

**SOL-JEL METODU İLE HAZIRLANAN
Dy/Al-KATKILI ZnO FİLMLEİN SPIN
COATING (DÖNDÜRMELİ KAPLAMA) İLE
KAPLANMASI**

Atilla Yazal
Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Ocak 2014

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Atilla Yazal'ın "Sol-Jel Metodu ile Hazırlanan Dy/Al-Katkılı ZnO Filmlerin Spin Coating (Döndürmeli Kaplama) ile Kaplanması " başlıklı **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 27.01.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. SEMRA KURAMA
Üye :	Doç. Dr. BÜLENT ASLAN
Üye :	Yard. Doç. Dr. GÖKTUĞ GÜNKAYA

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

Enstitü Müdürü



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOL-JEL METODU İLE HAZIRLANAN Dy/Al-KATKILI ZnO FİMLERİN SPIN COATING (DÖNDÜRMELİ KAPLAMA) İLE KAPLANMASI

Atilla YAZAL

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman Doç. Dr. Semra KURAMA

2014, 61 sayfa

Bu çalışmada, sol-jel döndürmeli kaplama yöntemi ile Al, Dy: ZnO (DAZO) filmler cam tabanlar üzerine kaplanmıştır. Filmler farklı katkılama konsantrasyonlarında ve farklı ısı işlem sıcaklıklarında elde edilmiştir. Çinko asetat bileşiği, çözücü içinde çözüldükten sonra istenilen katkılamayı elde edebilmek için farklı oranlarda Al ve Dy katkıları ve çözeltinin stabilizasyonu için monoetilenamin (MEA) stabilizör eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılıp 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Her film 10 kez daldırma ile yüzey temizleme işlemleri yapılmış borosilikat cam yüzeye kaplanmıştır. Kaplama esnasında her döndürme işleminden sonra filmlere 300°C’de 10 dakika kurutma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen filmler 500°C’de 2 saat ısı işlemine tabi tutulmuştur. Filmlerin optik, elektriksel ve mikroyapısal özelliklerini incelemek amacıyla X ışını kırınımı (XRD), fotospektrometre, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektrometre cihazları kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: ZnO filmler, Al,Dy:ZnO, Sol-Jel, Döndürmeli Kaplama, Optik Özellikler.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SPIN COATING OF Dy/Al-DOPED ZnO FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD

Atila YAZAL

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Semra KURAMA,

2014, 61 pages

In this thesis, Al, Dy: ZnO (DAZO) films were deposited on glass substrates by a sol-gel spin coating technique. Zinc precursor was solved in solvent, which has different amounts of Al and Dy dopands, to obtain desired doping concentration, and monoethylenamine (MAE), to stabilize the sols, added to solutions. The prepared solutions were mixed with magnetic stirrer and waited over 24 hours. The solutions were used to coat cleaned borosilicate glass substrates by spin coating method. Each film was coated ten times onto glass substrates and dried at 300 °C for 10 minutes after each coating. Obtained films were sintered at 500 °C and for 2 hours. The X-Ray Diffraction (XRD), photospectroscopy Scanning electron microscopy (SEM) and electrometer used to examine the microstructure, optical and electrical properties of the films.

Keywords: ZnO films, Al,Dy:ZnO, Sol-Gel, Spin Coating, Optical Properties.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca, çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde fikir ve önerileriyle bana her zaman yol gösteren, bilgi ve tecrübeleri ile çalışmalarımı yönlendiren, çalışmaktan onur duyduğum tez danışmanım Doç. Dr. Semra KURAMA ve değerli hocalarım Doç. Dr. Bülent ASLAN ve Yrd. Doç. Dr. Göktuğ GÜNKAYA' ya,

Kaplama sürecinde ve optik ve XRD ölçümlerinde anlayış ve yardımlarından dolayı Nanoboyut araştırma laboratuvarı çalışanları Melih KORKMAZ ve Güven KORKMAZ'a

Laboratuvar çalışmalarım boyunca birlikte çalıştığım arkadaşlarım Uğur CENGİZ, Mustafa KAHRAMAN ve Ezgi OKUR'a

Tez yazımı sırasında yardım ve desteği ile bana moral veren çok değerli arkadaşım Ayşe TÜRKAN'a ve maddi ve manevi her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürler.

Atilla Yazal

Ocak 2014

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK ARAŞTIRMA	4
2.1 Yarıiletken İnce Filmler	4
2.1.1 Yarı iletkenlerde elektriksel iletkenlik.....	5
2.1.2. Yarı iletkenlerin optik özellikleri	7
2.2. İnce Film Elde Etme Yöntemleri	8
2.2.1. Sol-jel yöntemi	10
2.2.2. Kolloidal faz	11
2.2.3. Yüzey yükü oluşumu	12
2.2.4. Jel oluşumu.....	13
2.2.4.1. Alkoksitlerde sol-jel geçişi	14
2.2.4.2. Alkoksit sentezi.....	15
2.2.4.3. Alkoksit tuz metodu	15
2.2.4.4. Jelleşme	15
2.2.5. Kurutma ve Isıl İşlem	16
2.2.5.1. Jel yüzey gerilimi	16
2.2.6. Sol-jel kaplama tekniği	19
2.2.7. Sol-jel yönteminin özellikleri ve uygulamaları.....	20
2.2.8. Döndürmeli kaplama (Spin coating).....	21
2.3. ZnO' nun Temel Özellikleri	23

2.3.1. Fiziksel Özellikler.....	24
2.3.2. Kimyasal özellikler	24
2.3.3. Kristal yapı.....	25
2.3.4. Mekanik özellikler	26
2.3.5. Elektriksel özellikler	27

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **29**

3.1. Film Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	29
3.1.1. Optik ölçümler.....	29
3.1.2. Yapısal ölçümler.....	30
3.1.3. Elektriksel ölçümler	31
3.2. Altlıkların Hazırlanması	32
3.3. Sol-Jel Oluşturma ve Kaplama	33

4. DENEY SONUÇLARI **37**

4.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları.....	37
4.1.1. X-ışınları kırınımı	37
4.1.2. SEM karakterizasyonu	41
4.2. Optik Geçirgenlik.....	45
4.3. Elektriksel İletkenlik	50

5. SONUÇ VE ÖNERİLER **55**

KAYNAKLAR.....56

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Üzerinden J akımı geçen film	5
2.2 Sol-jel tekniği ile kaplanan ince film üretimi	10
2.3. Jel oluşumu, Vc çökelti hacmi	13
2.4. Çapraz bağlı çizgisel moleküller	14
2.5. Polimerik zincirli jeller	17
2.6. Yüzeyde çatlak oluşumu	18
2.7. Kaplamanın anizotropik büzülmesi	19
2.8. Döndürme kaplama aşamalarını	22
3.1. Bruker Vertex 80v spektrofotometre	29
3.2. Panalaytic X-Pert Pro MRD model XRD.....	30
3.3. Zeiss Supra 50 VP model SEM	30
3.4. Signatone marka 4-nokta prob cihazı	31
3.5. Cam altlık temizleme süreci.	33
3.6. Laurell WS-400B-6NPP/Lite döner kaplayıcı	34
3.7. Al, Dy: ZnO ince film oluşturma şeması	35
4.1. AZO ince filmlerin XRD spektrumları.	38
4.2. DA ₃ ZO ince filmlerin XRD spektrumları.	38
4.3. DAZO ince filmlerin XRD spektrumları.	39
4.4. D ₃ AZO ince filmlerin XRD spektrumları.	39
4.5. DZO ince filmlerin XRD spektrumları.	40

4.6. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış AZO, D ₃ AZO, DA ₃ ZO, DAZO ve DZO ince filmlerin XRD spektrumları.	40
4.7. 750 rpm dönme hızında kaplanmış AZO numunesinin SEM görüntüsü	42
4.8. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış AZO numunesinin SEM görüntüsü.....	42
4.9. 1500 rpm dönme hızında kaplanmış AZO numunesinin SEM görüntüsü.....	43
4.10. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış DA ₃ ZO numunesinin SEM görüntüsü.....	43
4.11. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış DAZO numunesinin SEM görüntüsü.....	44
4.12. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış D ₃ AZO numunesinin SEM görüntüsü	44
4.13. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış DZO numunesinin SEM görüntüsü...	45
4.14. AZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.....	46
4.15. DA ₃ ZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları	47
4.16. DAZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.	47
4.17. D ₃ AZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.	48
4.18. DZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektr.....	48
4.19. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış AZO, D ₃ AZO, DA ₃ ZO, DAZO ve DZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.....	49
4.20. AZO ince filmlerin özdirenç değerleri.	51
4.21. DA ₃ ZO ince filmlerin özdirenç değerleri.	52
4.22. DAZO ince filmlerin özdirenç değerleri.	52
4.23. D ₃ AZO ince filmlerin özdirenç değerleri.	53

4.24. 1000 rpm dönme hızında kaplanan AZO, D ₃ AZO, DA ₃ ZO ve DAZO ince filmlerin özdirenç değerleri.....	53
---	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Çinko oksit'in fiziksel özellikleri	24
3.1. Numune isimleri ve içerdiği katkı miktarları.....	36
4.1. Al, Dy: ZnO ince özdirenç değerleri	50

1. GİRİŞ

Günümüzde malzeme biliminde en önemli konulardan biri yarıiletken şeffaf ince filmlerin uygulamaları ve temel özellikleridir. Bu tür kaplamaların karakteristik özelliği, düşük elektriksel direnç ve görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip olmalarıdır. İlk yarı-şeffaf (semi-transparent) ve elektriksel iletkenliğe sahip CdO filmi 1907'li yılların başında elde edilmiştir. Fakat bu filmler üzerindeki asıl bilimsel ilgi ve teknolojik ilerleme 1940'lardan sonra olmuştur. Şeffaf yarıiletken filmlerin teknolojik olarak ilgi çekmesinin başlıca sebebi, bu filmlerin endüstrideki potansiyel uygulamalarıdır. Bu tür filmlerden uçak endüstrisinde ön camlarda buzlanmayı önlemek amacı ile şeffaf elektriksel ısıtıcılar olarak yararlanılmıştır. Bununla birlikte, son 20 yıl içinde, bu yarıiletken şeffaf filmler; gaz sensörlerinde, güneş pillerinde, ısı yansıtıcılarında, görüntü cihazlarında, koruyucu kaplamalarda, ışık geçiren elektrotlarda (light transparent electrodes), yüksek güce sahip lazer teknolojisinde lazerin yan etkisine karşı dirençli kaplamalarda, fotoelektrokimyasal pillerde, fotokatod uydularda yüzey sıcaklığının kontrolünde kaplama olarak ve elektrolüminesans uygulamalarda yüzey tabakası gibi geniş bir uygulama alanına sahip olmuşlardır [1, 2].

