Termiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği ile Üretilen In, Si, Ge, B ve Cr Katkılı ZnO İnce Filmlerin Bazı Özellikleri

Reza Mohammadigharehbagh

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs 2018

Investigation of Some Properties of The Prepared In, Si, Ge, B and Cr Doped ZnO Thin Films Using Thermionic Vacuum Arc Technique (TVA)

Reza Mohammadigharehbagh

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

May 2018

Termiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği ile Üretilen In, Si, Ge, B ve Cr Katkılı ZnO İnce Filmlerin Bazı Özellikleri

Reza Mohammadigharehbagh

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Suat Pat

Mayıs 2018

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Reza Mohammadigharehbagh'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Termiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği ile üretilen In, Si, Ge, B ve Cr Katkılı ZnO İnce Filmlerin bazı özellikleri" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Suat Pat

Ikinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Suat Pat

Üye : Dr. Öğr. Üyesi. Şadan Korkmaz

Üye : Dr. Öğr. Üyesi. Mehmet Özkan

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Suat PAT danışmanlığında hazırlamış olduğum "Termiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği ile üretilen In, Si, Ge, B ve Cr Katkılı ZnO İnce Filmlerin bazı özellikleri" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez calışmamın 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 çalısmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 28/05/2018

Reza Mohammadigharehbagh

İmza

ÖZET

Bu tez çalışmasında, reaktif olmayan termiyonik vakum ark tekniği ile farklı alttaşlar üzerine katkılı ZnO ince filmler üretildi. Alttaş malzeme olarak cam ve polietilen tereftalat (PET) tercih edilmiştir. Bu alttaşlar yalıtkan ve şeffaf malzeme olarak bilinirler. Bu çalışmada katkılı ZnO ince filmleri elde etmek için her alttaş için 5 ayrı deney ve toplamda 10 ayrı deney yapıldı. Deney sürecinde tüm belirlenen ve önemli parametreleri belirlendi. Kullanılan analiz teknik ve cihazları ile elde edilen katkılı ZnO ince filmlerin yapısal, optiksel ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Üretilen katkılı ZnO ince filmlerin kalınlıkları Filmetrics F20 cihazı vasıtasıyla 10-28 nm arasında ölçülmüştür. Hazırlanan örneklerin kristal boyutlarının hesaplama sonucunda değerler 10 nm ve 28 nm arasında değişim göstermektedir. Optiksel analizler sonucunda, elde edilen soğurma değerlerine göre Tauc yöntemi uygulayarak optiksel yasak enerji (E_g) aralıkları hesaplanmıştır. Yaptığım çalışmada, hazırlanan ince filmlerin E_g aralıkları en düşük Si katkılı ZnO (3,2 eV) ve en yüksek Cr katkılı ZnO'e (3,9 eV) aittir. Yüzey özellikleri incelemek için atomik kuvvet mikroskobu ve alan emisyonlu elektron mikroskobu cihazları kullanılmıştır. Yüzey analiz sonuçlarına göre PET alttaşlar üzerine biriktirilen numunelerin daha pürüzsüz ve simetrik yapıda oldukları tanımlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: ZnO, termiyonik vakum ark, optiksel özellikler, yapısal özellikler.

SUMMARY

In this thesis, doped zinc oxide (ZnO) thin films have coated on various substrates using non – reactive thermionic vacuum arc (TVA) method. Glass and polyethylene terephthalate (PET) have been preferred as substrate materials. Accordingly, these substrates are known as insulating and transparent materials, respectively. In this investigation, 5 separate experiments were carried out for each substrate and totally, 10 different experiments were performed to obtain doped ZnO thin films. All determined and remarkable parameters are fixed during the experiment procedure. The structural, optical and surface properties of the doped ZnO thin films obtained by the analysis techniques and devices were studied. Using Filmetrics F20 apparatus, thickness values of the prepared thin films were measured between 10-28 nm. The crystallite sizes of the prepared samples vary between 10 nm and 28 nm. As a result of the optical results, the optical band gap energy (E_g) ranges were calculated according to the Tauc method and by using of the absorption values. In this research and based on the results, the lowest and highest E_g values of the samples were belonging to Si doped (3.2 eV) and Cr doped ZnO (3.9 eV) thin films, respectively. Atomic force microscopy and field emission electron microscopy devices were used to study the surface features. Regarding to the surface analysis results, it is found that the samples deposited on PET substrates are in a smoother and symmetrical structure related to the glass ones.

Keywords: ZnO, thermionic vacuum arc, optical properties, structural properties.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca yaklaşımları ve önerileri ile beni yönlendiren saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Suat PAT'a en içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim. Yine ESOGÜ Fizik Bölümünden Dr. Öğr. Üyesi. Şadan KORKMAZ'a ders ve tez aşaması boyunca sağladığı tüm imkânlar, bilgi ve yöntem destekleri için çok teşekkür ederim. Gerek yüksek lisans eğitimime başlarken gerekse de yüksek lisans eğitimim boyunca beni madden ve manen yalnız bırakmayan canım aileme destekleri için çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER viiix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4
3. TERMİYONİK VAKUM ARK (TVA) TEKNİĞİ 20
3.1. TVA' nın Çalışma Prensipi 20
3.2. TVA Deşarj Tasarımı 24
3.3. Potansiyel Dağılımı 24
4. MATERYAL VE YÖNTEM 29
4.1. İnce Film Analiz Teknikleri 29
4.1.1. X-ışını kırınım (XRD) cihazı 29
4.1.3. UV-Vis spektrofotometre 32
4.1.4. Filmetrics ince film analiz cihazı 35
4.1.5. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) 37
4.1.6. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) 39
4.2. ZnO Temelli İnce Filmlerin Üretimi ve Üretim Parametreleri 43
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 46
5.1. ZnO Temelli İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi 46
5.1.1. Indiyum katkılı ZnO ince filmler 47
5.1.2. Silisyum katkılı ZnO ince filmler 49
5.1.3. Germanyum katkılı ZnO ince filmler 51
5.1.4. Bor Katkılı ZnO ince fimler 53
5.1.5. Krom katkılı ZnO ince filmler 55
5.2. ZnO Katkılı İnce Filmlerin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi 58
5.2.1. Indiyum katkılı ZnO ince filmler 59
5.2.2. Silisyum katkılı ZnO ince filmler 60

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.2.3. Germanyum katkılı ZnO ince filmler 63
5.2.4. Bor katkılı ZnO ince filmler 65
5.2.5. Krom Katkılı ZnO ince filmler 67
5.3. ZnO Temelli İnce Filmlerin Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi 70
5.3.1. Indiyum katkılı ZnO ince filmler 71
5.3.2. Silisyum katkılı ZnO ince filmler 73
5.3.3. Germanyum katkılı ZnO ince filmler 74
5.3.4. Bor katkılı ZnO ince filmler 76
5.3.5. Krom katkılı ZnO ince filmler 78
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 81
KAYNAKLAR DİZİNİ 84

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

1.1 ZnO altıgen birim hücresi 2
3.1 Bakır malzemesinde TVA tekniği ile filaman akımına karşı ateşleme gerilimi grafikleri 21
3.2 Bakır malzemesinde TVA tekniği ile filaman akımına karşı ateşleme gerilimi grafikleri 22
3.3 Toplam deşarj akımı (alt eğri), filament akımının (üst eğri) değişim sırasında Wehnelt'deki kısmi akımın zaman (orta eğri) 23
3.4 Ön delik ve filaman ile birlikte ne zaman deliğe yerleştirildiğini gösteren katodun fotoğrafı 24
3.5 TVA deşarjı içindeki potansiyel dağıtım şeması 25
3.6 Deşarj ile topraklanmış vakum kanal duvarı arasındaki potansiyel dağılım 26
3.7 Deşarj ile topraklanmış vakum kanal duvarı arasındaki potansiyel dağılım 27
4.1 Atomik düzlemlerden X-ışınlarının yansıması 31
4.2 Spektrofotometrelerin temel yapısı 33
4.3 Filmetrics F20 aparatı 36
4.4 Alan emisyonlu elektron tabancası yapısı 39
4.5 Ambios Q-Scope AFM 40
4.6 Deney sırasında kullanılan a) vakum odası, b) akım ve voltmetre, c) basınç ölçer kontrol, d) güç kaynağı ve e) mekanik pompa'nın fotoğrafları 45
5.1 a) Cam ve b) PET alttaşlar üzerine üzerine TVA tekniği ile üretilen In katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları 47
5.2 a) Cam ve b) PET alttaşlar üzerine TVA tekniği ile üretilen Si katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları 50
5.3 a) Cam ve b) PET alttaşlar üzerine TVA tekniği ile üretilen Ge katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları 52
5.4 a) Cam ve b) PET alttaşlar üzerine TVA tekniği ile üretilen B katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları 54

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.5 a) Cam ve b) PET alttaşlar üzerine TVA tekniği ile üretilen Cr katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları 56
5.6 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen In katkılı ZnO ince filmlerin a) soğurma, b) geçirgenlik c) kırılma indisi ve d) yansıma grafikleri 59
5.7 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen In katkılı ZnO ince filmlerin optiksel yasak enerji aralığı grafiği 60
5.8 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Si katkılı ZnO ince filmlerin a) soğurma, b) geçirgenlik, c) kırılma indisi ve d) yansıma grafikleri 62
5.9 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Si katkılı ZnO ince filmlerin optiksel yasak enerji aralığı grafiği 63
5.10 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Ge katkılı ZnO ince filmlerin a) soğurma, b) geçirgenlik, c) kırılma indisi ve d) yansıma grafikleri 64
5.11 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Ge katkılı ZnO ince filmlerin optiksel yasak enerji aralığı grafiği 65
5.12 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen B katlkılı ZnO ince filmlerin a) soğurma, b) geçirgenlik, c) kırılma indisi ve d) yansıma grafikleri 66
5.13 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen B katkılı ZnO ince filmlerin optiksel yasak enerji aralığı grafiği 67
5.14 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Cr katkılı ZnO ince filmlerin a) soğurma, b) geçirgenlik, c) kırılma indisi ve d) yansıma grafikleri 69
5.15 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Cr katkılı ZnO ince filmlerin optiksel yasak enerji aralığı grafiği 70

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.16 a, b) iki ve üç boyutlu Cam alttaş ve c, d) PET alttaş üzerine üretilen In katkılı ZnO ince filmin AFM ve e) histogram dağılımı görüntüsü 72
5.17 a) Cam alttaş ve b) PET alttaş üzerine üretilen In katkılı ZnO ince filmin 50 kx büyütmeli FESEM görüntüsü 73
5.18 a) Cam alttaş ve b) PET alttaş üzerine üretilen Si katkılı ZnO ince filmin üç boyutlu AFM görüntüsü 74
5.19 a) Cam alttaş ve b) PET alttaş üzerine üretilen Si katkılı ZnO ince filmin 50 kx büyütmeli FESEM görüntüsü 74
5.20 a, b, c) Cam alttaş ve d, e, f) PET alttaş üzerine üretilen Ge katkılı ZnO ince filmin iki ve üç boyutlu AFM ve histogram dağılımı görüntüsü 75
5.21 a) Cam alttaş ve b) PET alttaş üzerine üretilen Ge katkılı ZnO ince filmin 50 kx FESEM görüntüsü 76
5.22 a, c) Cam alttaş ve b, d) PET alttaşlar üzerine üretilen B katkılı ZnO ince filmin iki, üç boyut AFM ve e) histogram dağılımı görüntüsü 77
5.23 a) Cam alttaş ve b) PET alttaşlar üzerine üretilen B katkılı ZnO ince filmlerin FESEM görüntüsü 78
5.24 a, b ,c) Cam alttaş ve b, d, e) PET alttaşlar üzerine üretilen Cr katkılı ZnO ince filmin iki, üç boyut AFM ve histogram dağılımı görüntüsü 79
5.25 a) Cam alttaş ve b) PET alttaş üzerine üretilen Cr katkılı ZnO ince filmin 50 kx FESEM görüntüsü 80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

4.1 TVA tekniği ile biriktirilen katkılı çinko oksit ince filmlerin deney parametreleri 45
5.1 Cam ve PET alttaşlar üzerinde kaplanmış In katkılı ZnO ince filmlerin hesaplanan önemli XRD parametreleri.....45
5.2 Cam ve PET alttaşlar üzerinde kaplanmış Si katkılı ZnO ince filmlerin hesaplanan önemli XRD parametreleri.....51
5.3 Cam ve PET alttaşlar üzerinde kaplanmış Ge katkılı ZnO ince filmlerin hesaplanan önemli XRD parametreleri..... 53
5.4 Cam ve PET alttaşlar üzerinde kaplanmış Bor katkılı ZnO ince filmlerin hesaplanan önemli XRD parametreleri.....55
5.5 Cam ve PET alttaşlar üzerinde kaplanmış Krom katkılı ZnO ince filmlerin hesaplanan önemli XRD parametreleri.....57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A	Amper
Å	Angström
n	Kırılma indisi
k	Boltzman sabiti
λ	Dalga boyu
δ	Dislokasyon yoğunluğu
eV	Elektron volt
t	Film kalınlığı
ν	Frekans
T	Geçirgenlik
I_0	Gelen ışık şiddeti
H	Hamaker sabiti
L	Salınım sönümlenmesi
σ	İletkenlik
Nc	İletkenlik bandındaki durumların yoğunluğu
K	Kelvin
n_0	Kırılma indisinin gerçel kısmı
L	Kristal büyüklüğü
α	Lineer soğurma katsayısı
I	Malzemeyi geçen ışık şiddeti
μ	Mikrometre
Ω	Ohm
h	Planck sabiti
°C	Santigrat derece
A	Soğurma
k	Sönüm katsayısı
V	Volt
θ	XRD'de gelen ışın ile yansıtıcı düzlem arasındaki açı
d	XRD'de paralel düzlemler arasındaki mesafe

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	**Açıklama**
E_g	Yasak enerji aralığı
R	Yansıma
F_c	Kısa menzilli kimyasal kuvvet
$F_{v,dw}$	Van der Waals etkileşim
F_e	Elektrostatik kuvvet
F_m	Manyetik kuvvet

Kısaltmalar	**Açıklama**
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
AC	Alternatif akım
In	Indiyum
InZnO	İndiyum katkılı çinko oksit
Ge	Germanyum
B	Bor
O	Oksijen
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
Cr	Krom
BZnO	Bor katkılı çinko oksit
ZnO	Çinko oksit
DC	Doğru akım
ESOGÜ	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
g	Gram
2D	İki boyutlu
Skr	Kurtosis
MHz	Megahertz
µm	Mikrometre
UV - Vis	Morötesi/Görünür
nm	Nanometre
RMS	Ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü
Ra	Ortalama yüzey pürüzlülüğü

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
PET	Polietilen tereftalat
s	Saniye
cm	Santimetre
Si	Silisyum
Ssk	Skewness
NaCl	Sodyum klorür
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TVA	Termiyonik vakum ark
3D	Üç boyutlu
vb	ve benzeri
vd	ve diğerleri
XRD	X- Işını kırınımı
mm	Milimetre
Zn	Çinko
FWHM	Tam genişlik yarı maksimum
LED	Işık yayan aygıt

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çinko oksit 1912'den beri araştırılmaktadır. ZnO bileşik yarıiletkenlerin sistematik araştırılmaları transistörlerin icadından beri devam etmektedir (Bardeen ve Brattain., 1948). 1960'da çinko oksitin çok iyi bir pizoelektrik malzeme olduğu bulunmuş ve bu malzemenin ilk kez ince tabaka olarak yüzey akustik dalga cihazlarda kullanımına başlandı (Huston, 1960; Hickernell, 1976).

İlk ZnO çalışmalarından bazıları Heiland, Mollwo ve Stöckman (Heiland vd., 1959), Hirschwald (Hirschwal, 1981), ve Klingshirn ve Haug'ın (Klingshirn ve Haug, 1981) derleme makalelerinde özetlemiştir. Yaklaşık olarak 1990'den beri yapılan ZnO ile ilgili yayın sayısında çok büyük bir artış gözlemlenmekte ve ZnO malzemesi ile ilgili yeni araştırmalarda yayınlanmıştır (Özgür vd, 2005; Janotti ve Van de Walle, 2009; Coleman ve Jagadish, 2006).

ZnO'ın optoelektronik malzeme olarak, p – tipi iletkenlik, seyretilmiş ferromanyetik özellikler, ince film oksit alan etkin transistörler, ve nanoyapı oluşumunda önemli ilerlemeler sayesinde daha da yoğun çalışılmaktadır (Coleman ve Jagadish, 2006).

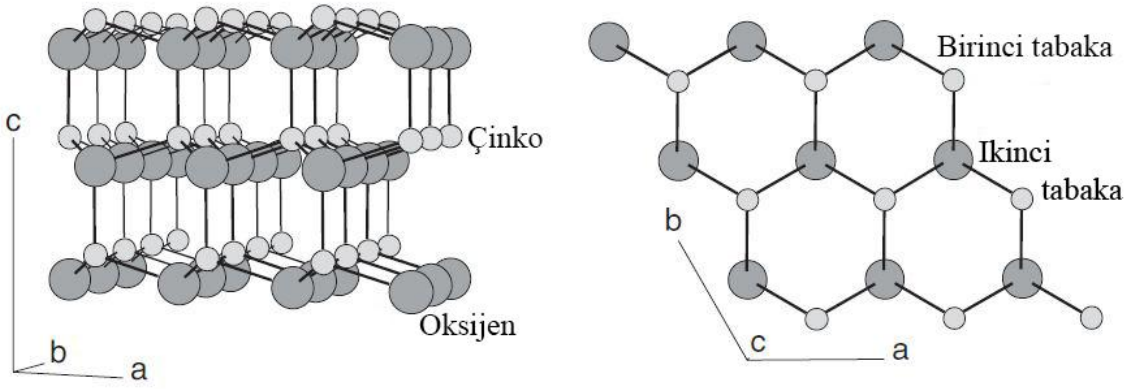
Yarıiletken çinko oksit için araştırmaların önemli ve itici gücü onların potansiyel kullanım alanları geniş bant aralığı sahip olmasından dolayı ışık yayıcı cihazlar, şeffaf veya yüksek sıcaklık elektronik aygıtları üzerine yoğunlaşmıştır (Nomura vd., 2003). ZnO'in eksiton bağlama enerjisi 60 meV dir. Bu değer normal 300 K'den olan etkin termal enerji değerinden daha yüksektir. Son on yılda, azot, fosfor ve arsenik gibi katkılı p – tipi ZnO yarıiletkenleri hazırlamak için çok çaba serf edilmiştir (Look vd., 2005; Meyer vd., 2005). P – tipi iletkenliğinin genellikle kalıcı olmaması, günler veya haftalar içinde yok olması ciddi bir problemdir (Look vd., 2005).

Çinko oksit altıgen würzit yapı $P6_3mc$'de kristalleşen nadir mineral çinko olarak oluşan oksitleyici bir bileşiktir (Wyckoff, 1963). Mineral çinko 1810 yılında Bruce vasıtasıyla Franklin' de (New Jersey, ABD) keşfedilmiştir. New Jersey'deki zincit cevheri ABD'nin önemli bir çinko kaynağıdır. Zincite genellikle manganez safsızlıklarıyla kırmızı

veya turuncu renklidir. Çinko oksit kristalleri birkaç tipik yüzey yönelimi sergiler. En önemli yüzeyler (0001) ve $(000\bar{1})$ (bazal düzlem), $(10\bar{1}0)$ ve $(11\bar{2}0)$ (prizma düzlemleri), ve $(11\bar{2}1)$ (primidal düzlem) kristal yüzlerdir. İlk olarak (0001) düzlemleri sadece Zn atomları ile sonlandırılırken (0001) yüzeyler sadece oksijen atomları ile sonlandırılır. Yine de, bu iki yüzey için aşındırma davranışı belirgin şekilde farklıdır (Mariano ve Hanneman, 1963).

Günümüzde, dünya çapında üretilen çinko oksit tozunun çoğu kauçuk üretimi, kimyasalları, boyaları, tarım ve seramik için elektronik dışı uygulamalarda kullanılmaktadır. Saf toz yerkabuğunda bol miktarda bulunan metalik çinkodan üretilir. Toplam çinko tüketildiğinde korozyon koruması için galvanik işlemlerde yaklaşık olarak % 55, çinko esaslı alaşımlarda % 21, pirinç ve bronz da % 16 ve diğer kullanımlarda % 8 kullanıldı. Azalan tonaj sırasına göre çinko madenciliği ve eritilmesi ile ilgili başlıca ürünler, kurşun, sülfürik asit, kadmiyum, gümüş, altın ve germanyumdu (Ellmer vd., 2008).

1914'de X – ışını kırınımının keşfinden kısa süre sonra, Bragg 1920'de yayınlanan makalesinde X – ışını kırınımı yardımı ile wurtzit ZnO'in kristal yapısını aydınlattı (Bragg, 1920). ZnO' de 2 molekül içeren altıgen birim hücre (a = 0.325 nm, c = 0.52066 nm) şekil 1. 1'de gösterilmiştir. Çinko oksit atomları yaklaşık tetrahedral yapıda oksijen atomları ile çevrilmiştir. C – ekseni boyunca Zn – O (d_{Zn-O} = 0.190 nm) mesafesi diğer üç komşu oksijen (d_{Zn-O} = 0.198 nm) atomundan biraz daha azdır (Ellmer vd., 2008).



Şekil 1.1 ZnO altıgen birim hücresi (Ellmer vd., 2008)

Kristal yapı ve örgü parametreleri: Ortam basıncında ve sıcaklığında ZnO kristalleşir Şekil 1.1' de gösterildiği gibi wurtzite yapıda mevcutlar. Bu yapı $P6_3mc$ uzay grubuna ait ve altıgen örgü olup Zn^{+2} ve O^{-2}'nin birbirine bağlı alt bölümleri ile karakterize edilir. Böylece her bir Zn iyonu bir O iyonlarının tetrahedral olarak çevrilir ve tersi de geçerlidir.

Bu tetrahedral koordinasiyon altıgen eksen boyunca kutupsal simitriye neden olur. Bu polarite, pizoelektrik ve içten gelen polarizasyon da dahil olmak üzere ZnO'in bir takım özelliklerinden sorumludur ve ayrıca, kristal büyümesi, aşındırma ve kusur oluşumunda anahtar bir faktördür. Wurtzite yapıda olan ZnO'in en yaygın yüz terminalı; polar olan Zn (0001) ve O $(000\bar{1})$ sonlandırılmış yüzeyler (c - eksenli), ve polar olmayan $(11\bar{2}0)$ (a – eksenli) ve $(10\bar{1}0)$ yüzeylerdir. Her iki tür yüzeyde eşit miktarda Zn ve O atomları içerirler. Kutup yüzeylerinin farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olduğu bilinmektedir ve O – terminallı yüz diğer üç yüze göre daha farklı bir elektronik yapıya sahiptir. Buna ek olarak, kutup yüzeyleri ve $(10\bar{1}0)$ yüzeyin kararlı olduğu bulunmuştur ancak $(11\bar{2}0)$ yüzey daha az kararlıdır ve genel olarak karşılık gelen yüzey pürüzlülüğü daha yüksektir. Ayrıca, (0001) düzlem de bazaldır.

Würtzite fazına ek olarak, ZnO kübik çinko blende ve rocksalt (NaCl) yapılarında kristalleştiği de bilinmektedir. Çinko blende ZnO sadece kübik yapılardaki büyüme ile kararlıdır, oysa rocksalt yapısı yaklaşık olarak 10 GPa' da oluşturan yüksek basınçlı bir yarı kararlı faz olup epitaksiyel olarak kararlı oluşmamaktadır (Decremps, 2000).

Teorik hesaplamalar, aşırı yüksek sıcaklıklarda dördüncü faz, kübik sezyum klörürün mümkün olabileceğini ancak bu fazın henüz deneysel olarak gözlemlenmediğini göstermektedir.

Bu tez çalışmasında fiziksel buhar biriktirme yöntemi olarak adlandırılan termiyonik vakum ark (TVA) tekniği kullanarak 5 farklı In, Si, Ge, B ve Cr katkılı ZnO ince filmlerin iki farklı alttaş üzerine üretildi. Daha sonra üretilen ince filmlerin yapısal, optiksel ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Bu sırada uygun cihazlar karakterizasyon için kullanılmıştır. Hazırlanan numunelerin farklı üretim parametreleri, cam ve PET alttaşların ZnO tabaka kaplamasındaki farklı fiziksel özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

ZnO ince filmlerini bir KrF kullanan darbeli lazer biriktirme tekniği ile cam ve silisyum alttaş üzerinde biriktirmişlerdir. Alttaş sıcaklık, oksijen basıncı, ve lazer gücü gibi biriktirme parametrelerin büyümüş filmlerin özelliklerinin üzerinde olan etkisi araştırılmıştır. Oldukca geniş birikme koşullarında bütün filmler, elektriksel olarak iletken, optik olarak şeffaf ve c – eksen yönelimli olup ve (002) X – ışını yansıması çizgisinde olan tam genişlik yarı maksimum (FWHM) değeri 0.25ºC den daha küçüktür. Optimize edilmiş lazer ve oksijen basınç koşulları altında şiddetli c – ekseni yönemli filmler FWHM değeri 0.15ºC den daha düşük ve görünür bölgede optiksel geçirgenliği yaklaşık %85' olan filmler sadece 350 ºC' lik bir alttaş sıcaklığında büyümüştür. Üretilen ince filmler düşük bir sıcaklıkta herhangi bir teknikle büyütülen ZnO filmler için henüz rapor edilen en iyi özellikler arasındadır (Craciun vd., 1994).

Bu araştırmada yüksek kaliteye sahip çinko oksit filmleri reaktif püskürtme, puls lazer birikimi ve sulu çözelti temelli teknik kullanarak silika ve silisyum alttaşlar üzerine kaplanmıştır. Hazırlanan filmler X – ışını kırınımı, Raman spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu, optik geçirgenlik ve elipsometri ölçümleri ile kristal faz ve faz karalılığı, yüzey morfolojisi ve optik özelliklere göre karakterize edilmiştir. İncelenen tüm filmler, würtzit fazında, ince taneli ve birikim koşullarına bağlı olarak normal alttaşa göre değişen derecelerde c – ekseni yönelimi göstermektedir. Würtzit fazının 800 ºC civarındaki sıcaklıklara karşı kararlı olduğu bulunmuştur ve ancak yüksek sıcaklıklarda, silika ile reaksiyon, ara yüzeyde Zn' nin birikmesine yol açmaktadır. Raman çizgi şiddetlerinde yığılma sonrası tavlama üzerindeki değişiklikleri örgüdeki fazla çinko oksidasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Film kalınlığı birkaç mikrometreye yükseldiğinde yönelim bozulma eğilimi göstermiştir (Exarhos ve Sharma, 1995).

Indiyum katkılı ZnO ince filmleri sprey piroliz yöntemi ile ısıtılmış Corning 7059 cam üzerinde hazırlanmıştır. Bu araştırmada yüksek alttaş sıcaklığında indiyum katkısının tane büyümesi üzerinde önemli bir rolü olduğu bulunmuştur. İndiyum aynı zamanda n – tipi katkı maddesi olarak etki eden elektriksel özellikleri iyileştirmek için kullanılmış ve 3×10^{-3} Ω cm dirençli yüksek iletken ZnO: In'ler elde edildiği belirtilmektedir. 425º C ile 475 º C

arasındaki alttaş sıcaklıklarında biriktirilmiş indiyum katkılı çinko oksit ince filmlerde belirgin biçimde altıgen kristaller bulunur. Indiyum katkılı ZnO ince filmlerdeki oranı, 550 nm dalga boyunda alttaş sıcaklığı 375º C ile 475º C arasında değişirken %10 ila %50 arasında değiştiği görülmektedir (Lee vd., 1996).

Çeşitli alttaşlar üzerinde lazer ablasyon ile büyütülrn ZnO ince filmlerin optik absorpsiyon kenarı ve yakın absorpsiyon kenarı özellikleri araştırılmıştır. Sırasıyla C [(0001)] ve R – düzlemi [(1102)] safir üzerindeki filmlerin bant kenarı, 3.29 eV ve 3.32 eV olarak tek kristal ZnO değerine (3.3 eV) çok yakın bulunmuştur. Aksine, erimiş silika üzerinde büyütülen filmler, bilinen deformasyon potansiyeli ve termal uyumsuzluk gerginliği kullanılarak tahmin edildiği gibi ~ 0.1 eV kadar daha düşük bant kenarı değeri göstermektedir. Bu davranış, hazırlanan filmlerde gerçekleşen küçük tanecik boyutuna (50 nm) ve tane sınırlarına varan elektrostatik potansiyellerin etkisine bağlanmaktadır. Bunlara ek olarak, farklı filmler için bant kenarı filmlerdeki kusur yapısına karşı çok hassas olduğu bulunmuştur. Safir alttaşlar üzerinde büyütülen filmler için havada tavlama üzerinde düşük 30 meV değerinde E_g değeri elde edilebilirken, erimiş silika üzerinde birikilen film her zaman 100 meV değerinin üstündedir. Bu farkı, erimiş silisyum üzerindeki filmlerde yüksek açılı tane sınırlarının önemli ölçüde daha yüksek yoğunluğuna bağlıdır (Srikant ve Clarke, 1997).

Bir diğer çalışmada, çinko oksit ince filmleri çinko asetatın püskürtme pirolitik ayrışması yöntemi ile cam alttaş üzerinde hazırlandı. Auger spektroskopi kullanarak filmin stokiometrinde oksijen fazlalığıyla, ZnO fazına yakın bir faz olduğunu gösterildi. X ışını kırınım spektrumu ile yapının 20 – 33 nm aralığında ortalama bir kristal boyutu olan altıgen würtzit kristal tipine ait olduğunu göstermektedir. Optimize edilmiş biriktirme koşullar altında filmler c – eksenli yönelimli olup ve (002) x – ışının kırınım hattının olan tam genişlik yarı maksimum (FWHM) değeri 0.23ºC'dir. Bu kritik sıcaklığın üstünde filmler c – eksenli ve hemen hemen tüm taneler yuvarlak şeklindedir. Geçirgenlik dataları kullanarak n ve k gibi optik sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca, doğrudan bant aralığı 3.28 eV olarak elde edilmiştir (Andrade vd., 1999).

ZnO ince filmleri darbeli lazer birikim yöntemi kullanarak silikon (100) üzerinde büyütdü. Filmler daha sonra 600 ºC' da oksijen ortamında tavlanmış. X – ışını fotoelektron

spektroskopi (XPS) ve Raman spektroskopisi kullanarak tavlamanın ZnO filmlerinin kimyasal bileşimleri araştırılmıştır. XPS spektrumları suyun adsorbe edildiğini ve daha sonra H ve OH gruplarına ayrıldığını göstermektedir. Taramalı tünelleme mikroskobu ve tarama tünelleme yardımı ile hazırlanan ZnO'lerin yüzey özellikleri incelenmiştir (Lu vd., 2000).

Çok kristalli ZnO ince filmleri filtrelemiş katodik vakum ark tekniği kullanılarak Si (100) alttaş üzerinde büyütülmüştür. 230 ºC' da üretilen ZnO filmlerde oda sıcaklığı fotolüminesansı 378 nm' de kuvvetli bir bant – kenarı emisyonu ve 510 nm' de zayif bir yeşil esmisyon ortaya koymaktadır. Yakın – bant kenarı emisyonun, yeşil emisyona olan şiddet oranı yaklaşık olarak 100' dür ve ayrıca üretilen filmlerin yüksek kalitesini belirtir. 430 ºC' de büyütülen filmden arayer oksijen seviyesine tekabül eden 420 nm' de ilave emisyon gözlemlenmiştir. ZnO ince filmleri, X – ışını kırınımı, X – ışını fotoelektron spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve geçirgenlik ölçümü yardımı ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bu tekniğin oksijen filmde kolaylıkla dahil edilebileceği için nisbeten düşük sıcaklıkta yüksek kaliteli çok kristalli ZnO ince filmleri üretmek için yararlı olduğunu düşündürmektedir (Xu vd., 2001).

Yüksek kaliteli ZnO ince filmeri, 180 ºC düşük sıcaklıkta çinko organik kaynağı ve karbon dioksit (CO_2) gaz karışımları kullanarak plazma güçlendirilmiş kimyasal buhar birikimi yöntemi ile Si (100) alttaş üzerinde büyütülmüştür. X – ışını kırınımı, optik absorpsiyon spektrumları, katodoluminesans spektrumları kullanarak Zn $(C_2H_5)_2$, CO_2 oranına göre olan gaz akışı ve ZnO ince filmler kalite bağımlılığı incelenmiştir. Bu çalışmada, c – eksenli yönlendiren bir würtzit yapıya sahip yüksek kaliteli ZnO ince filmler elde edilir. XRD ölçümü 34.42ºC' de bulunan (0002) ZnO'nun tam genişlik yarı maksimum (FWHM) değeri yaklaşık olarak 0.2º dir. Oda sıcaklığında 365 nm civarında belirgin bir serbest eksiton soğurma zirvesi gözlenmiştir. Ayrıca, 385 nm civarında hiç bir derin düzeyli kusur emisyonu meydana gelmeden güçlü bir serbest eksiton emisyonu gözlenmiştir ve sıcaklık bağımlılığı fotolüminesans spektrumundan incelenir. Bu gözlemler yüksek kaliteli bir ZnO filminin oluştuğunu göstermektedir. Buna ek olarak, NH_3 plazmanın biriktirme odasına bırakılarak Si yüzeyinin nitrürlenmesi film kalitesini iyileştirmenin etkili bir yoludur (Li vd., 2002).

Si (100) üzerinde çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2\ 2H_2O$) sulu solüsyonlarından kimyasal sprey piroliz ile hazırlanan ZnO ince filmlerin ile optik karakterizasyon için erimiş silika alt katmanlarının yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri biriktirme süresi ve alttaş sıcaklığı açısından incelenmiştir. Filmlerin büyümesi sırasıyla düşük, orta ve yüksek sıcaklık aralıklarında, büyüyen, azalan ve sabit büyüme oranları ile alttaş sıcaklığına bağlı olarak üç rejime bölünmektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde büyüme oranı aktive edilmiş bir proses ile kontrol edilir ve birikilen filmler pürüzsüz morfoloji ile filmlere yol açan rastgele yönlendirilmiş ince taneli polikristallerden oluşur. Orta ssıcaklık bölgesinde büyüme oranı yaklaşık 543 K alttaş sıcaklığında maksimuma (15 nm/dakika) ulaşır. Bu durumda tercik edilen c – ekseni yönüne sahip çok pürüzsüz filmler elde edilmiştir. Yüksek sıcaklık bölgesinde birikim hızı buhar fazındaki öncü reaksiyon ile sınırlanır ve birikim etkinlik kaybına ve pürüzlü yüzeylere yol açar. Ts = 543 K' de 15 nm/dakika' den daha yüksek büyüme hızı elde edilebilir. Filmlerin fiziksel özellikleri X – ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskopisi ve X – ışını fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilmiştir (Ayouchi vd., 2003).

Oksijen basıncının ZnO ince filmlerinin yapı ve fotolüminesans üzerindeki etkilerini incelemek için oda sıcaklığında çeşitli oksijen konsantrasyonlarında, doğru akım (DC) magnetron püskürtme yöntemi ZnO filmler üretilmiştir. Artan oksijen oranı ile üretilen filmlerin yapısı çinko fazından çinko oksit faızna, tek kristal ZnO' dan (002) yönelime değişmektedir. Yüksek oksijen basıncında biriktirilen numuneler filmdeki oksijen boşluklarının ve çinko aralıklarının azalmasından kaynaklanabilecek zayif emisyon yoğunlukları görülmüştür. Bu olay, ZnO filmindeki emisyonun oksijen boşluğu ve arayer çinko ile ilgili kusurlardan kaynaklandığını gösterir. Bu numunelerin optiksel geçirgenlik spektrumuna göre, plazma kenarı filmin stokiyometrisinin geliştirilmesi ile birlikte daha kısa dalga boyuna doğru kayar. XRD ölçüm sonuçlarına göre, oksijen konsantrasyonu az olduğundan numunelerin yapısında aynı zaman çinko ve çinko oksit fazları görülmüştür. Ayrıca filmler düşük oksijen konsantrasyonunda mat görünürken, oksijen konsantrasyonu % 40 üzerindeyken daha şeffadır (Hong vd., 2005).

