	26,97	9,84	45,42	67,75	5,00	4,42
%1,25Al katkılı ZnO	25,26	9,15	45,07	66,77	5,66	4,97

5.5. Katkısız ZnO ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

Elektronik cihazların yapımında, malzemelerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Yapılacak cihaz için tercih edilen yarıiletken malzemenin niteliği, iletkenlik tipinin n tipi veya p tipi olmasına veya öz direncinin yüksek veya düşük değerde olmasına göre değişmektedir. Bu sebeple malzemenin elektriksel özellikleri, yarıiletken endüstrisi için çok önemli bir parametredir.

Bu çalışmada katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin elektriksel iletim tipi, sıcak uç yöntemi ile öz direnç değerleri ise, dört uç yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

5.5.1. Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik ve mobilite

Bir maddenin elektriksel iletkenliği ve öz direnci, o maddedeki atom başına düşen serbest elektrik yükü sayısı ve serbest yüklerin madde ortamında hareket edebilme yeteneği olan mobilite ile belirlenir. Mobilite, birim elektrik alanda serbest yüklerin sürüklenme hızının büyüklüğü olarak tanımlanır (Kittel, 1996). Mobilite μ ;

$$\mu = \frac{V}{E} \quad (5.23)$$

formülü ile ifade edilir. V; elektrik yükünün ortalama hızını, E; ise serbest elektrik yükünün elektrik alanını göstermektedir. Yarıiletken malzemelerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler ile sağlandığı için sırasıyla; elektron (μ_e) ve hol (μ_h) mobiliteleri;

$$\mu_e = \frac{V_e}{E} \quad (5.24)$$

$$\mu_h = \frac{V_h}{E} \quad (5.25)$$

bağıntıları ile ifade edilirler. Bu denklemlerdeki V_e ; elektronların ortalama sürüklenme hızını, V_h ; hollerin ortalama sürüklenme hızını ve E ; uygulanan elektrik alanı göstermektedir (Kittel, 1996).

Bir malzemeye gerilim uygulanırsa, madde içerisinde E elektrik alanı oluşur. Elektrik yüklerinin bu elektrik alandaki hareketlerinden kaynaklı olarak bir J akım yoğunluğu meydana gelir. Akım yoğunluğunun elektrik alana oranı, malzemenin elektriksel iletkenliğini (σ) verir ve σ ;

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (5.26)$$

ile ifade edilir. Özdirenç (ρ) iletkenlikle ters orantılıdır ve ρ ;

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (5.27)$$

denklemlerle belirlenir. Akım yoğunluğu serbest yükler için;

$$J = qnV \quad (5.28)$$

denklemlerle ifade edilir. q ; serbest elektronun elektriksel yükü, n ise; elektron yoğunluğunu ifade eder (Serin, 1990). Bu denklemi yarıiletken malzemeler için yazarsak, yarıiletkenlerde elektriksel iletimde hem elektron hem de hollerin katkısı olduğu için, akım yoğunluğu;

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = -qn\vec{V}_e + qp\vec{V}_h \quad (5.29)$$

olur. \vec{J}_e ; elektronların oluşturduğu akım yoğunluğu, \vec{J}_h ; hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu, q ; elektronların yüklerini, n ; elektron yoğunluğunu, p ; hol yoğunluğunu göstermektedir. Bir yarıiletkendeki elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu, mobilite formülü olan denklem 5.24 ve denklem 5.25 kullanılarak yazılırsa bu durumda denklem 5.29,

$$\vec{J} = q(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (5.30)$$

ifadesine dönüşecektir. Denklem 5.26'yı kullanarak aynı ifadeyi yarıiletkenler için yazarsak, bu durumda yarıiletkenler için elektriksel iletkenliği bulmuş oluruz (Kittel, 1996).

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = q(n\mu_e + p\mu_h) \quad (5.31)$$

Bu denklemde σ_e ; elektronlar için elektriksel iletkenlik, σ_h ise; holler için elektriksel iletkenliği ifade eder. Denklem 5.31'den de görüldüğü gibi, elektriksel iletkenlik yarıiletkenlerde elektron ve hol taşıyıcılarının yoğunluklarına ve mobilitelerine bağlıdır (Omar, 1975). Katkısız yarıiletkenlerde elektron ve hol yoğunluğu eşit ($n=p=n_i$) olduğu için, katkısız yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik,

$$\sigma_i = qn_i(\mu_e + \mu_h) \quad (5.32)$$

ile belirlenir. Bu denklemdeki n_i ; yarıiletkenin has taşıyıcı yoğunluğudur (Kittel, 1996).

Denklem 5.31'den yararlanarak yarıiletkenler için özdirenç ifadesini yazabiliriz. İletkenlik özdirenç ile ters orantılıdır ($\sigma=1/\rho$). Bu durumda ρ ;

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_e + p\mu_h)} \quad (5.33)$$

denklemleriyle tanımlanır. Katkılı yarıiletkenlerde yarıiletkenin n tipi olması durumunda $qn\mu_e \gg qp\mu_h$ olduğu için n tipi yarıiletkenlerde özdirenç yaklaşık olarak,

$$\rho \approx \frac{1}{qn\mu_e} \quad (5.34)$$

olur. p tipi katkılı yarıiletkenlerde ise, $qp\mu_h \gg qn\mu_e$ olduğu için özdirenç yaklaşık olarak,

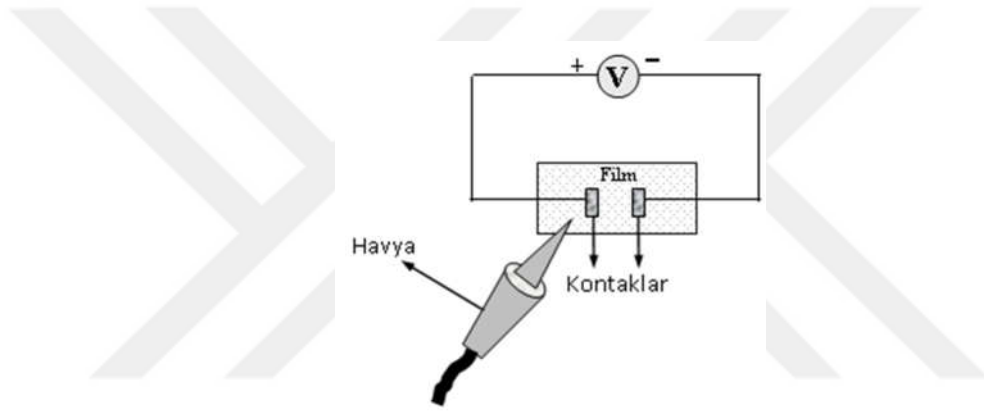
$$\rho \approx \frac{1}{qp\mu_h} \quad (5.35)$$

denklemleriyle ifade edilir (Serin, 1990).

5.5.2. Sıcak uç yöntemi (hot probe)

Sıcak uç yöntemi (hot probe), malzemelerin iletkenlik tiplerini belirleyen bir yöntemdir. Dolayısıyla malzemelerin n tipi iletkenliğe mi yoksa p tipi iletkenliğe mi sahip oldukları tespit edilmektedir (El-Saba, M. H., 2015).

Sıcak uç yöntemiyle yarıiletken malzemenin iletkenlik tipini belirleyebilmek için basit bir deney düzeneği kurulur. Bunun için bir voltmetre, havya ve voltmetre ile numune yüzeyi arasında bağlantı sağlayacak, numune üzerine temas ettireceğimiz elektrotlara ihtiyaç vardır. Şekil 5.60'da sıcak uç yönteminin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmektedir.



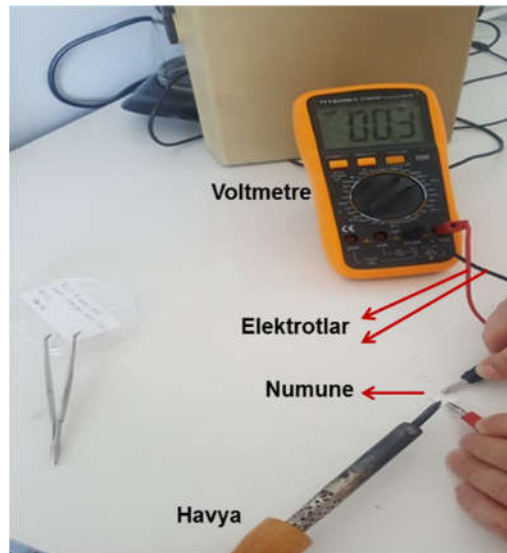
Şekil 5.60. Sıcak uç yönteminin çalışma prensibi (Peker, 2000).

Bu yöntemde ilk önce havya ısıtılır. Daha sonra voltmetreye elektrotlar bağlanır. Havyanın yeterince sıcak olan ucu, ölçülecek malzeme yüzeyinin sadece bir köşesine temas ettirilir. Aynı zamanda voltmetreye bağlı olan elektrotların uçlarından biri malzeme yüzeyinin sıcak olan kısmına, diğer ucu ise, ısı uygulanmamış oda sıcaklığında olan karşı yüzeyine değdirilir. Bu uçlar arasında belirli bir mesafe olmalıdır. Voltmetrede okunan voltaj değerinin pozitif ve negatife doğru sapmasına bağlı olarak malzemenin iletkenlik tipi değişmektedir. Yarıiletkenin havya ile ısıtılmış yüzey bölgesinde bulunan serbest yükler, sıcaklığın etkisiyle kazandıkları termal hızla kinetik enerjileri de artarak, soğuk olan uca doğru yönelirler. Eğer ki voltmetrenin pozitif ucu ısıtılmış ise, voltmetrenin pozitif yönde sapma göstermesi, yarıiletken malzemenin n-tipi yarıiletken olduğunu göstermektedir. n-tipi iletkenlikte elektronlar, sıcak olan uçta pozitif bir yük bölgesi bırakacak şekilde, soğuk uca doğru hareket ederler ve böylece sıcak uç soğuk uca göre

pozitif hale gelir. Ardından akım sıcak uçtan soğuk uca doğru akar. Voltmetrenin pozitif ucu ısıtıldığında, voltmetrede okunan değerin negatif yönde sapma göstermesi ise, yarıiletken malzemenin p-tipi yarıiletken olduğunu göstermektedir. Bir p tipi yarıiletken, pozitif uç ısıtıldığında bu bölgede bulunan hollerin enerjisi artacağı için, holler soğuk uca doğru hareket ederler ve akım akışının yönü n tipi iletkenliğin tersine çevrilir (Peker, 2000; El-Saba, M. H., 2015).