Yarıiletken şeffaf kaplamalar için indiyum oksit, kalay oksit, çinko oksit ve kadmiyum stanat (cadmium stannate) gibi birçok malzeme kullanılmaktadır. Pratik uygulamalar için bu filmlerin en önemli temel özellikleri; yapısı, morfolojisi, elektriksel direnci ve optik geçirgenliğidir. Elektriksel ve optik özellikler mikroyapıya, stokiyometriye ve yapısındaki kirliliğe güçlü bir şekilde bağlı olduğundan kaplama tekniği önemli bir rol oynar. Yarıiletken şeffaf kaplamalara dayanan cihazlar karmaşıklıktıkça bu filmlerin temel özelliklerini anlamak ve kalitesini artırmak bir ihtiyaç olmaktadır.

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı metal oksit yarıiletken filmler son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir ve yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Bunlardan bazıları şeffaf iletken oksit malzeme olarak kullanılmaya adaydılar. Bunların arasında ZnO şu ana kadar yaygın olarak kullanılan kalay oksit ve indiyum kalay oksit'e (ITO) alternatif bir malzemedir [3]. Hidrojen plazma ortamında kalay oksit ve ITO'dan daha iyi kararlılığa sahiptir. Ayrıca çinko oksitin zehirli olmaması, oldukça yaygın bulunması ve ucuz olması bu alanda

kullanımını arttırmıştır. ZnO 0,4–2 μm optik dalgaboyu aralığında oldukça yüksek geçirgenliğe sahiptir ve geniş bant aralıklı ($E_g \cong 3,3 \text{ eV}$) n-tipi bir yarıiletkenidir [4].

Çinko oksit'in elektriksel iletkenliği iç ve dış kusurlardan kaynaklanmaktadır. Saf çinko oksitte bulunan iç kusurlar örgü arası boşluklarda bulunan çinko fazlalığı veya oksijen boşlukları gibi kusurlardır. Farklı katkı malzemeleri ile katkılandırılmış çinko oksitte oluşan kusurlar ise dış kusurlardır [3].

Çinko oksit ince filmler optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı teknolojik olarak önemli malzemelerdir. Bu karakteristik özellikleri çinko oksitleri; güneş pilleri, gaz sensörleri, dönüştürücüler (transducer), lüminesans malzemeler, şeffaf iletkenler, ısı aynaları (heat mirrors) ve yarıiletken heterojen kesişimler gibi birçok uygulamada umut veren bir malzeme yapmıştır [5]. ZnO ince filmler kimyasal buhar birikimi (CVD) [6, 7], sprej piroliz [8, 9], atmalı lazer kaplama (PLD) [10, 11], sıçratma (sputtering) [12, 13] ve sol-jel gibi birçok farklı metotla kaplanmaktadır.

Sol-jel metodu diğer kaplama metotlarına kıyasla maliyetinin ucuzluğu, basit bir kaplama metodu olması, geniş yüzeylere uygulanabilmesi ve katkı konsantrasyonunun kolay ayarlanabilmesi gibi avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Katkı malzemesi olarak en yaygın alüminyum [14–24], galyum [25–27] ve indiyum [3, 28, 29] kullanılmaktadır. Ayrıca kalay [3], lityum [30, 31], magnezyum [31, 32], zirkonyum [33], erbiyum [34], manganez ve bakır [35] gibi malzemelerin katkılandırılması ile hazırlanmış ZnO ince filmler üzerine yapılmış çalışmalarda bulunmaktadır.

Nadir toprak elementlerinden olan disprozyum (Dy) elektrik direnci ve optik özellikleri açısından katkı elementi olarak kullanılmaya aday bir elementtir. Ancak, literatürde PLD yöntemi ile hazırlanmasına karşın [36, 37] sol-jel metodu kullanılarak disprozyum elementi ile katkılandırılmış tek (DZO) ve çift katyonlu (DAZO) oksit film çalışmalarına rastlanılmamıştır. Bu tez çalışması daha önce denenmemiş tek ve çift katyonlu ZnO-Al-Dy sistemlerinin sol-jel yöntemi ile hazırlanarak döndürmeli kaplama yöntemi ile cam yüzeylerin kaplanması açısından literatürde bir ilk olması açısından büyük önem taşımaktadır. Bu

Çalışmada farklı kompozisyonlarda hazırlanan sollere farklı oranlarda Al, Dy ve bunların ikili kompozisyonları katkılandırılarak sol ve katkı konsantrasyonunun filmlerin optik, yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

2. TEORİK ARAŞTIRMA

2.1 Yarıiletken İnce Filmler

Yüzyıllar önce soy metallerin ince filmleri cam ve seramik üzerine dekorasyon olarak kullanılmış olması, 1940'lı yıllardan itibaren yarıiletken teknolojisi üzerine olan ilgiyi günümüze kadar devam ettirmiştir. Özellikle son yıllarda teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan yarıiletken ince film bilimi bütün dünya çapında temel bir araştırma alanı olarak gelişmiştir. İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, bir taban üzerine ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları tipik olarak 1 µm civarında olan yarıiletken malzemelerdir [38].

Kaplamanın önemi ve endüstri için yeni malzemelerin sentezi, ince film işleme teknolojisinde büyük ve önemli bir artışa neden olmuştur. Su anda bu gelişmeler, mikro elektronik, optik ve nanoteknolojideki bilimsel ve teknolojik patlamalarla büyük bir alanda ilerlemektedir. Kalınlığı 1 ile 10 µm arasında değişen kalınlılardaki filmler için yapı ve işlem teknolojisi çok sayıdaki üretim alanı için önemlidir. Bu üretim alanları, ısıya dayanıklı malzeme kaplama işlemleri ve korumalı giyimler, malzemelerin ömür süresinin artırılması, atmosfer basıncına ve ısıya karşı malzemelerin korunması, güneş pilleri, optik ve elektronik devreler, bilgisayarlarda hafıza bölümleri gibi alanlardır [39].

Yarıiletken ince filmler yapısal mükemmellik derecelerinin azalmasına bağlı olarak üç ana gruba ayrılırlar. Bunlar;

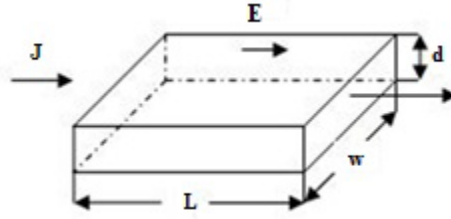
- Tek katlı (homoepitaksiyel) olarak adlandırılan aynı malzemenin tek kristal tabanı üzerine çöktürülen tek kristal filmler,
- Çok katlı (heteroepitaksiyel) olarak adlandırılan farklı malzemenin tek kristali üzerine büyütülen tek kristal filmler,
- Cam, kuartz gibi amorf tabanların üzerine çöktürülen polikristal filmlerdir.

Polikristal filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerinde büyütülebilen, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken fotodedektörler, diyotlar gibi birçok uygulama alanı olan, basit ve değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir [40]. Bu çalışmada

üçüncü gruba giren ve sol-jel yöntemiyle üretilen Al, Dy: ZnO filmlerin hazırlanmasına yönelik tasarımlar yapılmıştır.

2.1.1 Yarı iletkenlerde elektriksel iletkenlik

Üzerinden J akımı geçen ince bir filmin şematik görünüşü şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1. Üzerinden J akımı geçen film

Burada L; filmin uzunluğu, w; filmin genişliği, d; filmin kalınlığıdır.

Filmin direnci;

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2.1)$$

formülü ile hesaplanır. Burada ρ ; öz direnci, A; filmin alanını verir ve;

$$A = wd \quad (2.2)$$

ile hesaplanır. Bu ifade (2.10) denkleminde yerine konulduğunda;

$$R = \rho \frac{L}{wd} \quad (2.3)$$

Elde edilir. Bu denklemden öz direnç çekildiğinde;

$$\rho = R \frac{wd}{L} \quad (2.4)$$

ifadesi elde edilir. Elektriksel iletkenlik ve öz direnç arasındaki bağıntı;

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.5)$$

denklemleri ile verilir. Bu denklemlerde özdirenç ifadesi yerine konulduğunda;

$$\sigma = \frac{L}{Rwd} \quad (2.6)$$

elde edilir.

Şekil 2.1’de gösterilen malzemenin uçlarına bir gerilim uygulandığında oluşan elektrik alan E ile malzeme içerisindeki serbest elektronlar etkileşir ve elektronlar zıt yönde hareket eder. Bunun sonucunda bir akım yoğunluğu oluşur.