Bir diğer çalışmada, çinko oksit şeffaf ince filmler silisyum ve cam alttaşlar üzerinde doğru akım magnetron püskürtme yöntemi ile metalik ve seramik hedefler kullanılarak üretilmiştir. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve X–ışını kırınımı (XRD) tarafından

gerçekleştirilen analiz sonuçlarına göre film yüzey topoğrafyasında biriktirme tekniği parametrelerinin çok güçlü etkisi gösterilmiştir. Film pürüzlülüğü (RMS), tane şekil ve boyutları, hedef malzeme ile birlikte birikim tekniği parametreleri ile ilişkilidir. XRD ölçümleri üretilen filmlerinin polikristal ve tercihli kristalografik yönelim olarak (002) olduğunu kanıtlamıştır. Bir seramik hedefinden püskürtülen ince filmlerin AFM analizi metalik hedefin yetişdirdiği fimlere kıyasla tamamen farklı yüzey davranışı göstermiştir. Üretilen ZnO ince filmlerin gaz algılama özellikleri büyük ölçüde yüzey morfolojisinden etkilenmektedir. Böylece numunelerin optik, elektriksel özellikler ve yüzey parametreler (RMS ve tane yarı çapları) arasındaki ilişkisi malzemenin gaz algılama potansiyelinin geliştirilmesine yol açmaktadır (Suchea vd., 2006).

Atomik katman biriktirme (ALD) ZnO gibi bileşik yarı iletken ince filmler için çok umut verici bir tekniktir. X – ışını kırınımı (XRD), fotolüminesans (PL) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analiz teknikleri kullanılarak üretilen ZnO ince filmlerin mikroyapısal ve optiksel özellikleri alttaş sıcaklığının etkisine bağlı olarak araştırılmıştır. ALD penceresinin 130 – 180 ºC olduğu tespit edilmiştir. ALD' deki üretilen numunelerin büyüme oranı sıcaklık penceresi haricinde, alttaş sıcaklığı artması ile artmaktadır. Bu teknikte, elde edilen filmlerin kristal kalitesi tüm proses parametreler arasındaki çok güçlü şekikde alttaş sıcaklığına bağlıdır. ZnO ince filmlerin kristalliliği ALD döngüsü başına proses süresinin arttırılmasıyla veya tavlama sonrası işlem sonunda geliştirilir. Tavlama sıcaklığı 600 ºC' den 1000 ºC' ye yükseldiğinde, filmlerin tane boyutları artmaya eğilim gösterir ve tahıl şekli solucan benzeri uzunlamandan yuvarlak şekle dönüşme eğilimi gösterir. ALD tekniği ZnO ince filmlerin büyütülmesi için diğer tekniklerle karşılaştırıldığında çok düşük sıcaklıkta bir işlem olduğundan son – tavlama işlemi daha iyi ışık yayma özelliği için bu teknik tarafından büyütülen ZnO ince flimin vazgeçilmez parçası gibi gözükmektedir (Lim ve Lee, 2007).

Al katkılı çinko oksit ince filmler kimyasal sprey piroliz tekniği ile hazırlanmıştır. Katkı maddesi konsantrasyonu (Al/Zn cinsinden) 0 ila 1.5 % arasında değişir. Filmlerin yapısal analizi tüm numunelerin polikristal oluştuğunu ve (002) tercih yönünde altıgen würtzit yapısına sahip olduğunu ortaya çıkarmaktadır. En belirgin piklerden hesaplanan örgü sabitleri ICDD referans modeliyle iyi bir şekilde uyumlu bulunmuştur: çinko oksit, 01 – 080 – 0074 (a = 3.2535 Å ve c = 5.2151 Å). Filmlerin metanol buharına karşı algılama özellikleri, 200 – 350 ºC aralığında farklı çalışma sıcaklıklarında havadaki çeşitli metanol

konsantrasyonları için araştırılmıştır. Katkısız ZnO filmine kıyasla, Al katkılı filmler metanol buharına karşı daha yüksek hassasiyet göstermektedir. İncelenen Al katkılı ZnO numunelerin içinde sadece 0.5% Al katkılı ZnO filmi 275 ºC' de, hava şartlarında 500 ppm metanol buharında maksimum tepkiyi (yaklaşık % 44) gösterir. Buna ek olarak, katkısız ZnO ince filmler için aynı havadaki metanolün çalışma sıcaklık ve konsantrasyonunda tepki değeri yaklaşık olarak % 17' dir. Üstelik elde edilen filmler daha yüksek çalışma sıcaklıklarında metanol buharına hızlı tepki ve iyileşme gösteriyor (Sahay ve Nath, 2008).

Çinko oksit ince filmleri sol – jel spin kaplama yöntemi kullanarak mikroskop cam alttaşlar üzerinde biriktirildi. Başlangıç tuzu kaynağı olarak çinko asetat (ZnAc) dehidrat kullanıldı. Monoetanolamin solüsyonunda ZnAc'nin çözülmesi ile homojen ve kararlı bir solüsyon hazırlandı. Spin kaplı ince filmlerin 250 ºC' de her bir kaplamadan 5 dakika sonra önceden ısıtılmasının ardından ZnO ince filmleri elde edildi. Filmler sekizinci tabakanın birikiminden sonra havada 1 saat 300 ºC, 400 ºC ve 500 ºC sıcaklıklarda tavlandı. Hava ortamındakı ısıl tavlamanın sol – jel yöntemi ile elde edilen ZnO ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi araştırıimiştir. X – ışını kırınımı kullanrak toz ve ince filmler karalterize edildi. XRD analizi tavlanmış ZnO ince filmlerinin würtzit yapıya sahip tak fazlı ZnO'dan oluştuğunu ve c – ekseni tane yönünü gösterdiğini ortaya koydu. Tavlama sıcaklığının arttırılması c – ekseni yönünü ve filmin kristal boyutunu arttırmıştır. Tavlanmış filmlerin ortalama geçirgenlik değeri görünür bölgede (400 – 700 nm) % 80'dan daha yüksektir. Üretilen ZnO ince filmlerin hesaplanan optiksel bant aralığı 3.26 eV ve 3.28 eV aralıktadır. Bu sonuçlar özlü ZnO'nun bant aralığı değerlerinin içinde yer almaktadır. Tavlanmış ince filmlerin SEM analizi tamamen farklı yüzey morfolojisi davranışı göstermiştir (Raoufi ve Raoufi, 2009).

Bu çalışmada 100 nm kalınlığına sahip ZnO ince filmleri radyo frekansı magnetron püskürtme yöntemiyle cam, kapton ve silikon gibi farklı alttaşlar üzerinde biriktirilmiştir. Hazırlanan filmlerin yapısal analizi polikristal olduklarını ve würtzit (altıgen) yapısına sahip olduklarını gösterir. Kapton alttaş üzerine birikilen ZnO katmanı sırasıyla cam ve silisyum üzerine birikilmiş diğer iki ZnO örneğiyle karşılaştırıldığında, alttaş yüzeye paralel (0 0 2) düzlem ile kristalitlerin daha güçlü oryantansyonu göstermektedir. Her üç katmanın pürüzlülük değeri ZnO / cam için 1.7 nm, ZnO / Kapton için 6.8 nm ve ZnO / silikon için 2.4 nm olarak elde edilmiştir ve bu değerler hazırlanan filmlerin nano boyutta olduğu ispat

etmektedir. Kapton alttaş üzerine biriktirilen ZnO tabakası için daha yüksek değer bu numuneyi güneş pilleri uygulamaları için uygun hale getirir. İnce filmlerin iletim spektrumları kuvvetli şekilde birikim koşullarına bağlıdır. Bu çalışmada yapılan birikim koşullarına göre şeffaf iletken ZnO tabkası VIS ve NIR alanlarında iyi iletim oranına (% 78 – 88) sahiptir. Soğurma spektrumundan hesaplanan optik yasak enerji değerleri cam ve kapton altaşşlar üzrinde birikilen ZnO filmler için sırasıyla 3.23 ev ve 3.30 eV olarak elde edilmiştir (Prepelita vd., 2010).

Çinko oksit (ZnO), ince film sensörleri, transistörler, ve güneş pilleri gibi şeffaf geniş alanlı elektronik uygulamalar için çok umut verici bir elektronik malzemedir. Bu çalışmada doğru akım (DC) magnetron püskürtme biriktirme tekniği kullanarak ZnO ince filmleri hazırlanmıştır. 150 nm ila 750 nm arasında değişen farklı kalınlıklarda ZnO filmleri cam alttaş üzerine birikilmiştir. Birikim basıncı 12 mTorr ila 25 mTorr arasında değişirken, alttaş sıcaklığı oda sıcaklığından 450 ºC arasında değişmektedir. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM), UV – Vis spektrofotometre kullanılarak film kalınlığı, birikim basıncı, ve alttaş sıcaklığının ZnO ince filmlerin yapısal ve optiksel özelliklerinin üzerinde etkisi araştırılmıştır. AFM sonuçlarına göre, film kalınlığının, birikim basınç ve alttaş sıcaklığının artması, birikilen ZnO ince filmlerin cam alttaş üzerinde taneli yapı büyümesi artmasına neden olmaktadır. Bu filmlerin optik iletimi görünür dalga boyu aralığında ortalama % 60' ın üzerinde göstermektedir. Çalışmanın sonuçlarına göre daha yüksek birikim basıncı ve daha yüksek alttaş sıcaklığı, ZnO numunelerinin optiksel geçirgenliğinin artmasına neden olmaktadır. Film kalınlığı, birikim basıncı, ve alttaş sıcaklığı gibi püskürtme parametrelerinin uygun şekilde ayarlanmasıyla, çeşitli mikroyapılar ve optiksel özellikler (Hoon vd., 2011).

Şeffaf ZnO filmler RF – magnetron püskürtme (1.78 MHz) ile hafifçe preslenmiş ZnO toz hedefi kullanılarak cam alttaş üzerinde sentezlenmiştir. Birikimler üç hareketsiz argon bançta (0.25 Pa, 0.30 Pa ve 0.45 Pa) iki alttaş sıcaklıkta (100 ºC ve 400 ºC) taşınmıştır. X ışını kırınımı (XRD), X – ışının reflektrometre, ve spektroskopik elipsometre kullanarak püskürtme koşullarının rolü ZnO ince filmlerinin nano yapı, optiksel özellikler ve morfolojisi üzerinde incelendi. XRD ölçümlerine göre ZnO filmleri nano boyutta (00l) yönelimini ortaya koymaktadır. XRR analiz verilerine göre iki katmanlı bir yapı kanıtlanmaktadır. 400 ºC sıcaklıkta 0.3 Pa' da hazırlanan numunelerin alt katmanı 4 nm olup

ve ZnO_{1-x}' de yüksek oranda oksijen oluşmasından, 53 nm kalınlığa sahip olan üst katman ZnO ile devam etmektedir. Elektriksel ölçümlere göre iletkenlik ve sıcaklık arasındakı bağıntı en iyi Mott değişken aralık hopping kanunu ile tanımlamaktadır. 400 ºC'de elde edilen örneklerin direnci önemli derecede daha düşüktür (Besleaga vd., 2012).

ZnO ince filmleri, metalik Zn termal oksidasiyon, sol – jel ve RF püskürtme gibi üç farklı yöntem ile birktirildi. ZnO filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri X – ışını kırınımı (XRD), X – ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikrokopu (SEM), Raman spektroskopisi, fotolüminesans (PL), ve UV ölçümleri kullanılarak sistematik olarak incelendi ve karşılaştırıldı. Üç farklı tekniğin uyguladığı filmlerde stoikkometrik ve yüzey morfolojik farklılık gözlenmiştir. Isı ile oksitlenmiş ZnO filmleri ve sol – jel'den türetilen ZnO filmler doğal olarak dokulu bir yüzeye sahipken, püskürtülmüş ZnO filminin yüzeyi nispeten pürüzsüzdür. Pd / ZnO Schottky kontağının elektrik taşıma özellikleri mikroprob düzenleme kullanılarak incelendi. İdealite faktörü ve bariyer yüksekliğinin değerleri ısı ile oksitlenmiş ZnO ince filminin Schottky kontağı için önemli derecede iyi bulundu. Bu çalışma basit ve ucuz bir büyüme tekniği ile üretilen Pd / ZnO Schottky tipi kontağın geleneksel metotlar kullanarak üretilen Schottky diyotlarının yerine elektronik ve opto – elektronik uygulamalar için kullanabileçeğini gösteriyor (Singh vd., 2013).

Bu çalışmada nano yapılı çinko oksit ince film sensörleri sprey piroliz yöntemi ile hazırlandı. X–ışını kırınımı (XRD), UV–Vis spektrometresi, fotolüminesans spektrometresi, ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanarak sırasıyla üretilen ince filmlerin yapısal, optiksel, fotolüminesans ve morfolojik özellikleri araştırılmıştır. ZnO filmler üzerindeki 400 ºC hava ortamında yapılan ısıl işlem onların tanecik dağılım ve boyutlarının üstünde etkili plduğu bulunmuştur. Ayrıca, bu ısıl işlem c – ekseni yönemli ince filmler için gereklidir. Bu iyileştirme, 3.4 eV'den 3.53 eV'ye optik bant aralığında bir artışa eşlik ediyor ve bu da özel olarak tasarlanmış püskürtme memesi kullanılarak hazırlanan ZnO ince filmlerinin tekdüzelik olduğunu doğruluyor. Isıl işlemden sonraki SEM mikrografında, iyi büyümüş ZnO taneleri ile parçacıkların düzgün dağılımı ortaya çıkmıştır. Hidrojen algılama ölçümü tavlanmış ZnO filminin, diğer kaplanan filmlere göre çok daha yüksek tepki verdiğini gösterdi. Sensör yanıtının büyüklükleri ve tavlama bağımlılığı, filmlerin kriatal boyutuna bağlı olarak önemli ölçüde farklılık gösterir (Vijayalakshmi vd., 2013).

Nano yapılı ZnO ince filmler DC reaktif magnetron püskürtme tekniği ile cam alttaş üzerinde biriktirildi. 40, 100 ve 300 nm olmak üzere üç farklı kalınlığa sahip ince filmler hazırlandı ve daha sonra 450 ºC' da tavlandı. Üç tavlanmış filmin yapısal, topografik ve optiksel özellikleri X – ışını kırınımı (XRD) analizi, atomik kuvvet mikroskopu (AFM), UV – Vis ve fotolüminesans spektrofotomtreler ile incelendi. Üretilen filmlerin karbon dioksit (CO_2) gaz algılama davranışı 500 – 10.000 ppm konsantrasyon aralığında detaylı olarak araştırılmıştır. Algılama performansı çalışma sıcaklığının yanı sıra ZnO film kalınlığına göre optimize edilmiştir. 300 ºC çalışma sıcaklığıda, 40 nm kalınlıktaki ZnO filmler daha kalın diğer ince filmlere göre daha iyi tepki verme özelliklerine sahiptir. 1000 ppm CO_2'ye karşı bir yanıt ve geri kazanım süresi 20 saniye olan maksimum 1.13 hassasiyeti (%) gözlenmiştir (Kannan vd., 2014).

Yüksek kaliteli ZnO ince filmleri yüksek vakum altında RF magnetron püskürtme yöntemi ile farklı alttaş sıcaklık derecesinde (100 – 500 ºC) hazırlanmıştır. X – ışın kırınımı sonuçlarına göre üretilen ince filmler polikristal yapıya sahip olup ve filmlerin kristal yapısı kullanılan alttaş sıcaklığının artışı ile artmaktadır. AFM sonçlarda gösterildiği gibi filmlerinin tane boyutunun arttırılmasında alttaş sıcaklığı önemli bir rolü vardır. Optik enerji aralığı (3.60 – 3.46 eV), kritalleşme derecesive serbest elektron sayısının artması nedeniyle bu filmlerin alttaş sıcaklığının artmasıyla azalmaktadır. Araştırılan ince filmler için yüzey sıcaklığının optik ve dielektrik sonuçlarının degiştirilmesi için önemli bir kural olduğu görülmüştür (Ali vd., 2014).

Yüksek güçlü impuls mıknatıslı püskürtme kullanarak ince çinko oksit (ZnO) filmleri, 150 ºC' ye ısıtılmış alttaşlar üzerinde bir seramik ZnO hedefinden birikilmiştir. Analiz sonuçlarına göre elde edilen filmler güçlü derecede kristalleşme, yüksek oranda (002) dokulu ve düşük yüzey pürüzlülüğe (RMS değeri 10 nm'nin altındadır) sahipler. Biriktirme basıncı ve hedef – alttaş mesafesi filmlerin mikroyapısının üzerinde büyük etkisi vardır. Filmlerdeki doğrultma derecesi, son derece gaz basıncına bağlıdır. 0.93 Pa'dan daha düşük basınçlarda biriktirm, tane boyutlarının bimodal dağılımıyla sonuçlanmıştır. İncelenen tüm koşullar altında, film – alttaş arayüzünde tercih edilen (101) ve (002) yönelimleri arayüze paralel olarak (Reed vd., 2015).

Cu katkılı p – tipi ZnO filmleri, c – safir alttaşlar üzerine plazma yardımlı molekular demeti epitaksi ile büyütülmüştür. Fotolüminesans (PL) ölçümleri valans bant kenarının 0.15 eV üzerinde sığ alıcı durumu ortaya koymaktadır. Hall etkisi sonuçları, p – tipi ZnO ince filmlerin oluşumu için bir büyüme durumu bulunmuştur, ve en iyi iletkenlik 1.54×10^{18} cm^{-3} yüksek delik konsantrasiyonunda, düşük direnç 0.6 Ω cm, ve oda sıcaklığında ortayollu hareketlilik 6.65 cm^2 V^{-1} s^{-1} olarak belirlenmiştir. Cu – katkılı ZnO filmlerin üzerinde metal oksit yarı iletken kapasitör cihazları üretildi ve kapasitans – voltaj ölçümlerinin özellikleri ygunu büyüme koşulları altında Cu katkılı ZnO ince filmlerinin p – tipi olduğunu ortaya koymuştur. Bu numunelerin üzerindeki Seebeck ölçümleri pozitif Seebeck katsayılarına yol açıp ve ayrıca p – tipi iletkenliğini teyit etmektedir. Ayrıca, bu filmlerin yapısal ve optiksel karakteristiklerini belirlemek için X – ışını kırınımı, X – ışını fotoelektronu, Raman ve absorpsiyon spektroskopileri gibi diğer ölçümler yapılmıştır. P – tipi iletkenliğinin, +1 valans durumuna sahip olan Zn yerine Cu' in yer değişiminden neden olmaktadır. Bununla birlikte, tüm p – tipi örnekler zamanla n – tipi türüne dönüşür ve bu olay çoğunlukla ZnO' nun dışsal kusurlarından gelen taşıyıcı dengelemesine bağlı olduğu açıklanmıştır (Suja vd., 2015).

Bu araştırmada yüksek güçlü impuls magnetron püskürtme seramik ZnO hedefinden 150 ºC' ye ısıtılmış alttaşlar üzerinde ince çinko oksit filmleri (~ 100 nm) kaplaması için kullanıldı. Elde edilen filmler, X – ışını kırınımı, geçirimli elektron mikroskopisi, taramalı elektron mikroskpisi ve atomik kuvvet mikrosjopisi ölçümleri ile belirlendiği üzere güçlü kristalik, yüksek oranda hizlanmış (0 0 2) doku ve düşük yüzey pürüzlülüğü (10 nm'den küçük ortalama karekök pürüzlülüğüne) sahiptir. Birikim basıncı ve hedef – alttaş mesafesi filmilerin mikroyaısının üzerinde en büyük etkiye sahiptir. Hazırlanan ince filmlerdeki hizalam derecesi, gaz basıncına büyük ölçüde bağlıdır. 0.93 Pa' dan daha düşük birikim basınclarda tane boyutlarının bimodal dağılımıyla sonuçlandı. Bu araştırmada incelenen tüm koşullar altında film – alttaş arayüzünde, arayüze paralel olarak tercih edilen yönelimler (101) ve (002) olan bir başlangıç büyüme tabakası gözlemlendi ve bu rekabetçi bölgenin kapsamı büyüme koşullarına bağlıdır. Plazma koşullarının film çekirdeklenme ve büyüme üzerindeki etkisinin araştırmak için enerji özünürlüklü kütle spektrometresi kullanılarak belirlenen hedefin zamanla çözülen akım ölçümleri ve iyon enerjisi dağılımları film mikro yapı ile iliskilendirilmiştir (Reed vd., 2015).

Alumium ve titaniyum eşit – katkılı çinko oksit (ATZO) nano yapılı ince filmler, %1 Al ve %0.1 Ti katkıyla cam alttaş üzerine sol – jel tekniği kullanarak biriktirildi. Bu araştırmada hazırlanan ince filmlerin yapısal, morfolojik ve ve yüzey pürüzlülüğünü incelemek için X–ışını kırınım (XRD), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi analiz yöntemleri kullanılmıştır. Optiksel özellikler, spektroskopik elipsometre ve UV–Vis spektrofotometre ile araştırılmıştır. Özdirenç ölçümü için LCR – metre kullanılmıştır. Yapısal analizi elde edilen çinko oksitlerin altıgen wurtzit yapıda olduğunu kanıtlamıştır. Ti katkısı yüzey pürüzlülüğü ve tane boyutu değerlerini sırasıyla 8.2 nm ve 50 nm'ye düşürüldüğü bulunmuştur. Optiksel bant aralığı enerjisi ZnO ve ATZO filmler için 3.23 eV ve 3.26 eV olarak belirlenmiştir. Kırılma indeksi yük taşıyıcı konsantrasyonundaki artışın bir sonucu olarak titanyum katkısı üzerine azaldı. Elde edilen tüm ince filmler görünür dalga boyu bölgesinde % 85'in üzerinde yüksek geçirgenlik gösterilmektedir. Ti değişimi dirençte azalmaya neden olup ve ATZO ince filmi için 13×10^6 Ω cm'lik minimum direnç değeri ölçülmüştür (Davoodi vd., 2016).

Bu araştırmada yüksek kaliteli, düşük pürüzlülük ve kristal çinko oksit ince filmleri optiksel özelliklerini incelemek için silikon (Si) ve kaynaşmış kuvartz (SiO_2) alttaşlar üzerine atomik katman birkim tekniği kullanarak büyütülmüştür. ZnO/Si sisteminin spektroskopik elipsometri sonuçlarına göre kompleks dielektrik sabitlerinin hem gerçek ve hem de sanal kısımlarının büyüklüklerinde ve yakın – bant emiliminde mavi kayma ile önemli düşüş olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ince filmlerin kalınlığı 20 nm'nin altında azalınca emilme kenarında mavi kayma meydana gelmektedir (Pal vd., 2017).

Farklı oksijen kısmi basınçlarında bakır katkılı ZnO ve katkısız ZnO ince filmleri cam alttaşlar üzerine magnetron püskürtme yöntemi ile yapılmıştır. Bu araştırmada hazırlanan numunelerin mikroyapı, yüzey morfolojisi, direnç ve optiksel özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Sonuçlar düşük p'nin kristalleşme bozabileceğini ve bant aralığını azalttığını göstermektedir. Bu ZnO filmleri özellikle yüksek oksijen basınçlardan etkilenmezler. Ama bunun aksine bakır katkılı ZnO numuneler oksijen miktarından önemli derecede etkilenmektedir. Bu çalışmada oksijen boşluklarının, bu numuneleri özelliklerin değiştirilmesinde önemli bir rol oynadığını ve ZnO esaslı filmlerin bant aralığını doğru şekilde modüle etmemize olanak tanıdığını düşündürmektedir. Oksijen basınç miktarını

değiştirerek optiksel baat aralığının 0.5 değerinde bir düşüş gözlemlemekteğiz (Liu vd., 2016).

Farklı kalınlıklara sahip olan nanoyapılı çinko oksit filmleri birikim süresini kontrol ederek cam alttaş üzerine püskürtülmüştür. Daha sonra elde edilen filmlerin morfoloji ve pürüzlülüğü, taramalı elektron ve atomik kuvvet mikroskopları ve X – ışını difraktometre ile araştırılmıştır. Yapı ve yüzey pürüzlülüğü göz önüne alınarak sprey süresinin fonksiyonu olarak iki farklı büüüme modu belirlenmiştir: şematik olarak gösterilen yanal ve dikey modlar. Fotolüminesans geçirgenlik, optik bant aralığı gibi optiksel özellikler ve kırılma indisi, filmin kalınlığının ve yapısının bir fonksiyonu olarak incelendi. Görünür bölgede rtalama geçirgenlik % 80'dan daha fazla olduğu gözlenmiştir. Birikim süresinin artışı ile optik bant aralığı 3.22'den, 3.19'a düşmüştür. Oda sıcaklığında fotolüminesans spektrumları sonucuna göre, bant aralığı ile ilgili ultraviyole keskin bir emisyon ve kusurlarla geniş görünür emisyon gösterilmiştir. Bu makalede geçiş bölgesi 100 nm ve 150 nm kalınlıklarında kurulmuştur. Yanal büyümenin hakim olduğu 46 – 107 nm nm kalınlık aralığında büyüme türleri, çekirdeklenme yerleri tarafından adsorbe edilmek üzere alttaş üzerine yayılır ve pürüzlülüğü azalır (Mortezaali vd., 2016).

Bu çalışmada B içeriği % 0 – 6 aralığında olan bor katkılı ZnO (BZO) filmler RF magnetron püskürtme tekniği ile kuvartz cam alttaşlar üzerine biriktirilmiştir. B katkısını içeren etkisi, BZO ince filmlerin mikroyapı, optik ve elektriksel özellikleri üzerine XRD, SEM, AFM, XPS, PL ve UV–Vis– infrared spektrofotometre ve Hall–etkisi ölçümü ile sistematik olarak araştırılmıştır. ZnO filmlerin kristal kalitesinin, B katkı içeriği %4 olunca arttığında iyileştirilebileceği ve daha yüksek bor içeriğinde bozulabileceği bulunmuştur. Numunelerin tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğü, bor katkı içeriğinin artmasıyla azalır. BZO filmlerinin çekme gerilimi sergiler ve stres miktarı bor içeriği ile artar. Hazırlanan filmlerin geçirgenliğinin görünür bölgede % 90 olduğu ortaya çıkmaktadır. B katkı içeriği % 0'dan % 6'ya yükseldiğinde, bu filmlerin optik bant aralığı, filmlerdeki gerilme stresiyle doğrusal olarak 3.28'den 3.57'ye kadar arttığı tespit edilmiştir. En düşük direnç 1.58×10^{-3} (Ω cm), %2 bor katkı içeriğindeki filmlerde elde edilir. XPS ve PL analizleri, bor katkısı oksijen boşlukları ve çinko arayer kusarların ilerlemesine yer açmaktadır (Mao vd., 2016).

Çinko oksit ince filmlerin yaygın olarak etkili gaz sensör elemanı olarak kullanılması soylenmiştir. Bu çalışmada, nano yapılı ZnO numuneleri basit ve ekonomik ardışık iyon katmanı adsorbsiyon ve reaksiyon (SILAR) tekniği ile hazırlanmıştır. Bu tekniğin sikuslarının nano yapılı ZnO ince filmlerinin yapısal, optik, yüzey morfolojik ve elektriksel özellikleri üzerinde olan etkileri araştırılmıştır. Bu yüzden sentezlenen filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek için XRD, UV–Vis, PL, FESEM ve Hall ölçümü gibi karaterizasyon teknikleri kullanılmıştır. XRD sonuçları yapılan numunelerin altıgen fazında olduğunu onaylamaktadır. FESEM analizi 18–40 nm boyutlarına sahip iyi dağılmış ZnO nano parçacıklarının oluşumunu ortaya koymaktadır. SILAR döngüleri, nano yapılı ZnO filmleri sentezinde önemli bir rol oynadığını ve artan SILAR döngüleri ile tane boyunun artmaya devam ettiğini bulmuştur. Çalışmadaki optiksel analizlere göre hazırlanan numunelerin oksijen boşluklarının varlığını doğrultmuştur. Bu deneyde elde edilen filmler 100–200 ppm'lik konsantrasyonda NO_2 gazına maruz bırakılmıştır ve ortaya çıkan geçici direnç kaydedilmiştir. 30 SILAR döngüsünde sentezlenen nnao yapılı ZnO filmler gaz algılama performansının geliştirilmesini ve önemli ölçüde daha yüksek tepkiler (ppm başına %5) sergilediğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu çalışmada yapılan ZnO ince filmi gaz sensörleri çok düşük konsantrasyonda tehlikeli NO_2'ye duyarlıdır (100 ppm). Bu rapor düşük maliyetli ve etkili gaz algılama uygulamaları için nano yapılı ZnO ince filmlerin imalatında yeni yön kazandırmaktadır (Patil vd., 2017).

Metal oksit ince filmlerin kristal yönelimi, çoğunlukla yapısal, optik ve yüzey özelliklerini modüle eder. Bu araştırmada aynı çizgide bakıldığında, (002) kristalin düzlemler boyunca yönlendirilmiş yüksek oranda dokulu çinko oksit ince filmlerinin yapısal, mikroyapısal, optik ve gaz algılama özelliklerini sistematik olarak araştırılmıştır. Bu araştırmadakı numuneler maliyet–etkin yaş kimyasal sentez yolu ile hazırlanan öncü solüsyonun spin dödürmeli kaplama metodu kullanrak kuvartz alttaş üzerine biriktirilmiştir. Yetiştirilen filmlerin yapısal ve mikroyapısal özellikleri sırasyla XRD ve FESEM analiz yöntemleri kullanarak incelenmiştir. Ek olarak, sentezlenen filmlerin optik özellikleri UV–Vis ve PL spektroskopisini analiz ederek araştırılmıştır. Kaydedilen absorbsiyon spektrumu inceleyerek filmlerin bant aralığı enerjileri tahmin edilir. Bu deneyde sentezlenen filmlerin gaz algılama özellikleri farklı çalışma sıcaklıklarındaki çeşitli zehirli ve yanıcı gazlara maruz kalındığında ıncelenmiştir. Bu çalışmada kaplama sayısı değişince elde edilen filmlerin kalınlıkları değişerek hazırlanan ZnO ince filmlerin fiziksel özelliklerinin üzerine etkili

olduğu ortaya koyulmaktadır. Sonuç olarak bu çalışmanın ortamdakı diğer gazların mevcudiyetinde oldukça yanıcı ve patlayıcı hidrojen gazı tespitinde, cihaz imalatı için yol açabileceği ileri sürülmektedir (Pati, 2017).

Yerli olarak geliştirilen aerosel destekli kimyasal buhar biriktirme sistemi kullanrak ince film diyotları (TFD'ler) ve ince film transistörlerin (TFT'ler) gelişme ihtimalini öne sürdürmüştür. Üretilen yapıların optik, yapısal, elemental ve akım–voltaj karaketrizasyonu TFD ve TFT'ler için yapılmıştır. UV–Vis spektroskopisi tekli ve çok katmanlı ince filmlerin ortalama geçirgenliğinin % 80 ila % 95 arasında değiştiğini göstermektedir ve bu sayede çok şeffaf bir birikim elde edilmiştir. XRD sonuçları filmlerin çok kristalli yapıya sahip olduğunu ortaya çıkarmaktadır. In/n – ZnO/n+ ve Al: ZnO/In çift katmanlı yapısının I–V karakteristikleri TFD'nin imal edilmesini önermektedir. Bu deneyde briyer yüksekliğinin (BH) doğrusal bağımlılığı ve üretilen TFD'nin idealite faktörünün üstel olarak düşmesi sıcaklık artışı ile gözlenmiştir. Modifiye Richardson çizdirmesi, In/n – ZnO/n+ ve Al: ZnO/In TFD'nin BH ve Richardson sabitindeki homojensizliği ölçmek için kullanılmıştır. Bu araştırmada elde edilen TFT yapısının transfer ve verim özellikleri, p–kanallı TFT sistemi için olanlarla uyum içindedir. TFT'nin eşik voltajı, doygunluk alanı etken hareketliliği, alt eşik değeri salınımı ve akım açma/kapama oranı sırasyla 2.2 V, 24.3 cm^2 V^{-1} s^{-1}, 0.23 V/onluk devre ve 36 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak kaushik ve arkadaşları bu incelemede tamamen şeffaf TFT tasarımında ve geliştirilmesinde uygun şekilde kullanılması olasılığının yüksek olduğunu kanıtlamıştır (Kaushik vd., 2017).

Bu çalışmada $SrTiO_3$ (001) ve (111) alttaşlar üzerine % 5 bakır katkı uygulanmış epitaksiyel ZnO ince filmlerinin kristal yapısı ve manyetik özellikleri araştırılmıştır. Bu makalede tek kristali olan (001) ve (111) yönelimli $SrTiO_3$ alttaşlar üzerine epitaksiyel ZnCuO ince filmler pals lazer birikim metodu yardımı ile hazırlanmıştır. Oksijen atmosferinde biriktirilen filmlerde, farklı alttaşlarda benzersiz kristalografik büyüme yönleri gözlenirken, vaküm altında büyütülen filmlerde metalik fazı tespit etmişlerdir. (111) $SrTiO_3$ alttaşın üzerine birikilen altıgen yapıda olan Cu katkılı ZnO ince filmler arasında tek bir epitaksiyel ilişki göstermektedir. Ama tam tersine, (111) $SrTiO_3$ alttaş üzerine brikilen bakır oksit filmler arasında çift epitaksiyel büyüme ilişki mevcut olduğunu göstermiştir. Yüksek vakum altında $SrTiO_3$ (111) alttaşlar üzerine hazırlanan epitaksiyel ZnCuO filmler oda sıcaklığında ferromanyetik sinyal sergilemektedir. Yüksek vakum altında büyütülen ZnCuO

ince filmleri XRD sonuçalına göre Cu metalik fazının olduğunu belirlemiştir. Hazırlanan film azaltılmış atomsferde oluşan ve filmde polarite ve dolaysıyla ferroelektriği indükleyen daha büyük, düşük değerli Cu^{+} iyonlarının varlığı nedeniyle düzlem dışında çekme gerinimi göstermişlerdir (Kim vd., 2017).

Bu makalede ZnO ince filmleri, ZnO seramik hedefinden radio frekans (RF) magnetron püskürtme yöntemi ile hazırlanmıştır. Çalışma basıncının sentezlenen film yapısı, yüzey morfolojisi ve fotoelektrik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen ince filmlerin hepsi dolgun, çok taneli ve altıgen wurtzit yapıya, c eksen tercihli oluşmasını ortaya çıkarmıştır. Filmin kristal boyutu ilk önce artan basınç ile arttı ve Hall hareketliliği de artış göstermiştir. Aksine, taşıyıcı konsantrasyonu ve vücut direnci başlangıçta artmadan önce azalmıştır. Üstelik, filmin iç basınç stresi, artan çalışma basıncı ile artmadan önce düşüş göstermektedir. İnce filmlerin tümü, görünür bölgede ortalama %85 oranında yüksek geçirgenlik sergilemiştir. Hazırlanan ZnO filmer için optiksel bant aralığı 3.26–3.28 eV arasında değişmektedir (Fan vd., 2017).

Bu araştırmada katkısız ve farklı Sn katkı konsantrasiyonlarına (% 1, 3, 5, 7) sahip nano yapılı ZnO ince filmler, düşük maliyetli spin kaplama tekniği ile cam alttaş üzerine biriktirilmiştir. Sn katkısının yapısal, morfolojik, optik ve doğrusal olmayan özellikler üzerindeki güçlü etkisi gözlemlenmiştir. X–ışını kırınımı analizlerine göre tüm ince filmlerin tercihen (002) düzlemi boyunca büyümüş olduğunu ortaya koymuştur. Kristalit boyutu, Sn konsantrasyonunun artmasıyla arttığı görülmüş ve ayrıca benzer davranış atomik kuvvet mirkoskopisi analizi ile gözlemlenmiştir. Optiksel incelemeler hazırlanan ince filmlerin şeffaf olduğunu göstermektedir. Sırasyla katkısız ve katkılı ZnO ince filmler için direkt optik bant aralığı 3.16, 3.2, 3.22, 3.34 ve 3.18 eV olarak hesaplanmıştır. Kırılma indisi, doğrusal yatkınlık, lineer olmayan soğurum katsayısı, doğrusal olmayan duyarlılık ve kırınım indisi hesaplanmıştır. Ayrıca, % 7 katkılı ZnO ince filmler için üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik özellikleri Z – tarama tekniği kullanılarak araştırılımış ve -3.75×10^{-8} cm^2/V, -3.76×10^{-3} cm/W ve 0.65×10^{-3} esu olarak bulunmuştur. Teorik ve deneysel üçüncü dereceden doğrusal özellikler arasında iyi bir korelasyon olması ve daha yüksek değerler, birkilmiş filmlerin doğrusal olmayan optik uygulamalarda uygulanabileceğini göstermiştir (Ganesh vd., 2017).