5.5.2.1. Üretilen filmlerin sıcak uç yöntemi (hot probe) ile iletkenlik tiplerinin belirlenmesi

Bu çalışmada elde edilen katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin iletkenlik tipleri sıcak uç yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntem yardımıyla elde edilen tüm filmlerin, n-tipi iletkenliğe sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu sonuç, literatürdeki makaleler ile uyumludur. Yapılan çalışmalar, ZnO malzemesinde var olan n tipi iletkenliğin sebebini oksijen boşluklarına ve ara durum çinko atomlarına atfetmektedirler (Jang ve Oh, 2016). Bu fikirden yola çıkarak, bu tezde üretilen ZnO filmlerindeki n tipi iletkenliğin sebebi ara durum çinko ve oksijen boşlukları olabilir. Şekil 5.61’de bu çalışmada kullanılan sıcak-uç yöntemi düzeneği gösterilmektedir.



Şekil 5.61. Çalışmada kullanılan sıcak uç yöntemi düzeneği.

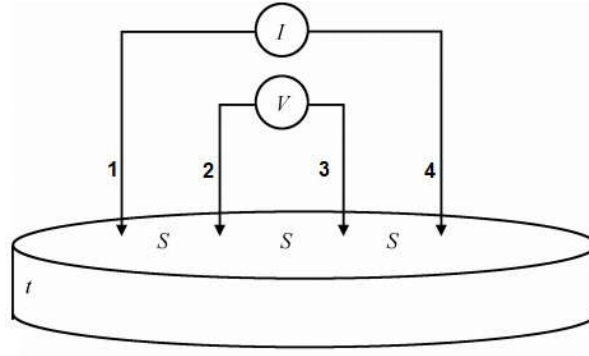
5.5.3. Dört uç yöntemi

Yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerini belirleyen en önemli parametrelerden biri olan öz direnç değerlerinin ölçülebilmesi için iki uç, dört uç ve Van der Pauw gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmada üretilen tüm filmlerin elektriksel özellikleri dört uç yöntemi ile belirlenmiştir.

Dört uç yöntemi ilk olarak, Wenner tarafından 1916 yılında öz direnç ölçümü yapabilmek için tasarlanmıştır. 1954 senesinde ise, Valdes isimli bir kişi tarafından yarıiletken malzemelerin öz direncini belirlemek için kullanılmıştır (Schroder, D. K., 2006).

Dört uç yöntemi, yarıiletkenlerin öz direncinin ölçülmesi için en yaygın olarak kullanılan elektriksel yöntemlerden biridir. Yönteme de adını verdiği gibi, bu elektriksel ölçüm cihazında dört adet ince uçlu metal elektrot vardır. Bu metal uçlar doğrusaldır ve uçlar, uçlar arası eşit uzaklıkta olacak şekilde konumlanmışlardır. Aralarında elektriksel yalıtımın iyi olmasını sağlayan malzemeler vardır ve genellikle silikon karbür veya tungstenden imal edilirler (El-Saba, M. H., 2015). Bu yöntemle ölçüm alabilmek için numunenin en azından bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyinin geometrik boyutu kontak boyutundan büyük olmalıdır. Numune şeklinin düzgünlüğü önemli değildir. Kontakların tam ohmik olmasına da ihtiyaç yoktur (Babür, 2012).

Bu yöntemin çalışma prensibi, uçların dışında bulunan iki uçtan sabit bir I akımı geçirilerek içteki iki uç arasındaki potansiyel fark olan V 'nin ölçülmesi esasına dayanır. Bu şekilde yarıiletken temas direnci sonuçları etkilemez (El-Saba, M. H., 2015). Başka bir teknikle önceden belirlenen kalınlık değerleri verilerinin cihaza yazılması (bu çalışmada kalınlık değerleri spektroskopik elipsometri tekniği ile belirlenmiştir) ve cihazdaki bilgisayar programına önceden tanımlanmış öz direnç formülü sayesinde, cihaz bize öz direnç değerlerini vermektedir. Şekil 5.62'de dört uç yönteminin çalışma prensibi şematize edilmiştir.



Şekil 5.62. Dört uç yönteminin çalışma prensibi (Yılmaz, 2015).

Şekilde iki dış (1 ve 4) kontakta sabit akım (I) geçirilir ve iki iç (2 ve 3) kontak arasındaki gerilim (V) ölçülür. s uçlar arasındaki mesafeyi gösterir ve bu uzaklık bütün uçlar arasında aynıdır. s mesafesi yarıiletken diliminin çapından küçük olmalıdır. Dört uç tekniği ile yarıiletken malzemenin öz direncini (ρ) bulabilmek için;

$$\rho = k \frac{V}{I} t \quad (5.36)$$

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} t = 4,532 \frac{V}{I} t \quad (5.37)$$

denklem 5.36 ve denklem 5.37 kullanılır. I ; geçirilen akım, V ; ölçülen gerilim değeri, t ; malzeme kalınlığı, k ise; malzeme geometrisine bağlı düzeltme çarpanıdır (Serin, 1990; Yılmaz, 2015).

Dört uç yöntemi numune hazırlama kolaylığı ve yüksek hassaslıkta ölçüm yapılabilme özelliği nedeniyle malzeme bilimi ve yarıiletken endüstrilerindeki katı ve ince filmlerin elektriksel özelliklerini incelemek için kullanılan bir yöntemdir (Li vd., 2012). Bu yöntemde ölçüm almak için, numunenin elektriksel iletkenliğini arttıracak, örneğin: altın gibi bir elementle kaplanmasına gerek yoktur. Dolayısıyla ölçüm almak için herhangi bir hazırlık işlemine ihtiyaç yoktur. Bu yöntemde iki uç yönteminden farklı olarak numuneye, dört adet uç temas ettiği için doğruluğu daha yüksek ölçümler yapılabilir.

Kontak problemini önlemek amacıyla, iki ucun akım sağladığı ve diğer iki ucun voltajı ölçmek için kullanıldığı dört uç yöntemi, elektrik kontak direncinin dikkate alınmamasını sağlamak için kullanılabilir. Dolayısıyla kontak direncinden kaynaklanan hata, akım kontakları arasına iki ekstra uç kullanılarak önlenir. Bu durumda, temas direnci numune direncine kıyasla yüksek olabilir; ancak numune ve temas dirençleri voltaj ölçüm cihazının (voltmetre) etkin direncine kıyasla düşük değerde olması şartıyla ölçülen değer etkilenmeyecektir. Bu teknik ile, yarıiletkenlerin iç direnci doğru bir şekilde ölçülebilmektedir. Akım ve gerilim uçlarının ayrı olması, ölçüm esnasındaki temas direncinin ortadan kalkmasını sağlar (El-Saba, M. H., 2015; Zhu ve Ren, 2020).

Pratikte çok kullanışlı bir yöntem olmasına rağmen, ölçüm esnasında uçlar numune yüzeyine değerken, numune yüzeyinin zarar görebilmesi söz konusu olduğu için, yüzeyde mekanik bir hasar meydana gelebilir (Serin, 1990).

5.5.3.1. Üretilen filmlerin özdirenç değerlerinin dört uç yöntemi ile belirlenmesi

500 °C ve 600 °C sıcaklıklarında ayrı ayrı tavllanmış katkısız ve % 0,75, % 1 ve % 1,25 Al katkılı ZnO filmlerinin elektriksel özelliklerinden biri olan özdirenç değerleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan “Keithley 2601A Lucas Labs PRO4” cihazı kullanılarak, dört-uç yöntemi ile belirlenmiştir. Ölçüm esnasında sürülen akım, 50 nA'dır. Özdirenç ölçümü için kullanılan cihazın fotoğrafı Şekil 5.63' de gösterilmektedir.



Şekil 5.63. Keithley 2601A Lucas Labs PRO4 cihazının fotoğrafı.

500 °C ve 600 °C sıcaklıklarında tavllanmış filmlerin dört uç yöntemi ile belirlenen özdirenç değerleri Çizelge 5.13'te gösterilmektedir. Çizelge 5.13 incelendiğinde, 500 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminin özdirenç değerinin Al katkılı filmlere göre daha yüksek olduğu ve Al yüzdesi artışı ile birlikte, filmlerin özdirenç değerlerinde azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Katkılama ile birlikte, Al'nin Zn'den bir valans elektron daha fazla olması nedeniyle katkısız ZnO filmindeki serbest yük taşıyıcıların konsantrasyonu artmış olabilir. Bu da öz direnci düşürüp iletkenliği arttırmış olabilir. Çünkü katkısız ZnO filmine Al katkıldığında alüminyum, Al^{+3} e iyonize edilir ve alüminyum Zn^{+2} 'nin yerini alır. Sonuç olarak artan Al konsantrasyonu ile dirençteki bu azalma, katkılama ile çinko atomunun Al ile yer değiştirmesi nedeniyle donör Al^{+3} iyonlarının Zn^{+2} katyon bölgelerine yerleşmesi veya yine Al^{+3} iyonlarının ara durum pozisyonlarına yerleşmesiyle elektronların yoğunluğunun artmasının bir neticesi olarak, serbest taşıyıcı konsantrasyonunun artmasından dolayı kaynaklanmış olabilir (El Manouni vd., 2006; Çağlar vd., 2012). Çizelge 5.13 incelendiğinde, 600 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminin özdirenç değerinin Al katkılı filmlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi, 500 °C'de tavllanmış filmlerde olduğu gibi, Zn'nin Al'den bir valans elektron fazla olması ve katkılamayla birlikte Zn atomunun yerini alan Al'nin serbest yük taşıyıcısı olan elektronların sayısını arttırmış olması nedeniyle olabilir. 600 °C'de tavllanmış Al katkılı filmlerin hepsinin $10^1 \Omega cm$ mertebesinde olduğu belirlenmiştir. Ancak en düşük özdirenç değeri % 0,75 Al katkılı ZnO filmine aittir. % 0,75 Al katkısıyla dirençteki bu azalma yine, ara durum pozisyonlarında veya Zn^{+2} katyon bölgelerine yerleşen donör Al^{+3} iyonlarından gelen elektronların yoğunluk artışından kaynaklanmış olabilir. %1 Al katkılı ZnO filminde ise, özdirenç çok az bir artış göstermiştir. Bu artış, katkılanan Al'nin katkı artışı ile tane sınırında birikmesinden dolayı taşıyıcıların hareketliliğindeki azalmadan ve/veya taşıyıcı konsantrasyonundaki azalmadan kaynaklanmış olabilir. % 1,25 Al katkılı ZnO filminde ise, özdirençte tekrar bir azalma meydana gelmiştir. Bu azalma yine Al katkı artışı ile taşıyıcı yoğunluğundaki artıştan kaynaklanabilir (Lee ve Park, 2003; El Manouni, vd., 2006; Sahal vd., 2008; Dghoughi vd., 2010; Çağlar vd., 2012).