Serbest elektron sayısı n, hızları v ve yükü q ile gösterilirse malzemedeki geçen akım yoğunluğu;

$$\vec{J} = n q \vec{v} \quad (2.7)$$

Bağıntısıyla ifade edilir. Elektronların hareketliliği (mobilité) μ ’yü hıza bağlayan ifade (2.16) bağıntısında yerine konulduğunda;

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \quad (2.8)$$

elde edilir. Akım yoğunluğu hareketlilik cinsinden;

$$\vec{J} = n q \mu \vec{E} \quad (2.9)$$

bağıntısıyla ifade edilir. Bu ifade iletkenliğe bağlı olarak yazıldığında;

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.10)$$

(2.9) ve (2.10) denklemlerinin birleştirilmesi ile;

$$\sigma = n q \mu = \frac{1}{\rho} \quad (2.11)$$

bağıntısı elde edilir [41].

Elektriksel iletkenlik teorileri, n, v veya μ ’nün niteliğini, doğasını ve büyüklüğünü tanımlamaya çalışır. Bu terimlerin sıcaklığın, kimyasal bileşimin, yapısal bozukluğun ve elektriksel alanın bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiğiyle ilgilenir.

2.1.2. Yarı iletkenlerin optik özellikleri

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorption), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir [42].

Soğurma bir malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır [43]. Bu enerji kaybı malzemenin atomları tarafından kullanılır. T kalınlığında herhangi bir malzeme, elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde, soğurma

$$I=I_0e^{-\alpha t} \quad (2.12)$$

eşitliği ile verilir. Burada, I_0 ; malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddetini, I ; t kalınlığındaki malzemedan geçen elektromanyetik dalganın şiddetini ve α ; soğurma katsayısını ifade etmektedir.

$$A= \log(I_0/I) \quad (2.13)$$

$$\alpha=2.303 A/t \quad (2.14)$$

eşitlikleri ile bulunur. A soğurganlık olup, soğurma katsayısı α , elektromanyetik dalganın dalgaboyuna, malzemenin yoğunluğuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir [44]. Bir numuneden yayınlanan bir karakteristik ışının dalgaboyu bu malzemeye özgü bir özellik olduğu gibi, soğurma sınırının dalgaboyu da soğurucu numunenin bir karakteristiğidir. Yarıiletkenlerin bant yapılarının araştırılmasında en yaygın olarak optik soğurma yöntemi kullanılır. Bir yarıiletkenin sahip olduğu bant tipi ve yasak enerji aralığı hakkında bilgiyi bu yöntemle elde etmek mümkündür [45]. Değerlik ve iletim bantları arasındaki geçişler soğurma kenarı (absorbition edge) oluşumuna yol açar ve direkt geçişler için yasak enerji aralığının altında soğurma olayı beklenmez [46]. Soğurma olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir foton enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan daha büyük olduğunda, yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektron bu fotonu soğurur ve elektron değerlik bandından iletim bandına geçer. Bu geçişin ardından elektron ardında bir boşluk bırakır, böylece elektron boşluk çifti oluşturulur. Temel soğurma olayında frekansı ν olan bir fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere,

$$h\nu \geq E_g \quad (2.15)$$

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (2.16)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte, λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalgaboyunu, c ise ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Bu dalgaboyu değerinden daha küçük dalgaboylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalgaboylu fotonlar soğurulmadan geçerler [47, 48].

Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından biri de yasak enerji aralığının belirlenebilmesidir. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı temel soğurma spektrumunun ölçülmesiyle bulunur. Temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(ahv)^2 \sim hv$ değişim grafiğiyle yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun, hv eksenini $(ahv)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir [44, 49].

Malzeme üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyararak için yeterli enerjiye sahip değillerse, soğurulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Bu yüzden yarıiletkenler kısa dalgaboylu fotonlar için soğurucu, uzun dalgaboylu fotonlar ($\lambda > \sim 350\text{nm}$) için ise saydamdırlar [50]. Bir fotonun soğurulması veya geçirilmesi, fotonun enerjisine, yarıiletkenin yasak enerji aralığına ve atomların dizilisine bağlıdır [42].

2.2. İnce Film Elde Etme Yöntemleri

Görünür bölgede yüksek geçirgenlikli ve düşük dirençli kaplamalar yapma ihtiyacı, farklı kaplama tekniklerinin gelişmesine yol açmıştır. Bu tekniklerden her biri kaplama süreçlerinde kendi avantaj ve dezavantajlarına sahiptir. Örneğin sputtering teknikleri yüksek kaliteli filmler üretmeye yararken, düşük üretim miktarı için bile ekipman maliyeti çok yüksektir. Diğer yandan spreysel teknikler çok ucuzdur; fakat üretilen filmler her zaman birbirini tutmamaktadır. Ayrıca farklı araştırmacıların farklı teknikleri kullanarak elde ettiği sonuçlar önemli ölçüde birbirinden farklılık göstermektedir. En iyi film kalitesini elde etmek için optimum katkı konsantrasyonu geniş farklılık göstermektedir. Bu, muhtemelen kaplama parametrelerindeki farklılıktan ve elementlerdeki kirlilikten kaynaklanmaktadır.

Geniş enerji bant aralıklı şeffaf oksit filmler; yüksek elektrik iletkenlik, görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik ve IR bölgesinde yüksek yansıtma gösterirler. Şeffaf iletken oksit filmlerin bu özelliği onların birçok farklı uygulama alanlarında kullanımına olanak sağlar. Bu bağlamda farklı kaplama teknikleri bu filmlerin özelliklerini belirlemede önemli rol oynar. Çünkü farklı teknikle kaplanan aynı iki malzeme farklı fiziksel özellikler göstermektedir. Bunun sebebi filmlerin elektriksel ve optik özelliklerinin yapıya, morfolojiye ve kirliliğe güçlü bir şekilde bağlı olmasıdır. Bununla birlikte aynı teknikle kaplanan filmler farklı kaplama parametreleri için içine girdiğinde farklı özellikler gösterebilir. İnce film oluşturmak için kullanılan farklı kaplama teknikleri kullanılarak şeffaf iletken oksit filmler elde edilebilir. Bunlardan bazıları [1, 51, 52]

- Kimyasal buhar birikimi (CVD)
- Püskürtme kaplama (Spray pyrolysis)
- Sol-Jel
- Anodizasyon
- Vakumda buharlaştırma
- Sıçratma (Sputtering)
- İyon ışını destekli kaplama (Ion-assisted deposition)
- Lazer destekli kaplama (Laser-assisted deposition)

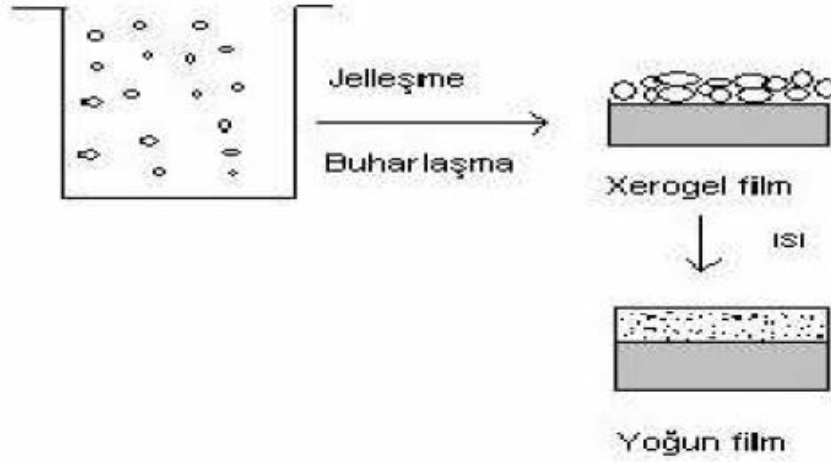
şeklinde sıralanabilir.

Çinko oksit esaslı kaplamalar son yıllarda büyük ilgi görmektedirler. Çünkü yaygın olarak kullanılan indiyum ve kalay esaslı oksit filmlere göre daha avantajlıdır. Ayrıca, indiyum ve kalay oksit filmler, çinko oksit filmlere göre daha pahalıdır. Saf çinko oksit filmler şeffaftırlar, fakat genellikle yüksek dirence sahiptirler. Stokiyometrik olmayan ve katkılı çinko oksit filmler ise yüksek iletkenliğe sahiptir. Ancak stokiyometrik olmayan filmler yüksek sıcaklıklarda kararlı değildir. Sonuç olarak, pratik uygulamalar için katkılı ZnO filmler daha uygun olduğu görülmüştür [1]. Bu çalışmada kaplama yöntemi olarak sol-jel yöntemi kullanıldığından burada sadece sol-jel yöntemiyle ilgili bilgi verilecektir.

2.2.1. Sol-jel yöntemi

Genelde, metal olmayan inorganik maddeler yüksek sıcaklık gerektiren işlemlerle oluşturulurlar. Böylece malzemelerin oluşturulmasında birçok kimyasal yöntem geliştirilerek araştırmalara devam edilmektedir. Bu kimyasal yöntem, başlangıç malzemesi olarak bir sol (çözelti) içerdiği ve bu solü kullanarak bir jel elde edildiği için bu adı almıştır [53].

Bu yöntemde ilk adım metal organik bileşiklerin alkol bazlı çözeltiler içinde çözülmesi ile öncü çözeltinin hidrolize edilmesidir. Daha sonra polimerleşme sonucunda oluşan çözelti dehidrolize edilir. Elde edilen çözelti ince filmlerin üretiminde kullanılan altlıklar üzerine döndürme, daldırma ve sprey teknikleri ile kaplanır. Bu tekniklerin herhangi biri ile elde edilen amorf film genellikle 500 – 800 °C’de tavlanaarak kristalleşir ve yoğunlaştırılır. Böylece homojen film elde edilmiş olur [54].