$Na_{2x}Zn_{1-x}O$ ince filmler sol–jel yöntemi ile kuvartz cam alttaşlar üzerine başarıyla sentezlenmiştir. İnce filmlerin mikroyapı, optik özellikler ve UV ışıltepkin üzeine Na içeriğinin etkisi, X–ışını kırınımı, optik absorbans, fotolüminesans ve iletkenlik ölçümleri kullanılarak araştırıımıştır. Bu çalışmadaki sonuçlar $Na_{0.04}Zn_{0.98}O$ ince filminin çok kristalli altıgen wurtzit yapı ve tercihli c–eksen yönelimi sergilemiştir. Bu numune ayrıca en büyük optiksel bant aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Na içeriğinin artmasıyla kristal boyutunda belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Yaklaşık 381 nm'de zayif ultraviyole emisyon bandı ve güçlü bir görünür emisyon bandı fotolüminesans spektrumlarında gözlenmiştir. $Na_{0.04}Zn_{0.98}O$ ince filmi en kısa büyüme ve bozunma süresine (sırasıyla 45 ve 18 saniye) ve en büyük ışıl tepkin sinyaline sahiptir. Bu çalışmadakı sonuçlar orta derecedeki Na katkı yoluyla ışıl tepkin değerini etkili şekilde geliştirilebileceğini göstermektedir. Bu makalede elde edilen sonuçlara göre, Na katkısı ışıl tepki değerini arttırmasından dolayı ZnO tabanlı UV fotodetektölerinin üretimi için çok önemli ve etkili yöntem olduğunu göstermektedir (Lv vd., 2017).

Şeffaf elektrot olarak yüksek şeffaflık ve iletkenliğe sahip aluminium katkılı çinko oksit (AZO) tam şeffaf ve görünmez yüzey akustik dalga (SAW) rezonatörler amaç ihazlar için cam alttaşlar üzerine üretilmiştir. Bu araştırma magnetron püskürtme yötemi ile hazırlanan AZO şeffaf elektrot olarak kullanan şeffaf SAW rezonatörlerin üretim ve birikim parameterlerin sentezlenen ince filmlerin kristal yapılarının üzerinde olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, numunelerin (0002) yöneliminde düşük pükürtme basıncının ve en uygun püskürtme kuvvetinin yararlı olduğunu göstermektedir. Yapılan deneylerde optimum birikim değerleri, 0.3' Pa birikim basıncı, 300W püskürtme gücü ve 200 °C alttaş sıcaklığı olarak bulunmuştur. Bu yöntemler üretilen şeffaf SAW cihazlar farklı dalga boylarına (16 ila 32 μm) sahiptir ve tüm cihazlar iki tür dalga modu sergilemiştir: Rayleigh ve Sezawa dalgaları (Zhou vd., 2017).

3. TERMİYONİK VAKUM ARK (TVA) TEKNİĞİ

3.1. TVA' nın Çalışma Prensipi

Katodun termoelektrik emisyonunu sağlamak için katot filamanına eğer bir akım uygulanır ise, elektrotlar boyunca yüksek bir voltaj uygulanmış olcaktır. Belirli güç seviyesinin üzerinde elektron bombardımanı ile anot potasında bulunan malzeme önce erir ve bir süre sonra buharlaşmaya başlar. Sonuç olarak, buharlaşan metal atomların kararlı durum yoğunluğu elektrotlar arası boşlukta belirlenir. Anot ve katot arasında uygulanan voltaj yeterince yüksek ise elektrotlar arasında parlak bir deşarj meydana gelir. Bu deşarj daha önce emisyon spektrumu araştırmaları ile kanıtlanabileceği gibi saf metal buharı altında çalışır.

Bu deşarjın sürekli olarak işletilmesi iki temel şartı gerektirir;

(1) Elektrotlar arası boşlukta yeterli yüksek buhar yoğunluğu üretmek için anotta yeterli yüksek buharın üretilmesi

(2) Antipolar difüzyon ve rekombinasyona bağlı olarak yük taşıyıcılarının sürekli kaybını telafi etmek için aralarındakı elektrotsuz alan içindeki elastik olmayan elektron–atom çarpışmalarından dolayı yeterli yüksek bir yük taşıyıcı üretimi.

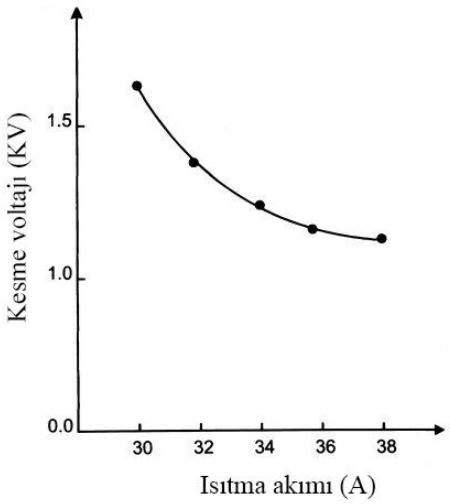
Katottan gelerek ısıtan elektronların ve metal atomlar ile çarpışmalarını iyonize eden elektrotlar arası boşlukta üretildiği varsayılmaktadır (Ehrich vd., 1998). Elektron üretimi ısıtılmış katot filamanından çıkan elektron akımı ile yönetilir ve katot bu elektronları hızlandırarak düşer. Anoda doğru hızlandırılan elektronlar, anoda düşer. Anoda giderilen güç, ark akımı ve anot düşmesi ile belirlenir. Anottaki yeterli buharlaşmayı sağlamak için bu güç anodik güç kayıplarının üstesinden gelmek için belirli bir seviyeyi aşmalıdır. Şekil 3.1'de tanımladığı gibi elektrot düzenleme açısı w=0' dır. Pozitif eğim olan düşük akım dalları karakteristiğinin katodun termiyonik yayılımı ile belirlendiği ve anodun belirgin bir şekilde buharlaştığı vakum diyotlarının özelliklerini temsil eder. Maksimum voltajlar yukarıda tanımlanan koşulların anodik buharda bir deşarjın ateşlenmesine izin verdiği ateşleme noktasına karşılık gelir. TVA'nin ateşlenme voltajı elektrodlar arası mesafenin artmasıyla artar. Daha yüksek akımlara doğru eğriler ateşlenmiş TVA deşarjlarını temsil eder. Bu özelliklerin dallarında çalışma voltajı daha yüksek ark akımlarına doğru azalır.

Hiperbolik biçimdeki karakteristiğin yukarıda bahsedilen modelle açıklanabilir. Bu düzendeki karakteristiğin negatif eğimi dengeli bir çalışma için balast direnci gerektirir. Uygun bir balast direnci ve çalışma voltajının ayarlanması ile TVA'yı bu karakteristiğinin her noktasında kullanabiliriz.



Şekil 3.1 Bakır malzemesinde TVA tekniği ile filaman akımına karşı ateşleme gerilimi grafikleri

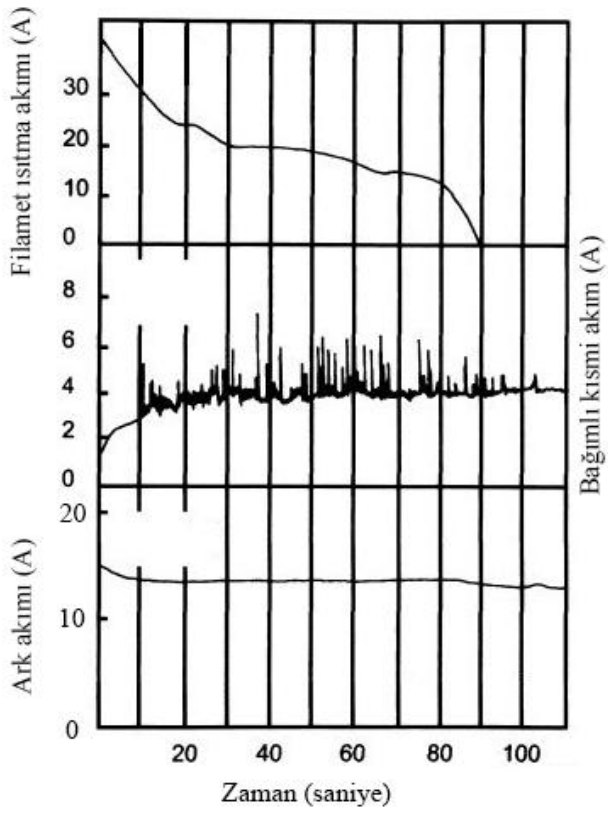
Şekil 3.2'de kesme voltajının U_b, katot ısıtma akımına I_f, bağımlılığını göstermektedir. Görüldüğü gibi elektrotlar arası alanda artan elektron sayısının varlığına bağlı olarak, katot sıcaklığının artması yani filament akımı arttıkça U_b azalmaktadır. Deşarj karakteristiğinin malzeme ve geometrik faktörlere bağımlılığı farklı parametrelerin zıt etkileri nedeniyle oldukça karmaşıktır. Bununla birlikte bu parametreler çok önemlidir ve belirli bir buharlaştırıcı malzeme için elektrodların tasarımı ve bunların göreceli konumu dikkatle seçilmelidir.



Şekil 3.2 Bakır malzemesinde TVA tekniği ile filaman akımına karşı ateşleme gerilimi grafikleri (Ehrich vd. , 1998)

Burada, bu önemi göstermek için sadece iki örnek verilmiştir; ince duvarlara sahip pota için, pota ateşlenmeden kısa bir süre sonra katottan çıkan demet elektron ışınının büyüklüğü tarafından belirlenen bir noktada ısıtılır. Bu durumda, bu nokta da anodik malzemenin aşırı derecede ısınma oluşur ve tüm erimiş malzeme kendi buhar basıncı ile atılır. Anodik pota duvarı çok kalın ise, anot desteğine ısı iletkenliği nedeniyle potadan yüksek güç kayıpları oluşur. Anottan böyle yüksek elektrik kaybı bile TVA'nın ateşlenmeşini önleyebilir. Daha yüksek akımlar için sadece birkaç araştırma yapılmıştır. Bunun nedeni, bu tür deneylerde TVA'nın 8 A üzerindeki akımlarda çalışmanın zor olmasıdır çünkü kısa çalışma süresi sonunda filamentin ömür süresinden kaynaklanan problem onun bozulmasına neden olup ve sıkca değiştirilmesine yol açar. Bununla birlikte, TVA'nın kaplama uygulaması açısından istikrarlı çalışma için çalışma parametrelerini daha sonra yüksek biriktirme oranları ile daha yüksek akımlara genişletmek arzu edilir. TVA'nın çalışma aralığını 10 A'nın üzerinde olan akımlara kadar genişletmek için Wehnelt silindirin daima deşarj akımının bir bölümünü taşıdığına gözlemledik. Bu özelliği daha ayrıntılı araştırmak için güç kaynağı uygulandı ve bu da filament ve Wehnelt boyunca geçen kısmi akımları belirlememizi sağladı. Bu güç kaynağı TVA'nın empedansına bağlı olarak uygun rejimi otomatik olarak seçer.

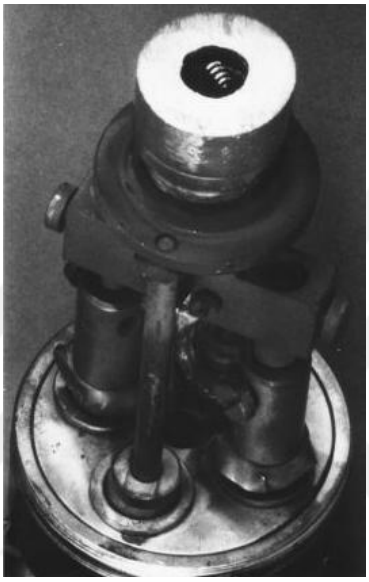
Şekil 3.3'de elde edilen tipik bir sonucu yani alüminyum–TVA için farklı kısmi akımlara karşı çalışma süresini ortaya çıkarmaktadır. Alt eğri, 13 A'lik sabit toplam ark akımını göstermektedir. Orta eğri filament ısıtma akımı (üst eğri) 38 A'dan sıfıra çevrilirken zaman sarımı boyunca zaman bağlı kısmi akım gösterir. Görülebileceği gibi filament akımı geri çevrildiğinde zaman sarımı daha fazla akım toplar. Sonunda, filament akımı olmadan akımlar belirli bir dağılıma ulaşır ve muhtemelen kendiliğinden ısınmaya bağlı olarak filament yaklaşık 9 A taşırken, Wehnelt yaklaşık olarak 4 A taşır. Bu sonuç filaman boyunca kısmi akımın azaltılması ve böylece yüksek akımlarda çalışma süresinin uzatılması için bütün ark akımını bölme olasılığını ifade eder. Buna ek olarak filament akımının düşürülmesi esnasında, Wehnelt ısınmayla kırmızı dönüştüğü de görüldü. Bu durumda, anodik buharlaşmadan erime ve düşme metalin Wehnelt'de birikmesine neden olur. Bu gözlem, işlem esnasında buharlaşan anottan gelen istenmeyen birikimler, Wehnelt'in temizleme ihtimalini gösterir. Şekil 3.3'de gösterilen etki filamanın ısıtılması yani filaman akımı I_f'in açılmasıyla zamanla tersine çevrilebilir.



Şekil 3.3 Toplam deşarj akımı (alt eğri), filament akımının (üst eğri) değişim sırasında Wehnelt'deki kısmi akımın zaman (orta eğri) (Ehrich vd., 1998)

3.2. TVA Deşarj Tasarımı

Katot, 20 mm çapında ve 8.5 mm çaplı bir ön delikli molibden Wehnelt silindir içine monte edilmiş bir 0.6–0.8 mm çaplarına sahip ısıtılmış filamentden oluşmaktadır. Filament önden silindirin deliğine sadece ön yüzeyi düzleminde yerleştirilir. Bu deneylerde kullanılan katotun fotoğrafı Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



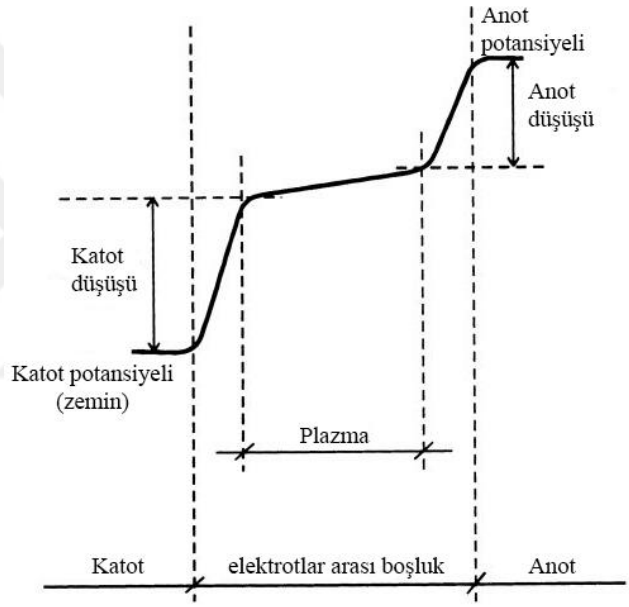
Şekil 3.4 Ön delik ve filaman ile birlikte ne zaman deliğe yerleştirildiğini gösteren katodun fotoğrafı (Ehrich vd., 1998)

Anot, buharlaştırılacak malzemeyi içeren pota biçimindedir. Katot – anot mesafesi deneleyler sırasında 5–10 mm arasında değişmektedir. Bu elektrotlar vakum odasının içine monte edilmiştir. Daha düşük basınçta bile ark işlemi gerçekleşebilmektedir. Şekilde gözüktüğü gibi anot ve katot arasındakı açı değiştirebilmektedir. Daha önce sunulan sonuçlara göre diğer parametreler arasında, bu açı enerjik iyonlar elde etmek için önemli bir parametre sayılır. Elektrotlar maksimum 20 A akım sağlayacak şekilde direkt akım (DC) yüksek gerilim (2.5 kV) güç kaynağına bağlanır. Deşarj akımı, uygun balast dirençler ve DC voltaj ayarı ile kontrol edilir (Ehrich vd., 1998).

3.3. Potansiyel Dağılımı

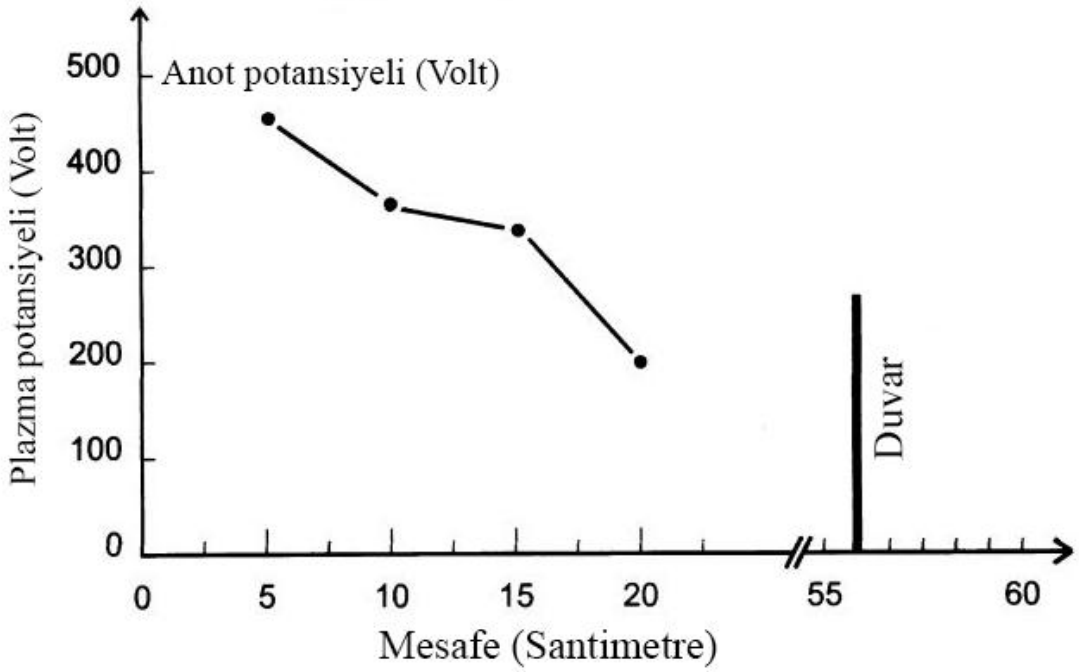
Şekil 3.5, TVA'nın elektrotlar arası boşluğunda varsayılan potansiyel dağılımını şematik olarak göstermektedir. Daha önce de belirtildiği gibi anoda buhar üretimini

sağlamak ve böylece deşarjın sürdürülmesini sağlamak için yüksek anot düşüşü mevcut olmalıdır. Katotun 10–20 V düzeyinde düştüğü yaygın ısıtılmış katot deşarjlarının aksine, TVA şaşırtıcı derecede yüksek katot düşüşüne sahiptir ve bu katot düşüşü elektrodların göreceli pozisyonlarına (Şekil 3.1'deki açı), katot sıcaklığı ve elektrodlar arası mesafesi d'ye bağlıdır. Bunun nedeni anottaki buharlaşmadan ötürü elektrotlar arası boşlukta güçlü buhar yoğunluğu gradyanının varlığıdır ve bu nedenle katottaki buhar yoğunluğu yukarıda belirtilen parametrelere bağlıdır. Katottaki düşük buhar yoğunluğu deşarj sürdürme için elektrotlar arası boşlukta yeterli sayıda şarj taşıyıcısı üretmek için yüksek bir katot düşüşü gerektirir (Musa vd., 1997).



Şekil 3.5 TVA deşarjı içindeki potansiyel dağıtım şeması (Ehrich vd., 1998)

Katot topraklanmış kanala bağlı olduğu için elektrotlar arası plazma ile pota arasındaki potansiyel düşüş katodun düşmesine eşittir. Musa ve arkadaşlarının (Musa vd., 1997) gösterildiği gibi bu katot düşüşü w, I ve d için uygun çalışma parametrelerini seçerek yaklaşık 200 V'a kadar bir değere ayarlanabilir. Elektrotlar arası plazmada üretilen iyonlar, katottan düşme ile temsil edilen enerji ile kanalın metalik duvarlarına ulaşır.



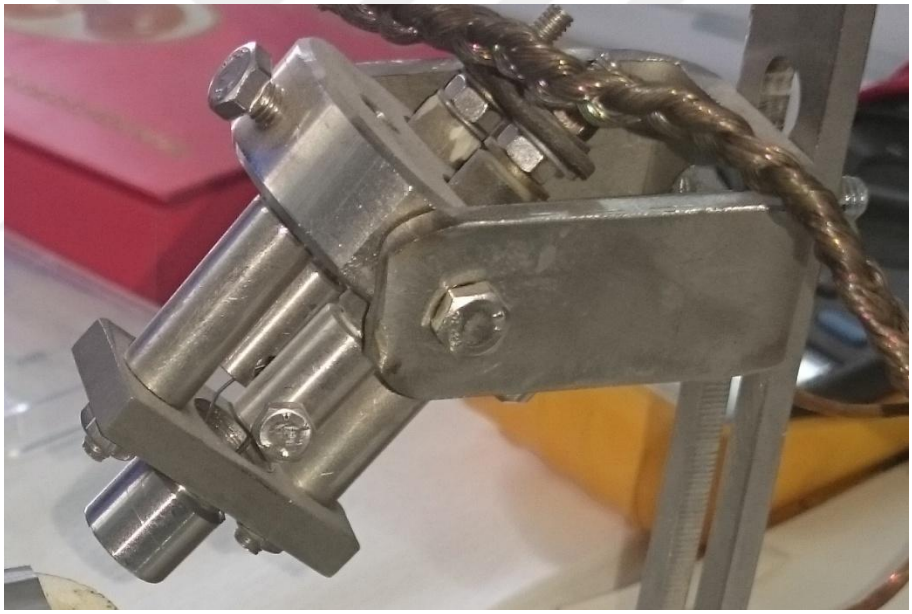
Şekil 3.6 Deşarj ile topraklanmış vakum kanal duvarı arasındaki potansiyel dağılım (Ehrich vd., 1998)

Şekil 3.6'de gösterildiği gibi elektrotlar arası plazma ile kanalın duvarı arasındaki potansiyel dağılım bile enerjik iyonlarla dielektrik yüzeylerin bombardımanını mümkün kılmaktadır. Bu şekilde, pota içindeki anot belirli bir mesafede yerleştirilmiş olan dielektrik yüzeyi elde edilebilir zamanda elektrodlar arası plazma ve alt–tabaka yüzeyinin (yüzen) potansiyeli arasındaki farkı ile belirlenen enerji ile iyonları alır. Deşarj ve alt tabaka arasındaki mesafe mümkün olduğunca büyük enerjik iyonlar ile bombardımanı destekliyor. Duvara yerleştirilen ince bir dielektrik materyalin, plazma potansiyeli ve duvar arasındaki potansiyel düşüşe göre yaklaşık olarak bir enerjiye sahip olan iyonlarla bombardımanı beklenebilir. TVA tarafından üretilen plazma %20 'ye varan oranda yüksek oranda iyonize edildiğinden bu işlemle yüzeylerin önemli miktarda iyon bombardımanı sağlanabilir (Ehrich vd., 1998).

Plazma ark deşarji filament tarafından gönderilen elektronların anot yönünde bir Wehnelt silindirin içinden bombardımanı ile elde edilir. Potadan birikilen malzeme bu hızlandırılmış elektronlar tarafından buharlaştırılana kadar ısıtılır. Anot üzerinde artan bir pozitif DC yüksek voltaj uygulanır ve sonuç olarak materyallerin iyonları hızlı elektron nötr çarpışmaları ile ortaya çıkar.

İyonlaşma derecesi anot maddesini sürekli olarak buharlaştıran hızlandırılmış elektronlara ve nötrlerle çarpışmaya bağlı olarak artar ve belirli bir voltaj değerinde parlak bir plazma ateşlenir.

Şekil 3.7'de TVA yöntemi için deney düzeneği özel elektron tabancası konfigürasyonunda ile sağlanmaktadır. Benzer şekilde bu yöntemi kullanarak çok bileşenli ince filmleri elde etme imkanı sağlayan farklı malzemelerin aynı anda birikmesi bile yapılabilmektedir. Elektron tabancaları merkezi eksende optimum mesafeye monte edilen tutucuya göre simetrik olarak düzenlenmiştir. Elektrik ark, katot ve anot materyali karbonu veya metali arasında ateşlenir, metal, yüksek voltajda ve anottaki olaylarla hızlanan elektronlar tarafından sürekli buharlaştırılır. Her elemanın anot sıcaklığı benzer buharlaşma hızlarına sahip olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 3.7 Özel elektron tabancası konfigürasyonunda (Vladoiu vd., 2016)

TVA yönteminin orijinalliği plazmanın ateşlenmesi için sisteme getirilen enerjinin aynı anda elektron tabancası ve yüksek gerilim kaynağı tarafından sağlanması gerçeğinden oluşur. Buharların yaratılması, filaman tarafından yayılan elektronlar ile elektrotlar arasında hızlandırılan anot malzemesinin (örneğin, karbon veya metaller) elektron bombardımanı ile elde edilir. İnce filmlerde, anottan birikilmesi beklenen materyallerin nötr atomlarının yanı sıra enerjik iyonların bombardımanı altında büyüyor.

Vakum koşullarında gerçekleştirilen deşarjı hesaba katarak, bu yöntemin en büyük avantajlarından biri yüksek saflık derecesini içermektedir. Bir başka avantaj da iyonların enerjisi ile katodun düşmesi arasındaki doğru orantıya bağlıdır. Katot, toprak potansiyelindedir, böylece vakum odasının duvarına göre plazma potansiyeli katotun düşmesine eşittir. Bu nedenle, 1 A karakteristik anot akımı için katot düşüşüne eşit potansiyel farkı 500 eV enerjiye kadar iyonları vakum odasının duvarlarına doğru hızlandıracaktır (Vladoiu vd., 2016).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. İnce Film Analiz Teknikleri

4.1.1. X-ışını kırınım (XRD) cihazı

X – ışınları tipik foton enerjileri 100 eV–100 keV aralığında olan elektromanyetik radyasyonlardır. Kırınım uygulamaları için birkaç angstrom ila 0.1 angstrom (1 keV–120 keV) aralığında sadece kısa dalga boylu x–ışınları (sert x – ışınlar) kullanılır. X–ışınlarının dalga boyu atomların boyutlarıyla karşılaştırılabilir oldugundan geniş malzemeler aralığında atomların ve moleküllerin yapısal düzenini bulmak için idealdir. Enerjik x–ışınları materyallerin derinliklerine nüfuz edebilir ve kristal yapı hakkında bilgi sağlayabilir.

X–ışınları genel olarak x–ışını tüpleri veya sinkrotron ışını ile üretilir. Laboratuar x–ışını çihazlarında kullanılan birincil x–ışını kaynağı olan x–ışını tüpünde yüksek gerilim alanına doğru hızlandırılmış ve odaklanmış elektron demeti durağan veya dönen bir katı hedefi bombardıman ettiğinde x-ışınları üretilir. Elektronlar hedef içindeki atomlarla çarpıştığında yavaşlar ve yavaşlarken Bremsstrahlung radyasyonu olarak adlandırılan sürekli x–ışını spektrumu yayılır. Yüksek enerjili elektronlar iyonlaşma süreci boyunca atomların iç kabuk elektronlarını da çıkarırlar. Serbest elektron kabuğu doldurduğunda hedef maddenin enerji karakteristiğine sahip x–ışını fotunu yayılır. X–ışını tüplerinde kullanılan yaygın hedefler sırasıyla 1.54 angstrom ve 0.8 angstrom'luk uyumlu olan dalga boylarına sahip 8 keV ve 14 keV x–ışını yayınlayan Cu ve Mo'yu içerir. X–ışını enerjisi E ve dalga boyu $E = hc/\lambda$ denklemi ile ilişkilidir, burada h, Plank sabiti ve c ise hızdır.

Son yıllarda sinkrotron tesisleri x–ışını kırınım ölçümleri için tercih edilen kaynaklar olarak yaygın bir şekilde kullanılmaya başladı. Sinkrotron radyasyonu dairesel bir saklama halkasında yakın ışık hızında hereket eden elektronlar veya pozitronlar tarafından yayılır. Laboratuvar x–ışını tüplerinden milyonlarca kat fazla yoğun olan bu güçlü kaynaklar çok çeşitli yapısal araştırmalar için vazgeçilmez araçlar haline gelmiş ve birçok bilim ve teknolojideki ilerlemeleri sağlamıştır (Klug ve Alexander, 1974).

X–ışınları öncelikle atomdaki elektronlar ile etkileşir. X–ışını fotonları elektronlarla çarpıştığında, demet ışınından gelen bazı fotonlar aynen bilardo topları gibi birbirinden sıçrayarak kendi yönünde saptırılarak uzalaklaştırılır. Bu x–ışınlarının dalga boyu değişmediyse (yani x–ışını fotonları herhangi bir enerjiyi kaybetmemişse) saçılma sürecinde yalnızca momentum aktarıldığı için elastik saçılma (Thomson saçılımı) adı verilir. Bunlar saçılma deneylerinde ölçtüğümüz x–ışınlarıdır, saçılmış ışınlar materyallerin elektron dağılımı hakkında bilgi taşırlar. Öte yandan, elastik olmayan saçma işlemi (Compton saçılımı) sırasında x–ışınları enerjilerinin bir kısmını elektronlara aktarır ve saçılmış x–ışınları, gelen x–ışınlarından farklı dalga boylarına sahip olacaklardır.

Farklı atomlardan gelen kırınıma uğramış dalgalar birbirilerini etkileyebilir ve sonuçlanan yoğunluk dağılımı bu etkileşimle modüle edilir. Atomlar periyodik olarak kristallerde olduğu gibi düzenlenirse kırınım dalgaları atom dağılımında olduğu gibi aynı simetriye keskin enterferans maksimumlarından (pikler-zirveler) oluşacaktır. Kırınım desenini ölçmek bir materyaldeki atom dağılımını türetmemizi sağlar.

Bir x–ışını kırınım desenindeki tepeler atomik uzaklıklarla doğrudan ilişkilidir. Aşağıdaki resimlerde iki boyutta gösterildiği gibi periyodik olarak düzenlenmiş atomlarla etkileşen bir gelen x–ışını düşünelim. Graf'da yeşil küreler olarak temsil edilen atomlar kristalde farklı düzlemler kümeleri oluşturması (soldaki grafikte renkli çizgiler) görülüyor.

Düzlemlerarası uzalıkları d olan bir örgü düzlem seti için, bir kırınım (tepe noktası) oluşması için koşul şu şekilde yazılabilir:

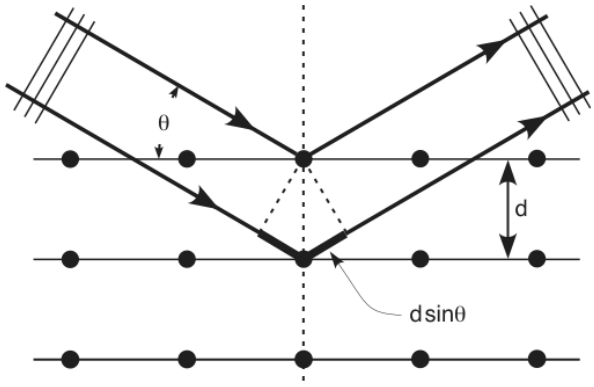
$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{4.1}$$

W. L. Bragg'dan sonra, ilk önce bunu önerdiği için Bragg yasası olarak bilindi. Denklemde, λ, x–ışınının dalga boyu, θ, dağılma açısı ve n, kırınım tepesinin sırasını temsil eden tam sayıdır. Bragg yasası x–ışını kırınım verilerini yorumlamak için kullanılan en önemli kullanılardan biridir.

Bu örnekte saçılma noktaları olarak atomları kullanmış olsak da, Bragg yasası elektron yoğunlunun herhangi bir periyodik dağılımından oluşan saçılma merkezleri için geçerli olduğunu belirtmek önemlidir.

İnce film kırınımı ile genel olarak konuşmak gerekirse ince film kırınımı, spesifik bir tekniği değil daha çok alttaşlarda yetiştirilen ince film numunelerini karakterize etmek için kullanılan XRD tekniklerinin bir koleksiyonunu ifade eder. Bu materyallerin yüksek kaliteli epitaksiyel filmlerin cihaz performası için kiritik önem taşıdığı mikroelektronik ve optoelektronik cihazlarda önemli teknolojik uygulamalar bulunmaktadır. Sert x–ışınları epitaksiyel katmanlara nüfuz edebildiğinden, film ve alttaşın özelliklerini ölçebildiğinden ince film kırınım metodları önemli proses geliştirme ve kontrol araçları olarak kullanılır.

İnce film örneklerini karakterize etmek için XRD'yi kullanmak için birkaç özel husus vardır. İlk olarak, genellikle alttaşlar geçirim için kalın ise yansıma geometrisi bu ölçümler için kullanılır. İkincisi, yüksek açısal çözünürlük gereklidir çünkü yarıiletken malzemelerden gelen pikler malzemedeki çok düşük kusur yoğunluklarından dolayı keskindir. Sonuç olarak, çoklu sıçramalı kristal monokromatörler bu ölçümler için oldukça paralelleştirilmiş x–ışını demeti sağlamak için kullanılır. Örneğin, x–ışını tesislerinde kullanılan Philips MRD'de, 5 ark saniye'den daha az açısal ıraksama ile olay ışını üretmek için Ge'den yapılmış 4–kristal monokromatör kullanılır (Jenkins ve Snyder, 2012).



Şekil 4.1 Atomik düzlemlerden X-ışınlarının yansıması (Fang, 2016).

4.1.3. UV-Vis spektrofotometre

Bazı bileşikler arasında belirgin bir fark onların renkleridir. Güneş ışığının (veya beyaz ışığın) renginde bir biçimli veya homojen olduğunu görsek de spektrumun mor ötesi (UV), görünür ve kızılöesi (IR) kısımlarında geniş bir radyasyon dalga boyu aralığından oluşur. Güneş ışığını bir prizma içinden geçirerek görünür bölümün bileşen renkleri ayrılabilir ve bu dalga boyuna göre ışığı farklı derecelerde büker.

Görünür ışık gibi elektromanyetik radyasyon genellikle bir dalga boyu veya frekansla karakterize edilen bir dalga fenomeni olarak ele alınır.

Dalga boyu, komşu tepeler arasındaki mesafe olarak, metre, santimetre, veya nanometre (10^{-9} m) cinsinden tanımlanır.

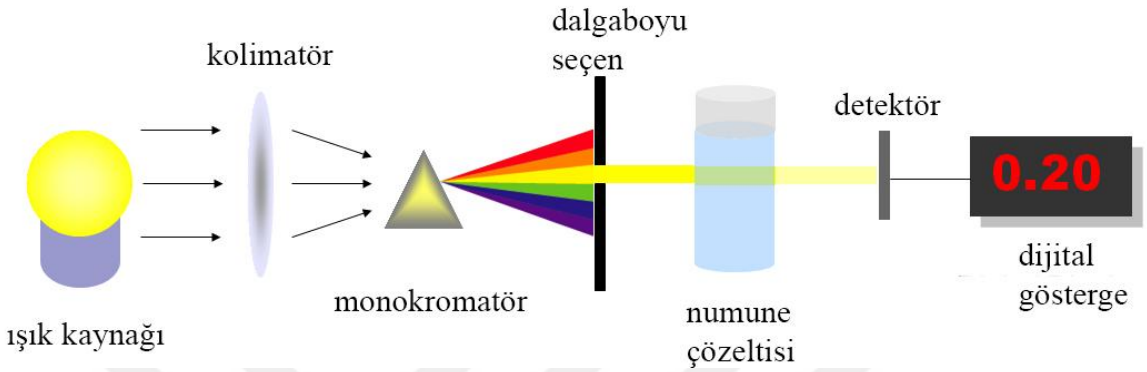
Frekans, birim zaman başına sabit bir noktadan geçen dalga döngülerinin sayısıdır ve genellikle saniyedeki dönüşler veya Hz cinsinden verilir. Görünür dalga boyları yaklaşık 400–800 nm aralığını kapsar.

En uzun görünür dalga boyu kırmızı ve en kısa mor renktir. Spektrumun diğer ortak renkleri azalan dalga boyu sırasıyla mnemonic tarafından hatırlanabilir: ROY G BIV. Spektrumun görünür bölümünde belirli renkler olarak algıladığımız dalga boyları aşağıda gösterilmektedir.