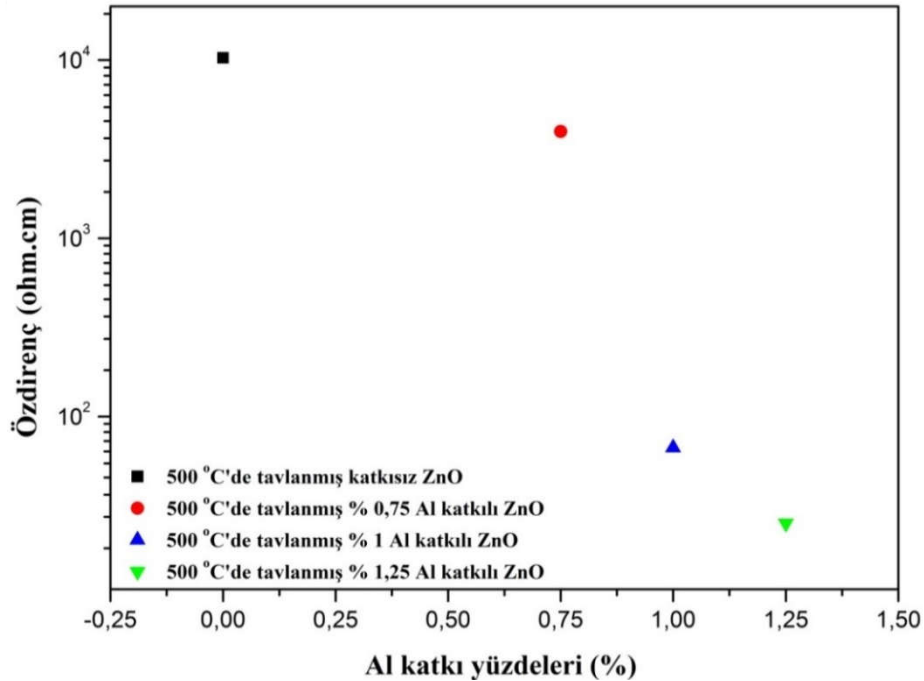
Çizelge 5.13. Katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin özdirenç değerleri.

Malzeme	Özdirenç (ρ) $\times 10^1$ (Ω .cm)	
	500 °C	600 °C
Katkısız ZnO	1030,5	761,0
% 0,75 Al katkılı ZnO	397,4	1,5
% 1 Al katkılı ZnO	6,7	6,6
% 1,25 Al katkılı ZnO	2,5	5,8

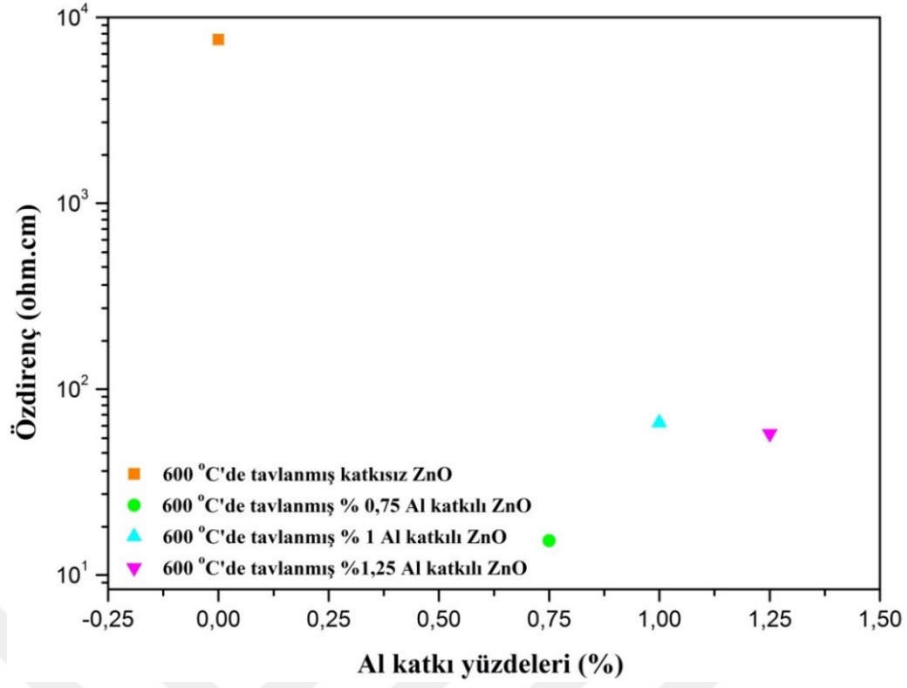
Ohyama vd. (1998) makalelerinde, yüksek derecede kristal yönelime sahip filmlerin, taşıyıcıların saçılma olasılığının azalması nedeniyle, taşıyıcı hareketliliğinde meydana gelebilecek olası bir artış yüzünden, elektrik özdirençinin azalabileceğini söylemişlerdir. Yine bu fikirle paralel görüşte olan Ali vd. (2017), XRD desenlerinden referans alarak, yüksek kristal yönelimli c eksenli boyunca yönelmiş filmlerin özdirençinin azaldığını ve bu yönelimdeki kristal şiddetindeki artışla birlikte, elektriksel iletkenliğin artmasını sağlayan taşıyıcı konsantrasyonunun hareketliliğinin artacağını bildirmişlerdir. Dasgupta vd. (2010) makalelerinde de, Al katkılı ZnO filmlerin XRD desenlerinde c-ekseni yönünde artış olan filmlerde, elektriksel iletkenliğin artacağını söylemişlerdir. Ayrıca Wang vd. (2012) makalelerinde c-ekseni odaklı ZnO filmlerin elektriksel taşıma özelliklerinin paketleme yoğunluğu ile ilişkili olduğunu ifade etmişlerdir. Çünkü onlara göre c eksenli odaklı filmlerde, bu doğrultudaki yönelim düşük şiddetli ise, paketleme yoğunluğu da düşük olacaktır. Bunun sebebini ise zayıf hizalanmış ve şiddeti düşük olan kristali oluşturan üst üste binmiş tanelerin, elektriksel iletkenliğin düşük ölçülmesine neden olan nano boyutlu gözenekler oluşturabilmesine bağlamışlardır. Eğer (002) doğrultusunda şiddetli bir pik oluşturacak şekilde taneler hizalanırsa paketleme yoğunluğunun yüksek olacağını ve elektriksel iletkenliğin artacağını belirtmişlerdir. Hazırladığım bu tez çalışmada, 500 °C'de tavllanmış filmlerdeki XRD pik şiddetlerine bakıldığında, (002) düzlemini meydana getiren pikin şiddetinin diğer düzlemlere göre oldukça yüksek olduğu ve Al katkısının artması ile birlikte filmlerin pik şiddetlerinin ve elektriksel iletkenliklerinin arttığı tespit edilmiştir. Bahsettiğim bu makalelerden de yola çıkarak, 500 °C'deki filmlerin elektriksel iletkenliklerinin katkılama ile artmasının bir sebebi de, (002) düzlemi boyunca pik şiddetinin katkılama ile artmasıyla taşıyıcıların saçılma olasılığının azalarak taşıyıcı hareketliliğindeki (serbest elektronlar) artış veya paketleme yoğunluğunun yüksek olması

nedeniyle elektriksel iletkenliğin artmış olması olabilir. 600 °C'deki filmlerde ise, Al katkılı filmlerin XRD desenlerini incelediğimizde, (002) düzlemi arttıkça özdirenç değerlerinin azaldığı görülmüştür. Özellikle en şiddetli ve en düşük özdirenç sahip % 0,75 Al katkılı ZnO filminde bu yargı çok net bir şekilde görülmektedir. Bu katkı oranında, kristallenmedeki artış ve dolayısıyla kristal kafes içindeki bozuklukların azalması, saçılma mekanizmalarının etkinliğini azaltmış ve taşıyıcı hareketliliğini arttırarak özdirenç azaltmış olabilir. Ayrıca (002) pikindeki artış da paketleme yoğunluğunun yüksek olmasını sağlayarak iletkenliği arttırmış olabilir.

500 °C ve 600 °C sıcaklıklarında tavllanmış katkısız ve Al katkılı filmlerin özdirenç değerlerini tavlama sıcaklığına göre karşılaştırırsak, 600 °C'de tavllanmış filmlerin genelde daha düşük değerlerde olduğu Çizelge 5.13'ten görülmektedir. Bunun sebebi, sıcaklık artışı ile birlikte taşıyıcı mobilitesinin artması nedeniyle 600 °C'de tavllanmış filmlerin tane sınırlarının ve kristal örgü kusurlarının azalması olabilir (Zhou vd., 2007). Şekil 5.64 ve Şekil 5.65'de sırasıyla 500 °C ve 600 °C sıcaklıklarında tavllanmış filmlerin katkı yüzdesine karşılık özdirenç değerleri grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 5.64. 500 °C'de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin katkı yüzdesine karşılık özdirenç değerleri.



Şekil 5.65. 600 °C’de tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin katkı yüzdesine karşılık özdirenç değerleri.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapısal, elektriksel ve optiksel olarak birçok üstün özelliklere sahip olan ZnO malzemesi birçok bilimsel araştırmanın konusu olmuştur. ZnO içerisine Al elementinin katkı olarak eklenmesi de malzemenin bu özelliklerinin daha da iyileşmesine katkı sağlayabilmektedir.

Bu çalışmada, birçok optoelektronik ve güneş pili uygulamalarında değeri gün geçtikçe daha da artan katkısız ZnO ve farklı oranlarda Al katkılanmış (% 0,75, % 1 ve % 1,25) ZnO filmleri, iki ayrı tavlama sıcaklığında (500 °C ve 600 °C), cam tabanlar üzerine, ekonomik ve aynı zamanda kaplamanın her aşamasında kaplama parametrelerinin kontrol edilebilmesine izin veren döndürerek kaplama yöntemi ile üretilmişlerdir. İstenilen film oluşumu gerçekleştikten sonra ise, çeşitli analiz teknikleriyle filmlerin yapısal, yüzeysel, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenerek bu özellikler yorumlanmıştır.