Şekil 2.2. Sol-jel tekniği ile kaplanan ince film üretimi [55]

Çözelti, kimyasal türlerin kararlı halde bulunduğu bir sistemdir. Sistemin çözünüm ve süspansiyon durumu değiştiğinde çözeltinin kararsızlığı kaçınılmaz olur. Bunun en önemli sebeplerinden biri, çözelti oluşumunun başlangıç koşulu olan çözücünün doğası, kolloid çökeltinin oluşumu veya jel oluşumu için uygulanan metottur.

2.2.2. Kolloidal faz

Moleküller ve atomlar, moleküller arası kuvvetlerin etkisi altında bir araya gelip küme oluştururlar. Bu kümenin kararlı hale geldiği duruma kolloid denir. Kolloidler, güncel hayatta un, kozmetik, renkli cam ve doğal silika jeller de görülmektedir. Katının sıvı içinde erimeden kolloidal fazda bulunma durumuna ise çözelti denir. Kolloidal faz, teknolojik anlamda sol-jel yönteminde farklı formlarda bulunabilir. Kolloidal sistemdeki parçacıklar belirli şekil ve büyüklükte dirler. Bu yüzden sistemin ortalama değeri incelenmektedir. Büyük parçacıkların ölçülen değerlere katkısı daha fazladır. Eğer her bir parçacığın katkısını parçacığın kütlesi ile orantılı olarak kabul edersek kütle orantılı molekül ağırlığı tanımlanabilir. Parçacıkların yüksek yüzey serbest enerji değerlerinden dolayı parçacıklar katı çökelti oluştururlar ve tekrar çözelti faza dönüşemezler, reaksiyon tersinmezdir. Bu tip kolloidal çözeltiler başlangıç maddesi olarak kullanılır. Kolloidal olmayan çözeltilerdeki parçacıklar birbirleri ile çapraz ve polimerik bağ oluştururlar. Bağlanma sonucunda çözücü madde, sistemde tutulur ve yarı katı yani “jel” faza dönüşür. Bu tür çözeltilerin tepkimeleri tersinirdir ve oluşan jel tabaka kuru olduğu zaman bile tekrar çözücü faza ayrışabilmektedir. Parçacıklar birbirlerine yaklaştıkça kuvvet uygularlar ve bu kuvvet Van Der Waals kuvvetidir. Atomlar birbirlerinden uzaklaştıkça kuvvet azalır. Atomların birbirleri arasındaki uzaklığı “r” olarak tanımlarsak elektrostatik kuvvet, $1/r^2$ ile orantılı iken Van Der Waals kuvveti $1/r^6$ ile orantılıdır. İki ardışık atom veya moleküller arasındaki sürekli veya indüklenmiş polarizasyonu, Van Der Waals kuvvetlerinin oluşumu sağlamıştır. Parçacıkların çözücü ile tepkimeye girmeleri sonucunda yüzeylerinde koruyucu bir film tabakası oluşur. Bu film, parçacıkların birbirlerini itmesini engellemez fakat birbirleri ile temas haline girmelerini önlemektedir.

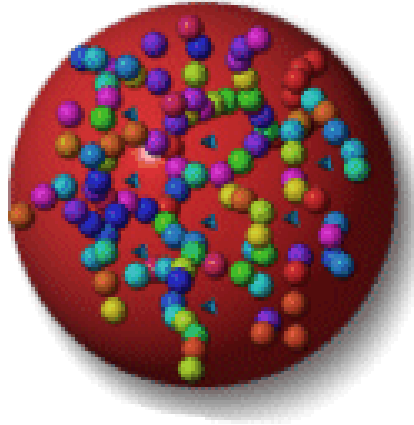
Kolloidal çözelti oluşturma yöntemlerinden biri kimyasal yöntemdir. Çözelti içinde oluşacak kolloidal parçacıkların oluşumu, reaksiyonun özelliğine, tepkimeye giren elementlerin konsantrasyonuna ve tepkimenin sıcaklığına ve pH değerlerine bağlıdır.

2.2.3. Yüzey yükü oluşumu

Su ve benzeri gibi polar moleküllerde koloidal parçacıklar yüzey yükü kazanırlar. Yüzey yükleri, yüzey etrafında biriken ters polar iyonlar ile etkileşirler. Bu etkileşim kolloid yüzeyinde tabaka oluşana kadar devam eder. Bu oluşuma elektriksel çift tabaka denir. Parçacığa yakın olan iç tabaka dengeye ulaşmış düzgün dağılmış zıt iyon grupları tarafından çevrelenmiştir. Birinci tabakayı çevreleyen düzgün yük dağılımı, Debye ve Huckel tarafından geliştirilen elektrolit teorisi ile açıklanabilir [56]. Elektrolit teorisine göre, çözücü ile çözünen arasındaki kuvvet, Van Der Waal's ve elektrostatik kuvvetlerin dışında bir kuvvetse çözücü ideal çözücü özelliklerinden uzaklaşır. Elektrolit çözümlerinde, elektrostatik kuvvetler baskın kuvvetlerdir. Merkez iyonun (koloidal parçacık) iyonik atmosfer ile elektrostatik etkileşimden dolayı enerjisi azalır. Bu, koloidal parçacığın kararlı yapıda olmasını sağlar. Merkez iyonun etrafındaki yük dağılımı yoğunlaştırılmış kabuklardan oluşmaktadır. İki kabuk arasındaki mesafe kabuğun iyonik gücüne göre değişmektedir. İyonların, iyonik gücü, yük miktarı ile doğru orantılıdır. İyonik gücü büyük olan iyonlar, iyon ya da kolloid parçacığa daha etkin perdeleme uygularlar. İyon ya da parçacığın yükünün diğer iyonlar tarafından ne kadar güçlü perdelendiği Debye mesafesi r_D ile belirtilir. Diğer bir deyişle r_D iyonik atmosfer kalınlığıdır. Yüksek iyonik güç değerinde parçacık etrafında daha yoğun iyonik atmosfer oluşmaktadır. Bu da parçacık yüzeyindeki potansiyel fark değerini çok kısa mesafede ortalama değerine düşürür ve koloidal parçacıklar katılaşmaya başlar. Debye mesafesi r_D yeteri kadar büyükse perdelene potansiyeli de büyük olur. Koloidal parçacığın etrafında oluşan iyonik atmosferdeki iyonik güç Debye mesafesi azaldıkça artar. Yüzeydeki iyonik türlerin ve yüklerin işareti çözümlerin pH değerine göre belirlenir. Asidik ortamda çözümlerdeki protonlar bazik gruplara yapışırlar ve parçacık pozitif yüklenir, proton kaybeden koloidal parçacıklar negatif yüklenir. Yüzeyde belirli pH değerinde net yükün olmadığı bir nokta olmalıdır. Bu nokta izoelektrik durum olarak tanımlanır ve jel oluşumu bu noktada gerçekleşir [56].

2.2.4. Jel oluşumu

Çökeltinin hacmi tüm çözeltinin hacmine eşit olduğu durumda çapraz bağlı parçacıklar veya büyük moleküller çözeltiyi hareketsiz kılarak, viskoz, elastik yapılı olan ve jelatin özelliği gösteren katı yapı oluşturur (Şekil 2.3). Bu faz “Jel” olarak adlandırılır. Oluşan jel faz, parçacıklar arasındaki çapraz-bağların sayısına bağlıdır. Büyük miktardaki bağlar, yapının daha sert olmasını sağlar. Çözeltide yapılan değişiklik (pH değişimi) büyük molekülleri kolloid yapıya dönüştürmektedir [56].



$$V=V_c$$

Şekil 2.3. Jel oluşumu, V_c çökelti hacmi

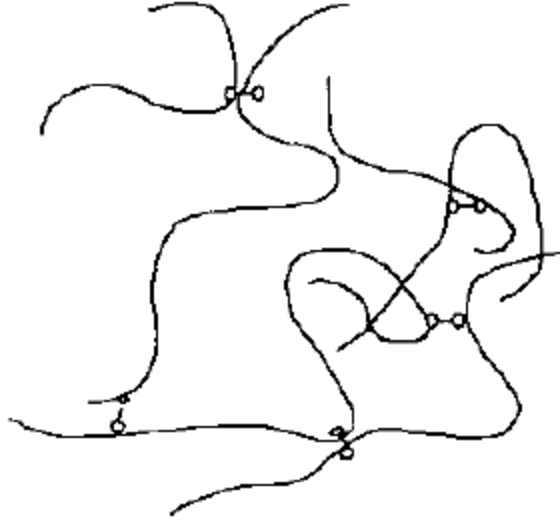
Makromoleküler çözeltiler, çözücü ile etkileşimlerinden ve sistemin dışında kalan hacimdeki etkileşimlerden dolayı ideal olmayan çözeltilerdir. Çözücü ile olan etkileşim çözelti entalpisindeki değişime, dış hacim etkileşimi ise entropide değişime neden olur. Serbest enerji değişiminin sıfır olduğu, entalpi etkilerle entropik etkilerin birbirini yok ettiği durumda çözelti ideal çözelti özelliği gösterir. Eşitlik 2.17’de serbest enerji denklemi verilmiştir;

$$\Delta G = \Delta S - T\Delta H \quad (2.17)$$

burada ΔG serbest enerji değişimi, ΔH entalpi değişimi, ΔS entropi değişimi ve T sıcaklıktır.

2.2.4.1. Alkoksitlerde sol-jel geçişi

Metal alkoksitler $M(OR)_n$ kimyasal formülü ile gösterilir. Bu formülde, M; metal, R; alkil grubu (CH_3 metil, CH_2 etil, C_3H_7 .propil veya C_4H_9 bütül) ve n; metal atomun değerliğidir. Metal - oksit dönüşümü alkol ve su kaybı (hidroliz) sonucunda gerçekleşir. Alkoksitlerin hidroliz tepkimesi, çözeltiliye asit veya baz eklenmesi ile sağlanır ve çözeltinin pH değeri hidroliz tepkimesini etkiler. Çok düşük pH değerlerinde metal iyonlar Şekil 2.4'deki gibi çizgisel moleküller oluştururlar.