Beyaz ışık renkli maddeden geçtiğinde veya yansıtıldığında karışık dalga boylarının karakteristik bir kısmı emilir. Geri kalan ışık daha sonra absorbe edilen dalga boyuna göre tamamlayıcı rengi alır. Bu ilişki renk çarkı ile gösterilir. Burada, tamamlayıcı renkler çapraz olarak birbirinin karşısındadır. Böylece, 420–430 nm ışık soğurma bir maddeyi sararır ve 500–520 nm ışık soğurma bir maddeyi de kırmızı yapar. Yeşil, 400 nm'ye yakın soğurma ile 800 nm'de soğurma ile oluşturabilmesi açısından eşsizdir.

Cihaz ve çalışma mekanizması; spektrofotometrelerinin temel yapısı Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Bu cihaz ışık kaynağı, kolimatör, monokromatör, dalga boyu seçen, numune çözeltisi için kuvvet, fotoelektrik detektör, dijital ekran veya metreden oluşur.

Genel olarak spektrofotometre iki cihazdan oluşur; spektrometre ve fotometre. Spektrometre üreten tipik olarak ışığı dağıtan ve ölçen bir cihazdır. Fotometre, ışığın yoğunluğunu ölçen fotoelektrik detektörünü belirtir (Perkampus, 2013).



Şekil 4.2 Spektrofotometrelerin temel yapısı

Spektrometre, istenilen ışık dalga uzunluğunu üretir. Önce kolimatör (lens), monokromatörden (prizma) geçen ve onu birkaç bileşen dalga boyuna (spektrum) bölmek için düz ışık demetini (fotonlar) iletir. Ardından dalga boyu seçen (yarık) yalnızca istenen dalga boylarını iletir.

Fotometre, ışık dalga boyu aralığı kuvvetteki numunenin solüsyonundan geçtikten sonra fotometre soğurulan foton miktarını tespit eder ve daha sonra Şekil 4.2'de gösterildiği gibi galvanometre veya dijital ekrana sinyal olarak gönderir.

UV–Vis spektrofotometre, numuneden geçen ışığın şiddetini ölçer ve soğurma veya geçirgenlik ile ifade edilen numuneyi geçmeden önce ışığın şiddeti ile karşılaştırır. I/I_0 oranına yansıma denilir ve genellikle yüzde olarak ifade edilir. Görünür ve/veya UV ışın kaynağından (kırmızı renkte) gelen ışık demeti prizma veya kırınım ağı bileşen dalga boylarına ayrılır. Her bir monkromatik (tek dalga boyu) ışın yarı aynalı bir cihazla iki eşit yoğunluklu ışınlara bölünür.

Bir ışın, numune ışını (morumsu kırmızı renk) şeffaf çözücü içerisinde incelenen bileşiğin solüsyonunu içeren şeffaf küçük kap (kuvvet) içinden geçer. Referans ışın (mavi

renkli) sadece çözücü içeren özdeş kuvveti geçer. Bu ışık demetlerinin şiddetleri daha sonra elektronik dedektörlerle ölçülmekte ve karşılaştırılmaktadır.

Az miktarda ışık veya hiç soğurma yapması gereken referans demetinin şiddeti I_0 olarak tanımlanır. Numune demetinin şiddeti I olarak belirlenir. Kısa süre boyunca spektrometre açıklanan şekilde tüm bileşen dalga boylarını otomatik olarak tarar. Taranan ultraviyole (UV) bölge normal olarak 200–400 nm arasındadır ve görünür kısım 400–800 nm arasındadır.

Spektrofotometrenin temel parçaları bir ışık kaynağı numune için tutucu, monokromatördeki kırınım ağı veya farklı dalga boylarındaki ışıkları ayıran prizma ve dedektördür. Radyasyon kaynağı çoğunlukla 160–2000 nm'den sürekli Xenon ark lamba, mor ötesi bölge (190–400 nm) üzerinde sürekli olan döteryum ark lambası olan tungsten filemanı (300–2500 nm), veya daha yakın zamanlarda görünür dalga boyları için ışık yayan diyotlardır (LED). Dedektör tipik olarak fotomultimetre tüpü, fotodiyot, fotodiyot dizisi veya yük – bağlaşık aygıt (CCD)' dır. Tekli fotodiyot dedektörleri ve ışık çoğaltıcı tüpleri tek dalga boyundaki ışığın bir defada dedektöre ulaşması için ışığı filtreleyen monokromatör tarama ile kullanılır.

Tarama monokromatörü dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçebilmesi için kırınım ağı her dalga boyuna "adım adım" hareket ettirir. Sabit monokromatörler CCD'ler ve fotodiyot dizileri ile birlikte kullanılır. Bu cihazların her ikisi de bir veya iki boyutlu diziler halinde gruplandırılmış birçok dedektörden oluştuğundan farklı piksel veya piksel grubu üzerinde aynı anda farklı dalga boylarından ışık toplayabiliyorlar.

Bir spektrofotometre tek veya çift ışın demetli olabilir. Tek ışın demetli cihazda tüm ışık örnek hücresinden geçer. I_0'ın değeri numneyi çıkardıktan sonra ölçülür. Çift ışınlı cihazda ışık numuneye ulaşmadan önce iki ışın demetine bölünür. Referans olarak bir ışın kullanılır ve diğer ışın numneyi geçer. Referans ışın şiddeti % 100 (veya sıfır soğurma) olarak alınır ve görüntülenen ölçüm iki ışın şiddetinin oranıdır. Çift ışın demetli tasarım sırasıyla numunenin ve referans hücrelerinin P ve P_0 değerlerini aynı anda ölçerek bu işlemi buyuk ölçüde basitleştirir. Daha sonra, algılama elektroniği veya yazılım programı dalga boyunun taradığı gibi P ve P_0 değerlerini dalga boyunun fonksiyonu olarak emilim veya

geçirgenlik spektrumunu üretmek üzere yönlendirebilir. Bazı çift ışın demetli aletlerin iki dedektörü (fotodiyot) vardır, numune ve referans ışını aynı anda ölçülür. Diğer enstrümanlarda iki ışın, bir ışın kesici aletinden geçer ve her kerede bir ışını engeller. Dedektör, kıyıcı ile eş zamanlı olarak örnek demetinin ve referans demetinin ölçülmesi arasında degişir.

Ayrıca, kıyıcı döngüsünde bir veya daha fazla karanlık aralıklar olabilir. Bu durumda, ölçülen ışın şiddetleri oran alınmadan önce karanlık aralıkta ölçülen şiddet çıkarılmasıyla düzelrilebilir. (Sanda vd., 2012).

4.1.4. Filmetrics ince film analiz cihazı

Filmetrics F20 örnek üzerinden ışık yansıtan veya aktaran ve daha sonra bu ışığı dizi dalga boyunda analiz ederek ince film özelliklerini ölçer. Dalga benzeri özelliklerinden dolayı ince filmin üst ve alt arayüzlerinden yansıtılan ışık, sırayla ışığın dalga boyuna bağlı olarak eş fazlı veya faz dışı (ya da arasında bir yerde) olabilir, filmin kalınlık ve özelliklerine bağlıdır (yansımalar $\lambda = 2nd/i$, olduğu zaman aynı fazdadır, burada λ dalgaboyu, n kırılma indisi, d filmin kalınlığı ve i bir tamsayıdır). Sonuç yansıma spektrumunda karakteristik yoğunluk salınımlarıdır. Genel olarak, film ne kadar kalın olursa belirli dalgaboyu aralığında osilasyonlar o kadar fazla olur.

Salınımların genliği filmlerin ve alttaşların kırılma indisi ve sönüm katsayısı ile belirlenir. Dolaysıyla salınımların periyodunu ve genliğini analiz ederek filmetrics ile çoklu ince filmlerin kalınlığını ve optik özelliklerini (n ve k) belirleyebilir. Optik ince film kalınlık ölçümleri iki görevin başarıyla tamamlanmasını gerektirir; doğru yansıma spektrumunun edinilmesi ve daha sonra analizi. Film kalınlığını belirlemek için, FILmeasure, ölçülen spektruma mümkün olduğunca yakın eşleşen yansıma spektrumunu hesaplar. FILmeasure, yansıtma spektrumunun teorik olarak nasıl görünmesi gerektiği konusunda tahminile başlar, kullanıcının numunenin film yapısına girdiğine dayanır. Sonra FILmeasure, hesaplanan yansıma spektrumu ölçülen veriye eşleşene kadar çözmekten olan parametreleri değiştirir. Matematiksel olarak bu prosedür hesaplamadaki filmlerin kalınlığı değiştikçe çok yakın eşleşme olabileceği için karmaşıktır. Dolaysıyla optik kalınlık için başlangıç tahmininin gerçek kalınlıktan yaklaşık 1000 angstrom dahilinde olması durumunda ardışık olarak daha

iyi yaklaşımlar bularak çözüm üzerinde basit şekilde yer alan yaklaşım geçerli değildir. Yalnızca kalınlığı ölçerken, FILmeasure, ölçülmüş ve hesaplanan spektrumlar arasında mümkün olan en iyi eşleşmeyi veren kalınlığı belirlemek için kabul edilebilir kalınlık aralığını aramak süretiyle sahte çözüm üzerinde gezinmeyi önler. Aranan kalınlık aralığı, kalınlık sınırı ile birlikte kalınlık için ilk tahmin ile belirlenir. İlk tahmin için herhangi bir kalınlık girilmemişse FILmeaure 0 ila 100 mikron arasındaki kalınlık aralığını arar. Bir çözüm bulmak için gereken süre aranan kalınlık aralığına orantılı olduğu için ölçülecek filmlerin kalınlığı için bir başlangıç tahminin yapılması faydalı olmaktadır. Optik sabitleri (n ve k olarak da adlandırılan kırılma endeksi ve sönüm katsayısı) ölçümü film kalınlığının aynı anda belirlenmesini gerektirir. Bunun istisnası çıplak alt tabakanın ölçümü içindir. Film kalınlığı ve optik sabitleri için FILMeasure tarafından kullanılan yaklaşım yalnızca n ve k'nin hesaplanmış ve ölçülen yansıtma spektrumları arasındaki eşleşmeyi optimize etmek üzere değiştirildiği hariç kalınlığı tek başına ölçmek için kullanılanla aynıdır. n ve k dalgaboyunun fonksiyonu olarak değiştiğinden her dalga boyunda kendileri için çözülmesi gerekir. Tamamen bilinmeyen malzeme için bunu sadece dalga boyunda yansıma parametresinin bilinmesi ve iki bilinmeyenliğinin (n ve k) olması nedeniyle yansıtma spektrumu kullanarak yapmak mümkün değildir. Bunula birlikte, n ve k beğımsız değildir ancak Kramers – Kronig ilişkisi yoluyla birbiriyle ilişkilidir. Eğer n tüm dalgaboylarında biliniyorsa, k sadece n'den hesaplanabilir. Sınırlı dalgaboyu aralığında yalnızca n' yi ölçmek mümkündür. k doğrudan n'den hesap edilmez. Bu cihazın yapısı Şekil 4.3 de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Filmetrics F20 aparatı

Bununla birlikte, gerçekte aynı anda hem n hem de k'yi belirlemek için tek yansıma spektrumundan bol miktarda veri mevcuttur. Bunun nedeni herhangi bir dalgaboyundaki kırılma indisinin komşu dalga boylarındaki kırılma indeksinden bağımsız olmaması ancak teorik eşitlikte doğru şekilde modellenebilen düzgün bağımlılık izlenmesi gerçeğidir. Ayrıca kırılma indeksi için denklem varsa Kramers – Kronig ilişkileri kullanılarak dönüştürülerek k elde edilir. Böylece eğer kırma indisi denklemi üç ayarlanabilir parametreye sahipse hesaplanıp ölçülen spektrumlara uyacak şekilde yalnızca üç parametrenin ayarlanması gereklidir. Bu nedenle, n ve k'nin ölçümü dalgaboyunun fonksiyonu olarak n ve k için uygun model seçmek ve daha sonra ölçülen veriye iyi uyum sağlamak için modeldeki parametreleri ayarlamak için azaltılmıştır. FILMeasure ölçülen malzemenin türüne bağlı olarak farklı modeller kullanır. Çözüm bulmak için aranan parametre alanı kalınlığın artı modelin ayarlanabilir parametrelerini içerdiğinden potansiyel olarak oldukça geniştir. Ayrıca modelin kalınlığı değiştiği için çok yakın eşleşme olduğundan aranan parametre alanını azaltmak önemlidir (Bhuvana vd., 2008).

Filmetrics F20 dielektrik ve yarı iletken ince filmlerin kalınlığını ve optik sabitlerini (n ve k) ölçmek için kullanılır. Yaygın olarak ölçülen filmler, oksitler, nitrürler, rezistanlar ve polisilikon gibi yarı iletken proses filmleri, sertlik ve yansıma önleyici kaplamalar, polimidler, direnç, hücre boşlukları, CD ve DVD imalatında kullanılan çeşitli kaplamalar gibi düz panel ekran filmleri gibi optik kaplamaları içerir. Ölçülmeyen filmler çok pürüz filmler ve metal filmleri içerir.

4.1.5. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)

1931'de Berlin üniversitedeki Max Knoll ve Emst Ruska hızlandırılmış elektronları ışık kaynağı yerine kaynak olarak kullanan ilk elektron mikroskopunu keşfetti. Bununla birlikte 1938' de ilk taramalı elektron mikroskobu (SEM) yapıldı (Knoll ve Ruska, 1932).

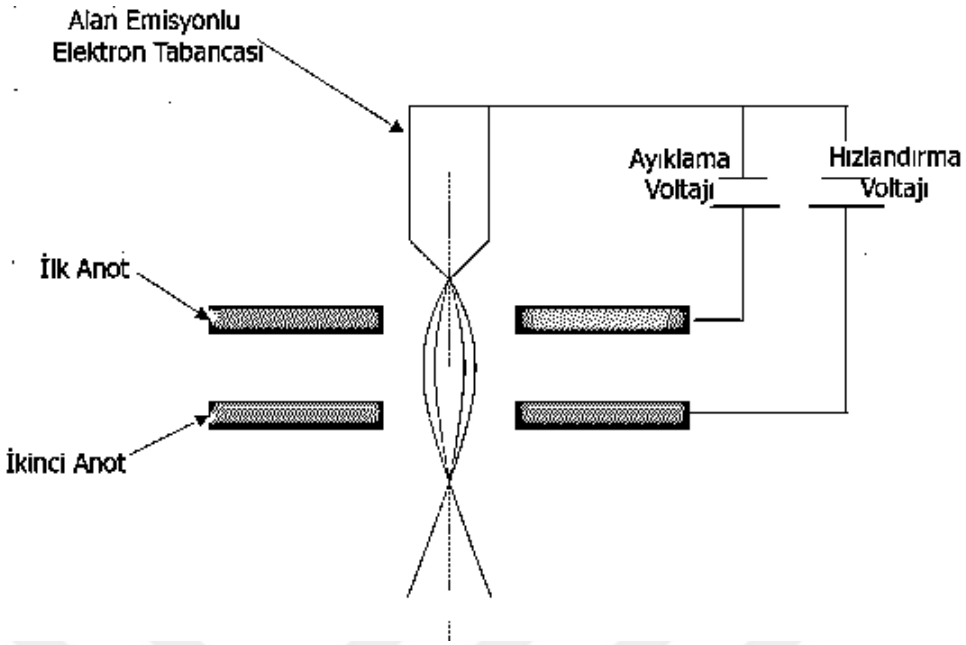
Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) rastgele tarama modelinde yüksek enerjili elektron demeti tarayarak numune yüzeyini görüntüleyen elektron mikroskopudur. Alan emisyon tabanasından elektron yayıcılar kullanıldı. Bu tür elektron yayıcılar tungsten filamentinin 1000 x' e kadar emisyon üretebildiğini açıklamaktadır ama

daha yüksek vakum koşulları gerekiyordu. Elektron ışını elektron tabancasından çıktıktan sonra metal apertürleri ve manyetik mercekleri kullanarak ince odaklı, monokromatik demet olarak hapsedildi. Son olarak, her elektron türünün dedektörleri numunenin görüntüsünü üretmek için sinyal toplayan mikrokoplara yerleştirilir (Alyamani ve Lemine, 2012).

FESEM, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobunun kısatılmış halidir. FESEM elektronlar (negatif yükü olan parçacıklar) yerine ışık ile çalışan mikroskoptur. Bu elektronlar alan emisyon kaynağı tarafından serbest bırakılır. Cisim zik – zak desenine göre elektronlar yardımıyla taranır. Bu cihaz yüzeye, tümüne veya parçalı nesnelere ait çok küçük topografik ayrıntıları görselleştirmek için kullanılır. Biyoloji, kimya ve fizik araştırmacıları bu tekniği 1 nanometre kadar küçük olan yapıları gözlemlemek için uygularlar.

FESEM cihazında, elektronlar alan emisyon kaynağından çıkıp ve yüksek elektrik alan gradyanında hızlandırılır. Yüksek vakum sütununda, sözde birincil elektronlar cismi bombardıman eden dar tarama ışını üretmek üzere elektronik merceklerle odaklanır ve saptırılır. Sonuç olarak ikincil elektronlar cisim üzerindeki her noktadan yayılır. İkinci elektronların açısı ve hızı cismin yüzey yapısı ile ilgilidir. Detektör ikincil elektronları yakalar ve elektronik sinyal üretir. Bu sinyal monitörde, kaydedilebilir veya daha fazla işlenebilen dijital görüntüye görülebilen video tarama görüntüsüne dönüştürülür.

Elektronların kaynağı, standard elektron mikroskoplarında elektronlar çoğunlukla tungsten filamanın yaklaşık 2800 ºC'lik bir sıcaklığa ısıtılarak üretilir. Bazen elektronlar tungsten filaman üzerine monte edilmiş Lantanum hexaboride (LaB_6) kristal tarafından üretilir. Bu modifikasyon, demetde daha yüksek elektron yoğunluğuna ve geleneksel cihaza kıyasla daha iyi çözünürlüğe neden olur. Alan emisyon (FE) taramalı elektron mikrokopunda ısıtma değil de soğuk kaynak kullanılmaktadır. Son derece ince ve keskin tungsten iğne (uç çapı 10^{-7} – 10^{-8} m), birincil ve ikincil anottaki katot olarak işlev görür. Katot ve anot arasındaki voltaj, 0.5 ila 30 KV büyüklüktedir. Alan emisyon tarafından üretilen elektron demeti standart mikroskoptan yaklaşık 1000 kat daha küçük olduğundan görüntü kalitesi belirgin şekilde daha iyidir. Alan emisyonu, mikroskop kolonunda aşırı bir vakum (10^{-8} Torr) gerektirir. (Yao ve Kimura, 2007). Bu cihazın elektron tabancasının yapısı Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4 Alan emisyonlu elektron tabancası yapısı (Scanning Electron Microscope, 2016)

Taramalı elektron mikroskopunun elektron tabancasındaki alan emisyon katotu hem düşük, hem de yüksek elektron enerjisinde daha dar tarama demetleri sağlar ve hem uzamsal çözünürlük geliştirilmiş, hem de numune şarjı ve hasarını en aza indirir (Goldestein vd., 2017).

4.1.6. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

1986'daki atomik kuvvet mikroskupunun gelişimi, zaten 1981'de sunulan tarama tünel mikroskopuna dayanıyordu. Elektronların kuantum mekanik tünellemesi nedeniyle iletken numunelere bağımlı iken atomik kuvvet mikroskopu da iletken olmayan numnelerin kullanılmasına izin verir.

Şekil 4.5' de gösterildiği gibi tipik bir AFM serbest ucunda küçük uca sahip konsoldan, lazerden, dörtgen fotodiyot ve tarayıcıdan oluşur. Lazer ışını konsolun serbest ucunun arkasına odaklanır ve ordan da dörtgen fotodiyot'a yansıtılır. Konuma duyarlı fotodiyot kullanıldığında, konsolun bükülmesi çok hassas şekilde ölçülebilir.



Şekil 4.5 Ambios Q-Scope AFM

Temassız AFM'de konsul artık rezonans frekansısnın yakınında sallanmak için ikaz edilir. Bu bir piezo elementi üzerinden karşılık gelen frekansta küçük AC – voltajı uygulayarak yapılır. Uç numuneye çok yaklaştığında, uç ve numune arasındaki etkileşim devam ederken kuvvetler konsulun rezonans eğrisinde kaymaya neden olur. Konsul sabit frekansta uyarılıdığında salınımın genliği degişir. Bu değişiklik fotodiyot ile algılanır ve denetleyici, ucu ve numune arasındaki mesafeyi değiştirerek önceden ayarlanmış genlik sabit kalır. Uç ve numune arasındaki kuvvet birkaç katkıdan oluşmaktadır:

$$F_{\text{genel toplam}} = F_{c.} + F_{v.dw} + F_{e.} + F_{m.} \tag{4.2}$$

Bu denklemde, $F_{c.}$ kısa menzilli kimyasal kuvvet, $F_{v.dw}$ Van der Waals etkileşimi, $F_{e.}$ elektrostatik kuvvet ve F_m Manyetik kuvvetdir. Küçük mesafede itici parça pozitif çekirdekler ile kabuklarının çakışması arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır (Pauli ilkesi). Küçük mesafede itici ve çekici kuvvetler Lennard – Jones potansiyeli ile tanımlanabilir:

$$U_{c.} = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r}\right)^{6}\right] \tag{4.3}$$

Burada, ε minimumda potansiyelin kuvveti ve σ_0 potansiyelin sıfır olduğu mesafeyi belirtir. Bu mesafede kuvvetler iticidir. $F_{v.dw}$, Van der Waals kuvvet, kalıcı ve geçici dipoller arasında çekici elektrostatik kuvvettir. Daimi dipoller atomların elektronegatifikleri ve konumsal yapısından dolayı kalıcı polarite sergileyen moleküllerdir, oysa geçici dipoller yük dağılımı sürekli değişen yüklenmemiş moleküllerdir. Van der Waals kuvvetlerinin aralığı

sınırlı olduğundan uç ve yüzey arasındaki etkileşim sonsuz genişletilmiş yüzeyin önünde yaklaşık olarak bu şekilde verilir:

$$F_{v.dw} = \frac{H\,R}{6\,d^2} \tag{4.4}$$

Burada, H Hamaker sabiti, R ucun yarıçapı ve d ise uç ve numune arasındaki mesafedir. Hamaker sabitinin büyüklüğü yaklaşık olarak 10 – 19 J'dır. R yarıçapı 30 nm ve d mesafesi 5 angstrom olan uç için vakumdaki kuvvet $F_{v.dw}$ = 2nN' dır. Manyetik kuvvetler yalnızca manyetik uçlar ve numuneler için geçerlidir. Konsulun salınımı, zorlanmış salınımlı sönümlü bir harmonik salıngaç için hareket denklemiyle yaklaşık olarak bu şekildedir:

$$m\ddot{x} + L\dot{x} + kx = F_0 \cos(wt) + F_{genel\ toplam} \tag{4.5}$$

Bu denklemde, x uç ve örnek arasındaki mesafe, L salınımın sönümlenmesi, k konsulun yay sabiti ve F_0 cos (wt) osilasyonun piezoelektrik element içinden yarımını temsil eder. Bu nedenle osilasyon frekansı:

$$w_0 = \sqrt{k/m} \tag{4.6}$$

Uç ve numune arasındaki etkileşim kosulun yay sabitindeki değişiklikle izah edilebilir:

$$k_{etken} = k - \frac{\partial F_{genel\ toplam}}{\partial x} \tag{4.7}$$

Yeni rezonans frekansı daha serbest rezonansa göre kaydırılır. Küçük salınım genlikleri (yani: salınım genliği boyunca kuvvet gradyanının değişimi küçük olmalıdır) bu kayma, yaklaşık olarak Δw_0 ile tanımlanabilir:

$$\Delta w_0 = -\frac{w_0}{2k}\,\frac{\partial F_{genel\ toplam}}{\partial x} \tag{4.8}$$

Bu nedenle, salınımlı konsulun rezonans eğrisi uç ve numune arasındaki ilave kuvvetler göründüğünde kaymaktadır. Bu sabit uyarım frekansı ile uyarıldığında salınım genliğinde azalma ile yansıtılır. Kuvvet gradyanı genlikte değişiklikten türetilebilir:

$$\frac{\partial F_{genel\ toplam}}{\partial x} = k\left[\frac{1-2a^2+\sqrt{4Q^2(a^2-1)+1}}{2(Q^2-a^2)}\right] \tag{4.9}$$

Burada, a = A_0/A' dır. A_0 serbest rezonans genliği, A geri besleme genliği ve Q konsulun kalite faktörüdür. AFM'de numuneyi uça göre tam olarak hareket ettiren ve böylece numunenin yüzeyinde ucun taranmasını sağlayan tarayıcıya monte edilir. Tarayıcı kontrollü voltaj uygulayarak numuneyi hareket ettiren birkaç piezo elemanından oluşur. Bunula birlikte piezoelektrik elemanın gerilimi doğrusal olarak uzantıya mükemmel şekilde dönüştürmediğini belirtmek gerekir. Bu nedenle, AFM görüntülerini analiz ederken doğrusal olmayanlık, histeresiz, sürünme, eskimelik ve çapraz bağlanma gibi etkiler göz önünde alınmalıdır.

AFM'deki elektrostatik kuvvetler, uç ve numune arasındaki kapasitörü oluşturmanın sonucudur. Böylece kuvvet bu şekilde tanımlanabilir:

$$F_{e.} = \frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial x}V_{etken}^2 \tag{4.10}$$

Bu denklemde, C üç ve örnek arasındaki kapasitörünün kapasitansıdır, ve V_{etken} uygulanan toplam voltajı temsil eder. Dışarıdan uygulanan gerilim, V_{bias}' ye ek olarak kontak potansiyeli V_{CPD}' de hesaba katılır: $V_{etken} = V_{bias} + V_{CPD}$. Kontak potansiyeli uç ve numunenin iş fonksiyonlarının farkından kaynaklanmaktadır: $V_{CPD} = (\Phi_{prob} - \Phi_{spitzer})/e$. bu nedenle kontak potansiyeli, AFM ucu alttındaki numuneye bağlıdır (Morita vd., 2015).

AFM keskin prob (< 10 nm) ve çok kısa mesafedeki yüzey (0.2 – 10 nm prob – numune ayrımı) arasındaki kuvvetleri ölçerek bir nano-ölçek numune üzerinde yüzeyin 3 boyutlu profilini sağlar. Prob esnek konsol üzerinde desteklenmektdir. AFM ucu hafifçe yüzeye dokunur ve prob ile yüzey arasındaki küçük kuvveti kaydeder.

Prob konsolun ucuna yerleştirilir (hangisi bir yay olarak düşünülebilir). Prob ve numune arasındaki kuvvet miktarı konsolun yay sabitine (rijitlik derecesine) ve prob ile numune yüzeyi arasındaki mesafeye bağlıdır. Bu kuvvet Hooke yasası kullanılarak tanımlanabilir:

$$F = -k\,x \tag{4.11}$$

Burada, F kuvvet, k yay sabiti ve x konsol saptırılması olarak belirlenmektedir. Konsolun yay sabiti (tipik olarak ~ 0.1 – 1 N/m) yüzeyden daha düşükse konsol bükülür ve sapma izlenir.

Problar genellikle Si_3N_4 veya Si'den yapılır. Değişik yay sabitleri ve rezonans frekansları için farklı konsol uzunlukları, malzemeler ve şekiller mümkündür.

Temassız mod, prob numune yüzeyı ile temas etmez ancak tarama sırasında yüzeye adsorbe edilen sıvı tabakasının üstünde titreşir. Çekici V dW kuvvetleri nedeniyle genlikte meydana gelen değişiklikleri izlemek için geri besleme döngüsü kullanarak yüzey topografisi ölçülebilir (Butt vd., 2005).

4.2. ZnO Temelli İnce Filmlerin Üretimi ve Üretim Parametreleri

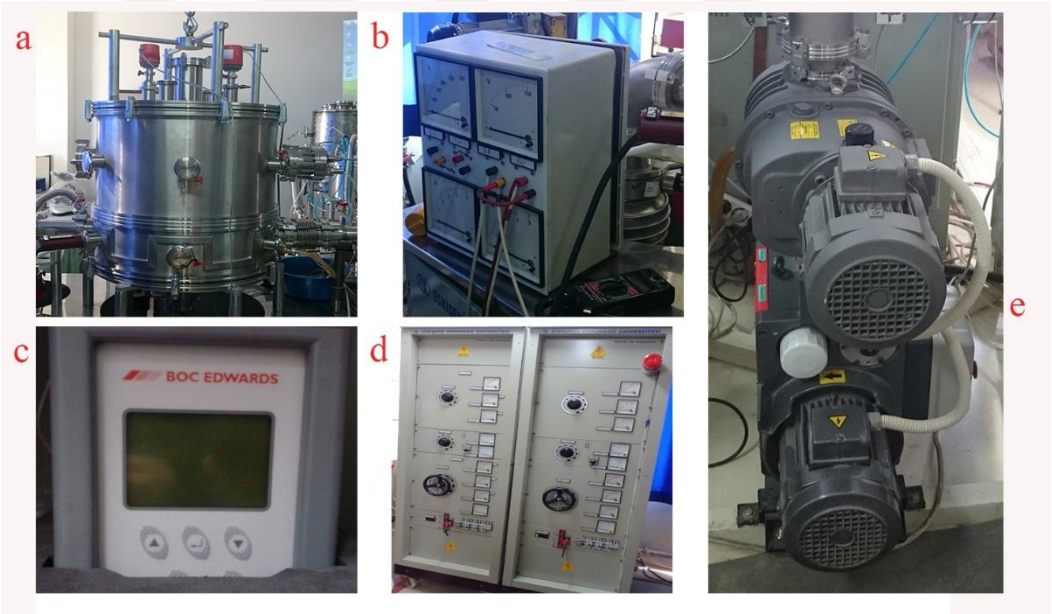
In, Si, Ge, B ve Cr Katkılı ZnO tabanlı ince filmlerin üretiminde iki farklı alttaş, cam ve PET alttaşları seçilmiştir. İnce filmlerin üretimi öncesinde alttaşların hazırlanması gerçekleştirilmiştir. Cam alttaş olarak 75 mm × 25 mm × 1 mm boyutlarında İSOLAB marka ticari mikroskop camları seçilmiştir. PET alttaş için ise yaklaşık 0,08 mm kalınlığında ticari şeffaf PET yapraklardan mikroskop camı boyutlarında kesilerek kullanılmıştır. Deney Başlamadan önce standart ve bilinen alttaş temizlik yöntemleri gerçekleşmiştir. Cam ve PET alttaşların istenmeyen kirliliklerini kaldırmak için saf su ile yıkanıyor. İkinci aşamada etil alkol kullanarak tüm hazırlanan alttaşlar temizlenmiştir. Üçüncü aşamada her alttaş vakum odasına yerleşmeden önce yaklaşık 50℃ sıcaklıkta Ultrasonik temizleme cihazında saf su ile 15 dakika süre içinde tutulmuştur. Dördüncü aşamda ise tüm alttaşlar kurumaya bırakılmıştır. Bu şekilde alttaşların yıkanma prosedürü bitmiş olup ve hazırlanan numuneler vakum odası içinde numune tutucu üzerine istenilen gibi yerleştiriliyor.

İnce film üretimi TVA tekniği ile herbir alttaş için tek katman olarak 5 ayrı deney ve toplamda 10 ayrı deney olarak gerçekleştirilmiştir. Vakum odası içinde numune tutucuya yerleştirilen alttaşlar ile üretilecek materyalin konulduğu anot potası arasındakı mesafe sabit tutuldu. Yaptığımız deneylerin hepisinde 4 sarımlı 0,5 mm çaplı tungsten teli katot filamenti olarak kullanılmıştır. ZnO materyali kapladığımız için molibden potası anot pota olarak seçilmiştir. Üretimde anot malzemeleri olarak Alfa Aesar marka %99.99 saflıkta malzemeler kullanılmıştır. Yaptığımız her deneyde cam ve PET alttaşlar için anot ve katot elektrotları arasındakı mesafe 4 mm olarak belirlenmiştir. Ayrıca, her deney için aynı şekilde katot ve anot elektrodararasında açı bile 45°'dir.

Alttaşları temizledikten ve yerleştirdikten sonra vakum odası kapatılarak vakum seviyesi ilk başta mekanik pompa yardımı ile 9×10^{-2} Torr basınçına kadar ve ikinci aşamada türbinli vakum pompası ile 10^{-5} Torr'a kadar düşülür. Daha sonrakı aşamada termiyonik elektron salınımı gerçekleşmesi için yüksek güç kaynağı kullanarak katot filamentin akımı tüm deneylerde belirlenen ve deney sırasında sabit olarak tutuldu. Katkılamak istediğimiz malzemeler anot elektrotunda bulunan pota üzerinden bu ısıtma akımı uygulayarak eritilmiştir. Erime kademeden sonra DC güç kaynağı ile uygulanan voltaj tüm deneyler sırasında sabit tutularak malzemeye göre parlak plazma ortamı gözlenmektedir. Bu sırada ampermetre ve voltmetre kullanılmaktadır ve bu yüzden plazma süresince voltmetreden okunan voltaj değeri ve ampermetreden okunan deşarj akımı değeri kayıt edilmiştir. Bunlara ek olarak, deneyden önce ve sürecinde basınç ölçer ile basıncın seviyesi kontrol edilmektedir. Bu deney, pota içindeki malzemeler bitene kadar sürmektedir. Yapılan deneylerde kaplama süreci değişmektedir. TVA yöntemi ile biriktirilen katkılı ZnO ince filmlerin deney parametreleri ve kullanılan vakum odası, pompalar, basınç ölçer ve elektrik kaynakları sırasıyla Çizelge 4.1 de ve Şekil 4.6' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 TVA tekniği ile biriktirilen katkılı çinko oksit ince filmlerin deney parametreleri

Deney	**Anot Materyali**	**Elektrotlar Arası Mesafe (mm)**	**Elektrotlar Arası Açı (º)**	**Üretim Basıncı (Torr)**	**Filament Akımı (A)**	**Uygulanan Voltaj (V)**	**Deşarj Akımı (A)**	**Deney Süresi (sn)**
1	InZnO	4	45	9×10^{-5}	18	200	0,4	160
2	SiZnO	4	45	7×10^{-5}	18,5	400	0,4	150
3	GeZnO	4	45	7×10^{-5}	18,5	800	0,5	10
4	BZnO	4	45	1×10^{-4}	18	300	0,4	35
5	CrZnO	4	45	6×10^{-5}	18,5	500	0,5	125



Şekil 4.6 Deney sırasında kullanılan a) vakum odası, b) akım ve voltmetre, c) basınç ölçer kontrol, d) güç kaynağı ve e) mekanik pompa'nın fotoğrafları

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. ZnO Temelli İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Hazırlanan ince filmlerin yapısal özellikleri X – ışını kırınımı (XRD) cihazi yardımı ile yapılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) cihazı, kristalit boyutunun yapısal tanımlanması ve belirlenmesi için kullanılır. XRD'den elde edilen tepe genişlemesi, hazırlanan ZnO ince filmlerin nano ölçekli aralıklı parçacıklardan oluştuğunu gösterir. XRD sonuçlarından elde edilen tepelerde, ortalama kristal büyüklüğü (D), Debye-Scherrer formülünü kullanılarak hesaplanır (Mohammadigharehbagh vd., 2017):

$$D = (0.94\ \lambda)/(\beta \cos\theta) \tag{5.1}$$

Bu denklemde, λ gelen X – ışınının (1.5406 Å) dalga boyu, β piklerin tam genişliğin yarı maksimumu ve radyan olarak verilir, ve θ Bragg'ın kırınım açısıdır. Bu sonuçları kullanarak sırasıyla dislokasyon yoğunlüğü (δ), noktasal gerinim (ε) ve iç gerilme (ξ) değerleri aşağıda belirtilen denklemler ile hesaplanır (Khurram vd., 2013):

$$\delta = 1 / (D)^{2} \tag{5.2}$$

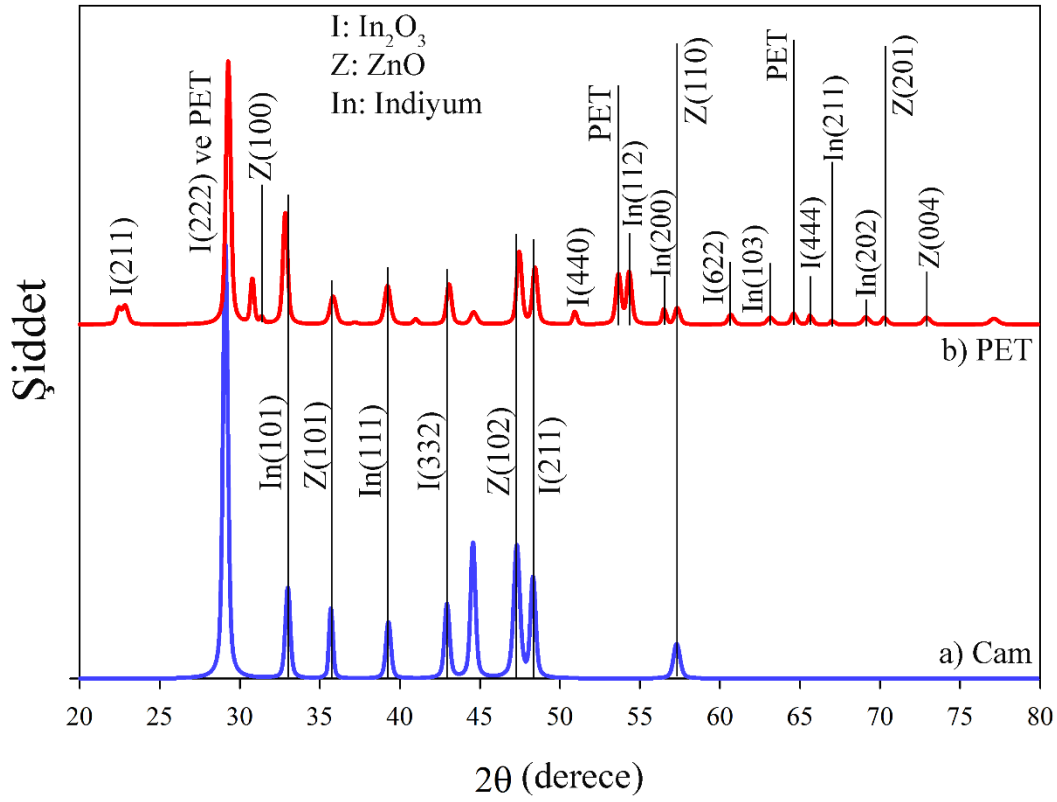
$$\varepsilon = (\beta \cos\theta) / 4 \tag{5.3}$$

$$\xi = \beta / (4 \tan\theta) \tag{5.4}$$

Üretim sonrası kristal kusur dislokasyon yoğunluğu olarak bilinir. Denklem (5.2), literatürde Williamson ve Smallman'ın formülü olarak bilinmektedir. Kristal yapının içinde yer değiştirme, nokta kusurları, bozukluklar, boş pozisyonlar ve diğer eksiklikler, filmlerin noktasal gerinimden kaynaklanır. Bu parametre ayrıca büyüyen koşullardan doğrudan etkilenir. Hesaplanan noktasal gerinim sonuçları ile filmlerin ortalama kristal boyut değerleri arasında doğrudan bir ilişki vardır.