Döndürerek kaplama yöntemi ile üretilen katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin yapısal özelliklerini tespit etmek için XRD cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz yardımı ile elde edilen XRD desenleri kullanılarak belirlenen (2θ , β ve d) verilerden ve bu veriler yardımı ile hesaplanan yapısal parametrelerden (a , c , D , $\langle e \rangle$ ve δ) filmlerin hepsinin polikristal yapıda ve hekzagonal wurtzite kristal örgüsünde oluştukları belirlenmiştir. Filmlerin hiçbirinde alüminyuma veya başka bir faza ait pike rastlanmamıştır. Ancak Al elementi ile Zn elementi arasındaki iyonik yarıçap farkı sebebiyle filmlerin kırınım açıları ve örgü düzlemleri arasındaki mesafelerde meydana gelen kaymalar Al elementinin yapıyı etkilediğinin bir kanıtıdır. 500 °C’de tavllanmış filmlerde Al katkısı ile birlikte (002) düzlemine doğru yönelmiş pikte artış olduğu görülmüştür. Dolayısıyla katkılama artışı ile birlikte kristalleşme artış göstermiştir. 600 °C’de tavllanmış filmlerde ise, %1 Al katkılı ZnO filmi hariç % 0,75 ve % 1,25 Al katkılanmış ZnO filmlerinde katkısız filme göre, (002) düzlemine doğru yönelmiş pikin şiddetinin arttığı tespit edilmiştir ve bu tavlama bu düzlemde yönelmiş en şiddetli pikin % 0,75 Al katkılı filme ait olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, katkılama ile kristalleşme bu filmlerde de artmıştır. Sonuç olarak, her iki tavlama sıcaklığında XRD desenleri incelendiğinde en şiddetli pikin ve en iyi kristalleşen filmin, 600 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı filme ait olduğu belirlenmiştir. Ayrıca XRD cihazından alınan veriler (2θ , β ve d) ve bu verilerle hesaplanan parametrelerden

(a, c, D, $\langle e \rangle$ ve δ) Al katkılı tüm filmler içerisinde en iyi kristalleşmeye sahip filmin de bu yüzde oranındaki filme ait olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla katkılama elementi olan Al'nin kristalleşmenin artmasında önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiş ve 600 °C tavlama sıcaklığının ve % 0,75 Al katkı oranının filmlerin yapısal özellikleri bakımından diğer katkılı filmler içerisinde en optimum değere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda ayrı ayrı tavllanmış (500 °C ve 600 °C) katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları, spektroskopik elipsometre cihazı ile belirlenmiştir. Filmlerde ne katkılama ne de tavlama ile düzenli bir artış veya azalışa rastlanmamıştır. Genel olarak filmlerin kalınlık değerleri incelendiğinde, birbirlerine yakın değerlerde oldukları tespit edilmiştir. Az da olsa meydana gelen bu ufak farkların, spektroskopik elipsometre ölçümü esnasında kullanılan denklem parametrelerinden olan teorik ve deneysel delta değerleri arasındaki küçük sapmalar sebebiyle oluştuğunu düşünmekteyiz. Bu sapmaların da, film kaplama tekniğinden, filmlerin yüzey pürüzlülüğünden veya üzerine kaplama yapılan cam tabanların yüzeylerindeki geri yansımalarından dolayı kaynaklanmış olabileceğini düşünmekteyiz.

Fotovoltaik güneş pili uygulamalarında cihazın kalitesini belirleyen en önemli özelliklerden biri de malzemelerin optik özellikleridir. Bu çalışmada üretilen filmlerin optik özellikleri, üç ayrı cihazda sırasıyla; absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları alınarak, spektroskopik elipsometre cihazıyla ölçülen dalga boyuna karşılık kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri hesaplanarak ve fotoluminesans spektrumları alınarak belirlenmiştir. Filmlerin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde her iki tavlama da az da olsa Al katkısı ile absorpsiyon kenarları daha düşük dalgaboylarına kaymıştır. Ayrıca katkıyla bant sarkmalarının azaldığını düşünmekteyiz. Absorpsiyon spektrumları ve kalınlık değerleri kullanılarak optik metot ile, $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri çizilmiş ve grafiklerden filmlerin yasak enerji aralıkları bulunmuştur. Ayrıca bu grafiklerden filmlerin hepsinin direkt bant geçişli filmler oldukları tespit edilmiştir. Yasak enerji aralıklarının ise her iki tavlama sıcaklığında da literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Üretilen filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinden, filmlerin hepsinin güneş pili uygulamalarında kullanmak için uygun olduğu düşünülmektedir.

500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış tüm filmlerin geçirgenlik yüzdelerinin görünür dalga boyunda oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Özellikle Al katkılanması ile birlikte geçirgenlik, katkısız filmlere göre oldukça yüksek bir artış göstermiştir. Geçirgenlik yüzdelerinde meydana gelen bu değişimlerin filmlerin yüzeylerinde veya iç bölgelerinde

meydana gelen optik saçılmalarından dolayı kaynaklanmış olabileceğini düşünmekteyiz. Özellikle 600 °C'de tavllanmış katkısız filmde geçirgenlik oldukça düşüktür. Bunun sebebinin AFM analizi ile elde edilen pürüzlülük değerindeki artıştan dolayı film yüzeyinde meydana gelen optik saçılmalar sebebiyle kaynaklanmış olabileceğini düşünmekteyiz. Al katkılı filmlerde ise filmlerin çoğunda pürüzlülük değerleri katkısız filmlere göre düşük değerlerde ölçülmüştür. Bu sebeple saçılmayla meydana gelen kayıpların azalması, geçirgenliğin yüksek ölçülmesinin sebebi olabilir. Sonuç olarak, filmlerin hepsinin oldukça yüksek geçirgenliğe sahip olmaları nedeniyle, güneş pili uygulamalarında, geçirgen malzeme olarak kullanmak için uygun olduklarını düşünmekteyiz.

500 °C ve 600 °C'lerde ayrı ayrı tavllanmış katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin hepsinde kırılma indisi değerleri, dalga boyu değerleri arttıkça azalmıştır. Kırılma indisinin dalga boyunun artması ile azalması filmlerde, 1200-1600 nm dalga boyu arasında normal dispersiyon olayının meydana geldiğini göstermektedir. 500 °C ve 600 °C'lerde tavllanmış filmler içerisinde, bu dalga boyu aralığında ölçülen en yüksek kırılma indisinin sırasıyla % 1,25 Al katkılı ZnO filmine ve katkısız ZnO filmine ait olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, bu filmlerdeki elektronların kutuplanma yeteneğinin fazla olması olabilir. Filmlerin sönüm katsayısı spektrumlarına bakıldığında ise, üretilen tüm filmlerin sönüm katsayılarının dalga boyu arttıkça azaldığı görülmektedir. Ölçümün 1200-1600 nm dalga boyu aralığında yapılması ve bu aralıkta filmin oldukça yüksek saydamlıkta olması nedeniyle, sönüm katsayı değerlerinin çok küçük olduğunu düşünmekteyiz.

Fotoluminesans spektrumlarına bakıldığında filmlerde yakın bant kenarı emisyonu (NBE) olarak adlandırılan UV emisyonu ve yasak enerji aralığı içerisindeki kusurlar tarafından oluşturulan görünür derin seviye emisyonunun (DLE) varlığı tespit edilmiştir. Filmlerin katkı ve tavlama durumuna göre UV emisyon piklerinin pozisyonlarında ve şiddetlerinde değişimler olmasına rağmen, görünür derin seviye emisyonlarında piklerin pozisyonlarından ziyade şiddetlerinde farklılıkların olduğu belirlenmiştir. UV emisyonun, eksiton rekombinasyonundan (serbest elektronların hollerle birleşmesinden) kaynaklandığını düşünmekteyiz. Katkısız filmlerin UV emisyon piklerinin katkılı filmlere göre daha belirgin şiddetlerde olduğu görülmüştür. Bu durumun, Al³⁺'ün iyonik yarıçapının Zn²⁺'nin iyonik yarıçapından daha küçük olması sebebiyle, örgü deformasyonundan kaynaklanan bant yapı deformasyonuna neden olarak örgü bozukluklarına ve gerilmelere sebep olmasından ötürü kaynaklandığını düşünmekteyiz. Ayrıca görünür bölgede bulunan film yapısındaki derin tuzaklar da emisyon

piklerinin şiddetini etkilemiş olabilir. Filmlerin görünür derin seviye emisyonları incelendiğinde ise; mor, mavi, sarı-yeşil ve turuncu-kırmızı emisyonlar olmak üzere dört adet emisyon piki tespit edilmiştir. 500 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filminin sarı-yeşil ve turuncu-kırmızı emisyon pikleri hariç diğer filmlerin emisyon piklerinin hepsi, yapıya Al elementinin katkılanması ile birlikte azalmıştır. Sonuç olarak, emisyon pik şiddetlerinin çoğunun, katkısız filmlere göre Al katkılı filmlerde azalması, Al katkısının kusur yoğunluğunu azaltması sebebiyle kaynaklanmış olabilir. 500 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı filmde turuncu-kırmızı emisyon pikinin şiddetli olmasının sebebi, ara durum oksijenin (O_i) varlığından dolayı oksijen difüzyonunun artması olabilir. Ayrıca bu filmde sarı-yeşil ve turuncu kırmızı emisyon piklerinin her ikisinin de artmasının sebebinin pürüzlülükle ilişkili olduğunu düşünmekteyiz. Çünkü üretilen filmlerin genel olarak hepsinde pürüzlülük arttıkça emisyon pik şiddetleri artmıştır. Bu durumun, pürüzlü yüzeyin filmin emisyon şiddetinin artmasına sebep olabilecek yüksek bir yüzey hacim oranına sahip olmasından dolayı kaynaklanmış olabileceğini düşünmekteyiz. Dolayısıyla Al elementi katkısı ile genellikle emisyon pik şiddetlerinin katkısız filme göre azalmasının bir sebebinin de, pürüzlülüğün azalması nedeniyle olabileceği sonucuna varılmıştır.