Şekil 2.4. Çapraz bağlı çizgisel moleküller

Çözeltinin pH değeri azaldıkça polimer zincirlerin arasındaki çapraz bağların sayısı artar. Bu, çözelti içinde tekrar dağılabilen yumuşak jel oluşumuna neden olur. Negatif yüklü atom içeren moleküller, H^+ , H_3O^+ , halojen ve halojen asitler ile etkileşime girerler. Çizgisel zincir yapıdaki moleküller, alkoksitlerdeki yüksek pH değerlerinde, hidroliz ve polimerleşme sonucu çözünür. Homojen jelleşme, hidroliz hızına ve çözünme miktarına bağlıdır.

2.2.4.2. Alkoksit sentezi

Alkoksit sentezinde, metal alkoksit grupların hidroliz edilmesi ve bunun sonucunda, M1-O-M2 (M; metal iyon) bağlarını oluşturmaktır. Bu bağlar kompleks polimerleri oluştururlar. Polimer moleküllerdeki molekül ağırlıkları ve moleküllerin çapraz bağ dereceleri arttıkça polimerler çözünemez hale gelir ve jel oluşur. Asidik ortamda tepkimeye giren alkali grubu miktarı ve bazik ortamda eklenen hidroksit miktarı ile hidroliz hızı artmaktadır.

2.2.4.3. Alkoksit tuz metodu

Nitratlara göre asetatlar, alkolde daha iyi çözünebildiklerinden dolayı başlangıç maddesi (prekursor) olarak tercih edilmektedir. Ayrıca asetatlar çözeltide bazik özellik gösterirler ve bu özellik jelleşmenin hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu yüzden tepkimeyi yavaşlatmak için çözeltiliye asetik asit eklenir. Asetat grupların alkoksitlerle tepkimeleri sonucunda alkil asetat "ROAc" oluşmaktadır. Alkoksit ve asetatın çözücü yokluğunda ısıtılması ve RCO.COR esterinin saflaştırılması gerekmektedir. Bazik çözeltilerde karboksilik esterler alkiloksijen bölünme tepkimesi ile hidroliz olurlar. Alkil-oksijen bölünme tepkimesinde tepkime hızı, çözeltiliye OH⁻ eklenmesiyle ve çözeltideki ester molekülünün iyonlaşması ile artmaktadır. Bu yöntemle oluşan bazı asetat-alkoksit çiftlerine, magnezyum asetat – alüminyum alkoksit, kalsiyum asetat – alüminyum alkoksit örneklerini verebiliriz.

2.2.4.4. Jelleşme

Jel oluşum yöntemlerinden biri, metal tuzlarının hidroliz edilmesi ile hidroksit oluşturmaktır ve oluşan hidroksit, polimerik yapılar meydana getirmektedir. Metal tuzların hidroliz tepkimesi, çözeltiliye asit (nitrik asit veya hidroklorik asit) eklenmesi ile gerçekleşir. Bunun sonucunda kolloidal çözeltideki fazla su miktarı buharlaşır ve jelleşme meydana gelir. Diğer bir yöntem oksit ve hidroksillerin birleşmesi ile oluşan alkoksitlere asit eklenmesi ile jel

oluşturmaktır. Ayrıca alkoksit ve kolloidlerden oluşan karışımdan jel oluşturmak da mümkündür. Genellikle ikiden fazla alkoksitin farklı hızlarda hidroliz olacak şekilde karıştırıldığında jelleşme oluşumunda bazı problemlerle karşılaşmaktadır. Bunlardan en önemlisi hızlı hidroliz tepkimelerinde çökeltme oluşmasıdır. Hızlı hidroliz olabilen katyonun hızını yavaşlatmak için jelatin (chelating agent) kullanılabilir ve jelatin (chelating agent) ile alkoksitteki hızlı hidroliz olan katyonlarla bileşik oluşturulabilmektedir.

2.2.5. Kurutma ve Isıl İşlem

Jelin kurutma işlemi sırasında gözenekler ve bu gözeneklerdeki yüzey gerilim kuvvetlerinden dolayı çatlakların oluşması kaçınılmaz olur. Kurutma işleminin esas amacı, alkoksitten türetilmiş jellerde fazlaca bulunan alkol ve su gibi çözücülerini jelden çıkarmaktır. Kurutma işlemi başladıktan sonra jel, mikro ölçekte gözenekli katı faza geçene kadar büzümeye başlar ve oluşan bu katı faza Kerojel (Xerogel) denir. Bu işlem, çok yavaş kurutma işlemi ve düşük sıcaklık değişimi sonucunda oluşmaktadır. Jel bileşiğinin, kurutulması sonucunda monolitik şekiller, fiberler, kaplamalar ve toz ürünler, elde edilir. Kaplamanın kalınlığı kurutma hızına bağlıdır [56].

2.2.5.1. Jel yüzey gerilimi

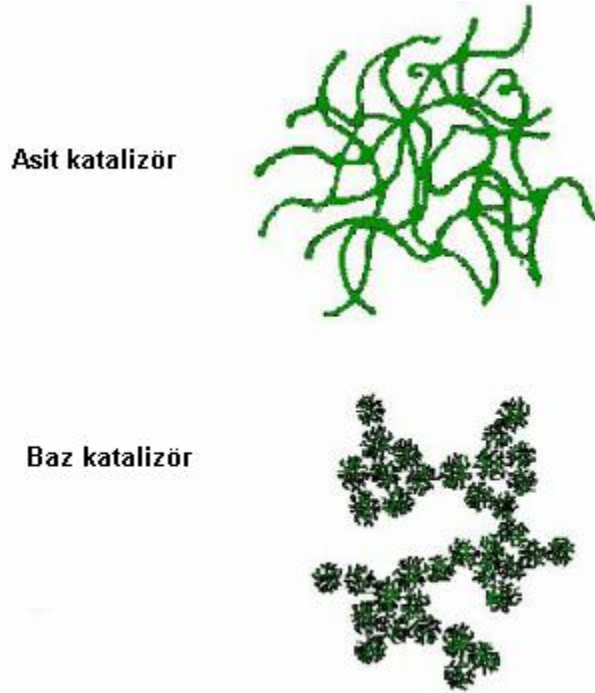
Kılcal yapıdaki cam tüp, sıvı içine daldırıldığında içindeki sıvının yükseldiği gözlenmektedir. Su, cam ile etkileşiminden dolayı dengeye ulaşana kadar kılcal tüp içinde yükselir. Sıvı yüzeyine yakın moleküller birbirlerine daha sıkı bağlıdır bu da moleküller arası etkileşim kuvvetini artırır. Yerçekimi kuvvetinden dolayı kapiler tüpün çeperlerinde su yükselirken tüpün ortasında basıktır. Kapiler boru ile su arasındaki etkileşim kuvveti yüzey gerilimi olarak adlandırılır. Dengeye dış basınç P iken yüzeyin altındaki basınç $P - 2\left(\frac{\gamma}{r}\right)$ dir. Fazlalık dış basınç, dengeye ulaşmaya kadar sıvıyı yukarı sürükler. Eşitlik 2.18'de P_s , sıvının basıncı; r , kılcal borunun yarıçapı; ρ , sıvının yoğunluğu; h , sıvının kılcal boru içindeki

yüksekliği; g , yerçekimi ivmesi; eşitlik 2.19.'da ise γ , yüzey gerilimi; P_y , yukarı yönde yüzey gerilim basıncıdır.

$$P_s = \rho \pi r^2 h g \quad (2.18)$$

$$P_y = 2\left(\frac{\gamma}{r}\right) \quad (2.19)$$

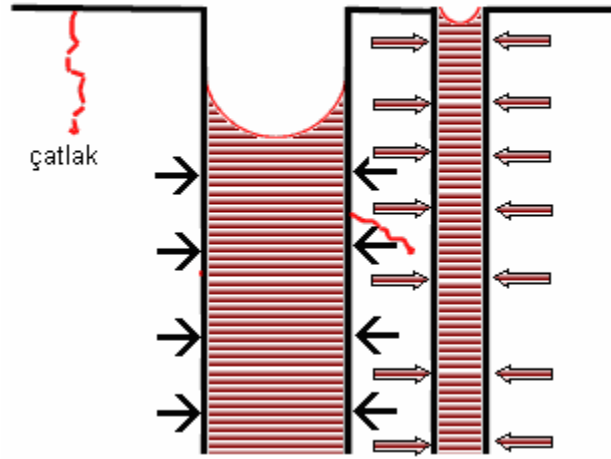
Kılcal tüpün çapı ne kadar küçükse sıvı, sıvı basıncından dolayı o kadar yükselmektedir. Jelde oluşan gözenekleri nanometre mertebesinde kılcal tüp olarak düşünürsek içindeki sıvı hidrostatik basınç altındadır. Gözeneği fazla olan jellerin çatlama olasılıkları yüksektir. Gözenek oluşumunu engellemek için örnek, yavaş kurutulmalıdır. Katalizör olarak asit kullanılan alkoksitlerde Şekil 2.5'te görüldüğü gibi karışık dallanmış polimerik zincirli jeller oluşmaktadır. Baz katalizör kullanıldığında ise dallanma sayısı artmaktadır. Jelleşme dallanmış türlerin birleşmesi sonucu oluşmaktadır.