5.1.1. Indiyum katkılı ZnO ince filmler

Ölçü için Panalytical Empryan X – ışını kırınımı (XRD) cihazı kullanılmıştır. XRD desenleri ve düzlem piklerinin yansımaları Şekil 5.1 'de gösterilmektedir. Bu desenler 2θ olan 20º – 80º aralığında ölçülmüştür. Üretilen filmlerin polikristal yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Cam ve PET üzerinde kaplanan In katkılı ZnO için In_2O_3 (222) piki en şiddetli pik olarak belirlenmiştir. Endekslenen tüm pikler literatürde bildirilen değerler ve JCPDS 21 – 1272 sayılı kart ile iyi uyum içerisindedir (Mohammadigharehbagh vd., 2017; Qin vd., 2012). Elde edilen XRD desenlerde, yalnızca 53.63º ve 64.54º pozisyonlarında belirlenen iki ana pik, PET'e ayit olduğu gözükmektedir (Pat vd., 2016). Bu desenlere göre, ürettiğimiz IZO filmleri yapısı içinde In_2O_3 fazının bulunması, kristalleşme sürecindeki kusurun göstergesidir (Mohammadigharehbagh vd., 2018).



Şekil 5.1 a) Cam ve b) PET alttaşlar üzerine üzerine TVA tekniği ile üretilen In katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları

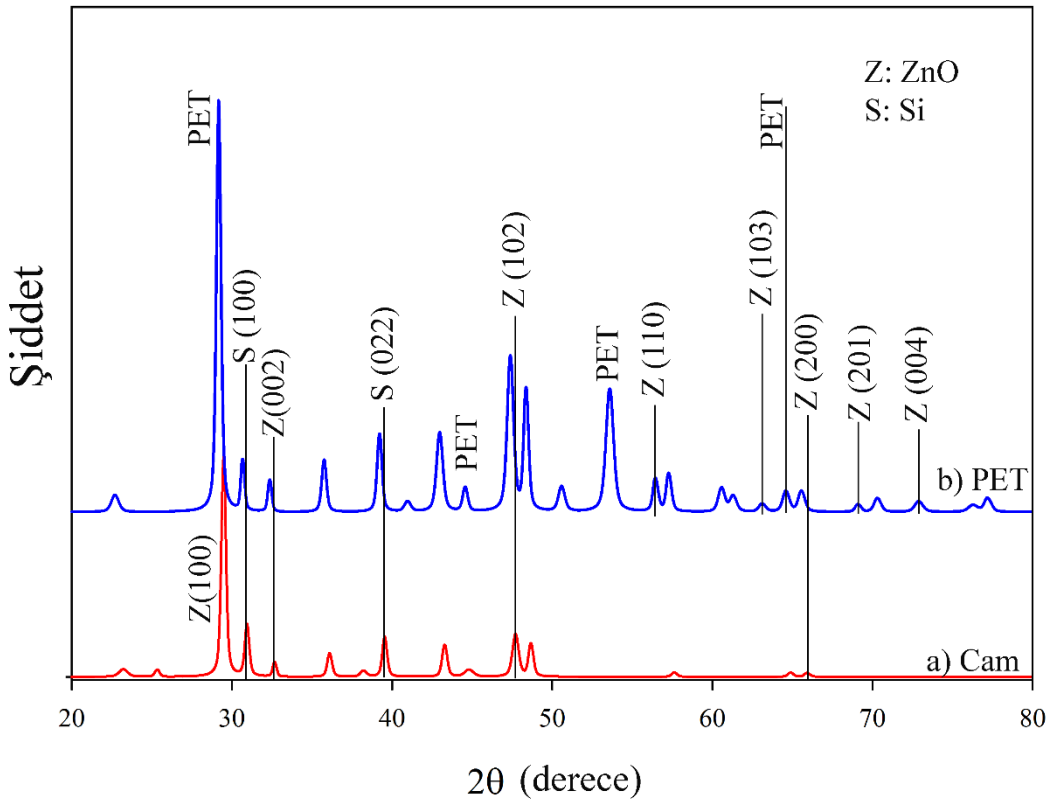
Elde edilen XRD sonuçlara göre, ortalama kristal büyüklüğü (D), dislokasyon yoğunluğu (δ), noktasal gerinim (ε) ve iç gerilme (ξ) değerleri sırasıyla (5.1), (5.2), (5.3) ve (5.4) denklemleri kullanarak hesaplanarak Çizelgede (5.1) verilmiştir.

Çizelge 5.1 Cam ve PET alttaşlar üzerinde kaplanmış In katkılı ZnO ince filmlerin hesaplanan önemli XRD parametreleri

Numune	**Derece (°)**	**Düzlem**	**Faz**	**D (nm)**	**δ (m^{-2})×10^{15}**	**ε (×10^{-3})**	**ξ (m^{-2})×10^{15}**
Cam alttaş üzerine IZO	29.06	222	In_2O_3	22	1.98	1.57	6.3
	33.05	101	In	22	1.99	1.58	5.60
	35.67	101	ZnO	29	1.16	1.20	3.90
	39.24	111	In	22	1.97	1.57	4.70
	42.92	332	In_2O_3	23	1.95	1.56	4.30
	47.33	102	ZnO	19	2.72	1.84	4.60
	48.27	211	In_2O_3	22	2.06	1.60	3.90
	57.30	110	ZnO	19	2.74	1.85	3.90
PET alttaş üzerine IZO	22.44	211	In_2O_3	10	9.36	3.42	0.18
	29.27	222	In_2O_3	24	1.78	1.49	5.90
	31.37	100	ZnO	12	6.49	2.85	0.10
	32.84	101	In	25	1.66	1.44	5.10
	35.78	101	ZnO	18	3.04	1.95	6.30
	39.24	111	In	20	2.61	1.80	5.40
	43.02	332	In_2O_3	22	2.00	1.58	4.30
	47.43	102	ZnO	23	1.96	1.57	3.90
	48.48	211	In_2O_3	22	2.00	1.58	3.90
	50.89	440	In_2O_3	27	1.33	1.29	3.00
	54.36	112	In	23	1.92	1.55	3.40
	56.46	200	In	27	1.35	1.30	2.70
	57.30	110	ZnO	22	2.02	1.59	3.30
	60.66	622	In_2O_3	23	1.95	1.56	3.10
	63.18	103	In	19	2.71	1.84	3.50
	65.59	444	In_2O_3	28	1.26	1.25	2.30
	66.96	211	In	28	1.26	1.26	2.30
	69.17	202	In	19	2.75	1.86	3.30
	70.22	201	ZnO	23	1.95	1.56	2.70
	72.95	004	ZnO	19	2.73	1.85	3.10

5.1.2. Silisyum katkılı ZnO ince filmler

Üretilen Si katkılı çinko oksit (SZO) ince filmler cam ve PET alttaşlar üzerinde biriktirdikten sonra yapısal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen XRD desenlerine göre, bu filmler için 20º – 80º derece arasında 28.16º, 45.60º, 53.63º ve 64.55º'' de dört PET pik noktası bulunmaktadır (Pat vd., 2015; Wang vd., 2009). Bu desenlere göre, SZO ince filmlerin polikristal yapı ortaya çıkması açıkca görülmektedir. Si konsantrasyondan dolayı iki ayrı pik noktası görülür. Şekil 5.2'de gösterildiği gibi, cam alttaş üzerinde kaplanan filme göre, PET alttaş üzerinde kaplanan filmde yeni çinko oksit pikleri ortaya çıkmaktadır. Ancak alttaşın tipinden bağımsız olarak tüm numunelerde Si (100), ZnO (002), Si (022), ZnO (102) ve ZnO (200) pikleri bulunmaktadır (Zhao vd., 2008; Mazzoni vd., 2001; Dhara ve Giri., 2012). Tüm pikler ve onlara tekabül eden yönelimler Şekil 5.2'de verilmiştir. Literatüre göre, Si katkılı ZnO ince filmler özellikle Si katkıladıktan sonra amorfizasyon eğilimi gösteren malzemeler olarak bildirilmiştir (Clatot vd., 2013). Ama tüm alttaşlar için XRD desenlerine göre Si konsantrasyonunun eklenmesinden sonra amorfizasyon gözlemlenmemiştir. Şekilde anlaşılan gibi SZO filmlerinin ortak beş pik noktası, PET alttaş'lara göre cam alttaş'da daha yüksek derecelere kaymayı göstermektedir. Bizim durumda endekslenmiş tüm pikler için literatürle tutarlı olarak birkaç derece kaymaktadır (Jilani vd., 2016; Mohammadigharehbagh vd., 2017).



Şekil 5.2 a) Cam ve b) PET alttaşlar üzerine TVA tekniği ile üretilen Si katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları

XRD sonuçlara bağlı olarak, ortalama kristal büyüklüğü (D), dislokasyon yoğunlu (δ), noktasal gerinim (ε) ve iç gerilme (ξ) değerleri gibi önemli parametreler sırasıyla (5.1), (5.2), (5.3) ve (5.4) denklemleri kullanarak Çizelge (5.2) verilmiştir.

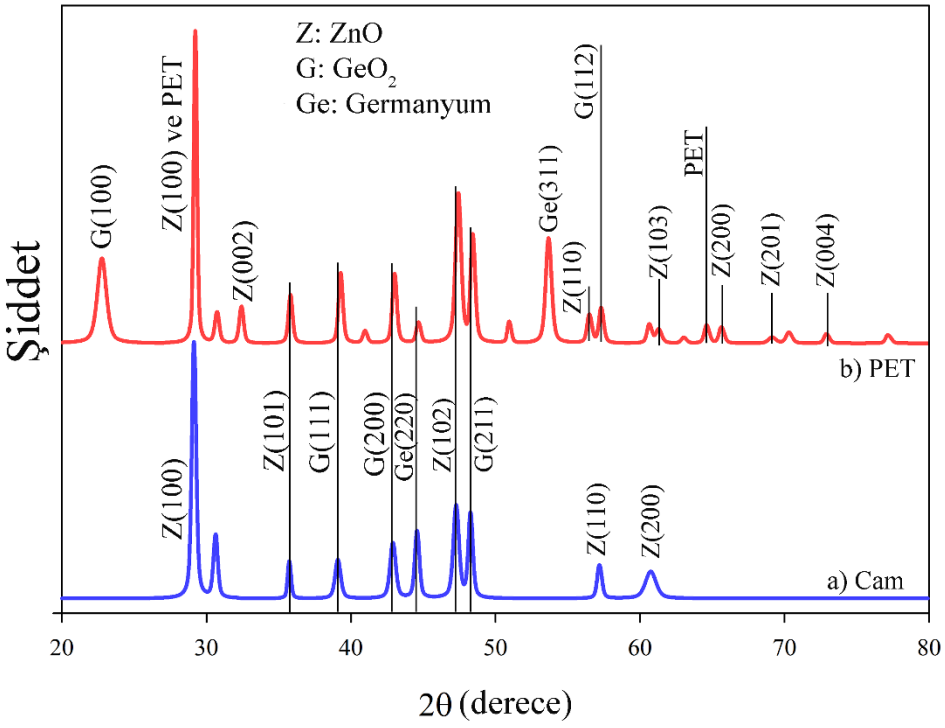
Çizelge 5.2 Cam ve PET alttaşlar üzerinde kaplanmış Si katkılı ZnO ince filmlerin hesaplanan önemli XRD parametreleri

Numune	**Derece (°)**	**Düzlem**	**Faz**	**D (nm)**	**δ (m^{-2})×10^{15}**	**ε (×10^{-3})**	**ξ (m^{-2})×10^{15}**
Cam alttaş üzerine SZO	29.48	100	ZnO	25	1.66	1	0.006
	30.95	100	Si	25	1.65	1	0.005
	32.63	002	ZnO	28	1.26	1	0.004
	39.56	022	Si	24	1.69	1	0.004
	47.75	102	ZnO	18	2.94	2	0.005
	65.91	200	ZnO	22	2.04	2	0.003
PET alttaş üzerine SZO	30.63	100	Si	28	1.27	1	0.005
	32.31	002	ZnO	28	1.27	1	0.004
	39.24	022	Si	24	1.80	1	0.004
	47.33	102	ZnO	20	2.60	2	0.004
	56.46	110	ZnO	22	1.98	2	0.003
	63.08	103	ZnO	18	3.13	2	0.004
	65.59	200	ZnO	19	2.83	2	0.003
	69.06	201	ZnO	22	2.10	2	0.003
	72.84	004	ZnO	16	3.72	2	0.004

5.1.3. Germanyum katkılı ZnO ince filmler

Cam ve PET alttaşlar üzerinde üretilen Ge katkılı çinko oksit ince filmlerinin mikro yapısal özelliklerinin incelenmesi için X – ışını kırınımı ölçümü kullanılmıştır. XRD desenleri filmin 20º – 80º derece arasında polikristal nitelikte olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen XRD spektrumuna göre tercihli yönelim ZnO (100) olarak gözlemlenmiştir. Şekil 5.3' de elde edilen spektrumlar ve endekslenmiş pikler gösterilmiştir. Cam yüzeyinde biriken filmlere karşılaştırıldığında, PET alttaşlarda daha fazla pik görünmektedir. XRD desenlerdeki pik noktaların çoğunluğu literatürde bulunan pik pozisyonlarına göre işaretlenmiştir. Tüm numunelerde ZnO (100), ZnO (101), ZnO (102), ZnO (110) ve ZnO

(103) pikleri tespit edildi, ancak mevcut literatürle tutarlı olan piklerin pozisyonunun kayması da kaydedilmiştir (Mohammadigharehbagh vd., 2017).



Şekil 5.3 a) Cam ve b) PET alttaşlar üzerine TVA tekniği ile üretilen Ge katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları

Daha sonra ortalama kristal büyüklüğü (D), dislokasyon yoğunluğu (δ), noktasal gerinim (ε) ve iç gerilme (ξ) değerleri XRD analizinden elde etmek için sırasıyla (5.1), (5.2), (5.3) ve (5.4) denklemleri kullanarak belirlenir. Hesaplanan değerler Çizelgede (5.3) gösterilmiştir.

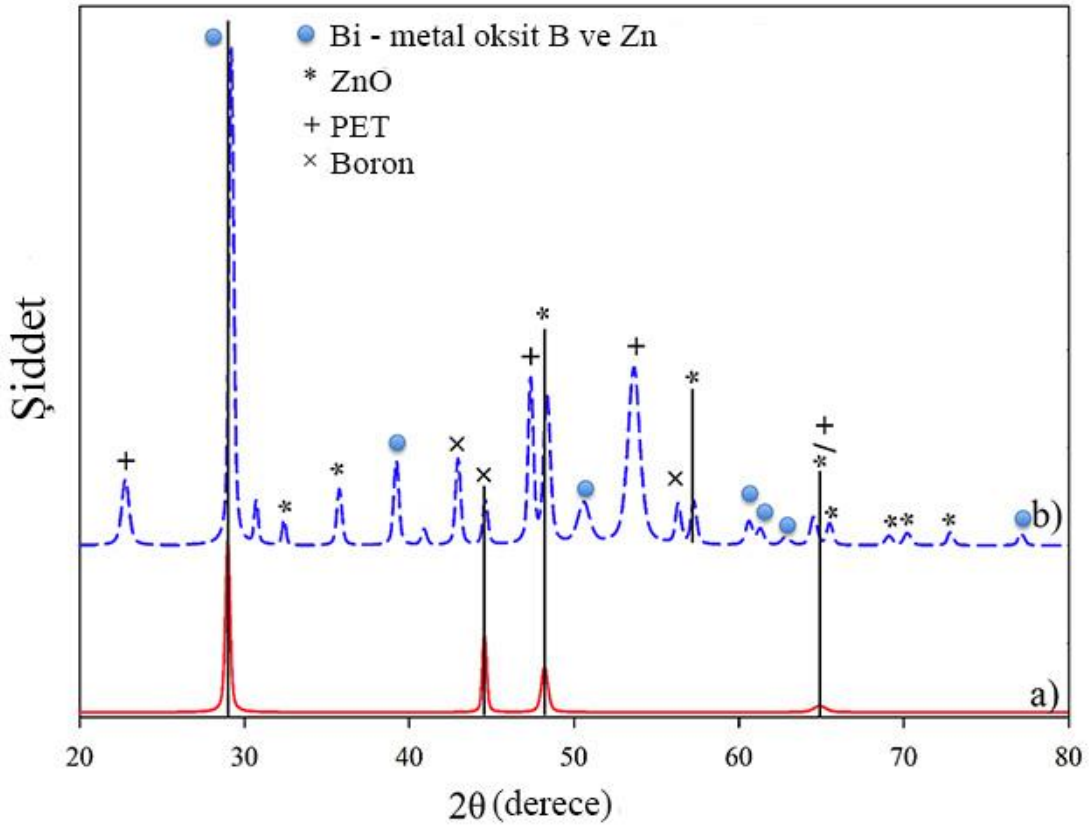
Çizelge 5.3 Cam ve PET alttaşlar üzerinde kaplanmış Ge katkılı ZnO ince filmlerin hesaplanan önemli XRD parametreleri

Numune	**Derece (°)**	**Düzlem**	**Faz**	**D (nm)**	**δ (m^{-2})×10^{15}**	**ε (×10^{-3})**	**ξ (m^{-2})×10^{15}**
Cam alttaş üzerine IZO	29.70	100	ZnO	22	1.92	1.55	6.20
	35.71	101	ZnO	29	1.12	1.18	3.90
	39.07	111	GeO_2	18	2.85	1.88	5.60
	42.85	200	GeO_2	18	2.99	1.93	5.30
	47.26	102	ZnO	18	2.89	1.90	4.70
	48.31	112	GeO_2	22	2.03	1.59	3.90
	57.24	110	ZnO	23	1.88	1.53	3.20
	61.71	103	ZnO	10	8.60	3.28	6.50
PET alttaş üzerine IZO	22.80	100	GeO_2	11	8.14	3.19	16.01
	29.80	100	ZnO	25	1.54	1.39	5.50
	32.46	002	ZnO	22	1.93	1.55	5.60
	35.82	101	ZnO	24	1.63	1.43	4.60
	39.28	111	GeO_2	23	1.75	1.48	4.40
	42.96	200	GeO_2	22	2.01	1.58	4.30
	47.47	102	ZnO	18	3.03	1.94	4.80
	48.42	112	GeO_2	22	1.97	1.57	3.80
	56.50	110	ZnO	22	2.05	1.60	3.40
	57.34	211	GeO_2	23	1.92	1.55	3.20
	61.33	103	ZnO	8	14.5	4.26	8.40
	65.64	200	ZnO	22	2.05	1.60	3.00
	69.10	201	ZnO	16	4.08	2.26	4.00
	72.88	004	ZnO	23	1.96	1.57	2.60

5.1.4. Bor Katkılı ZnO ince fimler

X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, Bragg-Brentano geometrisinde yapılmıştır. Analizler için Pixel 3D detektörü kullanıldı. Bragg Brentano geometrisi dikey bir analizdir.

Şekil 5.4 örneklerin cam ve PET alttaşları üzerindeki XRD desenlerini göstermektedir. XRD desenleri 20 - 80 derece aralığında elde edildi. Elde edilen desenlerine göre, polikristalin yapıda ince filmler biriktirilmiştir. Tüm biriken filmler üzerinde ZnO (102) ve ZnO (103) fazları görülür. PET alttaş üstünde kaplanan ZnO: B filmi için XRD deseninde bi-metal oksit yansıması tespit edildi. Özellikle, ZnB_2O_4 fazı yansımaları (JCPDS kartı no: 39-1126) 29.18º, 39.24º, 50.74º, 60.74º ve 77.24º'de tespit edilmiştir. Ayrıca, kaplanmış PET alttaş için $B_6O_{13}Zn_4$ yansımaları 61.37º ve 63.11º ile bulunmuştur. ZnO kristal fazları için ZnO: B kübik ve (ZnB_2O_4) için altıgen wurtzit yapı tespit edilmiştir.



Şekil 5.4 a) Cam ve b) PET alttaşlar üzerine TVA tekniği ile üretilen B katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları

Elde edilen XRD sonuçlara göre, ortalama kristal büyüklüğü (D), dislokasyon yoğunluğu (δ), noktasal gerinim (ε) ve iç gerilme (ξ) değerleri sırasıyla (5.1), (5.2), (5.3) ve (5.4) denklemleri kullanarak hesaplanarak Çizelgede (5.4) verilmiştir.

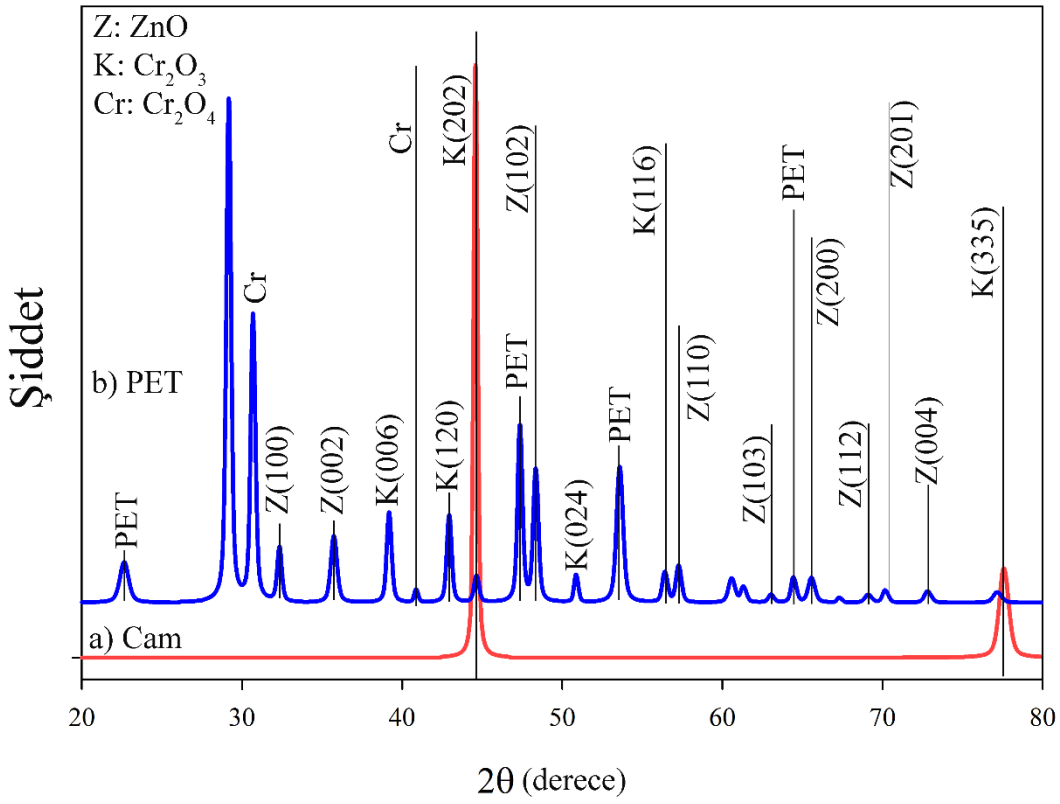
Çizelge 5.4 Cam ve PET alttaşlar üzerinde kaplanmış Bor katkılı ZnO ince filmlerin hesaplanan önemli XRD parametreleri

Numune	**Derece (°)**	**Düzlem**	**Faz**	**D (nm)**	**δ $(m^{-2})\times10^{15}$**	**ε $(\times10^{-3})$**	**ξ $(m^{-2})\times10^{15}$**
Cam alttaş üzerine IZO	29.00	211	ZnB_2O_4	25	1.56	1.39	5.60
	44.53	202	B	28	1. 28	1.26	3.30
	48.21	102	ZnO	19	2.75	1.85	4.50
	64.90	103	ZnO	11	8.32	3.22	6.00
PET alttaş üzerine IZO	30.67	211	ZnB_2O_4	27	1.37	1.31	4.90
	32.46	100	ZnO	28	1.26	1.25	4.50
	35.71	002	ZnO	22	1.98	1.57	5.10
	39.24	310	ZnB_2O_4	22	2.12	1.59	4.69
	42.96	021	B	24	1.78	1.49	4.10
	44.64	202	B	24	1.73	1.47	3.90
	48.31	102	ZnO	18	3.03	1.95	4.80
	50.74	330	ZnB_2O_4	24	1.73	1.44	3.27
	56.29	205	B	21	2.23	1.67	3.50
	57.24	110	ZnO	22	2.11	1.62	3.40

5.1.5. Krom katkılı ZnO ince filmler

X – ışını kırınım deseni kiristalin yapıyı incelemek için 20º – 80º ‘lik 2θ aralığında monokromatik edilmiş CuKα radyasyonu ile (λ = 1.54056 Å) gerçekleştiridi. Şekil 5.5 cam ve PET alttaş üzerinde biriktirilmiş Cr katkılı çinko oksit (CZO) ince filmlerin XRD desenlerini göstermektedir. Her iki numunenin belirnenen 2θ tarama aralığında polikristalin özellikler gösterdiği görülmüştür. İnce filmlerin yapısında krom oksidin: CrO_2, Cr_3O_8, CrO_3 ve Cr_2O_3'ün çok – fazlarının görüldüğü desenlerden fark edilebilir. Şekilde belirlendiği gibi, cam ve PET alttaşlar için Cr (101) ve CrO_2 (110) yansımalarına karşılık gelmektedir ve JCPDS 96 - 152 – 8030, JCPDS 96 - 900 - 7541 sayılı kartlar ile iyi anlaşma içerisindedir. Tüm indeksli Cr_2O_3, ZnO, Zn ve CrO_3 pikleri JCPDS 96 - 901 - 4811, JCPDS 96 - 230 - 0113, JCPDS 96 - 900 - 8523 ve JCPDS 96 - 153 - 5018 sayılı kartlar ile iyi bir uyum

içerisindedir. XRD desenlerden görülebileceği gibi, alttaş malzemesi kristal fazları üzerinde etkilerdir. Özellikle PET alttaş üzerindeki ZnO ve CrO_2 yansımaları elde edilmiştir. Ancak, amorf cam alttaş üstünde bu fazlar kristalleşemez. Amorf alttaş üzerine polikristalin birikme için gerekli seçilmiş parametrelerdeki TVA iyon enerjisinin, kristalizasyon iyon enerjisi için düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca TVA sistemi, bazı kristal ince filmlerin amorf alttaşlar üzerine biriktirilmesini sağlamaktadır. Ancak krom katkı maddesi, şekilsiz bir alt tabakaya negatif yönde yol açmıştır (Mohammadigharehbagh vd., 2018).



Şekil 5.5 a) Cam ve b) PET alttaşlar üzerine TVA tekniği ile üretilen Cr katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları

Yapısal analiz sonuçlarına göre, ortalama kristal büyüklüğü (D), dislokasyon yoğunluğu (δ), noktasal gerinim (ε) ve iç gerilme (ξ) değerleri sırasıyla (5.1), (5.2), (5.3) ve (5.4) denklemleri kullanarak belirlenip ve Çizelge (5.5) gösterlmiştir.

Çizelge 5.5 Cam ve PET alttaşlar üzerinde kaplanmış Krom katkılı ZnO ince filmlerin hesaplanan önemli XRD parametreleri

Numune	**Derece (°)**	**Düzlem**	**Faz**	**D (nm)**	**δ (m^{-2})×10^{15}**	**ε (×10^{-3})**
Cam alttaş	44.60	101	Cr	27	1.30	1.20
	77.61	202	ZnO	14	4.6	2.4
PET alttaş üzerine Cr katkılı ZnO	29.20	110	CrO_2	23	1.8	1.5
	30.67	200	Cr_3O_8	23	1.7	1.4
	32.35	100	ZnO	23	1.7	1.4
	35.71	104	Cr_2O_3	18	2.8	1.8
	39.18	110/100	Cr_2O_3/Zn	24	1.7	1.4
	40.86	006	Cr_2O_3	28	1.3	1.2
	42.96	120	Cr_2O_3	24	1.7	1.4
	44.64	101	Cr	23	1.8	1.5
	48.31	013	ZnO	22	1.9	1.5
	50.83	204	Cr_2O_3	27	1.3	1.3
	56.40	116	Cr_2O_3	21	2.1	1.6
	57.24	110	ZnO	22	2.0	1.6
	60.60	111	ZnO	18	2.8	1.8
	61.33	133	CrO_3	20	2.4	1.7
	63.01	013	ZnO	21	2.1	1.6
	65.53	214	Cr_2O_3	18	2.8	1.8
	67.32	300	Cr_2O_3	24	1.6	1.4
	69.10	201	ZnO	18	2.9	1.9
	70.15	331/013	CrO_3/Zn	22	2.0	1.5
	72.78	202	Cr	20	2.2	1.6
	77.19	202	Cr_2O_3	16	3.5	2.1

5.2. ZnO Katkılı İnce Filmlerin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada biriktirilen ince filmlerin optiksel özelliklerini incelemek için Unico UV-Vis spektrofotometre ve daha sonra Filmetrics F20 interferometre cihazı kullanılmıştır. Unico UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanarak TVA yöntemi ile hazırlanan katkılı ZnO ince filmlerin geçirgenlik ve soğurma spektrumları şekillerde belirlendiği dalgaboyu aralığında kullanılan alttaşlar üzerinde resim edilmiştir. Cihazdan elde edilen soğurma değerlerini göz önünde bulundurarak optiksel yasak enerji aralığını (E_g) yaygın olarak Tauc denklemi ile hesaplanmaktadır:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \tag{5.1}$$

Bu denklemde A ise bir sabit, α optiksel soğurma katsayısı, ν fotonların frekansı ve h (6.63×10^{-34} J.s) Planck sabitidir. Lambert–Beer yasası ve parabolik bantlar formülünü kullanarak bu denklemi elde edebiliriz. Bu Denklemde, n malzemenin elektronik geçişlerini sağlamaktadır. Bu simge, dört farklı değer alabilmektedir. Bu değerler malzemeye göre sırasıyla direkt, indirekt olarak izinli ve yasaklanmış geçişlerle yani 1/2, 2, 3/2 veya 3 değerleridir. Bizim çalışmada, ZnO malzemesi için n' nin değeri indirekt olduğu için 2 olarak elde edilmiştir. Denklem 5.1'yı hesaplamaya başlamadan önce örneklerin optik soğurma katsayısı, α' nin değerleri aşağıdakı denklemden başlamamız gerekyor:

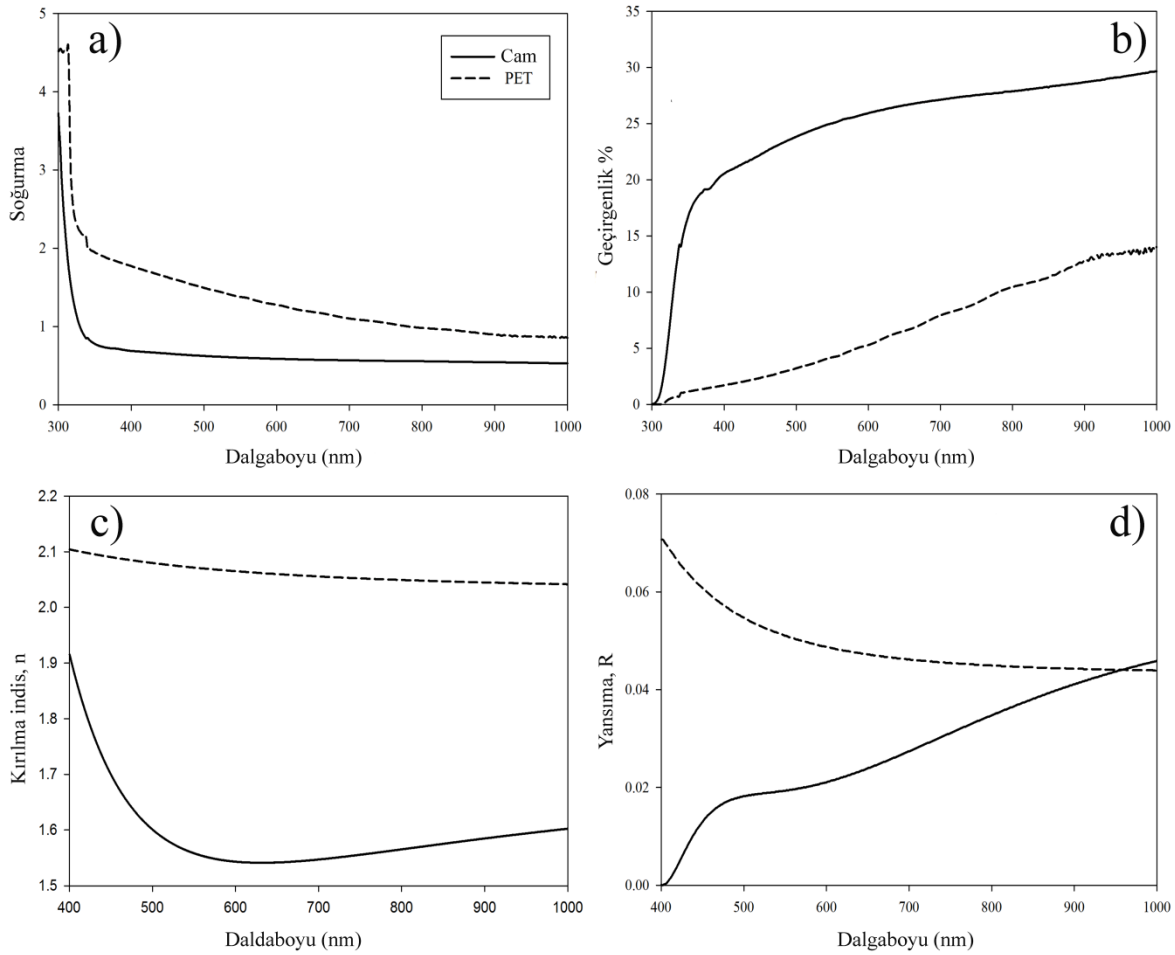
$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{1}{T}\right) \tag{5.2}$$

Burada, d ve T sırasıyla hazırlanan örneklerin kalınlık ve geçirgenlik değerleridir.