Üretilen katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin yüzey özelliklerini incelemek için AFM ve SEM görüntüleri alınmıştır. Ayrıca filmlerin içerisindeki elementlerin atomik ve ağırlık yüzdelerinin tespiti de SEM cihazına bağlı olan EDX analizi ile gerçekleştirilmiştir. AFM görüntülerini incelediğimizde, katkısız filmlerde ada tipi büyümenin, Al katkılı filmlerde ise karışık büyüme (ada tipi ve kanal tipi) veya kanal tipi büyümenin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Al elementi yapıya girdikçe kanal tipi büyüme daha baskın olmuştur. Bu durumun Al^{+3} iyonlarının yarıçapının Zn^{+2} iyonlarının yarıçapına göre daha küçük olması sebebiyle olduğu sonucuna varılmıştır. Üretilen tüm filmleri incelediğimizde, 500 °C’de tavllanmış %1 Al katkılı ZnO filmi dışındaki tüm filmlerin, katkısız ZnO filmlerine göre Al katkılanması ile birlikte pürüzlülük değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Bunun sebebinin yine Al^{+3} iyonu ve Zn^{+2} iyonu arasındaki iyonik yarıçap farklılığından kaynaklandığını düşünmekteyiz. 500 °C’de tavllanmış % 1 Al katkılı ZnO filmindeki pürüzlülük artışının sebebinin ise, taban olarak kullanılan cam tabanın pürüzlü olması, çözelti hazırlama veya kaplama sürecindeki aşamalardan kaynaklı olarak tanelerin belirli bölgeleri büyüme merkezi olarak seçmesiyle oluşan beyaz renkli tane yığılmalarının pürüzlülüğü arttırması nedeniyle oluşabileceğini düşünmekteyiz. Tavlama sıcaklığı açısından incelediğimizde, Al katkılı filmlerde sıcaklığın artması ile filmlerin daha

pürüzsüz olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak Al katkısı ve tavlama sıcaklığının 600 °C'ye yükseltilmesi pürüzlülüğün azalmasına olumlu etki etmiştir.

SEM görüntülerinden filmlerin cam taban üzerine düzgün bir şekilde kaplandığı tespit edilmiştir. Bütün filmlerde, birbiriyle bağlantılı olarak çeşitli doğrultularda yönelmiş, XRD analizi ile desteklenen kristal yapılanması görülmüştür. Görüntülerden filmlerin hepsinin kıvrımlı ağ morfolojisinde olduğu belirlenmiştir. Kıvrımlı ağ morfolojisinin döndürerek kaplama yönteminin kaplama parametrelerinden olan kurutma ve tavlama aşamasındaki ısıl işlem sürecinden dolayı meydana gelen gerilim gevşemesi veya kurutma ısıl işlemi sırasında, cam taban ile kaplanan film arasında oluşan termal genişleme katsayıları arasındaki farktan kaynaklı olarak oluşan basma geriliminden dolayı meydana geldiğini düşünmekteyiz. Ayrıca Al katkılı ZnO filmlerde oluşan kristal yapılanmasının, katkısız ZnO filmlerine göre daha yoğun olduğu ve bu kristallerin birbiri üstüne gelerek çok daha fazla yakınlaştığı saptanmıştır. Filmlerin EDX analiziyle belirlenen atomik ve ağırlık yüzdelerinden, filmlerin hepsinin içerisinde Zn ve O elementlerinin bulunduğu tespit edilmiştir. 500 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminde Al elementi Al katkılanmadığı için yoktur. Ancak 600 °C'de tavllanmış katkısız ZnO filminde Al katkılanmadığı halde Al elementi tespit edilmiştir. Bunun sebebinin ise, camdan gelen Al elementi olduğunu düşünmekteyiz. Al katkılanmış ZnO filmlerin hepsinde ise Al elementinin varlığı tespit edilmiştir. Katkısız ZnO filmlerine göre katkılanmış filmlerde Al elementinin atomik ve ağırlık yüzdelerinin fazla olması ve yapılan diğer analizlerdeki katkılı olan filmlerde görülen farklılıklar, katkılama ile Al elementinin yapıya girdiğinin bir göstergesi olabilir.

Fotovoltaik güneş pillerinde cihazın verimliliği için malzemelerin elektriksel özellikleri oldukça önemlidir. Sıcak uç yöntemi ile üretilen tüm filmlerin n tipi iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Özdirenç değerleri ise, dört uç tekniği ile belirlenmiştir. Katkısız filmlerin özdirenç değerlerinin Al katkılı filmlere göre yüksek olduğu tespit edilmiştir. 500 °C'de tavllanmış filmlerde katkılama ile birlikte özdirenç azalmıştır. En düşük özdirencin, % 1,25 Al katkılı ZnO filmine ait olduğu belirlenmiştir. 600 °C'de tavllanmış filmlerde ise, katkısız ZnO filmine göre Al katkılı filmlerde özdirenç azalması vardır; ancak bu tavlama sıcaklığında en düşük özdirencin % 0,75 Al katkılı ZnO filmine ait olduğu belirlenmiştir. Bu filmlerdeki iletkenlik artışının sebebinin, Al elementinin katkılanması ile birlikte, donör Al^{+3} iyonlarının Zn^{+2} katyon bölgelerine yerleşmesi veya yine donör Al^{+3} iyonlarının ara durum pozisyonlarına yerleşmesiyle, örgüdeki serbest elektron sayısının artmasının bir neticesi olarak, serbest taşıyıcı

konsantrasyonunun artmasından dolayı kaynaklanmış olabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca bütün filmler içerisinde, 600 °C’de tavllanmış % 0,75 Al katkılı filmin en yüksek iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durumun sebebi, XRD desenlerinden belirlendiği üzere, bütün filmler içerisinde, (002) düzlemi boyunca yönelmiş en şiddetli pikin bu filme ait olması olabilir. Çünkü bu filmde meydana gelen kristallenmedeki artış ve dolayısıyla kristal kafes içindeki bozuklukların azalması, taşıyıcıların saçılma olasılığını azaltarak taşıyıcı hareketliliğinin artmasına veya paketleme yoğunluğunun yüksek olmasına yol açarak iletkenliği arttırmış olabilir. Sonuç olarak, bu çalışmada üretilen Al katkılı ZnO filmlerin, fotovoltaik güneş pili uygulamalarında kullanılması için gerekli olan yüksek geçirgenlik ve iletkenliğe sahip olduklarını düşünmekteyiz.