Şekil 2.5. Polimerik zincirli jeller

Çözeltide katalizör olarak baz kullanıldığında, kolloidal jel oluşma olasılığı yüksektir. Bunun nedeni asit kullanılmış jeldeki katı yoğunluk, baz kullanılabana göre daha yüksektir. Düşük yoğunlukta oluşan gözenekler büyük çaptadır. Bu tür

jellerin bir süre bekletilmesi jelin sertleşmesini sağlamaktadır. Sıvı ve katı arasındaki yüzey gerilimini gaz fazı veya buhar basıncı sağlamaktadır. Çözeltiler buharlaştıkça büzülme meydana gelir ve gözenekler oluşur. Gözenekler de gaz fazının oluşmasına, sıvı ve katı arasında kontak oluşmasına neden olur. Yan yana duran iki farklı boyuttaki gözenek, basınç farkının artmasına ve çatlakların oluşmasına sebep olur. Bu durum Şekil 2.6.'da görülür.



Şekil 2.6. Yüzeyde çatlak oluşumu

Polimer jeller ile kolloidal jeller arasındaki en büyük fark polimer jellerin yapısının kullanılan asit veya baz katalizöre göre değişmesidir. Katalizör olarak kullanılan asit, jelde küçük gözeneklerin, baz ise büyük gözeneklerin oluşmasına neden olur. Jelin kurutma hızını ayarlamak için alkoksit çözeltilerin içine bazı kimyasal katkıları eklenmektedir. Eklenen bu kimyasallar gözenekler içindeki buhar basıncını, gözenek boyutlarının dağılımını ve kurutma sırasındaki zorlanmayı ayarlarlar. Bunlar formamid (NH_2CHO), gliserol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), oksalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olarak sayılabilir ve çözeltilere eklendiklerinde gözeneklerin daralmasını, jel oluşumu esnasında jel yoğunluğunun ve jel dayanıklılığının artmasını sağlarlar. Oluşan jel malzeme, kurutulduğunda hidroksil ve organik kalıntılar içermektedir. Gerçek inorganik sistem hazırlamak için bu kalıntıların yok edilmesi gerekir. Oluşan gözenekleri yok edebilmek için gözenek içindeki

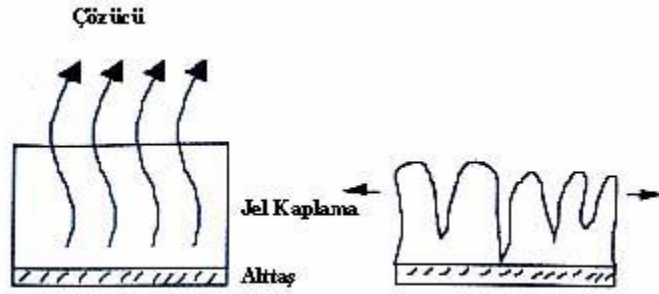
uçucu maddelerin dışarı atıldığı sırada jel şişmeye başlar ve bu da jelin yapısının bozulmasına neden olur.

2.2.6. Sol-jel kaplama tekniği

Sol-jel kaplamalar,

- Yansıma engelli amaç için kullanılan silikon güneş pilleri,
- Yarı yansımali güneş pilleri,
- Ultraviyole ışın filtreleri,
- Süperiletken film yapımı,
- Oksidasyon direnci sağlayan kaplamalar,
- Nemden koruma amaçlı optik camları,
- Güçlendirilmiş normal camları üretmede kullanılırlar.

Sol-jel tekniği ile kaplama yapılacak cam numuneler kimyasal olarak temizlendikten sonra hidroliz olabilen metal bileşik içine daldırılırlar. Numuneler atmosferde hidroliz olur, yoğunlaşır ve uygulanan ısıl işlem ile numunelerin tam olarak yoğunlaşması sağlanır. Bu yöntemde oluşabilecek en büyük problem anizotropik büzülmedir. Bunu engellemek için yanal yüzeyin yapışma (adhezyon) yolu ile genişletilmesi gerekmektedir. Bu durum şekil 2.7.'de görülür.



Şekil 2.7. Kaplamanın anizotropik büzülmesi

Sol-jel uygulaması üç ana metotla gerçekleşir. Bunlar;

- Daldırarak kaplama,
- Döndürerek kaplama ve

-Püskürterek Kaplamadır.

Daldırarak kaplamada kullanılan çözelti, kaplanacak olan örneğin, her yüzeyine eşit olarak dağılır. Ancak numuneyi çözeltilerden geri çağırıcı sistemin titreşimsiz olması gerekmektedir. Akışkanlar mekaniğine göre çözeltilere daldırılan hareket halindeki numune yüzeyinde kaplama gerçekleşir. Numune çözeltilere daldırıldığında numune üzerinde iç ve dış olmak üzere iki tabaka oluşur. İç tabaka altlık ile birlikte hareket ederken dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek “sol” e geri döner. Film kalınlığı aşağı yukarı hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır. Film oluşurken meydana gelen kuvvetler;

- Yerçekimi kuvveti
- Yukarı yönde hareket eden altlığının sıvı ile oluşturduğu sürtünme kuvveti
- Çözeltinin yüzey gerilimidir.

2.2.7. Sol-jel yönteminin özellikleri ve uygulamaları

Sol-jel yöntemi diğer film kaplama yöntemleri ile kıyaslandığında pek çok avantajının olduğu görülür. Bunlar;

- Kaplanan filmin mikro yapısının kolaylıkla kontrol edilmesine olanak sağlaması,
- Gerekli alet ve malzemenin çok basit olması,
- Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlığın elde edilebilmesi,
- Saf kaplamanın elde edilebilmesi,
- Hava kirliliğine sebep olmaması,
- Enerji tasarrufu sağlaması,
- Her türlü malzemeye uygulanabilir olması,
- Hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaması,
- Yeni malzemelerin bulunabilmesi için uygun bir yöntem olması,
- Gözenekli bir yapının oluşmasıdır.

Bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar;

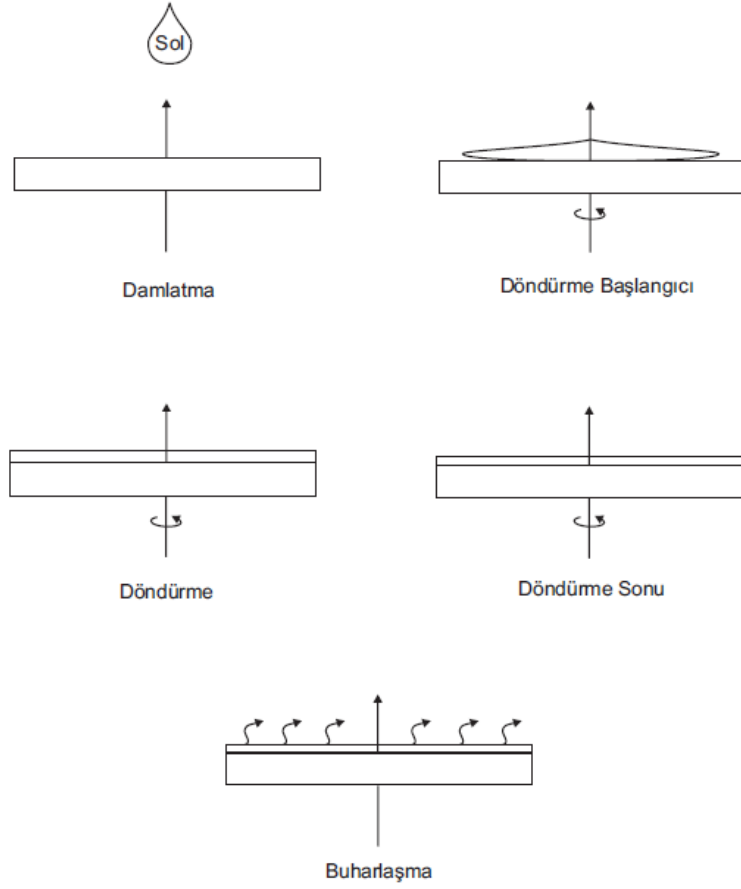
- Malzeme maliyetinin fazla olması,
- Filmlerde karbon çökeltisinin kalması,
- İşleme sırasında malzeme kaybının fazla olması,

- Kullanılan malzemenin sağlığa zararlı olabilmesidir [53].

2.2.8. Döndürmeli kaplama (Spin coating)

Döndürerek kaplama metodu, mikroelektronik endüstrisi için geliştirilmiştir. Bu metot, bazı sınırlamalar ile birlikte, sol-jel kaplamaların hazırlanmasında hızlı ve kullanışlı bir yöntemdir. Bu kaplama metodu ile nanometre mertebelerinden mikron mertebelerine kadar değişen geniş bir aralıkta film kalınlıkları elde etmek mümkündür [57].

Bu yöntem altlıklar döndürülürken üzerine damlatılan sol'un merkezci kuvvetin etkisi ile altlık üzerine yayılması esasına dayanır. Şekil 2.8 döndürme kaplama aşamalarını göstermektedir. Bu metot beş aşamaya ayrılır: (1) Damlatma, (2) Döndürme başlangıcı, (3) Döndürme, (4) Döndürme sonu ve (5) Buharlaştırma. Damlatma aşamasında, dönecek yüzeye sabitlenmiş olan altlık üzerine sol damlatılır. Başlangıçta durmakta olan altlık döndürülür. Dönme sırasında altlık üzerine damlatılmış sol, merkezkaç kuvvetin etkisi ile altlığın tüm yüzeyine yayılır. Döndürme sonunda filmin kalınlığı altlık yüzeyinde her yerde aynı olur [58].



Şekil 2.8. Döndürme kaplama aşamaları

Döndürme sonu aşamasında ilk basta oluşan düzgün filmin kalınlığı,

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (2.20)$$

ile verilir. Burada h_0 ilk kalınlık, t zaman, w açısal hız, η yoğunluk ve h viskozitedir. Bağtıda w ve r sabit kabul edilir. Başlangıçta düzgün kalınlıkta olmayan filmler bir süre sonra denkleme uyacak şekilde uniformluğa yönelirler [59].