Kalınlık, kırılma indisleri ve yansıma gibi diğer önemli optiksel parametreler elde etmek için Filmetrics F20 interferometre aparatı kullanılmıştır. Bu aparat cam ve PET alttaşlar üzerine kaplanan katkılı ZnO filmlerin 400 – 1000 nm dalgaboyu aralığında sonuçlarını ortaya çıkarmaktaıdr (Pat vd., 2017).

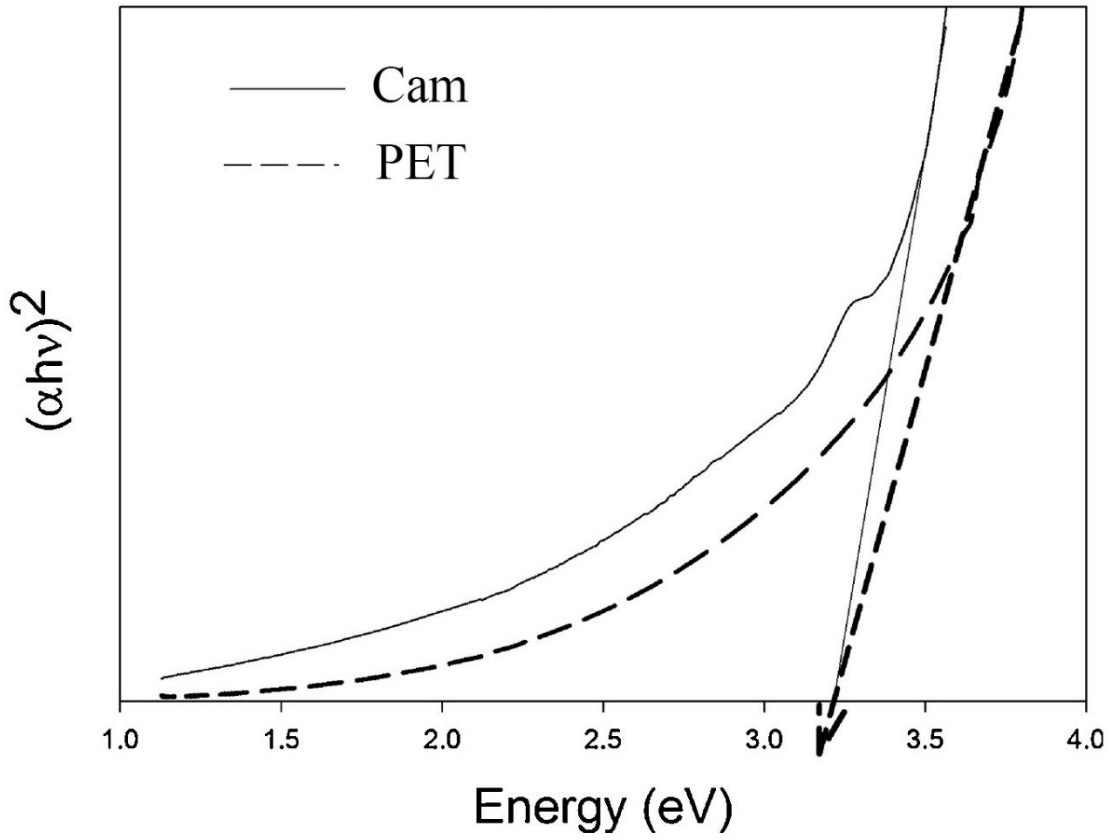
5.2.1. Indiyum katkılı ZnO ince filmler

Biriktirilmiş indiyum katkılı çinko oksit ince filmlerin optik özelliklerinin, 300 – 1000 nm dalga boyundaki cam ve PET alttaşlar üzerinde araştırılmıştır. Elde edilen soğurma ve geçirgenlik grafikleri sırasıyla Şekil 5.6 a ve 5.6 b'de verilmiştir. Elde edilen spektrumlara göre, IZO numuneleri için soğurma ve geçirgenliğin ortalama değerleri belirlenen dalga boyundaki aralıkta cam ve PET alttaşlar üzerinde sırasıyla % 0.59, % 25.34 ve % 1.31, % 5.57 olarak kayedilmiştir. Elde edilen tüm örnekler için elde edilen kırılma indisi, n değerleri literatürde bulunan diğer araştırmalarla göre tutarlıdır. Tüm numuneler için kırılma indisinin (n) değerlerinin dalga boyunun artmasıyla azaldığı, ancak düşüş şeklinin farklı bir şekilde gerçekleştirilmesi gerektiği belirtildi (Mohammadigharehbagh vd., 2018).



Şekil 5.6 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen In katkılı ZnO ince filmlerin a) soğurma, b) geçirgenlik c) kırılma indisi ve d) yansıma grafikleri

Optiksel yasak enerji aralığı değerleri, ince filmlerin foton enerjisi cinsinden $(\alpha h\upsilon)^2$' yi çizerek belirlenmiştir. Şekil 5.7' de eğrinin doğrusal bölümünün ekstrapolasyonunu göstermektedir. Tarif edilen kırmızı çizginin hυ ekseni ile kesilmesi, kaplanan IZO numunelerin optiksel yasak enerji aralığı değerleri olarak tanımlanmıştır. Bu değerlerin sırasıyla cam ve PET alttaşlar üzerine biriktirilen IZO filmler için 3.20 eV ve 3.205 eV olarak elde edilmiştir (Benramache vd., 2014; Biswal vd., 2014; Mohammadigharehbagh vd., 2018).



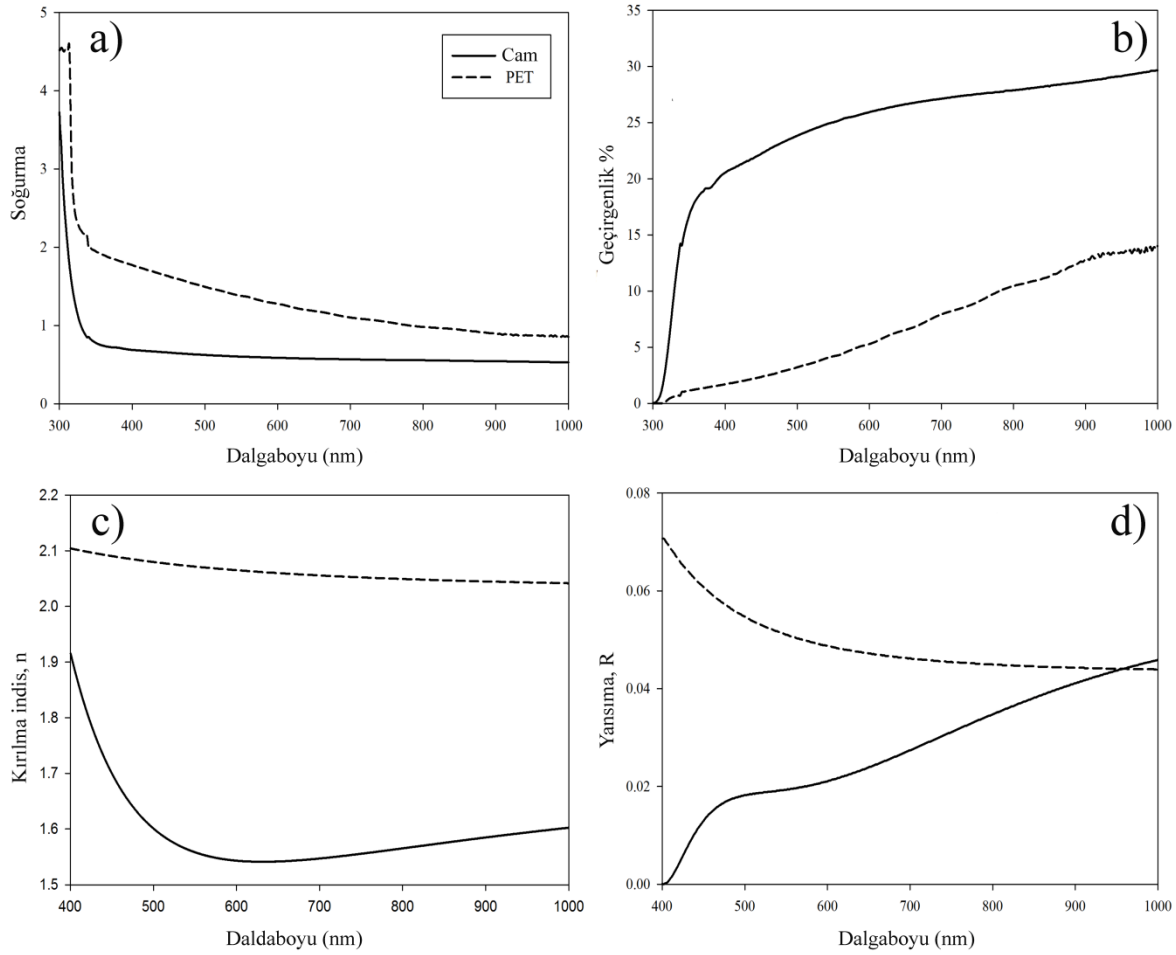
Şekil 5.7 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen In katkılı ZnO ince filmlerin optiksel yasak enerji aralığı grafiği

5.2.2. Silisyum katkılı ZnO ince filmler

Hazırlanan Si katkılı ZnO ince filmlerin optik özellikleri 250 – 1000 nm dalga boyu aralığında elde edildi. Şekil 5.8 a ve 5.8 b' de üretilen örneklerin dalga boyuna karşı soğurma ve geçirgenlik eğrisi verilmiştir. Görünür aralıkta hesaplanan ortalama soğurma değerleri

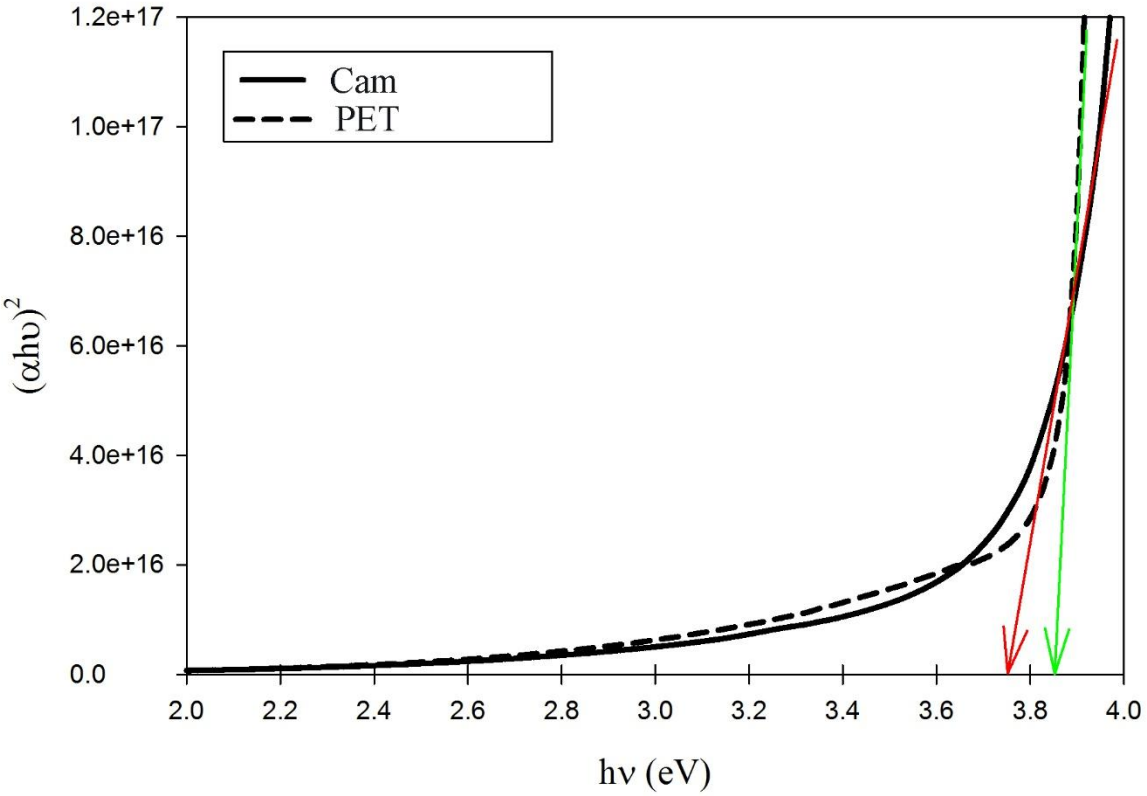
cam ve PET alttaşlar üzerinde 0.39 ve 0.29 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 400 – 700 nm dalgaboyu arasındaki cam ve PET numuneleri için ortalama geçirgenlik değerleri % 39.09 ve % 53.04 olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, PET alttaşlar üzerine kaplanan SZO filmleri cam alttaşlara nispeten şeffaflık davranışı sergilerken, soğurma değerleri için ters ilişki görülmektedir. Gerçekten de tüm numuneler görünür aralıkta şeffaftır ve nispeten düşük saçılma veya soğurma kayıpları ve oldukça optik kalite gösterirler. Şekil ile ilgili olarak eğrilerin nispeten keskin eğimi varlığı, 400 nm' den önce SZO' nun eksitonik soğurmasını gösteriyor ve bu değer katkısız ZnO filmler için rapor edilenlerden daha azdır ve hazırlanan numunelerin kristalinitesinde bir azalmayı temsil etmektedir (Kuo vd., 2006). Geçirgenlik spektrumuna göre, Si katkı konsantrasyonu artışı geçirgenlik değerlerinde bir azalmaya ve soğurma kenar bölgesinde kalıcı mavi kaymaya neden olur (Luo vd., 2012).

Şekil 5.8 c ve 5.8 d' de 400 – 1000 nm arasındaki örneklerin dalgaboyuna karşı kırılma indisi (n) ve yansıma oranını (R) göstermektedir. Şekile göre, bu aralıkta cam ve PET alttaşlar üzerindeki numuneler için hesaplanan ortalama yansıma değerleri sırayla 0.17 ve 0.08' dir. Benzer şekilde örneklerin kırılma indisi değerleri cam ve PET filmler için 1.95 ve 1.78 olarak elde edilmiştir. Optik parametreler içinde kırınım indeksi fotonik kristaller, dalga kılavuzları ve güneş pili gibi geniş aralıktaki amaçlar yüzünden büyük endişe kaynağı haline gelmiştir (Ravindra vd., 2007).



Şekil 5.8 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Si katkılı ZnO ince filmlerin a) soğurma, b) geçirgenlik, c) kırılma indisi ve d) yansıma grafikleri

Hesaplanan optiksel yasak enerji aralığı (E_g) değerleri sırasyla cam ve PET alttaşlar üzerinde biriktirilmiş SZO filmler için 3.74 eV ve 3.84 eV olarak bulunmuştur. Şekil 5.9' de SZO numunelerin yasak enerji bant aralığı sonuçları açıklanmıştır. E_g değerlerinin ZnO ince filmlerine göre yukarı doğru kayması şekilden anlaşılmaktadır. Sonuç olarak, Si katkısının ZnO filmlerinde bir artışa neden olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar ayrıca J. Clatot ve arkadaşları tarafından bildirilen sonuçlarla iyi bir uyum içerisindedir (Clatot vd., 2013; Clatot vd., 2011; Mohammadigharehbagh vd., 2017).



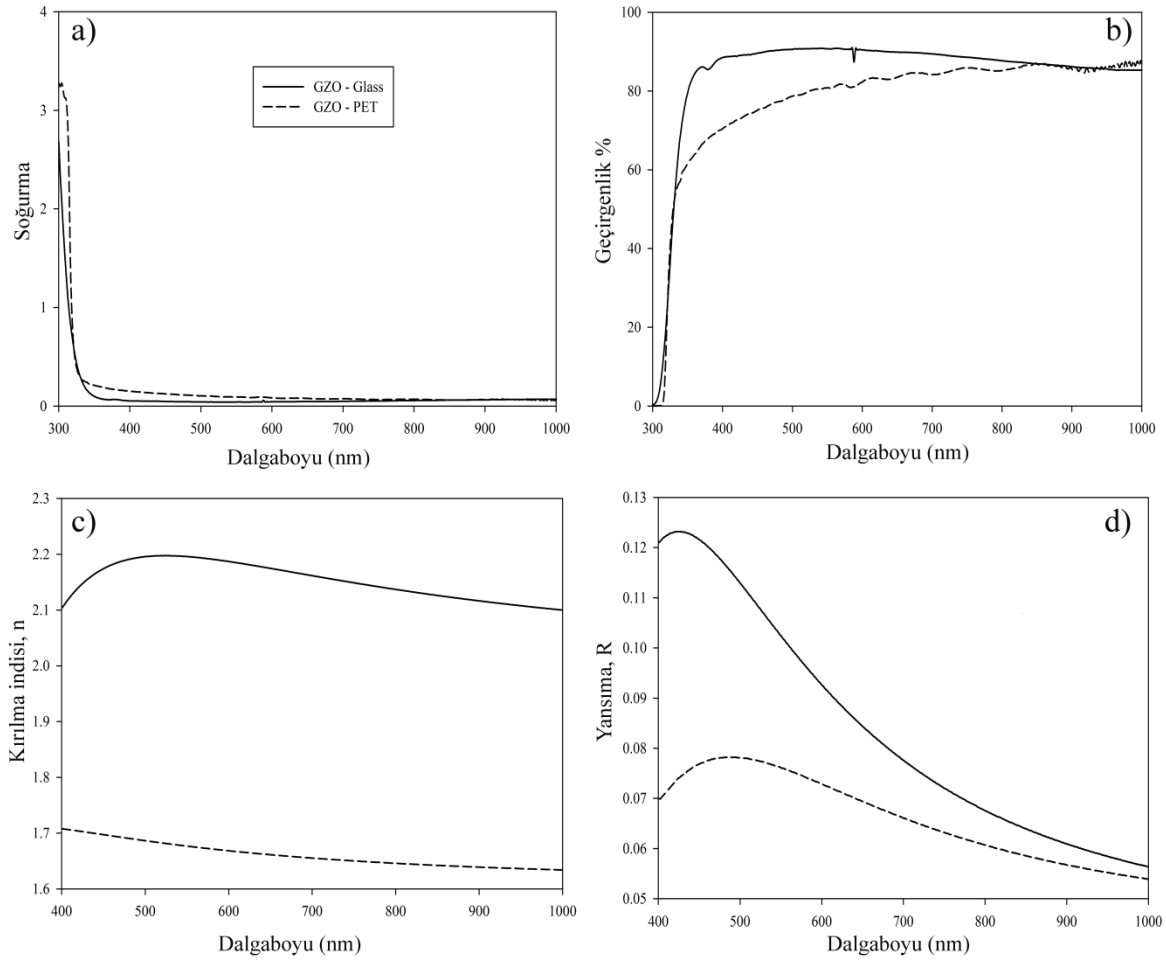
Şekil 5.9 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Si katkılı ZnO ince filmlerin optiksel yasak enerji aralığı grafiği

5.2.3. Germanyum katkılı ZnO ince filmler

Şekil 5.10 cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Ge katkılı ZnO' in (GZO) önemli optik parametrelerini göstermektedir. Ayrıca Şekil 5.10 a ve 5.10 b' de 300–1000 nm dalgaboyu aralığında bu filmlerin soğurma ve geçirgenlik eğrileri mevcuttur. Bu aralıkta üretilen GZO filmlerin ortalama geçirgenlik değerleri cam ve PET alttaşlar üzerinde görünür dalgaboyu (400–700 nm) aralıkta sırasıyla % 90 ve % 80 olarak elde edilmiştir. Hesaplanan değerler yüksek şeffaflığı, örneklerin soğurma kayıplarının yanı sıra düşük dağılımla iyi optik kaliteyi gösterir. Bu nedenle sözü edilen sonuçlar TVA tekniğinin optik uygulamalar için de potansiyel olduğu isbatlanmıştır. Tüm numunelerde ölçümler oda sıcaklığında yapıldı. Geçirgenlik spektrumunda belirlendiği kadarıyla girişim saçılmaların görülebileceği, filmlerin optik homojenliğini ve iyi yüzey kalitesini gösterir.

Şekil 5.10 c ve 5.10 d' de, Filmetrics F20 yoluyla 400–1000 nm aralığındaki filmlerin kırılma indisi, n ve yansıma oranını göstermektedir. GZO filmlerinin ortalama kırılma

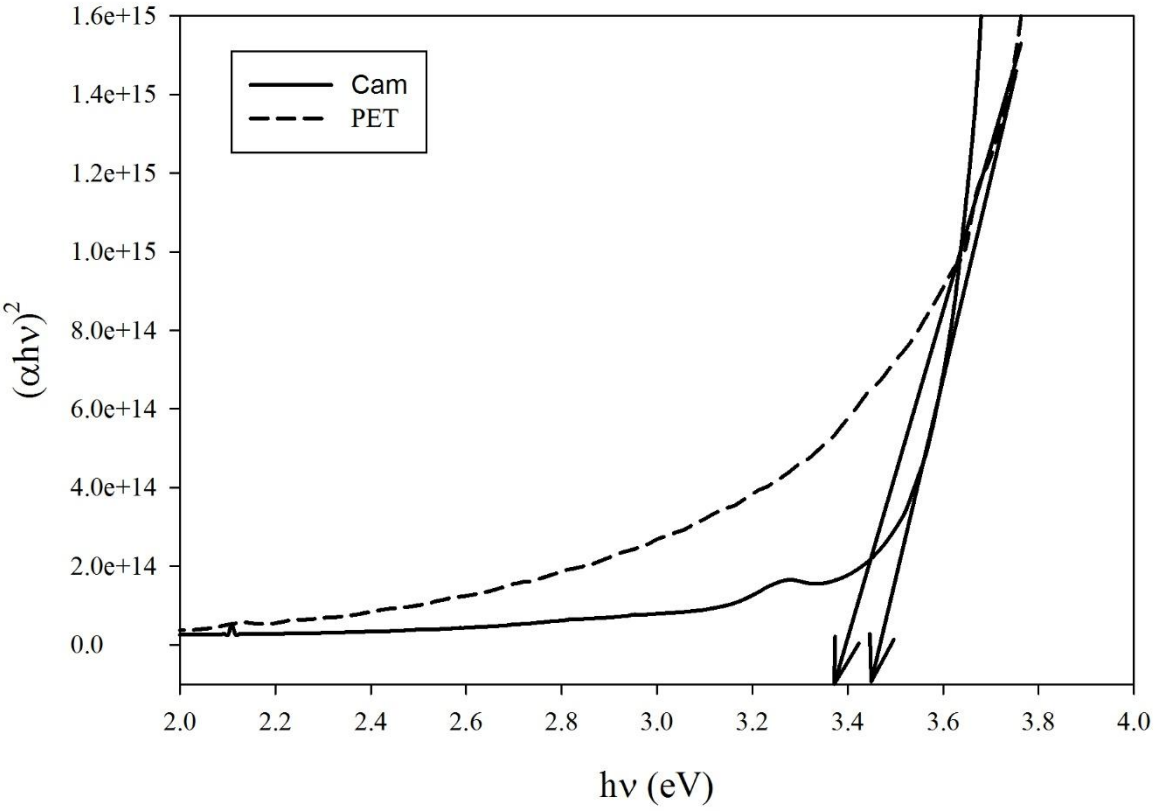
indeksleri sırasyla cam ve PET alttaşlarında 1.85 ve 1.81 olarak bulundu. Aynı şekilde filmlerinin yansıtma değerleri cam ve PET alttaşlar için 0.1' den 0.07' ye düşmektedir. Filmlerin kırılma indisindeki ve yansıtmalarındaki azalma, germanyum konsantrasyonuna göre önemli derecede farklılık göstermektedir. Normal olmayan dispersiyon göstergesi olan tüm numuneler için artan dalga boyu açısından değerlerin azaldığı kırılma indisinden, n görülebilir (Xue vd., 2008). Kırılma indisinin önemi filmlerdeki parametre ile yerel alan arasındaki ilişkiden ve iyonların elektron polarizasyonlarından kaynaklanmaktadır. Kırılma indeksinin, modülatörler, kontaktör – anahtarlar ve filterler gibi önemli uygulamaları ve rolü optik cihazlarda ortaya çıkmıştır (Mohammadigharehbagh vd., 2017).



Şekil 5.10 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Ge katkılı ZnO ince filmlerin a) soğurma, b) geçirgenlik, c) kırılma indisi ve d) yansıma grafikleri

Tauc diyagramında optiksel yasak enerji aralığı değerini bulmak için x – ekseni aşağıya doğru ekstrapole edilmiş doğrudan bir hat ile belirlenir. Tüm numuneler için de aynı

şekilde doğrudan numunelerin kesişimi tüm örnekler için optiksel yasak enerji ile belirtilebilir. Bu nedenle numunelerin E_g değerleri cam ve PET alttaşlar için sırasıyla 3.43 eV ve 3.38 eV olarak kaydedildi. Elde edilen değerler E. D. Gaspera tarafından bildirilen değerlerle tutarlıdır. Ge katkı konsantrasyonuyla ilişkili olarak değerlerin arttığı açıkça görüldü. Şekil 5.11' de farklı alttaşlar üzerinde biriktirilen filmlerin E_g eğrilerini göstermektedir. Elde edilen sonuçlarımızda kalınlık ve E_g değerleri arasında ters bir ilişki olduğu açıktır (Della Gaspera vd., 2015; Pati, 2017).



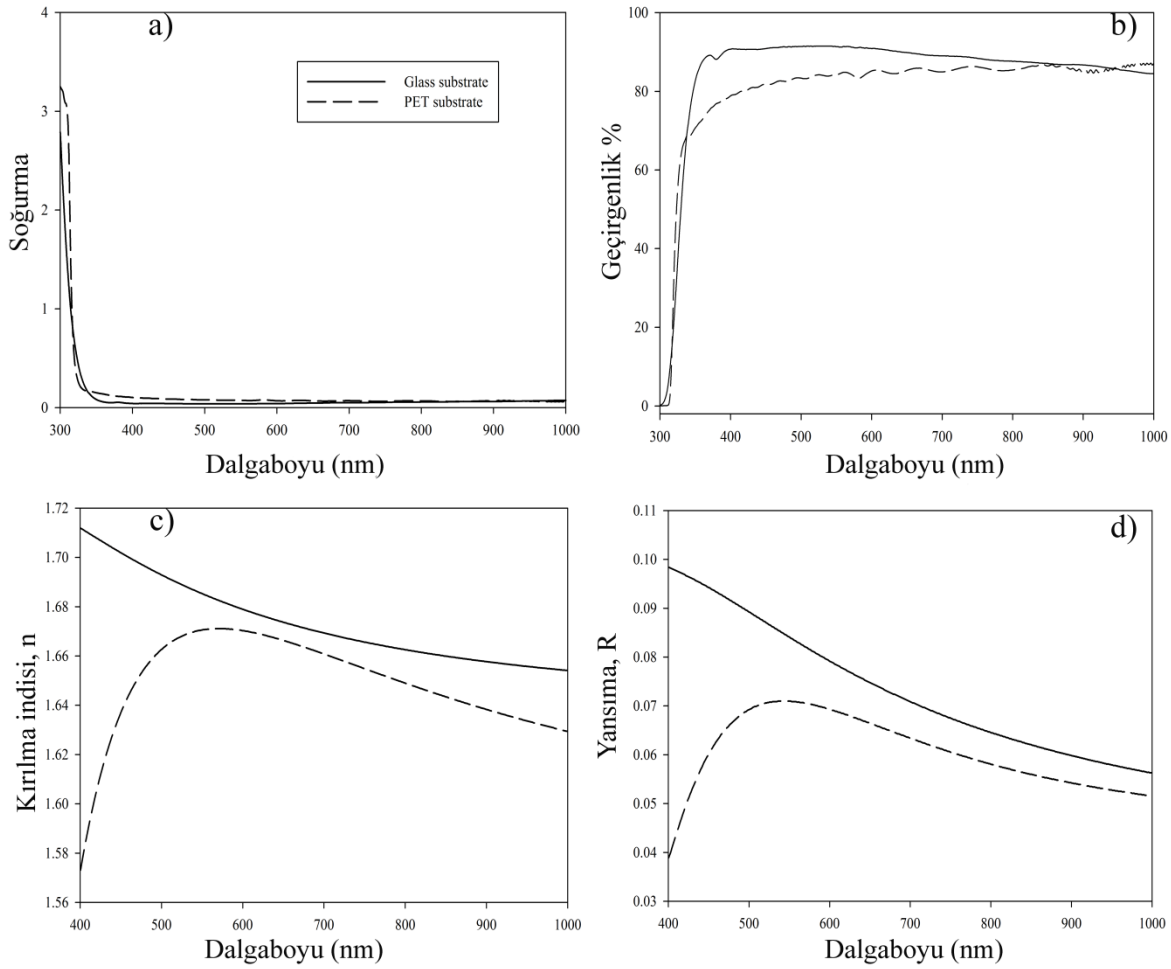
Şekil 5.11 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Ge katkılı ZnO ince filmlerin optiksel yasak enerji aralığı grafiği

5.2.4. Bor katkılı ZnO ince filmler

Biriktirilen B katkılı ZnO ince filmlerin optik analizi, UV-Vis spektrofotometre (UNICO 4802 çift ışınlı) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.12 a ve 5.12 b' de, üretilen filmlerin geçirgenlik ve soğurma spektrumlarını oda sıcaklığında 250 nm - 1000 nm aralığında göstermektedir. Tüm geçirgenlik eğrileri UV bölgesinde keskin absorpsiyon kenarı gösterilmiştir. Filmlerin ortalama geçirgenliği, sırasıyla cam ve PET alttaşlar üzerinde % 62.20'den % 83.58'e değişmiştir. İnce filmlerin bu aralıkta saydam veya yarı saydam olduğu

görülebilir. Elde edilen değerlere göre, katkı etkisi nedeniyle saçılma merkezlerinin oluşturulmasına yol açan tane sınırlarından kaynaklanan azalma gözlenmiştir. Bu yüzden AFM değerleri ve XRD spektrumu ile iyi bir uyum içindedir (Yang ve Zhang., 2013).

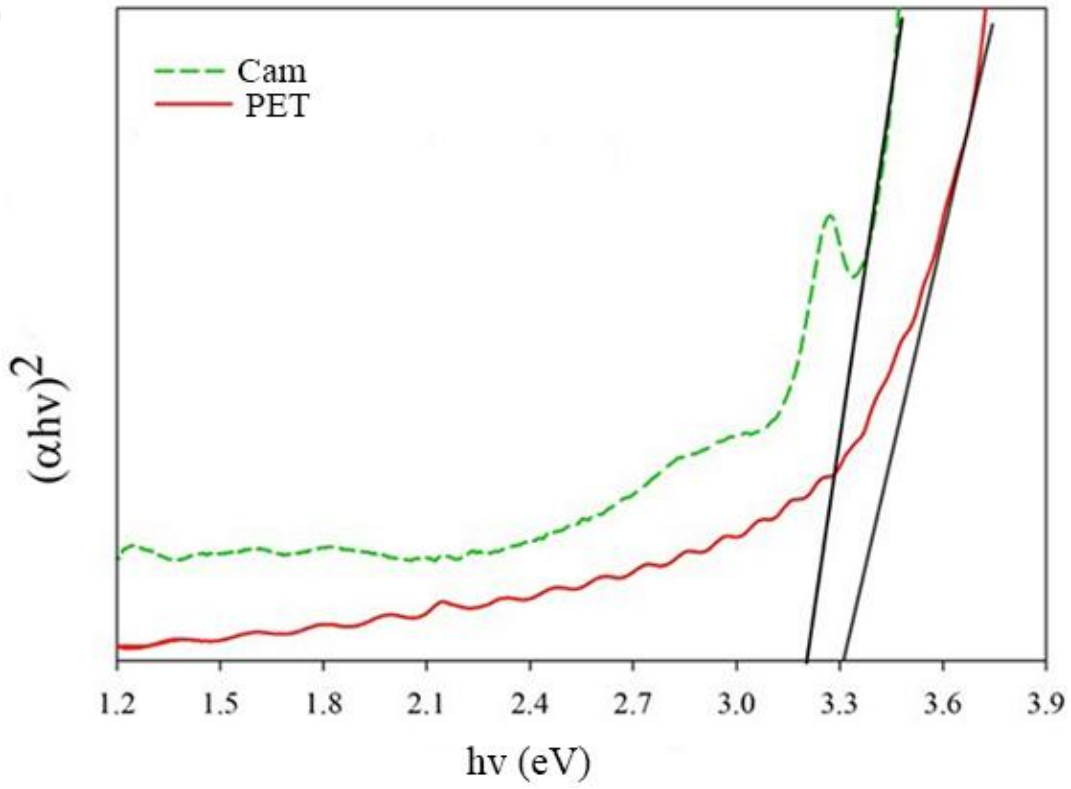
Filmetri F20 aparatını kullanarak, Şekil 5.12c ve d'de de gösterilen yansıma (R), kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) gibi optik parametreler gösterilmiştir. Kırılma indisi, n, optik malzemelerin temel özelliklerinden biridir ve kuvvetli olarak iyonların ve malzemelerin içindeki yerel bölgenin elektronik polarizasyonunda bir değişikliğe yol açmaktadır (Çağlar vd., 2008).



Şekil 5.12 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen B katlkılı ZnO ince filmlerin a) soğurma, b) geçirgenlik, c) kırılma indisi ve d) yansıma grafikleri

Tauc diyagramında optiksel yasak enerji aralığı değerini bulmak için x – ekseni aşağıya doğru ekstrapole edilmiş doğrudan belirlenir. Bu araştırmada, bor katkılı ZnO ince

filmlerin E_g değerleri sırasıyla cam ve PET alttaşlar üzerinde 3.2 ve 3.3 eV olarak elde edilmiştir. Şekil 5.13' de gösterildiği gibi B katkı sayesinde ZnO'nun optik bant boşluk değeri azalmıştır. XRD deseninde görülebildiği gibi, PET alttaş üzerinde biriktirilen ince film, bor birleşmesinden gelen B ve iki metalik oksit gibi farklı fazları içerir. Bu safsızlıklar bant aralığı yapısından ve kusurlardan etkilenmiştir. Cam alttaş üzerine kaplanan film için, bant boşluğu yapısı keskin ve pürüzsüzdür. Bu kusur seviyesi PET alttaşlarda üzerine biriken film için daha düşüktür. Elde edilen E_g değerleri, literatürle çok iyi uyum içindedir (Gao vd., 2011; Quaranta vd., 1993). Bu değerler, ZnO tek kristal bant aralığına karşı küçük bant aralığına hafif bir değişim göstermektedir.