Yarıiletken ince filmlerin oluşumunda film üretiminin her aşaması oldukça önemlidir. Bu sebeple kaplamada kullanılan taban, kaplama yöntemi ve kaplama yöntemindeki her parametre dikkatli bir şekilde seçilmelidir. Bu çalışmadan daha farklı olarak, kaplamada kullanılacak her bir adım, kontrollü bir şekilde takip edilerek elde edilen filmlerden daha farklı özelliklerde ve teknoloji uygulamalarında istenilen malzemeye uygun şartlarda üretimler yapılabilir. Örneğin, cam taban yerine Si taban kullanılarak cam tabandan kaynaklı kusurlar azaltılabilir. Döndürerek kaplama yöntemi de farklı parametrelerde film üretimine izin verdiği için daha iyi özelliklerde malzemeler elde edebileceğimiz bir yöntemdir. Yine bu çalışmada, bu yöntemle daha farklı ve en uygun şartlardaki çözelti molaritesi, katkı oranı, damlatma miktarı, döndürme devri, döndürme süresi, kaplama kat sayısı, kurutma ve tavlama gibi döndürerek kaplama yöntemine has kaplama aşamaları seçilerek daha farklı daha mükemmel özelliklerde filmler elde edilebileceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Anonim, 2020, How the SEM Works, <https://www.mse.iastate.edu/research/laboratories/sem/microscopy/how-does-the-sem-work/high-school/how-the-sem-works/>, erişim tarihi: 10.09.2019.
- Akçay, N., 2018, Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen ZnO(Al)/p-Si Heteroekleminin Elektriksel Karakterizasyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 13(2): 121-131, <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/582035>, erişim tarihi: 10.01.2020.
- Akyüz, İ., 2005, CdO Filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 119s.
- Ali, D., Butt, M. Z., Arif, B., Al-Ghamdi, A. A., Yakuphanoglu F., 2017, The role of Al, Ba, and Cd dopant elements in tailoring the properties of caxis oriented ZnO thin films, Physica B, 506, 83–93.
- Alonso, M.I., Funke, S., González, A., Garriga, M., Vaccaro, P.O., vd., 2017, Spectroscopic imaging ellipsometry of self-assembled SiGe/Si nanostructures, Applied Surface Science, 421, 547–552.
- Ambedkar_Ambedkar, A. K., Singh, M., Kumar, V., Kumar V., Singh, B. P., 2020, Structural, optical and thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Surfaces and Interfaces, 19, 100504.
- Amirhaghi, S., Craciun, V., Craciun, D., Elders, J., Boyd, I.W., 1994, Microelectronic Engineering, 25, 321–326.
- Anderson, E. E., 1981, Katihal Fiziğine Giriş, (Çev. S. Karaali), İzmir Ege Üniversitesi Matbaası, s.219-230.
- Arabacı, E., 2001, ZnS yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 80 s.
- Askeland, D.R. 1998, Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri, (Çev. M. Erdoğan), Cilt 2, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti., Ankara, 712 s.
- Aslan, M.H., Oral, A.Y., Mensur, E., Gul, A., Basaran, E., 2004, Preparation of c-axis-oriented zinc-oxide thin films and the study of their microstructure and optical properties, Solar Energy Materials and Solar Cells, 82, 543–552.
- Aybek, 1996_Aybek, A. Ş., 1996, Zn (In₂S₃) S yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 102 s.
- Aydoğan, Ş., 2014, Katihal Fiziği, Nobel Kitabevi, s.195-196, s.205-211, s.221-230, s.243-244, s.465-469.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Babür, G., 2012, Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Bor Katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, GaziOsmanpaşa Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı, 79 s.
- Behera, D., Acharya, B.S., 2008, Nano-star formation in Al-doped ZnO thin film deposited by dip-dry method and its characterization using atomic force microscopy, electron probe microscopy, photoluminescence and laser Raman spectroscopy, *Journal of Luminescence*, 128, 1577–1586.
- Binning G., Quate C. F., 1986, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters*, 56 (9), 930-934, <https://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.56.930>, erişim tarihi: 12.12.2019.
- Bond, W. L., 1965, Measurement of the refractive index of several crystals, *Journal of Applied Physics*, 36, 1674.
- Bu, I. Y.Y., 2014 a, Sol–gel production of aluminium doped zinc oxide using aluminium nitrate, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27, 19–25.
- Bu, I. Y.Y., 2014 b, Self-assembled, wrinkled zinc oxide for enhanced solar cell performances, *Materials Letters*, 122, 55–57.
- Bu, I.Y.Y., Cole, M.T., 2014, A highly conductive and transparent solution processed AZO/MWCNT nanocomposite”, *Ceramics International*, vol. 40, no.1A, pp. 1099-1104.
- Cağlar, M., Cağlar, Y., Ilıcan, S., 2006, The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method, *Journal Of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 8, No. 4, p. 1410 – 1413.
- Cağlar, Y., Cağlar, M., Ilıcan, S., 2012, Microstructural, optical and electrical studies on sol gel derived ZnO and ZnO:Al films, *Current Applied Physics* 12, 963-968.
- Chandramohan, R., Vijayan, T. A., Arumugam, S., Ramalingam, H. B., Dhanasekaran, V., vd., 2011, Effect of heat treatment on microstructural and optical properties of CBD grown Al-doped ZnO thin films, *Materials Science and Engineering B*, 176, 152–156.
- Chopra, K. L., Major, S., Pandaya, D. K., 1983, *Thin Solid Films*, 102, 1.
- Clark, B.J., Frost, T., Russell, M.A., 1993, UV spectroscopy: techniques, instrumentation, data handling (Techniques in visible and ultraviolet spectrometry volume 4), Published by Chapman & Hall, p.146.
- Cullity, B.D., 1978, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc. (2nd Ed.), s.81-87, s.102, s.284, s.452.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çelik, G., ve Şafak, H., 2002, İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Elipsometrik Yöntemle Belirlenmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, Sayı:19, 31-39, <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/215161>, erişim tarihi: 15.01.2020.
- Dağdeviren, M., 2018, X-ışınlarının Tarihi ve Özellikleri, <https://www.kozmosunenetigi.org/x-isini-tarihi-ozellikleri/>, erişim tarihi: 12.12.2019.
- Dasgupta, N.P., Neubert, S., Lee, W., Trejo, O., Lee, J.-R., 2010, Atomic layer deposition of Al-doped ZnO films: effect of grain orientation on conductivity, Chemistry of Materials, 22, 4769–4775.
- Dghoughi, L., Ouachtari, F., Addou, M., Elidrissi, B., Erguig, H., vd., 2010, The effect of Al-doping on the structural, optical, electrical and cathodoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Physica B, 405, 2277–2282.
- Dikici, M., 2012, Katihal Fiziği, Seçkin Yayıncılık, s.161-162, s.209-210, s.233-234, s.238, s.244.
- Durlu, T. N., 1992, Katihal Fiziğine Giriş, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, 2. Baskı, s.21-25.
- El Hamidi, A., Meziane, K., El Hichou, A., Jannane, T., Liba, A., vd., 2018, Refractive index controlled by film morphology and free carrier density in undoped ZnO through sol-pH variation, Optik, 158, 1139–1146.
- El Manouni, A., Manjón, F.J., Mollar, M., Marí, B., Gómez, R., López, M.C., Ramos-Barrado J.R., 2006, Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis, Superlattices and Microstructures, 39, 185–192.
- El-Saba, M. H., 2015, Measurement of the Semiconductor Parameters, Electronic Engineering Materials&Nanotechnology, Part 2-Chapter 10, e-kitap, 946-1061. https://www.researchgate.net/publication/287866127_Measurement_of_the_Semiconductor_Parameters/link/5ed3adfc92851c9c5e6c392e/download, erişim tarihi: 20.12.2019.
- Ellmer, K., Klein, A., Rech B., 2007, Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, e-kitap, 2, http://www.ciando.com/img/books/extract/3540736123_lp.pdf, erişim tarihi: 06.12.2019.
- Erdin, N., 1986, Taramalı Elektrom Mikroskobunun Temel Prensipleri ve Numune Hazırlama, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 102-124, <https://arastirmax.com/tr/system/files/dergiler/92320/makaleler/36/2/arastirmax-tarama-elektron-mikroskobunun-temel-prensipleri-numune-hazirlama.pdf>, erişim tarihi: 05.08.2019.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Feng, Z., C., 2012, Handbook of Zinc Oxide and Related Materials: Two Volume Set, Volume one: Materials, e-kitap, 4-9, <https://www.taylorfrancis.com/books/e/9780429063329>, erişim tarihi: 06.12.2019.
- Firdaus, C.M., Rizam, M.S.B.S., Rusop, M., Hidayah, S.R., 2012, Characterization of ZnO and ZnO: TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Spray-Spin Coating Technique, *Procedia Engineering*, 41, 1367–1373.
- Fox, M., 2001, *Optical Properties of Solids*, Published in the United States by Oxford University Press Inc., Newyork, s.1-7, s.49-51.
- Fox, M., 2014, Katıların Optik Özelliği, (Çev. Ş. Aydoğan), Nobel akademik yayıncılık, s.92-103, s.149-152, s.157-160, s.187-189, s.271-273.
- Gençyılmaz, O., Atay, F., Akyüz, İ., 2012, ZnO Yarıiletken Filmlerinin Optik, Elektrik ve Yüzey Özellikleri Üzerine Isıl Tavlama İşleminin Etkileri, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16-1, 56-60, <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/193918>, erişim tarihi: 15.02.2020.
- Gençyılmaz, O., 2013, ZnO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Co Katkısının Etkisi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 140 s.
- Gençyılmaz, O., Atay, F., Akyüz, İ., 2014, Variable-Angle Spectroellipsometric Characterization of CdS Thin Films, *SDU Journal of Science (E-Journal)*, 9 (2): 137-146, <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/116416>, erişim tarihi: 10.02.2020.
- Gherab, K., Al-Douri, Y., Hashim, U., Ameri, M., Bouhemadou, A., vd., 2020, Fabrication and characterizations of Al nanoparticles doped ZnO nanostructures-based integrated electrochemical biosensor, *Journal of Materials Research Technology*, 9 (1), 857–867.
- Ghosh, J., Ghosh, R., Giri, P.K., 2018, Tuning the visible photoluminescence in Al doped ZnO thin film and its application in label-free glucose detection, *Sensors and Actuators B*, 254, 681–689.
- Ghosh, R., Giri, P.K., Imakita, K., Fujii, M., 2015, Photoluminescence signature of resonant energy transfer in nO coated Si nanocrystals decorated on vertical Sinanowires array, *Journal of Alloys and Compounds*, 638, 419.
- Goyal D.K., Pribil G.K., Woollam J.A., Subramanian A., 2008, Detection of ultrathin biological films using vacuum ultraviolet spectroscopic ellipsometry, *Material Science Engineer B*, 149: 26-33.
- Gupta, B., Jain A., Mehra, R.M., 2010, Development and Characterization of Sol-gel Derived Al Doped ZnO/p-Si Photodiode, *Journal of Materials Science and Technology*, 26 (3), 223-227.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gültekin, D., Kayış, F., Akbulut, H., 2016, ZnO İnce Film Kaplamaların Kıvrımlı Ağ Morfolojisinin İncelenmesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Cilt: 3, Sayı: 1, 25-28, <http://edergi.bilecik.edu.tr/index.php/fbd/article/view/97/64>, erişim tarihi: 20.01.2020.
- Gündüz, E., 1999, Modern fiziğe giriş, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:110, İzmir, Türkiye.
- Happian-Smith J., 2001, An introduction to modern vehicle design, Elsevier, Jordan Hill, Oxford, 1-7.
- Hasabeldaim, E.H.H., Ntwaeaborwa, O.M., Kroon, R.E., Coetsee, E., Swart, H.C., 2019, Photoluminescence and cathodoluminescence of spin coated ZnO flms with different concentration of Eu³⁺ ions, Vacuum, 169, 108889.
- Hirsch, M., Listewnik, P., Struk, P., Weber, M., Bechelany, M., 2019, ZnO coated fiber optic microsphere sensor for the enhanced refractive index sensing, Sensors and Actuators A, 298, 111594.
- Hsieh, P.T., Chen, Y.C., Kao, K.S., Lee, M.S., Cheng, C.C., 2007, The ultraviolet emission mechanism of ZnO thin film fabricated by sol-gel technology, Journal of the European Ceramic Society, 27, 3815–3818.
- Jagadish C., Pearton, S. J., 2006, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Elsevier, London, s.15.
- Jang, T.S., Oh, D.C., 2016, Fabrication of AZO TCO Films by RF-sputtering and Their Physical Properties, MATEC Web of Conferences, 78, 01106.
- Janotti A., ve Van de Walle, C., G., 2009, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Reports On Progress In Physics, 72, 126501, 29.
- Jiwei Z., Liangying Z., Xi Y., 2000, The dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol-gel process. Ceramics International, 26: 883–5.
- Johnson, D., Hilal, N., 2015, Characterisation and quantification of membrane surface properties using atomic force microscopy: A comprehensive review, Desalination, 356, 149–164.
- Johnson, D. J., Miles, N. J., Hilal, N., 2006, Quantification of particle-bubble interactions using atomic force microscopy: A review, Advances in Colloid and Interface Science, 127, 67-81.
- Kang, H.S., Ahn, B.D., Kim, J.H., Kim, G.H., Lim, S.H., vd., 2006, Structural, electrical and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant, Applied Physics Letters, 88, 202108–202110.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kaurn, G., Mitra, A., Yadav, K.L., 2015, Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications, *Progress in Natural Science: Materials International*, 25, 12–21.
- Khan, F., Ameen, S., Song, M., Shin, H. S., 2013, Influence of excitation wavelength on photoluminescence spectra of Al doped ZnO films, *Journal of Luminescence*, 134, 160–164.
- Khan, F., Baek, S.-H., Kim, J. H., 2016, Enhanced charge transport properties of Ag and Al co-doped ZnO nanostructures via solution process, *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 232-237.
- Khan, M. A. M., Kumar, S., Khan, M. N., Ahamed, M., Dwayyan, A. S. A., 2014, Microstructure and blueshift in optical band gap of nanocrystalline $Al_xZn_{1-x}O$ thin films, *Journal of Luminescence*, 155, 275–281.
- Khoshman J. M., Kordesch M. E., 2005. Spectroscopic ellipsometry characterization of amorphous aluminum nitride and indium nitride thin films, *Physica Statatus Solidi C2*, (7): 2821-2827.
- Khoshman, J. M., Manda, A. A., Kordesch, M. E., 2015, Near-infrared optical constants and optical polarization properties of ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 578, 139–147.
- Kittel, C., 1996, *Katıhal Fiziğine Giriş*, (Çev. B. Karaoğlu), Güven Kitap Yayın Dağıtım LTD. ŞTİ., s.121-122, s.139-142, s.154-156.
- Köksal, F., Köseoğlu, R., 2015, *Katıhal Fiziği*, Nobel yayınevi, s.221-222, s.149-162.
- Köse, S., 1993, *Spray Pyrolysis Metodu ile Elde Edilen $Cd_{1-x}Zn_xS$ Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 111 s.
- Kul, M., 1996, *Cd (In₂S₃) S yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri*, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 125 s.
- Kwon, S.J., Park, J. -H., Park, J. G., 2005, Wrinkling of a sol-gel-derived thin film, *Physical Review E*, vol.71, pp. 011604.
- Lau, K.K.S., Caulfield, J.A., Gleason, K.K., 2000, Variable angle spectroscopic ellipsometry of fluorocarbon films from hot filament chemical vapor deposition, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 18, 5.