Döndürme kaplama metodunun diğer kaplama metotlarına göre bazı avantajları şunlardır:

- Altlık boyutundan bağımsız olarak az miktarda kaplama sıvısı yeterlidir. Sıvı fazlası normal olarak tekrar kullanılamaz.

- Çok hızlı bir metottur.
- Çok tabakalı uygulamalar için iyi bir yöntemdir.
- Ticari ekipmanların bütün türleri mevcuttur.

Bu metodun dezavantajları ise;

- Düzensiz şekillerin köşe ve kenarlarında hava ve sıvının akması çok iyi bir şekilde sağlanmalıdır.
- Çözücünün hızlı buharlaşması durumunda homojen kaplamaların elde edilememesi; bu problemi çözmek için yüksek kaynama noktalı çözücülerin kullanılması durumunda ise istenilen film kalınlığının elde edilmesinin zorlaşması [57, 60].

2.3. ZnO' nun Temel Özellikleri

Çinko oksit (ZnO) inorganik bir bileşiktir. Toz hali, çok sayıda malzeme ve plastik, seramik, cam, çimento, lastik (örneğin araba tekeri), yağ, merhem, yapışkanlar, deri sızdırmazlık malzemeleri, boya maddesi, yiyecekler (Zn besin maddesi kaynağı), piller, ferritler, alevlenmeyi geciktiriciler, vb ürünlere bir katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. ZnO yer kabuğunda mineral çinko taşı olarak bulunmaktadır. Buna rağmen, ticari olarak kullanılan ZnO' nun çoğu sentetik bir biçimde üretilmektedir. Çinko ve oksijen, sırasıyla, periyodik tablonun II. ve VI. grubuna ait olduklarından, ZnO, malzeme biliminde genellikle II-VI grubu yarıiletken olarak adlandırılır. Bu yarıiletkenin bazı avantajlı özellikleri vardır. Bunlardan en önemlilerini, iyi geçirgenlik, yüksek elektron mobilitesi, geniş bant aralığı, etkili oda sıcaklığı lüminesansı olarak sıralayabiliriz. Bu özellikler, günümüzde, sıvı kristal görüntülemedeki geçirgen elektrotlar için enerji depolama veya ısı-koruma pencereleri gibi yeni uygulamalarda kullanılmakta olup, yakın gelecekte de ince film transistör ve ışık yayan diyotlar olarak ZnO' nun elektronik uygulamalarında kullanılabilecektir [61].

2.3.1. Fiziksel Özellikler

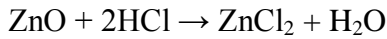
Çizelge 2.1. Çinko oksit'in fiziksel özellikleri

Özellikler	
Moleküler formülü	ZnO
Yoğunluk	5.606 g/cm ³
Erime noktası	1975 °C
Kaynama noktası	2360 °C
Bant aralığı	3.34 eV
Kırılma indisi	2.0041
Kristal Yapısı	Hekzagonal
300 K' de ki örgü parametreleri	
a _o	0.32495 nm
c _o	0.52069 nm
a _o / c _o	1.602
Statik dielektrik sabiti	8.656

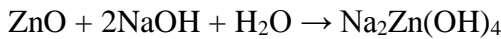
2.3.2. Kimyasal özellikler

Çinko oksit, çinko beyazı veya mineral zincit olarak bilinen beyaz toz olarak görülür. Bu mineral genellikle belirli bir miktar manganez ve diğer elementleri içerir ve sarıdan kırmızıya kadar olan renklerde görülebilir. Çinko oksit termokromiktir, yani ısıtıldığında beyazdan sarıya döner ve havada soğumaya bırakıldığında ise beyaza döner. Bu renk değişimi, yüksek sıcaklıklarda stokiometrik olmayan yapının (Zn_{1+x}O, 800 °C' de x=0.00007) oluşmasına neden olan çok az sayıdaki oksijen eksikliğinden kaynaklanmaktadır.

Çinko oksit, amfoter bir oksittir, suda ve alkolde neredeyse çözünmez fakat hidroklorik asit gibi çoğu asitlerde çözünmektedir.



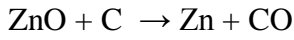
Çinko oksit, aynı zamanda bazlarda çözünerek, çözünebilir zinkat oluşumuna neden olur.



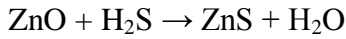
ZnO, yağlarda yağ asitleriyle, örneğin, karboksilaz'a denk oleat veya stearat üretmek için, yavaş bir şekilde reaksiyona girer. ZnO, aynı zamanda fosforik asitle işleme tabi tutulduğunda çimento benzeri ürünler elde edilmektedir. Bununla ilişkili malzemeler de dışılıkte kullanılmaktadır.

Bu reaksiyon sonucu üretilen çinko fosfat çimentosunun ana bileşeni hopeittir. $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

ZnO sadece 1975 °C' de çinko buharı ve oksijene çözünür, bu ise onun ne kadar kararlı bir yapıya sahip olduğunu gösterir. ZnO, karbon ile reaksiyona girdiğinde Zn metali ve CO elde edilir.

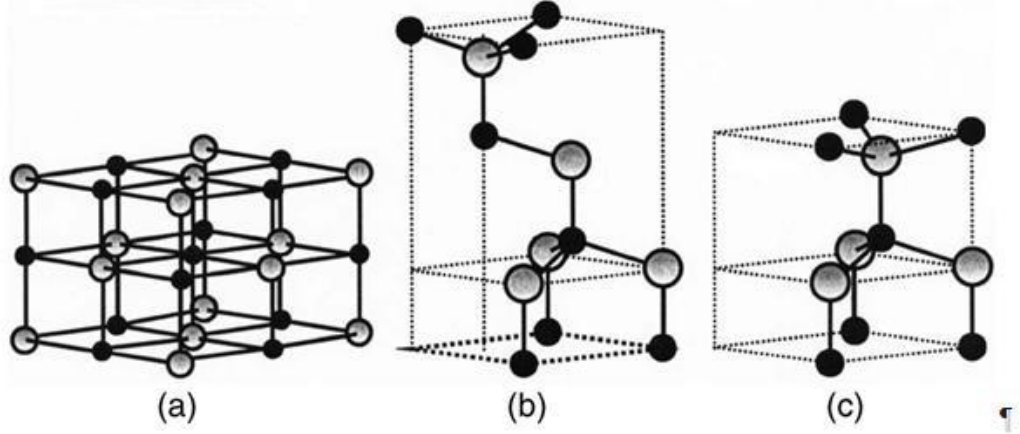


ZnO, sülfür elde etmek için hidrojen sülfür ile reaksiyona girer.



2.3.3. Kristal yapı

Çinko oksit üç farklı kristal formunda ortaya çıkmaktadır. Bunlar, hekzagonal (vürtzit), kübik çinko sülfür ve nadiren kübik kaya tuzu olarak gözlenmektedir. Hekzagonal yapısı ortam koşullarında en kararlıdır ve dolayısıyla en yaygın olanıdır. Çinko sülfür formu, ZnO' nun kübik örgü yapısına sahip alt taban üzerine büyütülmesiyle kararlı hale getirilebilir. Her iki durumda çinko ve oksit merkezleri tetrahedraldir. Kaya tuzu yapısı (NaCl tipi) sadece 10 GPa civarındaki yüksek basınçta gözlenir. Şekil 2.8' de ZnO' nun kristal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 2.8. ZnO' nun kristal yapılarının gösterimleri (a) Kaya tuzu, (b) Çinko sülfür, (c) Hekzagonal [62]

Hekzagonal ve çinko sülfür kristalleri inversiyon simetrisine sahip değildir. Bu ve diğer örgü simetri özellikleri hekzagonal ve çinko sülfür ZnO' nun piezoelektrik özellik göstermelerine ve hekzagonal ZnO' nun da piroelektrik özellik göstermesine neden olur. Hekzagonal yapı $6\text{ mm } \bar{2} \text{ m}$ nokta grubuna veya C_{6v} ' ye sahiptir ve uzay grubu $P6_3mc$ C_{6v}^4 ' tür. Örgü sabitleri, $a=3.25 \text{ \AA}$ ve $c=5.2 \text{ \AA}$ ' dur. Bunların oranı olan $c/a \sim 1.60$ değeri, hekzagonal hücrenin ideal değerine ($c/a=1.633$) yakındır. Çoğu II-VI grup malzemelerinde olduğu gibi, çinko oksitteki bağlanma da çoğunlukla iyoniktir ve bu da çinko oksitin neden iyi piezoelektrik özelliği gösterdiğini açıklamaya yetmektedir. Polar Zn-O bağlarına bağlı olarak, çinko ve oksijen düzlemleri elektrik yükleri (sırasıyla, pozitif ve negatif) taşırlar. Dolayısıyla, elektriksel nötralliğin sürdürülmesi için, bu düzlemler birçok ilgili malzemelerde atomik düzeyde yeniden düzenlenir. Fakat çinko oksitte bu durum gerçekleşmemektedir. Onun yüzeyleri atomik olarak düzgün, kararlı ve yeniden düzenlenme sergilemezler. ZnO' da ki bu anormallik henüz tam olarak açıklanamamıştır [62].

2.3.4. Mekanik özellikler

ZnO göreceli olarak mohs skalasında yaklaşık 4,5 sertlikle birlikte yumuşak bir malzemedir. ZnO' nun elastik sabitleri, GaN gibi III-V grubu yarıiletkenlerle kıyaslandığında daha küçüktür. Yüksek ısı kapasitesi ve iletkenliği, düşük ısılal

genleşmesi ve yüksek erime sıcaklığı ZnO'yu seramikler için faydalı kılmaktadır. ZnO'nun, tetrahedral olarak bağlanmış yarıiletkenler arasında en yüksek piezoelektrik tensöre sahip olduğu belirlenmiştir ve GaN ve AlN ile kıyaslanabilmektedir. Bu özellik onu, büyük bir elektromekaniksel kuplaj gerektiren birçok piezoelektrik uygulamaları için teknolojik olarak önemli bir malzeme yapmaktadır [62].