Şekil 5.13 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen B katkılı ZnO ince filmlerin optiksel yasak enerji aralığı grafiği

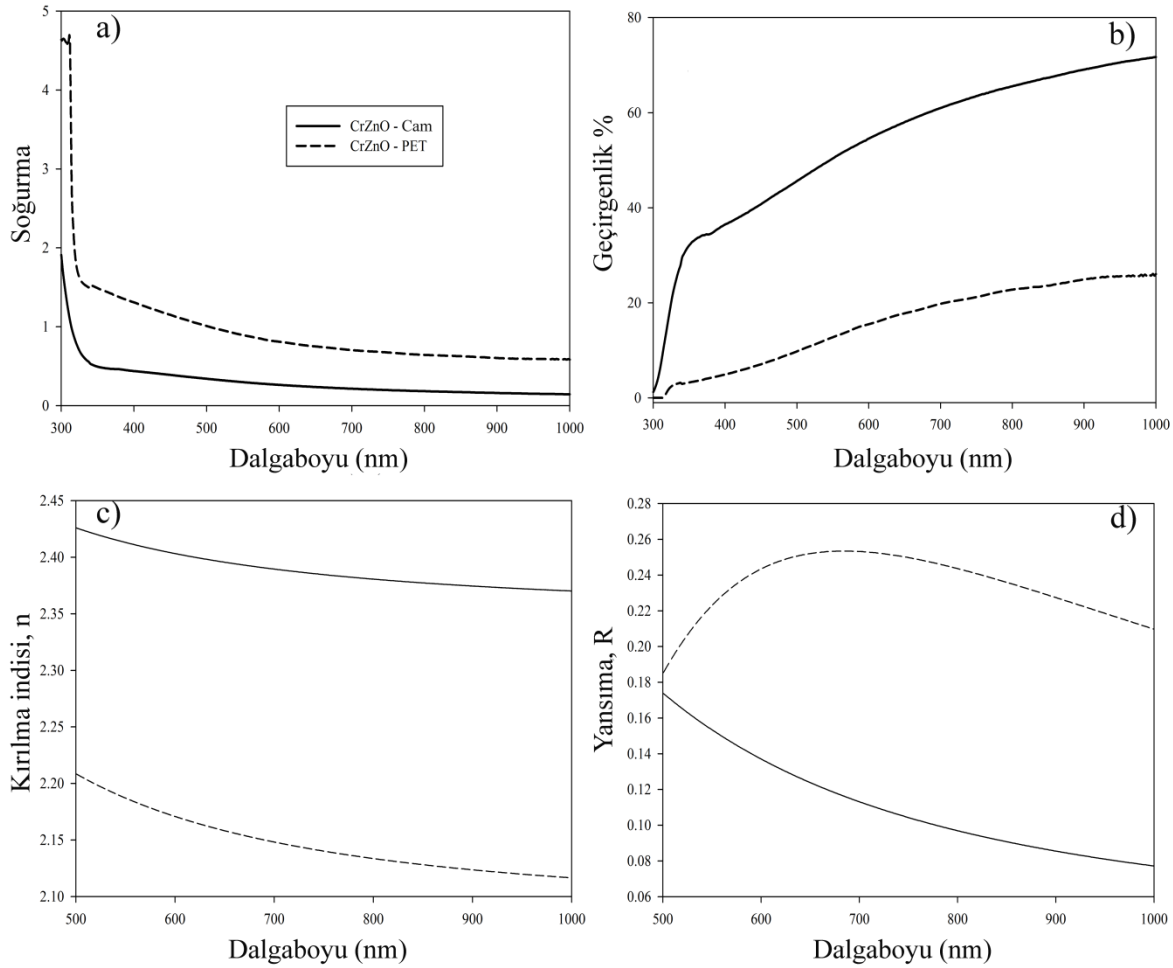
5.2.5. Krom Katkılı ZnO ince filmler

Cr katkılı ZnO ince filmlerin optik analizi, dalga boyunun fonksiyonu olarak UV - Vis spektrofotometresi (UNICO 4802) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.14 a ve 5.14 b cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen filmlerin geçirgenlik ve soğurma spektrumları

göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre, filmlerin geçirgenlik ortalama değerleri, sırasıyla cam ve PET substratlar üzerindeki görünür bölgede % 50 ve % 15 olarak bulunmuştur. Geçirgenlikteki bu azalma, tanecik sınırlarının dağılmasına, farklı tipte kusurlara, kalınlığa ve ayrıca katkı maddenin filmler üzerinde olan etkilerden kaynaklanmaktadır (Hameed vd., 2017). Kaplanan filmlerin ortalama soğurma değerleri sırasıyla cam ve PET alttaşlar üzerinde 0.31 ve 0.93 olarak bulunmuştur. Cr – katkılı ZnO ince filmlerin geçirgenliğinin mikroyapısal özellik farklılıkları nedeniyle azaldığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 5.14c ve 5.14d' de, Filmetrics F20 kullanarak 400–1000 nm aralığındaki filmlerin kırılma indisi, n ve yansıma oranını göstermektedir. Dalgaboyu karşısındaki tüm sonuçlar Şekil 5.14 c, d örneklenmiştir. Cr katkılı ZnO ince filmlerin kırılma indeksinin ortalama değerleri, sırasıyla cam ve PET alttaşları üzerine biriken film için 2.38 ve 2.15 olarak elde edilmiştir. Yüksek kırılma indeksli malzemeleri, hem temel hem de uygulamalı araştırma tabanlı alanlar, filtrelere, merceklere, reflektörlere, optik dalga kılavuzlarına ve

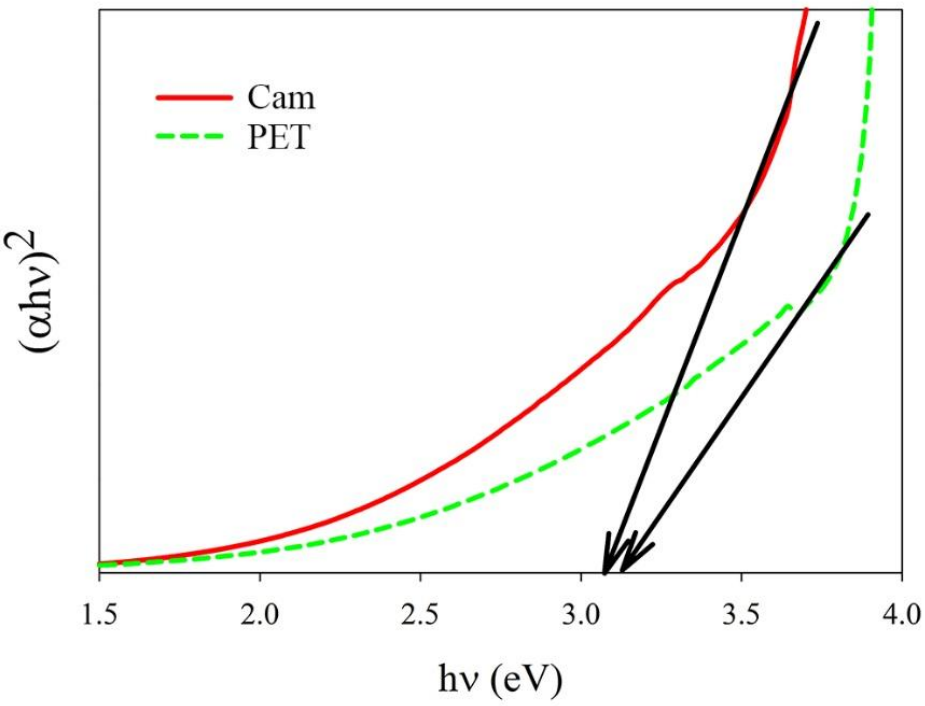
optik yapıştırıcılara büyük ilgi göstermektedir (Kim vd., 2008; Jerman vd., 2005; Lü vd., 2003; Mohammadigharehbagh vd., 2018).



Şekil 5.14 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Cr katkılı ZnO ince filmlerin a) soğurma, b) geçirgenlik, c) kırılma indisi ve d) yansıma grafikleri

Tauc grafiğinde çizilen doğrusal çizgi optiksel yasak enerji aralığı (E_g) değerini hesaplamak için hv ekseni aşağıya doğru ekstrapole edilmişken belirlenir. Hazırlanan örnekler için aynı şekilde doğrudan numunelerin kesişimi tüm ince filmler için optiksel yasak enerji değerini göstermektedir. Bu yüzden numunelerin E_g değerleri cam ve PET alttaşlar için sırasyla 3.10 eV ve 3.13 eV olarak elde edilmiştir. Bazı düzensizlikere sahip olması, karışık kristal yapıları ve polikristalin özelliklerinden dolayı kaplanan krom katkılı ince filmlerin bant boşluk yapısına değiştiği sonucuna varılmıştır. Aynı sonuçlar

literatürdeki diğer araştırmacılar tarafından bile bildirilmiştir (Mohammadigharehbagh vd., 2018).



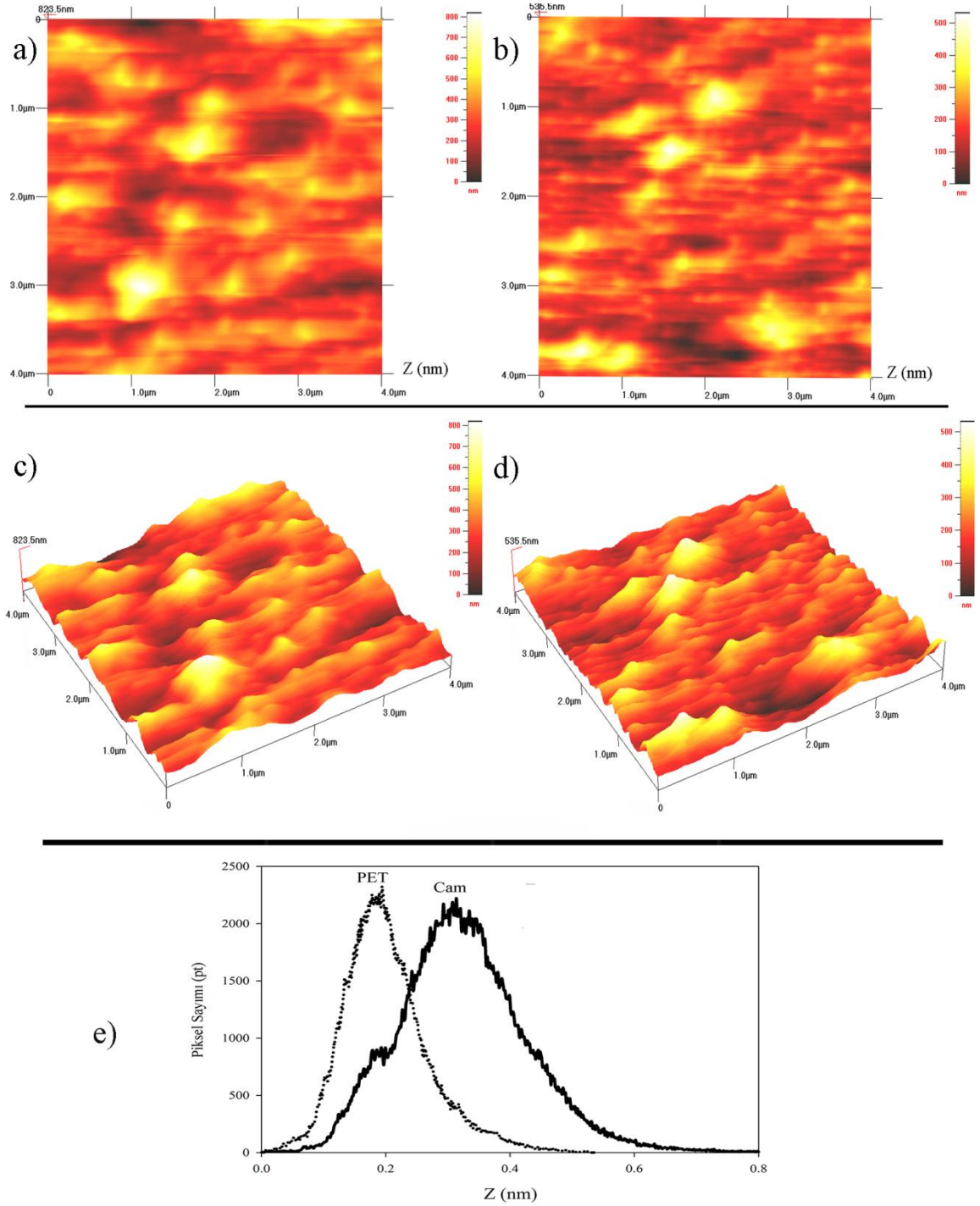
Şekil 5.15 Cam ve PET alttaşlar üzerine üretilen Cr katkılı ZnO ince filmlerin optiksel yasak enerji aralığı grafiği

5.3. ZnO Temelli İnce Filmlerin Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Bu yapılan tez'de kaplanan katkılı ZnO ince filmlerin yüzey özelliklerini incelemek için Zeiss SUPRA 55 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskop (FESEM) ve Ambios Q-Scope atomik kuvvet mikroskop (AFM) kullanılmıştır. FESEM ölçümü yapılmadan önce hazırlanan örneklerin yüzeyleri Quorum Q150R ES kaplama cihazı ile kaplanmıştır. Zeiss SUPRA 55 FESEM cihazı ile farklı büyütmede cam ve PET alttaşlar üzerinde biriktirilen Katkılı ZnO ince filmlerin yüzey görüntüleri elde edilmiştir. Ambios Q-Scope AFM cihazı yardımı ile farklı alttaşlar üzerinde biriktirilen ince filmlerin yüzey topografyasi temassız biçimde farklı tarama boyutlarında, iki ve üç boyutlarda incelenmiştir. Bu cihazda ara yazılım vasıtasıyla, yüzey pürüzlülüğü, skewness, kurtosis, yükseklik, tanecik boyutu gibi önemli yüzey parametreler belirlenmiştir. Çevreden kaynaklanan herhangi bir istenmeyen elektromanyetik dalgaları engellemek için tüm sistem özel şekilde korunmaktadır.

5.3.1. Indiyum katkılı ZnO ince filmler

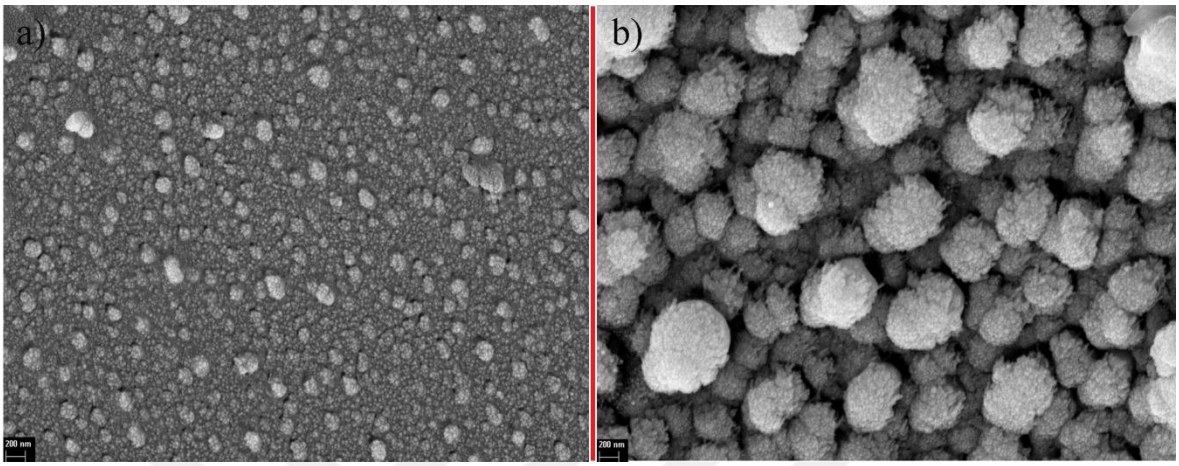
In katkılı ZnO ince filmlerin yüzey analizi için Ambios Q – Scope atomik kuvvet mikroskopu kullanıldı. Ölçümler temassız mod ve oda sıcaklığında yapıldı. Birikilen örneklerin yüzey özellikleri için Scan Atomic V5.1.0 SPM yazılımı kullanılmıştır. Uygulanan tarama hızı ve tarama açısı ölçüm sırasında 6 Hz ve 0’ dir. AFM tahribatlı olmadığı için kaplanmış materyallerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde daha uygun cihazdır. Biriktirilen tabakaların tüm yüzeyleri 4 μm × 4 μm aralığında taranmıştır. Şekil 5.16’ de iki ve üç boyutlu yüzey görüntüleri gösterilmiştir. Bu görüntüler birbirlerine çok benzerdir. Yükseklik dağılım grafikleri Şekil 5.16 e’ de gösterilmiştir. Bu grafiklere göre ortalam değerleri 180 nm ve 350 nm’ dir. Bu görüntülere göre, PET alttaşlar üzerideki IZO taneciklerin cam alttaş üzerindeki değerden daha büyüktür. Kaplanmış filmlerin ortalama karekök pürüzlülüğü (RMS) değeri PET alttaşda, cam alttaşa göre 105 nm’ den 70 nm’ ye düşmektedir. Ayrıca IZO numunelerin Skr ve Ssk değerleri ölçüldü. Ssk değerleri sırasıyla cam ve PET alttaşlar için 0.49 ve 0.77 olarak bulumuştur. Bunlara ek olarak Skr değerleri cam ve PET alttaş için 0.82 ve 1.26 olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.16 a, b) iki ve üç boyutlu Cam alttaş ve c, d) PET alttaş üzerine üretilen In katkılı ZnO ince filmin AFM ve e) histogram dağılımı görüntüsü

TVA tekniği ile biriktirilen IZO ince filmlerinin alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi (FESEM) görüntüleri için Zeiss Supra 40VP kullanılmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 5.17' de gösterilmektedir. Görüntülerde gözüktüğü gibi top biçiminde nanokristal yapılar alttaşlar üzerinde büyümüştür. Kristalit değeri bu filmler için PET alttaş üzerinde cam alttaşlara göre daha büyüktür. Ayrıca, görüntülerde belilendiği kadarı ile bu

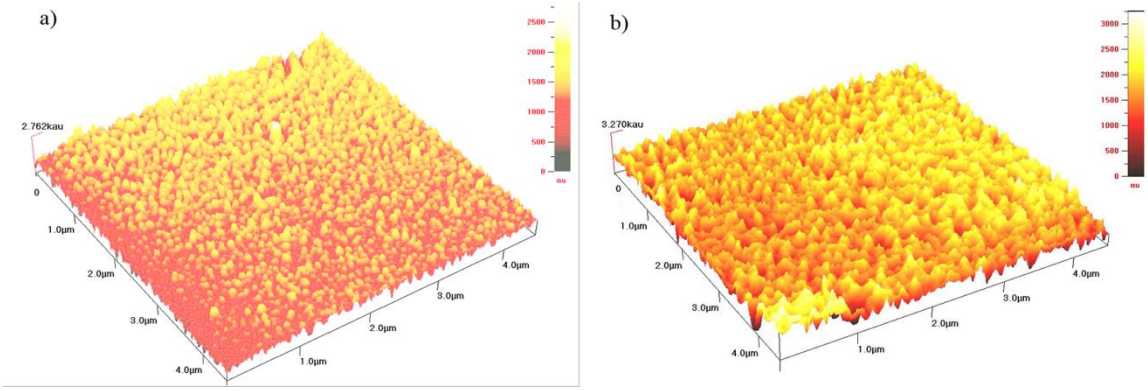
numunelerde hiç bir çatlak veya boşluk görüntülenmemiştir ve filmler üniform bir dağılıma sahipler. FESEM görntüleri 50kx büyütme ile çekilmiştir (Mohammadigharehbagh vd., 2018).



Şekil 5.17 a) Cam alttaş ve b) PET alttaş üzerine üretilen In katkılı ZnO ince filmin 50 kx büyütmeli FESEM görüntüsü

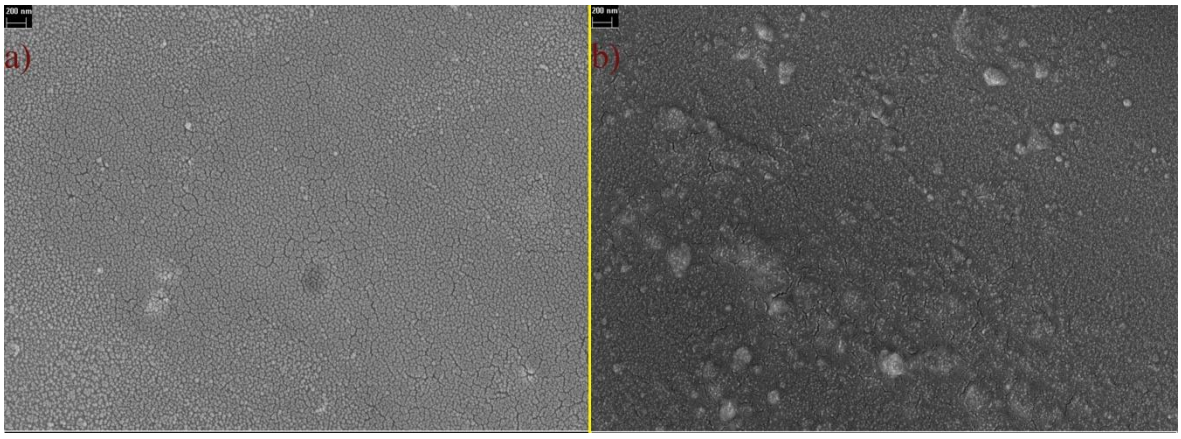
5.3.2. Silisyum katkılı ZnO ince filmler

Şekil 5.18' de TVA yöntemi ile birikilmiş SZO ince flimlerin AFM görüntülerini göstermektedir. Şekilde üretilen filmlerin yüzey morfolojisi hakkında daha fazla bilgi edinmek için 4 μm × 4 μm aralığında üç boyutlu görüntüleri verilmiştir. Bu numuneler için tarama açısı ve tarama hızı sırasıyla 0 ve 6 Hz' dir. AFM aracığıyla elde edilen ortalama karekök pürüzlülük (RMS) değerleri sonuçlarına göre, filmlerin yüzeyi homojen ve pürüzsüz şekilde küçük parçacıklar ile kaplanmıştır. Üretilen numunelerin yüzeylerinde boşluk ve çatlak gözükmemektedir. Ayrıca, iki numunedeki RMS değerleri numunelerin yüzeyinde nano boyutlu yapıların varlığını ortaya koymakta ve mevcut araştırmalarla iyi şekilde uzlaşmaktadır (Pat vd., 2014; Korkmaz vd., 2012). Tarama aralığında yüzey yüksekliğinin standart sapması olarak ortalama karekök pürüzlülük değeri gösterilmiştir. Elde edilen RMS pürüzlülük değerleri, alttaş ve filmler arasındaki örgü uyumsuzluğu gösterir. Pürüzlülük ve örgü uyumsuzluk değerleri arasında doğrusal oran vardır.



Şekil 5.18 a) Cam alttaş ve b) PET alttaş üzerine üretilen Si katkılı ZnO ince filmin üç boyutlu AFM görüntüsü

Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak cam ve PET alttaşlar üzerinde biriktirilen SZO filmlerin yüzey morfolojisi gerçekleştirilmiştir ve Şekil 5.19' de gösterilmiştir. FESEM görüntülerinin üstten görünüşüne göre SZO numunelerin yüzeyindeki tek kristal büyümesi gözlenir. Üretilen filmler, AFM' de elde edilen değerlerle paralel olarka yoğun ve nispeten pürüzsüz yüzey morfolojisine sahipler. Ayrıca, cam alttaş üzerinde üretilen SZO filmin yüzeyinde bir miktar çatlaklar ve boşluklar görülmüştür (Mohammadigharehbagh vd., 2017).



Şekil 5.19 a) Cam alttaş ve b) PET alttaş üzerine üretilen Si katkılı ZnO ince filmin 50 kx büyütmeli FESEM görüntüsü

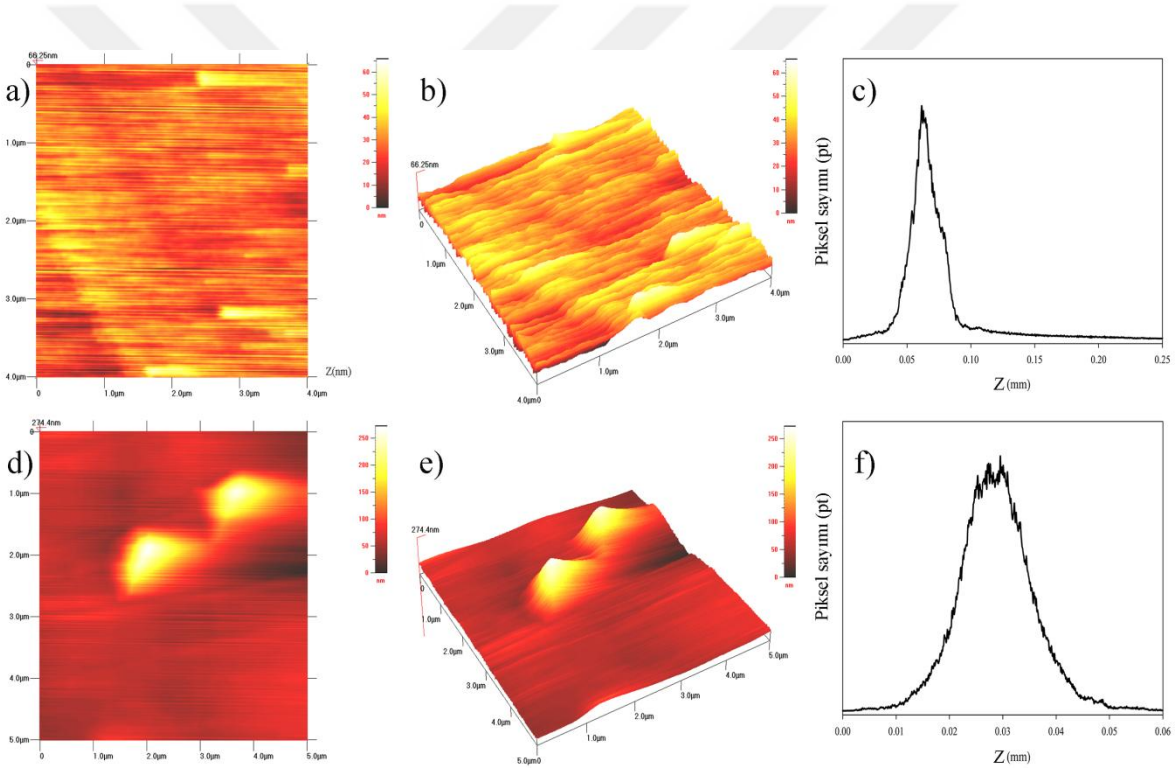
5.3.3. Germanyum katkılı ZnO ince filmler

Üretilen GZO filmlerin FESEM cihazı vasıtası ile üstten görünüş görüntüleri Şekil 5.20' de verilmiştir. Tüm numuneler 4 µm × 4 µm aralığında tarandı. Pürüzlülük değeri gibi yüzey özelliklerinin yük transfer kapasitesi üzerinde çok önemli etkiye sahip olduğu açıktır

(Avellaneda vd., 2008). Şekil 5.20 c ve 5. 20 f' de sırasıyla cam ve PET alttaşlar üzerinde kaplanan numunelerin yükseklik dağılım histogramını göstermektedir. GZO ince filmlerin RMS pürüzlülük değeri aşağıdaki ilişki ile değerlendirlir (Mazloom vd., 2013):

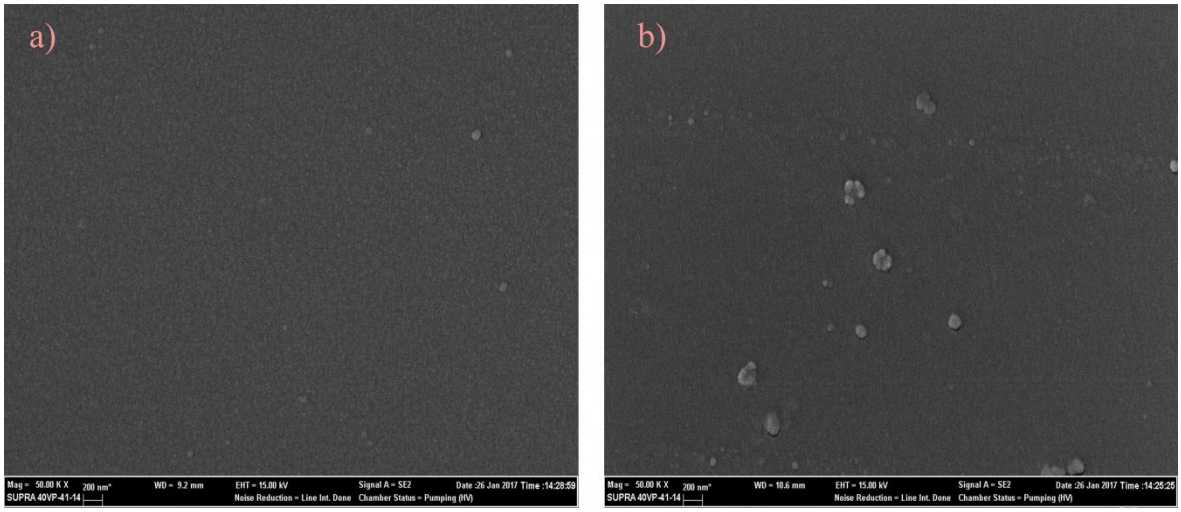
$$R_{(RMS)} = \sqrt{\sum_{L=1}^{n} (H_L - H_a)^2 / N} \tag{5.3}$$

Bu denklemde H_L ve N her noktanın yüksekliğini ve gözlenen yüzey noktası sayısını temsil etmektedir. H_a araştırılan filmlerin yüzeyinde bulunan noktaların ortalamasıdır. RMS pürüzlülük değeri PET alttaş üzerinde cam alttaşlara karşın artmaktadır. Elde edilen sonuçlar FESEM görüntüleri ile iyi bir uyum içersindedir.



Şekil 5.20 a, b, c) Cam alttaş ve d, e, f) PET alttaş üzerine üretilen Ge katkılı ZnO ince filmin iki ve üç boyutlu AFM ve histogram dağılımı görüntüsü

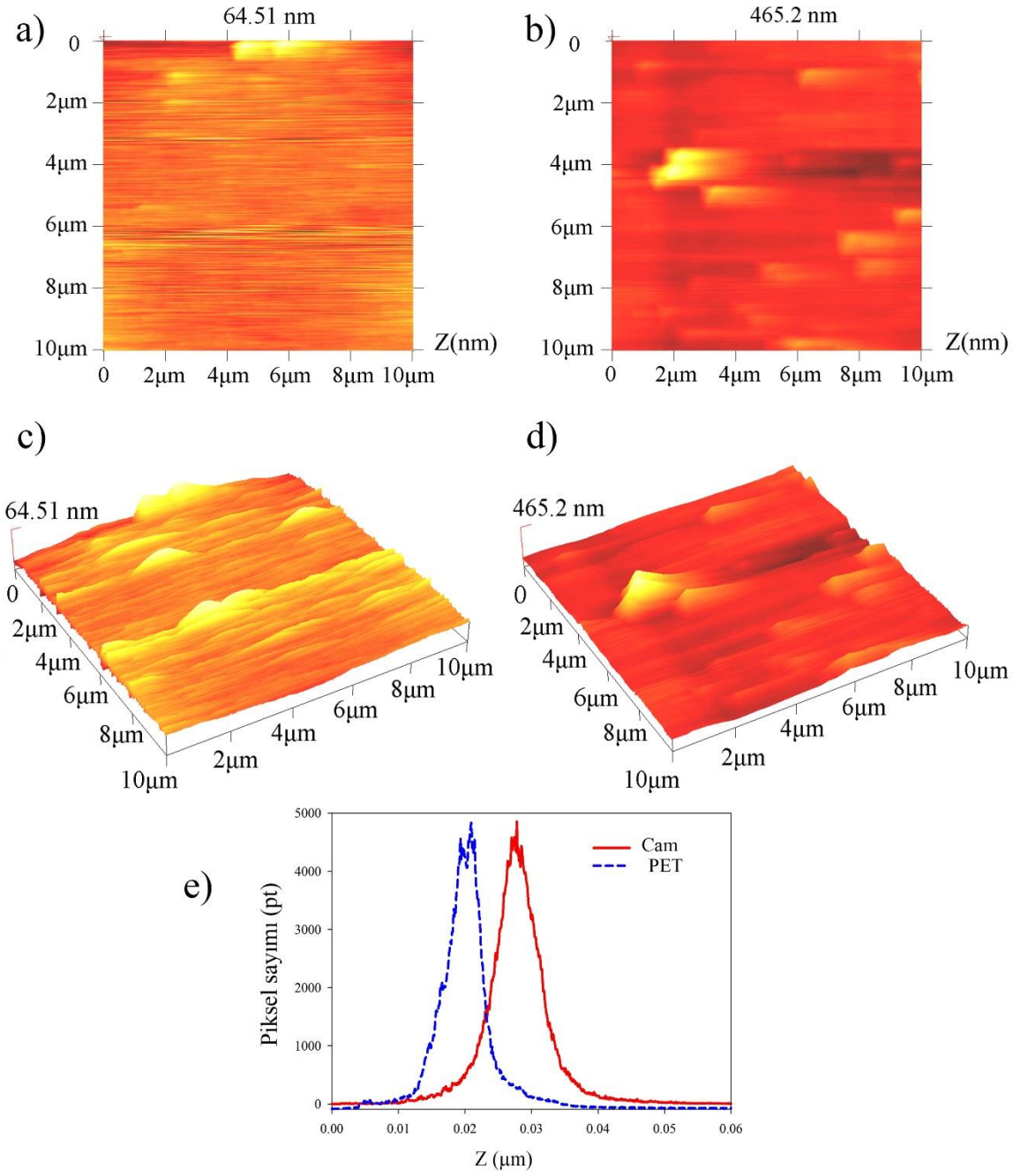
Yüzey görüntüleme için Supra 40VP alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanıldı. Elde edilen görüntüler Şekil 5.21' de gösterilmiştir. Şekilde görülebileceği gibi, boyutların taneleri çok küçüktür. Bu sonuçlar AFM görüntüleri ile iyi bir uyum içerisindedir (Mohammadigharehbagh vd., 2017).



Şekil 5.21 a) Cam alttaş ve b) PET alttaş üzerine üretilen Ge katkılı ZnO ince filmin 50 kx FESEM görüntüsü

5.3.4. Bor katkılı ZnO ince filmler

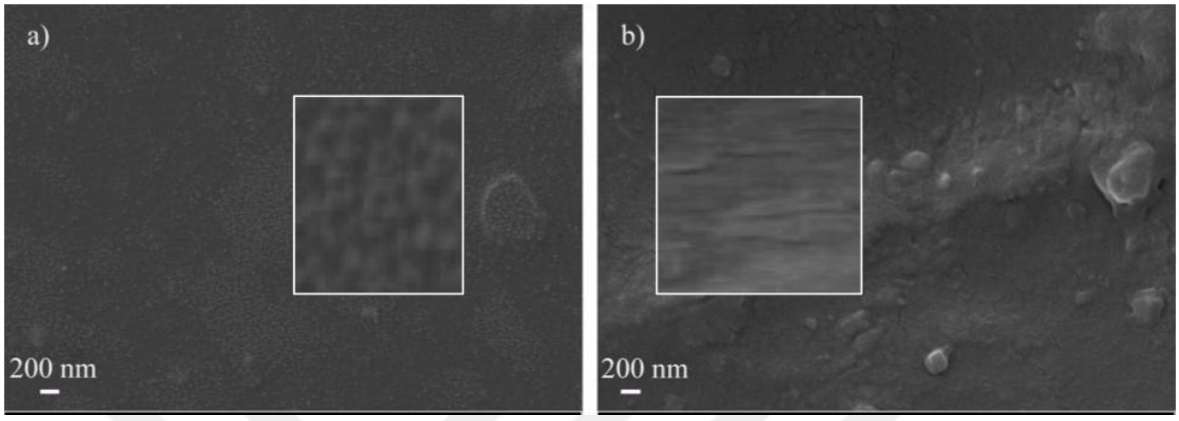
ZnO: B filmlerin iki ve üç boyutlu yüzey görüntüleri Şekil 5.22' de gösterilmiştir. Ölçümler 10 μm × 10 μm aralıklarında ve oda sıcaklığı koşullarında temassız modda yapılmıştır. Şekilde, filmlerin RMS pürüzlülüğünün, sırasıyla cam ve PET alttaşlar üstüne yaklaşık 35 nm ila 5 nm olarak kayıt edilmiştir. Bu artışın alttaş kristal oryantasyonu ile ilgili olduğu sonucuna varılmıştır. Histogram dağılım eğrileri AFM analizinden elde edildi. Bu numunelerde ortalama yükseklik, sırasıyla cam ve PET alttaşlar üzerinde 30 ve 15 nm olarak bulunmuştur. Aynı şekilde, bu filmlerin Ssk değerleri sırasıyla cam ve PET alttaş üzerinde 2.2 nm ve 0.6 nm olarak ölçüldü.