- Lee, J.-H., Park, B.-O., 2003, Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 426, 94-99.
- Li, J.C., Wang, Y., Ba, D.C., 2012, Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four point probe technique, *Physics Procedia*, 32, 347-355.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, Q., Li, X., Zhang, J., 2013, Microstructure, optical and electrical properties of gallium-doped ZnO films prepared by so-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 572, 175.
- Li W., Fries D.P., Malik A., 2004, Sol-gel stationary phases for capillary electrochromatography, *Journal of Chromatography A*, 1044, 23–52.
- Li, X., Zhu, X., Jin, K., Yang, D., 2020, Study on structural and optical properties of Mn-doped ZnO thin flms bysol-gel method, *Optical Materials*, 100, 109657.
- Liu, Y. X., Liu, Y. C., Shen, D. Z., Zhong, G. Z., Fan, X.W., 2002, Preferred orientation of ZnO nanoparticles formed by postthermal annealing implanted silica, *Solid State Communications*, 121, 531–536.
- Maache, M., Deversb, T., Chala, A., 2017, Al-Doped and Pure ZnO Thin Films Elaborated by Sol-Gel Spin Coating Process for Optoelectronic Applications, *Semiconductors*, Vol. 51, No. 12, pp. 1604–1610.
- Mahroug, A., Boudjadar, S., Hamrit, S., Guerbous, L., 2014, Structural, optical and photocurrent properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique, *Materials Letters*, 134, 248–251.
- Majumder, S.B., Agarwal, D.C., Mohapatra, Y.N., Kulkarni, V.N., 1995, *Integrated Ferroelectricity*, 9, 271.
- Mansour M., Naciri A.E., Johann L., Duguay S., Grob J.J., vd., 2006, Dielectric function of germanium nanocrystals between 0.6 and 6.5 eV by spectroscopic ellipsometry, *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 67:1291-1300.
- Maver, U., Velnar, T., Gabersček M., Planinšek, O., Finšgar, M., 2016, Recent progressive use of atomic force microscopy in biomedical applications, *Trends in Analytical Chemistry*, 80, 96-111.
- McKelvey, J. P., 1993, *Solid State Physics For Engineering and Materials Science*, Krieger Publishing Company Malabar, Florida, s.372-374, s.378-391.
- Misra, P., Ganeshan, V., Agrawal, N., 2017, Low temperature deposition of highly transparent and conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, 725, 60-68.
- Mohanta, A., Simmons Jr., J. G., Everitt, H. O., Shen, G., Kim, S. M., 2014, Effect of pressure and Al doping on structural and optical properties of ZnO nanowires synthesized by chemical vapor deposition, *Journal of Luminescence*, 146, 470–474.
- Muchuweni_ Muchuweni, E., Sathiaraj, T.S., Nyakoty, H., 2017, Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications, *Heliyon*, 3, e00285.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Munirah, Khan, Z. R., Aziz, A., Khan, M. S., Khandaker, M.U., 2017, Influence of zinc concentration on band gap and sub-band gap absorption on ZnO nanocrystalline thin films sol-gel grown, *Materials Science- Poland*, 35 (1), pp. 246-253, <https://content.sciendo.com/view/journals/msp/35/1/article-p246.xml?language=en>, erişim tarihi: 20.02.2020.
- Musavi, E., Khanlary, M., Khakpour, Z., 2019, Red-orange photoluminescence emission of sol-gel dip-coated prepared ZnO and ZnO:Al nano-crystalline films, *Journal of Luminescence*, 216, 116696.
- Neaman, D. A., 2011, *Semiconductor Physics and Devices, Basic Principles*, McGraw-Hill, s.17-19, s.93, s.117.
- Nebatti, A., Pflitsch, C., Atakan, B., 2017, Unusual application of aluminium-doped ZnO thin film developed by metalorganic chemical vapour deposition for surface temperature sensor, *Thin Solid Films*, 636, 5.
- Ng, Z.-N., Chan, K.-Y., Low, C.-Y., Kamaruddin, S. A., Sahdan, M. Z., 2015, Al and Ga doped ZnO films prepared by a sol-gel spin coating technique, *Ceramics International* 41 S254–S258.
- Ohyama, M., Kozuka H., Yoko, T., 1998, Sol-Gel Preparation of Transparent and Conductive Aluminum-Doped Zinc Oxide Films with Highly Preferential Crystal Orientation, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 [6], 1622–32.
- Omar, M. A., 1975, *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*, Addison-Wesley Publishing Company, s.254-260, s.292-296.
- Omri, K., Najeh, I., Dhahri, R., El Ghoul, J., El Mir, L., 2014, Effects of temperature on the optical and electrical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel method, *Microelectronic Engineering*, 128, 53–58.
- Osali, S., Esfahani, H., Karami, H., 2018, Effect of Al doping on crystallography and electro-optical properties of ZnO semiconductor thin films prepared by electrospinning, *Solid State Sciences*, 83, 90–98.
- Oura, K., Lifshits, V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. V., Katayama M., 2004, *Surface Science- An Introduction*, Springer Verlag, 163-194, <http://ntc.dvo.ru/lecture/books/%23Surface%20Science-An%20Introduction%202003.pdf>, erişim tarihi: 25.12.2019.
- Özdamar, H., 2014, PFCVAD Sistemi ile Üretilen n ve p tipi ZnO İnce Filmlerin Fotoluminesans Özelliklerinin Karşılaştırılması, *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi*, 99 s.
- Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, ., C., Teke, A., Reshchikov, M. A., vd., 2005, A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Palik, E. D., Ghosh G., 1997, Handbook of optical constants of solids, Five-Volume Set: Handbook of Thermo-Optic Coefficients of Optical Materials with Applications, e-kitap, 5-12,
<https://search.proquest.com/docview/2131178466/E9E1DEAD0754B45PQ/2?accountid=16716>, erişim tarihi: 07.12.2019.
- Pankove, J., I., 1971, Optical Process In The Semiconductors, Solid State Physical Electronics Series, Prentice-Hall, N.J.
- Park, T.Y., Choi, Y.S., Kang, J.W., Jeong, J.H., Park, S.J., vd., 2010, Enhanced optical power and low forward voltage of GaN-based light-emitting diodes with Ga-doped ZnO transparent conducting layer, Journal Applied Physics. Letters, 96, 051124.
- Pascu, R., Dinescu, M., 2012, Spectroscopic Ellipsometry, Romanian Reports in Physics, 64 (1), 135–142.
- Pathak, T. K., Kumar, V., Swart, H. C., Purohit, L. P., 2016, Electrical and optical properties of p-type codoped ZnO thin films prepared by spin coating technique, Physica E, 77, 1–6.
- Peker, D., 1999, $CuAl_xIn_{1-x}S_2$ yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 169 s.
- Peker, M., 2000, Ultrasonik spray-pyrolysis yöntemi ile elde edilen $Cd_{1-x}Sn_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 142 s.
- Pierre A., C., 1998, Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, e-kitap, https://books.google.com.tr/books?id=CYW7-Zf3brC&pg=PP11&lpg=PP11&dq=Pierre+A.,+C.,+1998,+Introduction+to+Sol-Gel+Processing,+Kluwer+Academic+Publishers,+Boston,+Dordrecht,+London.&source=bl&ots=1nPdLJwLG&sig=ACfU3U0I9VBB4_qV412YYC1Ahht8uTSC5Q&hl=tr&sa=X&ved=2ahUKEwjijpbot-TqAhUqlYsKHRfXCUwQ6AEwBXoECAoQAQ#v=onepage&q=Pierre%20A.%2C%20C.%2C%201998%2C%20Introduction%20to%20Sol-Gel%20Processing%2C%20Kluwer%20Academic%20Publishers%2C%20Boston%2C%20Dordrecht%2C%20London.&f=false, erişim tarihi: 12.01.2020.
- Raghu, P., Srinatha, N., Naveen, C. S., Mahesh, H. M., Angadi, B., 2017, Investigation on the effect of Al concentration on the structural, optical and electrical properties of spin coated Al:ZnO thin films, Journal of Alloys and Compounds, 694, 68-75.
- Rahman, M. M., Khan, M.K.R., Islam, M. R., Halim, M.A., Shahjahan, M., 2012, Effect of Al Doping on Structural, Electrical, Optical and Photoluminescence Properties of Nano-Structural ZnO Thin Films, Journal of Materials Science and Technology, 28 (4), 329–335.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Raj, C. J., Karthick, S. N., Hemalatha, K. V., Kim, S.K., Kim, B. C., vd., 2014, Synthesis of self-light-scattering wrinkle structured ZnO photoanode by sol-gel method for dye-sensitized solar cells, *Applied Physics A Materials Science and Processing*, 116:811–816.
- Ravindra, N.M., Sushil, A., Srivastava, V. K., 1979, On the Penn gap in semiconductors. *Physica Status Solidi B*, 93 (2), K155–60.
- Sagar, P., Shishodia, P.K., Mehra, R.M., 2007, Influence of pH value on the quality of sol-gel derived ZnO films, *Applied Surface Science*, 253, 5419–5424.
- Sahal, M., Hartiti, B., Ridah, A., Mollar, M., Marí, B., 2008, Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method, *Microelectronics Journal*, 39, 1425–1428.
- Saravanakumar, B., Mohan, R., Thiyagarajan, K., Kim, S.-J., 2013, Investigation of UV photoresponse property of Al, N co-doped ZnO film, *Journal of Alloys and Compounds*, 580, 538–543.
- Sari, P., L., Munawaroh, H., Wahyuningsih, S., Ramelan, A. H., 2020, Structure and Optical Properties of Al-doped ZnO Nanodrums as Anti-Reflection Coating Material in Solar Cells, *Indonesian Journal of Chemistry*, 20 (1), 54 – 59.
- Sengupta, J., Sahoo, R.K., Bardhan, K.K., Mukherjee, C.D., 2011, Influence of annealing temperature on the structural, topographical and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films, *Materials Letters*, 65, 2572–2574.
- Serin, N., (1990), *Entegre Devreler*, Ankara Üniversitesi Fen-Fak. Birinci Baskı, Ankara, s.60-69.
- Schroder, D. K., 2006, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley Interscience Publication, Third Edition, e-kitap, s.3, <http://www.optima.ufam.edu.br/SemPhys/Downloads/Dieter.pdf>, erişim tarihi: 10.06.2020.
- Schuler, T., Aegerter, M.A., 1999, Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings, *Thin Solid Films*, 351, 125-131.
- Smith, W. F., 2001, *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, (Çev. N. G. Kımikoğlu), Literatür Yayınevi, s. 855.
- Solé, J. G., Bausa, L.E., and Jaque, D., 2005, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids* West Sussex, UK: John Wiley&Sons.
- Soumya, K., Selvam, I. P., Potty, S.N., 2019, Study on the doping effect of spin coated Al and In doped and (Al/In) codoped ZnO thin films for near-infrared plasmonic applications, *Thin Solid Films*, 687, 137482.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Srikant, V., Clarke, D. R., 1998, On the optical band gap of zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, No: 10, 5447-5451.
- Srinatha, N., Raghu, P., Mahesh, H.M., Angadi, B., 2017, Spin-coated Al-doped ZnO thin films for optical applications: Structural, micro-structural, optical and luminescence studies, *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 888-895.
- Struk, P., Pustelny, T., Gołaszewska, K., Kamińska, E., Borysiewicz, M.A., 2013, Hybrid photonics structures with grating and prism couplers based on ZnO waveguides, *Opto-Electronics Review* 21(4), 376–381.
- Struk, P., Pustelny, T., Gołaszewska, K., Borysiewicz, M. A., Kaminska, E., 2014, ZnO – wide bandgap semiconductor and possibilities of its application in optical waveguide structures, *Metrology and Measurement Systems*, Vol. 21, No. 3, pp. 401–412.
- SZE, S. M., Ng, K. K., 2006, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons Inc, s.1.
- Taylor, J. R., Zafaritos, C., 1996, *Fizik ve Mühendislikte Modern Fizik*, (Çev. B. Karaoğlu), Arte Güven Yayınevi, s.434.
- Terasako, T., Obara, S., Sakaya, S., Tanaka, M., Fukuoka, R., 2019, Morphology-controlled growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition and seed layer dependence on their structural and optical properties, *Thin Solid Films*, 669, 141–150.
- Tiwari, J.N., Tiwari, R.N., Kim, K.S., 2012, Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices, *Progress in Materials Science*, vol. 57, pp. 724–803.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., 2013, General Principles of Sol–Gel, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sigma 31, 456-476,
<http://www.eds.yildiz.edu.tr/ArticleContent/Journal/sigma/Volumes/2013/Issues/Regular-4/YTUEJENS-2013-31-4.475.pdf>, erişim tarihi: 10.01.2020.
- Tsang, W.M., Wong, F.L., Fung, M.K., Chang, J.C., Lee, C.S., 2008, Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin film prepared by sol–gel process followed by laser irradiation treatment, *Thin Solid Films*, 517, 891–895.
- Turton, R., 2007, *Katıların Fiziği*, (Çev. Y. K. Yoğurtçu), Aktif Yayınevi, s.54, s.122-125, s.131-140.
- Van der Drift, A., 1967, *Philips Research Reports*, 22, 267–288.
- Vijayaprasath G., Murugan, R., Mahalingam, T., Hayakawa, Y., Ravi, G., 2015, Preparation of highly oriented Al:ZnO and Cu/Al:ZnO thin films by sol-gel method and their characterization, *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 275-284.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, M., Liang, W., Yang, Y., Yang, J., Cheng, X., 2012, *Materials Chemistry and Physics*, 134, 845–850.
- Wang S.P., Shan, C.X., Yao, B., Li, B.H., Zhang, J.Y., 2009, Electrical and optical properties of ZnO films grown by molecular beam epitaxy, *Applied Surface Science*, 255, 4913–4915.
- Wang, Z., Li, Q., Yuan, Y., Yang, L., Zhang, H., vd., 2019, The semi-conductor of ZnO deposited in reactive HiPIMS, *Applied Surface Science*, 494, 384–390.
- Webster, T.J., Massa-Schlueter, E. A., Smith, J. L., Slamovich, E. B., 2004, Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations, *Biomaterials*, 25, 2111–2112.
- Williamson, G.K., Swman, R.E., 1956, *Philosophical Magazine*, 1:1, 34-46.
- Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M., 2001, *Sol-gel materials: chemistry and applications*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam.
- Xie, R.-J., Li, Y. Q., Hirosaki, N., Yamamoto, H., 2011, Nitride Phosphors and Solid-State Lighting, e-kitap, s.29-38, <https://search.proquest.com/docview/2130863102/C6528A2F06034121PQ/2?accountid=16716>, erişim tarihi: 08.12.2019.
- Xu, J., Shi, S., Zhang, X., Wang, Y., Zhu, M., vd., 2013, Structural and optical properties of (Al, K)-co-doped ZnO thin films deposited by a sol–gel technique, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 732–737.
- Yılmaz, S., 2015, The geometric resistivity correction factor for several geometrical samples, *Journal of Semiconductors*, 36, (8).
- You, Q., Cai, H., Hu, Z., Liang, P., Prucnal, S., vd., 2015, Blue shift in absorption edge and widening of band gap of ZnO by Al doping and Al–N co-doping, *Journal of. Alloys and Compounds*, 644, 528–533.
- Zemła, J., Danilkiewicz, J., Orzechowska, B., Pabijan, J., Seweryn, S., vd., 2018, Atomic force microscopy as a tool for assessing the cellular elasticity and adhesiveness to identify cancer cells and tissues, *Seminars in Cell & Developmental Biology*, 73, 115–124.
- Zhou, H.-M., Yi, D.-Q., Yu, Z.-M., Xiao, L.-R., Li, J., 2007, Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties, *Thin Solid Films*, 515, 6909–6914.
- Zhu, Q., Ren, Z., 2020, A double four-point probe method for reliable measurement of energy conversion efficiency of thermoelectric materials, *Energy*, 191, 116599.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Znaidi L., 2010, Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, Materials Science and Engineering B, 174, 18–30.