Şekil 5.22 a, c) Cam alttaş ve b, d) PET alttaşlar üzerine üretilen B katkılı ZnO ince filmin iki, üç boyut AFM ve e) histogram dağılımı görüntüsü

Şekil 5.23' de 50 kx büyütmede yüzey görüntülemesini göstermektedir. FESEM görüntülerine göre, tüm kaplanan numunelerde düzgünlük, pürüzsüzlük ve daha iyi yüzey özellikleri gözlenmiştir. Katkılı ince filmleri örnekler için, çatlaklar ve boşluklar olmaksızın yoğun ve sıkıştırılmış taneleri içermektedir. Elde edilen görüntüler, AFM sonuçları ile iyi bir uyum içinde olduğu bulunmuştur. PET alttaş üzerine biriken ince

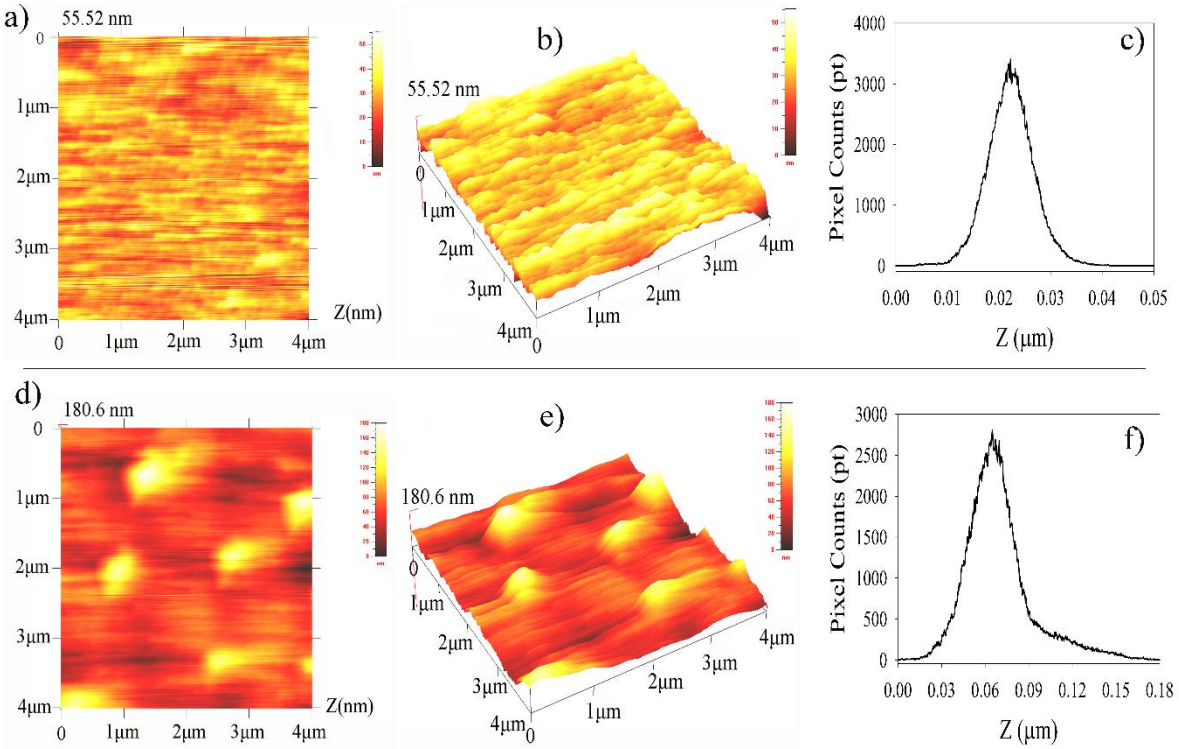
filmin FESEM görüntüsünde gözlemlenen taneler ve kümeler daha büyüktür. Cam alttaş üzerinde biriken numuneler için tanecik boyutları küçük, iyi organize edilmiş, homojen olarak dağılmış ve PET yarı kristalin alttaşa göre pürüzsüz yüzey sergilemiştir.



Şekil 5.23 a) Cam alttaş ve b) PET alttaşlar üzerine üretilen B katkılı ZnO ince filmlerin FESEM görüntüsü

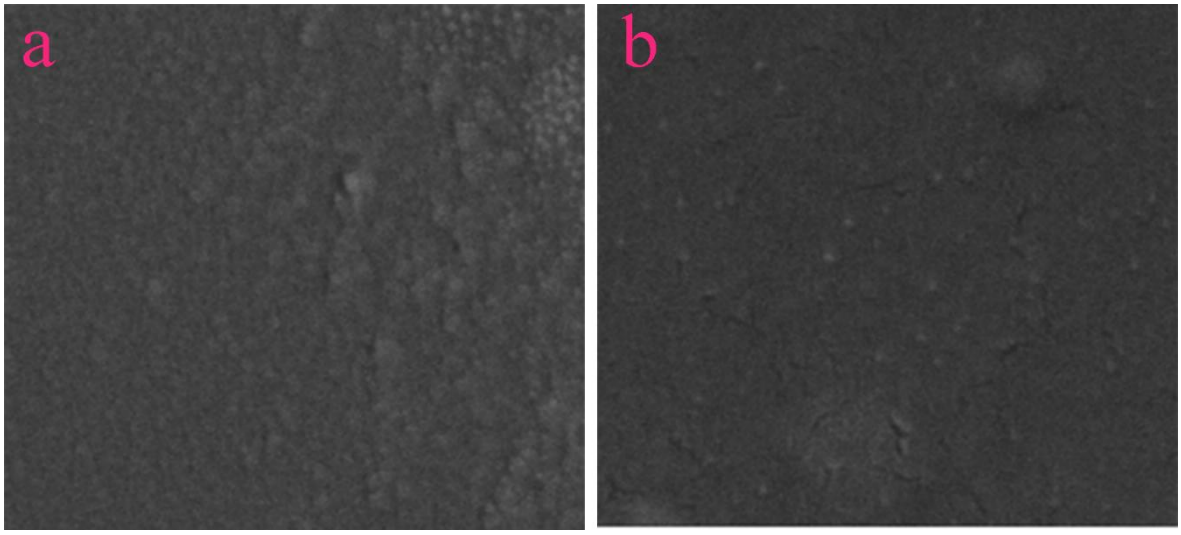
5.3.5. Krom katkılı ZnO ince filmler

Tüm örnekler için yüzey karakterizasyonu 4 µm × 4 µm aralığında yapılmıştır. Ölçüm sırasında tarama hızı ve tarama açısı sırasıyla 4 Hz ve 0 olarak sabit tutuldu. RMS değeri, yük aktarma kapasitesi ile ilgili kritik bilgi açıklamaktadır (Avellaneda vd., 2008). Kaplama işlemine başlamadan önce, RMS, Ssk ve Skr gibi cam alttaş yüzey parametreleri, filmler için 1.726 nm, 0.36 ve 2.368 olarak elde edilmiştir. Diğer yandan, bu değerler PET alttaş için sırasıyla 4.948 nm, - 0.700 ve 13.295 olarak kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Cr katkılı ZnO ince filmler için RMS değerleri sırasıyla cam ve PET alttaşlar için 6 ve 23 nm olarak ölçülmüştür. Bu numuneler için Ssk değerleri, cam ve PET alttaşlar için 0.16 ve 1.16' dır. Örneklerin Skr değerleri cam ve PET alttaşlar üzerinde 0.89 ve 2.23 elde edilmiştir. Ssk ve Skr parametreleri, yüzey dağılımı biçimi, yani alttaşlar üzerinde istenen malzemelerin simetrik ve düzlük karakterizasyonu tanılamaktadır. Kaplanan örneklerdeki değişiklikler alttaşın kristal oryantasyonu ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Değerlerin hazırlanan filmlerin nanokristal özelliklerini kanıtladığı açıkça belirlemektedir. İnce filmlerin AFM görüntüleri Şekil 5.24' de verilmiştir. Şekilde verildiği gibi, hazırlanan filmlerin maksimum pik yükseklikleri, sırasıyla cam ve PET alttaşları üzerinde 55.52 ve 180.6 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 5.24 a, b ,c) Cam alttaş ve b, d, e) PET alttaşlar üzerine üretilen Cr katkılı ZnO ince filmin iki, üç boyut AFM ve histogram dağılımı görüntüsü

FESEM analizi ayrıca filmlerin yüzey topografyasının araştırılması için kullanılmıştır. FESEM görüntüler, Şekil 5.25 'de 50 kx büyütme ile gösterilmiştir. Homojen, taneli ve yoğun parçacık dağılımları, biriktirilmiş örneklerin üstten görünüşü görüntülerinde gözlenmiştir. Görüntülere göre herhangi bir boşluk veya çatlak içermemesi dikkat çekicidir (Mohammadigharehbagh vd., 2018).



Şekil 5.25 a) Cam alttaş ve b) PET alttaş üzerine üretilen Cr katkılı ZnO ince filmin 50 kx FESEM görüntüsü

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, In, Si, Ge, B ve Cr katkılı ZnO ince filmler termiyonik vakum ark (TVA) yöntemi ile cam ve PET alttaşlar üzerine hazırlanmıştır. Üretilen ince filmlerin yapısal, optiksel ve yüzey özellikleri belirlenen analiz cihazları vasıtasıyla kayıt edildikten sonra sonuçları raporlanmıştır. Katkılı ZnO ince filmlerin yapısal, optiksel ve yüzey özelliklerin her deney için ayrı ayrı başlıklar altında verilmiştir.

Indiyum katkılı ZnO ince filmin kalınlık ve yapısal analizi sonucunda cam ve PET alttaş için 110 ve 190 nm ve alttaştan bağımsız olarak en güçlü pik In_2O_3 (222)'ye aittir. Bu örneklerde XRD'den elde edilen ortalama kristalit büyüklüğü hesaplamasına göre cam alttaş üzerine en büyük kristal boyutlu üretimi için 29.34 nm (101) yönelimli ZnO fazı ve PET alttaş üzerine kristal boyutlu üretim için 28.17 nm (444) yönelimli In_2O_3 fazı olduğu kayıt edilmiştir. Diğer yandan cam alttaş üzerine en küçük kristal boyutlu üretimi için 19.09 nm (110) yönelimli ZnO fazı ve PET alttaş üzerine kristal boyutlu üretim için 10.34 nm (211) yönelimli In_2O_3 fazı olduğu kayıt edilmiştir. Dislokasyon yoğunluğu sonuçlarına göre değerler cam ve PET alttaşlarda $1.16 - 2.74 \times 10^{15}$ ve $1.26 - 9.36 \times 10^{15}$ m^{-2} arasında değişmektedir. Ayrıca noktasal gerinim değerleri cam ve PET alttaşlar icin sırasıyla $1.2 - 1.85 \times 10^{-3}$ ve $1.25 - 3.42 \times 10^{-3}$ aralığında değişmiştir. Ortalama kristalit büyüklüğü kullanrak örgü gerinimleri değerler ise cam ve PET alttaşlar için sırasıyla $3.9 - 6.3 \times 10^{-3}$ ve $0.1 - 6.3 \times 10^{-3}$ aralığındadır. Yapısal özelliklerinin son hesaplamasi ise birim alan başına kristalit sayısıdır. Bu hesapladan elde edilen sonuçlar cam ve PET alttaşlar için $4.35 - 15.8 \times 10^{15}$ ve $8.5 - 172 \times 10^{15}$ m^{-2} arasında değişim göstermektedir. AFM'den elde edilen sonuçları incelediğimizde Ssk ve Skr değerleri PET alttaşta cam'a göre artış gösterdiğini açıkça görebiliyoruz.

Silisyum katkılı ZnO ince filmlerin kalınlığı Filmterics F20 yardımı ile cam ve PET alttaş için 55 ve 35 nm olarak tespit edilmiştir. Bu numunelerin yapısal analizi sonucunda cam alttaş için en güçlü pik ZnO (100) ve PET alttaş için ZnO (102) olarak belirlenmiştir. Bu örneklerde XRD'den elde edilen ortalama kristalit büyüklüğü hesaplamasına göre cam alttaş üzerine en büyük kristal boyutlu üretimi için 28.17 nm (002) yönelimli ZnO fazı ve PET alttaş üzerine kristal boyutlu üretim için 28.07 nm (100) yönelimli Si fazı olduğu kayıt

edilmiştir. Diğer yandan cam alttaş üzerine en küçük kristal boyutlu üretimi için 18.43 nm (102) yönelimli ZnO fazı ve PET alttaş üzerine kristal boyutlu üretim için 16.41 nm (004) yönelimli ZnO fazı olduğu kayıt edilmiştir. Dislokasyon yoğunluğu sonuçlarına göre değerler cam ve PET alttaşlarda $1.26 – 2.94 \times 10^{15}$ ve $1.27 – 3.72 \times 10^{15}$ m^{-2} arasında değişmektedir. Ayrıca noktasal gerinim değerleri her iki alttaş icin $1 – 2 \times 10^{-3}$ aralığında değişmiştir. Ortalama kristalit büyüklüğü sonucunu kullanrak örgü gerinimleri değerler ise cam ve PET alttaşlar için sırasıyla $3 – 6 \times 10^{-3}$ ve $3 – 5 \times 10^{-3}$ aralığındadır. Yüzey analizler sonuçlarını incelediğimizde Ssk değerleri PET alttaşta cam'a göre artış ve Skr değerlerinde tam tersine düşüş gösterdiğini gözlemliyoruz.

Germanyum katkılı ZnO ince filmlerin kalınlığı Filmterics F20 yardımı ile cam ve PET alttaş için 60 ve 80 nm olarak tespit edilmiştir. Bu numunelerin yapısal analizi sonucunda hem cam ve hem PET alttaş için en güçlü pik ZnO (100) olarak belirlenmiştir. Bu örneklerde XRD'den elde edilen ortalama kristalit büyüklüğü hesaplamasına göre cam alttaş üzerine en büyük kristal boyutlu üretimi için 29 nm (101) yönelimli ZnO fazı ve PET alttaş üzerine kristal boyutlu üretim için 25 nm (100) yönelimli ZnO fazı olduğu kayıt edilmiştir. Diğer yandan cam alttaş üzerine en küçük kristal boyutlu üretimi için 10 nm (103) yönelimli ZnO fazı ve PET alttaş üzerine kristal boyutlu üretim için 8.90 nm (103) yönelimli ZnO fazı olduğu kayıt edilmiştir. Dislokasyon yoğunluğu sonuçlarına göre değerler cam ve PET alttaşlarda $1.12 – 8.6 \times 10^{15}$ ve $1.54 – 14.5 \times 10^{15}$ m^{-2} arasında değişmektedir. Ayrıca noktasal gerinim değerleri cam ve PET alttaşlar icin sırasıyla $1.18 – 3.28 \times 10^{-3}$ ve $1.39 – 4.26 \times 10^{-3}$ aralığında değişmiştir. Ortalama kristalit büyüklüğü sonucunu kullanrak örgü gerinimleri değerler ise cam ve PET alttaşlar için sırasıyla $3.2 – 6.5 \times 10^{-3}$ ve $2.6 – 16.1 \times 10^{-3}$ aralığındadır. Yapısal özelliklerinin son hesaplaması ise birim alan başına kristalit sayısıdır. Bu hesapladan elde edilen sonuçlar cam ve PET alttaşlar için $2.24 – 47.8 \times 10^{15}$ ve $4.85 – 58.8 \times 10^{15}$ m^{-2} arasında değişim göstermektedir. AFM'den elde edilen Ssk ve Skr değerler sonuçlarına bakarak PET alttaşta cam'a göre artmıştır.

Elde edilen desenlerine göre, polikristalin yapıda ince filmler biriktirilmiştir. Tüm biriken filmler üzerinde ZnO (102) ve ZnO (103) fazları görülür. PET alttaş üstünde kaplanan ZnO: B filmi için XRD deseninde bi-metal oksit yansıması tespit edildi. Özellikle, ZnB_2O_4 fazı yansımaları (JCPDS kartı no: 39-1126) 29.18º, 39.24º, 50.74º, 60.74º ve 77.24º'de tespit edilmiştir. Ayrıca, kaplanmış PET alttaş için $B_6O_{13}Zn_4$ yansımaları 61.37º

ve 63.11º ile bulunmuştur. ZnO kristal fazları için ZnO: B kübik ve (ZnB_2O_4) için altıgen wurtzit yapı tespit edilmiştir.

Cr katkılı ZnO ince filmlerin kalınlığı Filmterics F20 yardımı ile cam ve PET alttaş için 40 ve 80 nm olarak tespit edilmiştir. Bu numunelerin yapısal analizi sonucunda cam ve PET alttaşlar için en güçlü pik sırasıyla Cr (101) ve CrO_2 (110) fazı olarak belirlenmiştir. Bu örneklerde XRD'den elde edilen ortalama kristalit büyüklüğü hesaplamasına göre cam alttaş üzerine en büyük kristal boyutlu üretimi için 27 nm (101) yönelimli Krom fazı ve PET alttaş üzerine kristal boyutlu üretim için 28 nm (006) yönelimli Cr_2O_3 fazı olduğu kayıt edilmiştir. Diğer yandan cam alttaş üzerine en küçük kristal boyutlu üretimi için 14 nm (202) yönelimli ZnO fazı ve PET alttaş üzerine kristal boyutlu üretim için 16 nm (202) yönelimli Cr_2O_3 fazı olduğu kayıt edilmiştir. Dislokasyon yoğunluğu sonuçlarına göre değerler cam ve PET alttaşlarda $1.3 – 4.6 \times 10^{15}$ ve $1.2 – 3.5 \times 10^{15}$ m^{-2} arasında değişmektedir. Ayrıca noktasal gerinim değerleri cam ve PET alttaşlar icin sırasıyla $1.2 – 2.4 \times 10^{-3}$ ve $1.2 – 2.1 \times 10^{-3}$ aralığında değişmiştir. Son olarak, yüzey karaterizasyon sonucunda elde edilen Ssk ve Skr değerleri PET alttaşta cama göre aynı şekilde artmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ali, A. I., Ammar, A. H., Moez, A. A., 2014, Influence of substrate temperature on structural, optical properties and dielectric results of nano-ZnO thin films prepared by Radio Frequency technique, Superlattices and Microstructures, 65, 285-298.

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 c-axis oriented ZnO thin films, Physica B: Condensed Matter, 506, 83-93.

Alyamani, A. M. O. L., Lemine, O. M., 2012, FE-SEM characterization of some nanomaterial, In Scanning Electron Microscopy, InTech.

Andrade, E., Miki-Yoshida, M., 1999, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 350(1-2), 192-202.

Ayouchi, R., Martin, F., Leinen, D., Ramos-Barrado, J. R., 2003, Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon, Journal of Crystal Growth, 247(3-4), 497-504.

Avellaneda, C. O., Berton, M. A., Bulhoes, L. O., 2008, Optical and electrochemical properties of CeO2 thin film prepared by an alkoxide route, Solar Energy Materials and Solar Cells, 92(2), 240-244.

Besleaga, C., Stan, G. E., Galca, A. C., Ion, L., Antohe, S., 2012, Double layer structure of ZnO thin films deposited by RF-magnetron sputtering on glass substrate, Applied surface science, 258(22), 8819-8824.

Bhuvana, K. P., Elanchezhiyan, J., Gopalakrishnan, N., Balasubramanian, T., 2008, Codoped (AlN) and monodoped (Al) ZnO thin films grown by RF sputtering: A comparative study, Applied Surface Science, 255(5), 2026-2029.

Butt, H. J., Cappella, B., Kappl, M., 2005, Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. Surface science reports, 59(1-6), 1-152.

Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y., Yakuphanoglu, F., 2008, The effects of Al doping on the optical constants of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 19(8-9), 704-708.

Clatot, J., Campet, G., Zeinert, A., Labrugère, C., Nistor, M., Rougier, A., 2011, Low temperature Si doped ZnO thin films for transparent conducting oxides, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95(8), 2357-2362.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Clatot, J., Nistor, M., Rougier, A., 2013, Influence of Si concentration on electrical and optical properties of room temperature ZnO: Si thin films, Thin Solid Films, 531, 197-202.

Coleman, V. A., Jagadish, C., 2006, Basic properties and applications of ZnO. In Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures (pp. 1-20).

Craciun, V., Elders, J., Gardeniers, J. G., Boyd, I. W., 1994, Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition, Applied physics letters, 65(23), 2963-2965.

Davoodi, A., Tajally, M., Mirzaee, O., Eshaghi, A., 2016, Fabrication and characterization of optical and electrical properties of Al–Ti Co-doped ZnO nano-structured thin film. Journal of Alloys and Compounds, 657, 296-301.

Decremps, F. (2000). F. Decremps, J. Zhang, and RC Liebermann, Europhys. Lett. 51, 268 (2000). Europhys. Lett., 51, 268.

Della Gaspera, E., Duffy, N. W., Van Embden, J., Waddington, L., Bourgeois, L., Jasieniak, J. J., Chesman, A. S., 2015, Plasmonic Ge-doped ZnO nanocrystals, Chemical Communications, 51(62), 12369-12372.

Dhara, S., Giri, P. K., 2012, Stable p-type conductivity and enhanced photoconductivity from nitrogen-doped annealed ZnO thin film, Thin Solid Films, 520(15), 5000-5006.

Ehrich, H., Schuhmann, J., Musa, G., Popescu, A., Mustata, I., 1998, Adhesive metal films obtained by thermionic vacuum arc (TVA) deposition, Thin Solid Films, 333(1-2), 95-102.

Ellmer, K., Klein, A., Rech, B. (Eds.). (2008). Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells. Springer Series in Materials Science, 104. Springer.

Exarhos, G. J., Sharma, S. K., 1995, Influence of processing variables on the structure and properties of ZnO films, Thin Solid Films, 270(1-2), 27-32.

Fan, X., Liu, J., Zhai, S., 2017, Effects of working pressure on the structure and properties of ZnO film, physica status solidi (a), 214(5).

Ganesh, V., Yahia, I. S., AlFaify, S., Shkir, M., 2017, Sn-doped ZnO nanocrystalline thin films with enhanced linear and nonlinear optical properties for optoelectronic applications, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 100, 115-125.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Gao, L., Zhang, Y., Zhang, J. M., Xu, K. W., 2011, Boron doped ZnO thin films fabricated by RF-magnetron sputtering, Applied Surface Science, 257(7), 2498-2502.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., Joy, D. C., 2017, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Springer.

Hameed, M. S., Princice, J. J., Babu, N. R., Arunachalam, A., 2017, Effect of silver doping on optical properties of nanoflower ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(12), 8675-8683.

Hickernell, F. S., 1976, Zinc-oxide thin-film surface-wave transducers, Proceedings of the IEEE, 64(5), 631-635.

Heiland, G., Mollwo, E., Stöckmann, F., 1959, Solid State Phys. 8, 191., 332.

Hirschwald, W., Bonasewice, P., Ernst, L., Grade, M., Hoffmann, D., Krebs, S., Schulz, H. J., 1981, Current topics in material science.

Hoon, J. W., Chan, K. Y., Krishnasamy, J., Tou, T. Y., Knipp, D., 2011, Direct current magnetron sputter-deposited ZnO thin films, Applied Surface Science, 257(7), 2508-2515.

Hong, R., Qi, H., Huang, J., He, H., Fan, Z., Shao, J., 2005, Influence of oxygen partial pressure on the structure and photoluminescence of direct current reactive magnetron sputtering ZnO thin films, Thin Solid Films, 473(1), 58-62.

Hutson, A. R., 1960, Piezoelectricity and conductivity in ZnO and CdS, Physical Review Letters, 4(10), 505.

Janotti, A., Van de Walle, C. G., 2009, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Reports on progress in physics, 72(12), 126501.

Jenkins, R., Snyder, R. L., 2012, Diffraction theory (pp. 47-95). John Wiley & Sons, Inc..

Jerman, M., Qiao, Z., Mergel, D., 2005, Refractive index of thin films of SiO_2, ZrO_2, and HfO_2 as a function of the films' mass density, Applied optics, 44(15), 3006-3012.

Jilani, A., Abdel-wahab, M. S., Zahran, H. Y., Yahia, I. S., Al-Ghamdi, A. A., 2016, Linear and nonlinear optical investigations of nano-scale Si-doped ZnO thin films: spectroscopic approach, Applied Physics A, 122(9), 862.

Kannan, P. K., Saraswathi, R., Rayappan, J. B. B., 2014, CO_2 gas sensing properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO thin film, Ceramics International, 40(8), 13115-13122.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kaushik, V. K., Mukherjee, C., Ganguli, T., Sen, P. K., 2017, Electrical and optical characteristics of aerosol assisted CVD grown ZnO based thin film diode and transistor, Journal of Alloys and Compounds, 696, 727-735.

Khurram, A. A., Jabar, F., Mumtaz, M., Khan, N. A., Mehmood, M. N. (2013). Effect of light, medium and heavy ion irradiations on the structural and electrical properties of ZnSe thin films. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 313, 40-44.

Kim, D. H., Kim, T. C., Lee, S. H., Jung, H. K., Jeong, J., Han, S. H., 2017, Epitaxial growth of magnetic ZnCuO thin films by pulsed laser deposition, Journal of Crystal Growth, 460, 78-84.

Kim, J. K., Chhajed, S., Schubert, M. F., Schubert, E. F., Fischer, A. J., Crawford, M. H., Sone, C., 2008, Light-extraction enhancement of GaInN light-emitting diodes by graded-refractive-index indium tin oxide anti-reflection contact, Advanced materials, 20(4), 801-804.

Klingshirn, C., Haug, H., 1981, Physics Rep. 70, 315., 385.

Klug, H. P., Alexander, L. E., 1974, X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, May 1974., 992.

Knoll, M., Ruska, E., 1932, Das elektronenmikroskop. Zeitschrift für Physik, 78(5-6), 318-339.

Korkmaz, Ş., Pat, S., Ekem, N., Balbağ, M. Z., Temel, S., 2012, Thermal treatment effect on the optical properties of ZrO_2 thin films deposited by thermionic vacuum arc, Vacuum, 86(12), 1930-1933.

Kuo, S. Y., Chen, W. C., Cheng, C. P., 2006, Investigation of annealing-treatment on the optical and electrical properties of sol–gel-derived zinc oxide thin films. Superlattices and microstructures, 39(1-4), 162-170.

Lee, C., Lim, K., Song, J., 1996, Highly textured ZnO thin films doped with indium prepared by the pyrosol method, Solar energy materials and solar cells, 43(1), 37-45.

Li, B. S., Liu, Y. C., Chu, Z. S., Shen, D. Z., Lu, Y. M., Zhang, J. Y., Fan, X. W., 2002, High quality ZnO thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition, Journal of Applied Physics, 91(1), 501-505.

Lim, J., Lee, C., 2007, Effects of substrate temperature on the microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by atomic layer deposition, Thin Solid Films, 515(7-8), 3335-3338.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Liu, H., Zhou, P., Zhang, L., Liang, Z., Zhao, H., Wang, Z., 2016, Effects of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of undoped and Cu-doped ZnO thin films prepared by magnetron co-sputtering, Materials Letters, 164, 509-512.

Lü, C., Cui, Z., Li, Z., Yang, B., Shen, J., 2003, High refractive index thin films of ZnS/polythiourethane nanocomposites, Journal of Materials Chemistry, 13(3), 526-530.

Look, D. C., Farlow, G. C., Reunchan, P., Limpijumnong, S., Zhang, S. B., Nordlund, K., 2005, Evidence for native-defect donors in n-type ZnO, Physical review letters, 95(22), 225502.

Lu, Y. F., Ni, H. Q., Mai, Z. H., Ren, Z. M., 2000, The effects of thermal annealing on ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, Journal of Applied Physics, 88(1), 498-502.

Luo, J. T., Zhu, X. Y., Chen, G., Zeng, F., Pan, F., 2012, The electrical, optical and magnetic properties of Si-doped ZnO films, Applied Surface Science, 258(6), 2177-2181.

Lv, J., Wang, W., Zhao, M., Cheng, Y., Zhu, W., He, G., Chen, X., 2017, Optical properties and UV photoresponse of Na_{2x} $Zn_{1-x}O$ thin film. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(1), 1022-1027.

Mao, C., Fang, L., Zhang, H., Li, W., Wu, F., Qin, G., Kong, C., 2016, Effect of B doping on optical, electrical properties and defects of ZnO films, Journal of Alloys and Compounds, 676, 135-141.

Mariano, A. N., Hanneman, R. E., 1963, Crystallographic polarity of ZnO crystals, Journal of applied physics, 34(2), 384-388.

Mazloom, J., Ghodsi, F. E., Gholami, M., 2013, Fiber-like stripe ATO (SnO_2: Sb) nanostructured thin films grown by sol–gel method: optical, topographical and electrical properties, Journal of Alloys and Compounds, 579, 384-393.

Mazzoni, A. D., Conconi, M. S., Aglietti, E. F., 2001, Synthesis of Zr-Si-ON phases by carbonitriding reaction. Characterization of crystalline phases using the Rietveld method, Materials Research, 4(2), 107-111.

Meyer, B. K., Sann, J., Zeuner, A., 2005, Incorporation of acceptors in ZnO, In Advances in Solid State Physics (pp. 289-299). Springer, Berlin, Heidelberg.

Mohammadigharehbagh, R., Özen, S., Yudar, H. H., Pat, S., Korkmaz, Ş., 2017, The electrical, elemental, optical, and surface properties of Si-doped ZnO thin films prepared by thermionic vacuum arc, Materials Research Express, 4(9), 096404.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mohammadigharehbagh, R., Özen, S., Yudar, H. H., Pat, S., Korkmaz, Ş., 2017, Investigation of the some physical properties of Ge-doped ZnO thin films deposited by thermionic vacuum arc technique, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(19), 14131-14137.

Mohammadigharehbagh, R., Özen, S., Yudar, H. H., Şenay, V., Pat, S., Korkmaz, Ş. , 2017, Investigation on the physical properties of C-doped ZnO thin films deposited by the thermionic vacuum arc, The European Physical Journal Plus, 132(1), 28.

Mohammadigharehbagh, R., Pat, S., Musaoglu, C., Korkmaz, Ş., Özen, S., 2018, The investigation of the Cr doped ZnO thin films deposited by thermionic vacuum arc technique, Materials Research Express, 5(2), 026403.

Mohammadigharehbagh, R., Pat, S., Özen, S., Yudar, H. H., Korkmaz, Ş., 2018, Investigation of the optical properties of the indium-doped ZnO thin films deposited by a thermionic vacuum arc, Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 157, 667-674.

Morita, S., Giessibl, F. J., Meyer, E., Wiesendanger, R. (Eds.)., 2015, Noncontact atomic force microscopy (Vol. 3). Springer.

Mortezaali, A., Taheri, O., Hosseini, Z. S., 2016, Thickness effect of nanostructured ZnO thin films prepared by spray method on structural, morphological and optical properties, Microelectronic Engineering, 151, 19-23.

Musa, G. S., Ehrich, H., Schuhmann, J., 1997, Pure metal vapor plasma source with controlled energy of ions, IEEE Transactions on Plasma science, 25(2), 386-391.

Nomura, K., Ohta, H., Ueda, K., Kamiya, T., Hirano, M., Hosono, H., 2003, Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor, Science, 300(5623), 1269-1272.

Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., Morkoc, H., 2005, A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of applied physics, 98(4), 11.

Pal, D., Singhal, J., Mathur, A., Singh, A., Dutta, S., Zollner, S., Chattopadhyay, S., 2017, Effect of substrates and thickness on optical properties in atomic layer deposition grown ZnO thin films, Applied Surface Science, 421, 341-348.

Pat, S., Korkmaz, Ş., Ekem, N., Elmas, S., 2014, Comparison of the LaF_3 thin films deposited on glass and polyethylene terephthalate, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 9(4), 546-548.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Pat, S., Korkmaz, Ş., Özen, S., Şenay, V., 2015, GaN thin film deposition on glass and PET substrates by thermionic vacuum arc (TVA), Materials Chemistry and Physics, 159, 1-5.

Pat, S., Mohammadigharehbagh, R., Özen, S., Şenay, V., Yudar, H. H., Korkmaz, Ş. (2017). The Al doping effect on the surface, optical, electrical and nanomechanical properties of the ZnO and AZO thin films prepared by RF sputtering technique. Vacuum, 141, 210-215.

Pat, S., Özen, S., Şenay, V., Korkmaz, Ş., 2016, Comparisons of surface and optical properties of the heavily carbon-doped GaN nanocrystalline films deposited by thermionic vacuum arc method, Vacuum, 133, 38-42.

Pati, S., 2017, Highly textured ZnO thin films grown using sol-gel route for gas sensing application, Journal of Alloys and Compounds, 695, 3552-3558.

Patil, V. L., Vanalakar, S. A., Patil, P. S., Kim, J. H., 2017, Fabrication of nanostructured ZnO thin films based NO2 gas sensor via SILAR technique, Sensors and Actuators B: Chemical, 239, 1185-1193.

Perkampus, H. H., 2013, UV-VIS Spectroscopy and its Applications. Springer Science Business Media.

Prepelita, P., Medianu, R., Sbarcea, B., Garoi, F., Filipescu, M., 2010, The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films, Applied surface science, 256(6), 1807-1811.

Qin, L., Dutta, P. S., Sawyer, S., 2012, Photoresponse of indium oxide particulate-based thin films fabricated using milled nanorods grown by the self-catalytic vapor–liquid–solid process, Semiconductor Science and Technology, 27(4), 045005.

Quaranta, F., Valentini, A., Rizzi, F. R., Casamassima, G., 1993, Dual-ion-beam sputter deposition of ZnO films, Journal of Applied Physics, 74(1), 244-248.

Raoufi, D., Raoufi, T., 2009, The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films, Applied surface science, 255(11), 5812-5817.

Ravindra, N. M., Ganapathy, P., Choi, J., 2007, Energy gap–refractive index relations in semiconductors–An overview, Infrared physics & technology, 50(1), 21-29.

Reed, A. N., Shamberger, P. J., Hu, J. J., Muratore, C., Bultman, J. E., Voevodin, A. A., 2015, Microstructure of ZnO thin films deposited by high power impulse magnetron sputtering, Thin Solid Films, 579, 30-37.

Sahay, P. P., Nath, R. K., 2008, Al-doped ZnO thin films as methanol sensors, Sensors and Actuators B: Chemical, 134(2), 654-659.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sanda, F. M., Victor, M. E., Monica, T. A., Alina, C., SPECTROPHOTOMETRIC MEASUREMENTS TECHNIQUES FOR FERMENTATION PROCESS.

Singh, S., Chakrabarti, P., 2013, Comparison of the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by three different methods for optoelectronic applications, Superlattices and Microstructures, 64, 283-293.

Srikant, V., Clarke, D. R., 1997, Optical absorption edge of ZnO thin films: the effect of substrate, Journal of applied physics, 81(9), 6357-6364.

Suchea, M., Christoulakis, S., Moschovis, K., Katsarakis, N., Kiriakidis, G., 2006, ZnO transparent thin films for gas sensor applications, Thin solid films, 515(2), 551-554.

Suja, M., Bashar, S. B., Morshed, M. M., Liu, J., 2015, Realization of Cu-doped p-type ZnO thin films by molecular beam epitaxy, ACS applied materials & interfaces, 7(16), 8894-8899.

Vijayalakshmi, K., Karthick, K., Gopalakrishna, D., 2013, Influence of annealing on the structural, optical and photoluminescence properties of ZnO thin films for enhanced H_2 sensing application, Ceramics International, 39(5), 4749-4756.

Vladoiu, R., Porosnicu, C., Mandes, A., Jepu, I., Dinca, V., Marcu, A., Avotina, L., 2016, DLC Thin Films and Carbon Nanocomposite Growth by Thermionic Vacuum Arc (TVA) Technology, In Diamond and Carbon Composites and Nanocomposites. InTech.

Wang, H., Li, Z., Liu, Y., Zhang, X., & Zhang, S., 2009, Degradation of poly (ethylene terephthalate) using ionic liquids, Green Chemistry, 11(10), 1568-1575.

Wang, L. W., Wu, F., Tian, D. X., Li, W. J., Fang, L., Kong, C. Y., Zhou, M., 2015, Effects of Na content on structural and optical properties of Na-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method, Journal of Alloys and Compounds, 623, 367-373.

Wyckoff, R. W. G., 1963, Interscience Publishers, New York, New York rocksalt structure, Crystal structures, 1, 85-237.

Xu, X. L., Lau, S. P., Chen, J. S., Chen, G. Y., Tay, B. K., 2001, Polycrystalline ZnO thin films on Si (1 0 0) deposited by filtered cathodic vacuum arc, Journal of Crystal Growth, 223(1-2), 201-205.

Xue, S. W., Zu, X. T., Zhou, W. L., Deng, H. X., Xiang, X., Zhang, L., Deng, H., 2008, Effects of post-thermal annealing on the optical constants of ZnO thin film, Journal of Alloys and Compounds, 448(1-2), 21-26.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yang, S., Zhang, Y., 2013, Structural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 334, 52-58.

Yao, H., Kimura, K., 2007, Field emission scanning electron microscopy for structural characterization of 3D gold nanoparticle superlattices. Modern, Research and Educational Topics in Microscopy; Méndez-Vilas, A., Díaz, J., Eds, 568-575.

Zhao, J., Qin, L., Zhang, L., 2008, Synthesis of quasi-aligned Si-doped ZnO nanorods on Si substrate, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 40(4), 795-799.

Zhou, J., Wu, X. Z., Xiao, D. B., Zhuo, M., Jin, H., Luo, J. K., Fu, Y. Q., 2017, Deposition of aluminum doped ZnO as electrode for transparent ZnO/glass surface acoustic wave devices, Surface and Coatings Technology, 320, 39-46.