Zor, M.,1982, Spray pyrolysis ile elde edilen AgInS₂ bileşiminin bazı fiziksel özellikleri, Doçentlik tezi, Ankara, s.66 s.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: SENA ALTUNCU KÖK

Doğum Tarihi: 02.03.1985

Eğitim

- Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, Katı Hal Fiziği Bilim Dalı, Doktora, 2012–2020 (3,94/4,00).

Tez konusu: “Döndürerek Kaplama Yöntemi ile Hazırlanan ZnO:Al İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu” konu başlığı altında yapılan doktora tez çalışması tamamlanmıştır.

- Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği, Pedagojik Formasyon, 2012–2013.

- Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, Katı Hal Fiziği Bilim Dalı, Yüksek Lisans, 2009–2012 (3,86/4,00).

Tez konusu: “Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Üretilen Çinko Oksit Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” konu başlığı altında yapılan yüksek lisans tez çalışması tamamlanmıştır.

- Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Lisans, 2004–2008 (3,24/4,00).

Tez konusu: “Enerji Türleri ve Elektrik Üretimi” konu başlığı altında yapılan bitirme tezi çalışması tamamlanmıştır.

- Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Uygulamalı Matematik, Yan Dal, 2006–2008.

Görev Alınan Proje

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Komisyonunca desteklenen 200919012 proje nolu, “Güneş Pili Uygulamalarında Kullanılan Geçirgen, İletken Oksit İnce Filmlerin ve Absorplayıcı Yarıiletken Tabakaların Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Elde Edilmesi ve Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”, isimli projede araştırmacı olarak görev alınmıştır. Şubat 2010–Aralık 2012.

Katılmış Olunan Poster Yarışması

- Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü 2005, I.ESOGÜ En İyi Fizik Poster Yarışması, “Kutup Işıkları” konulu poster, Eskişehir, Türkiye.

Kongre Katılımı ve Kongrede Görev Alma

- Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü 2009, Birinci Ulusal Metal, Yarıiletken ve Oksit Materyallerin Üretiminde Kullanılan Sistemler ve Analiz Teknikleri, Eskişehir, Türkiye.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler

- Altuncu S., Peker M., Ünaldı T., Aybek, A. Ş., Kul M., Turan E., Peker D., Zor, M., 2011, Döndürerek Kaplama Yöntemi ile Farklı Dönüş Hızlarında Döndürülen ZnO Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Turkish Physical Society, 28th International Physics Congress, Bodrum, Türkiye.

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler

- Altuncu S., Peker, M., Ünaldı, T., Kul M., Aybek, A. Ş., Peker D., Turan E., Zor M., 2010, The Effects of Annealing Temperature on Transparent ZnO Films Produced By The Spin Coating Method, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, First Turkish Solar Energy Conference and Exhibition Solar TR-1, Ankara, Türkiye.

- Altuncu S., Peker M., Ünalđı T., Aybek, A.Ş., Kul M., Turan E., Peker D., Zor M., 2014, Döndürerek Kaplama Yöntemi Kullanılarak Farklı Devir Sayısı ve Farklı Tavlama Şartlarında Elde Edilen Çinko Oksit Yarıiletken İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özellikleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, IV. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi Eskişehir, Türkiye (Ayrıca bu kongrede kayıt görevlisi olarak görev de alındı).

- Altuncu Kök S., Peker M., 2018, Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Döndürerek Kaplama Yöntemi ile Üretilen ZnO:Al Filmlerinin Yapısal ve Optik Özellikleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, VI. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Eskişehir, Türkiye.

Yabancı Dil Bilgisi

İngilizce, Almanca, Fransızca ve İspanyolca.

Bilgisayar Bilgisi

İşletim Sistemleri : Windows.

Programlama Dilleri : Visual Basic, Maple.

Diğer : Tüm Ofis Uygulamaları, Origin.