2.3.5. Elektriksel özellikler

ZnO oda sıcaklığında geniş bant aralığına (3,3 eV) sahip bir malzeme olup, saf ZnO renksiz ve geçirgendir. Yüksek bant aralığıyla ilgili avantajlar, daha yüksek kırılma voltajı, büyük elektrik alanlara dayanma kabiliyeti, daha düşük elektronik gürültü, yüksek sıcaklık ve yüksek güç etkinliklerini içerir. ZnO'nun bant aralığı, magnezyum oksit ve kadmiyum oksit ile alaşım yapılarak bir başka değere (~3-4 eV) ayarlanabilir.

ZnO, bilinçli bir şekilde katkılanmadan genellikle n-tipi karaktere sahiptir. n-tipi karakterin orijini olarak stokiometrik olmayan durum gösterilmesine rağmen, konu tartışmalı olarak durmaktadır. Bu konuda yapılan teorik hesaplamalar sonucunda, istenmeyen hidrojen safsızlıklarının sorumlu olduğu bir öneri olarak ileri sürülmüştür. Kontrol edilebilir katkılama, Zn ile Al, Ga, In gibi III. Grup elementlerinin yer değiştirmesi veya oksijen ile VII. grup elementleri klor veya iyodun yer değiştirmesi kolayca başarılabilmektedir. ZnO'nun güvenilir bir şekilde p-tipi katkılama işlemi zor olarak sürmektedir. Bu problem, p-tipi katkılayıcıların düşük çözünürlüğünden ve çok miktardaki n-tipi safsızlıklarla kompanse edilmesinden kaynaklanmaktadır. Benzer sorunlar GaN ve ZnSe'de görülmektedir. n-tipi bir malzemenin p-tipi olarak ölçülmesindeki karmaşıklık, örneğin homojen olmamasından kaynaklanmaktadır. p-tipi katkılamadaki güncel sınırlamalar, ZnO'nun elektronik ve optoelektronik uygulamalarını sınırlamamaktadır. Bilinen p-tipi katkılayıcılar, I. Grup elementleri, Li, Na, K; V. grup elementleri, N, P ve As'nin yanısıra, bakır ve gümüşü içermektedir. Buna rağmen, bunların çoğu derin alıcılar oluştururlar ve oda sıcaklığında kayda değer p-tipi iletkenlik sağlamazlar. ZnO'nun elektron mobilitesi sıcaklıkla hızla

değişmektedir ve 80 °K'de maksimum değere (2000 cm²/Vs) sahip olmaktadır. Hall mobilitesi 5-30 cm²/Vs aralığındaki değerlerle sınırlıdır [62].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

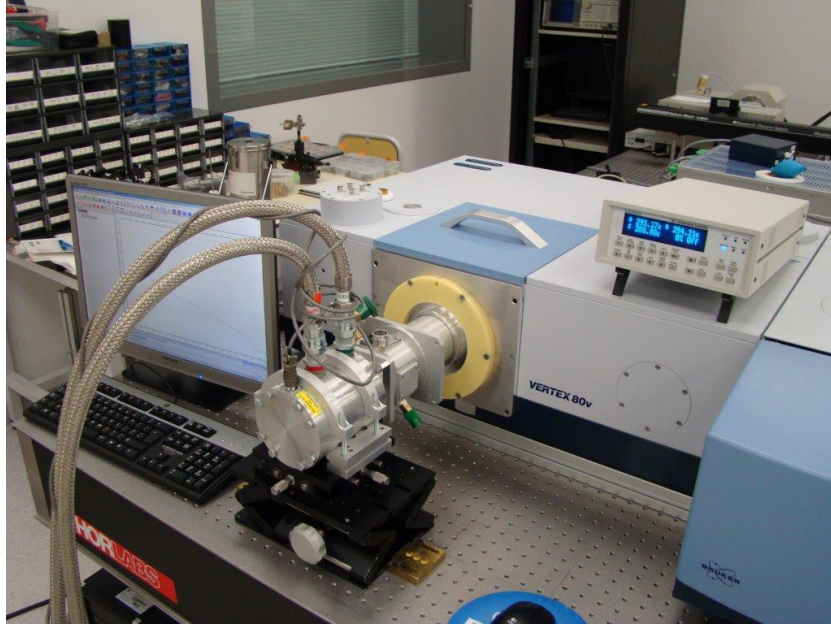
Bu bölümde, deneylerde kullanılan cihazların tanıtımlarına, deney sürecinde yapılan hazırlıklara ve deney süreci ile ilgili bilgilere yer verilmiştir.

3.1. Film Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

Al, Dy: ZnO ince filmlerin, optik, elektrik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu özellikleri belirlemek için yapılan ölçümler bu bölümde yer almaktadır.

3.1.1. Optik ölçümler

Optik ölçümler için Bruker Vertex 80v model spektrofotometre kullanılmıştır. Bu cihaz ile filmlerin optik geçirgenliği ölçülmüştür.



Şekil 3.1. Bruker Vertex 80v spektrofotometre

3.1.2. Yapısal ölçümler

Hazırlanan filmlerin yapısı Panalytic X-Pert Pro MRD model XRD (X-Isını Kırınımı) kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde Cu-K α radyasyonu kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Panalytic X-Pert Pro MRD model XRD

Zeiss Supra 50 VP model Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yüzey morfolojisi ve kimyasal analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.3. Zeiss Supra 50 VP model SEM

3.1.3. Elektriksel ölçümler

Elektriksel ölçümler Signatone marka 4-nokta prob cihazı ile yapılmıştır. 4-nokta prob tekniği ile filmlerin rezistivite (özdirenç) değerleri ölçülmüştür.

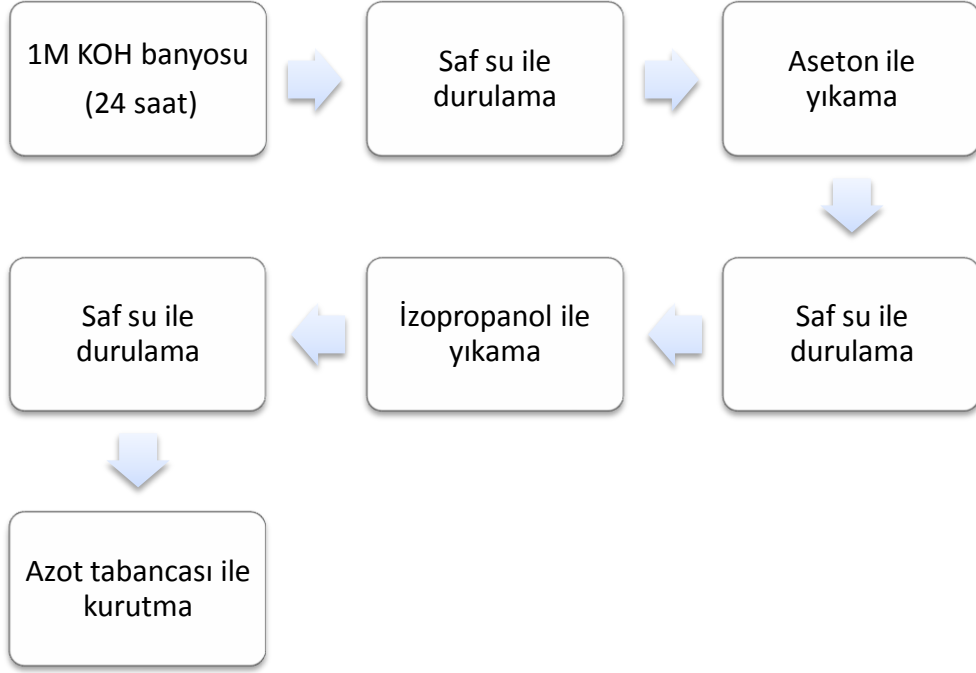


Şekil 3.4. Signatone marka 4-nokta prob cihazı

3.2. Altlıkların Hazırlanması

İnce film kaplamalarında kullanılan altlıklar filmlere mekanik olarak destek sağladığı gibi elektronik uygulamalarda genellikle yalıtkan olarak da kullanılır. İnce film altlıklarda uzun vadeli kararlı olma ihtiyacı, altlıkların filmin özelliklerini değiştirebilecek şekilde kimyasal olarak etkileşmemesini zorunlu kılmaktadır. Altlıklar mekanik olarak dayanıklı olmalı ve filmin yapışmasını yeterli miktarda sağlamalıdır. Ayrıca belirli elektriksel ve diğer parametrelere sahip filmler oluşturabilmek için altlığın yüzeyi düz ve pürüzsüz ve temiz olmalıdır. Genellikle bütün şartları aynı anda sağlayan bir malzeme bulmak zordur. Polikristal filmler için altlık olarak genellikle camlar, erimiş silis (fused silica) ve seramikler kullanılır. Tek-kristal büyütme için sıkça kullanılan malzemeler ise tek kristal alkali halojenler, silisyum, germanyum, safir ve mikadır. Farklı camların alkali içerikleri, özellikle sodyum içeriği çok önemlidir. Yüksek alkali içeren altlıklar filmlerin elektriksel ve diğer özelliklerinde kararsızlığa sebep olur. Örneğin Na_2O , %4 konsantrasyona kadar hareketsizdir; bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda, özellikle yüksek sıcaklıklarda ve şiddetli elektrik alan altında cam içinde oldukça kolay hareket edebilir. Daha fazla düzlük ve kimyasal pasiflik (Na difüzyonunu önlemek gibi) için altlığın yüzeyi SiO_2 tabakası ile kaplanır [39].

Kaplamalar $24 \times 24 \text{ mm}^2$ ebatlarında ve 0,17 mm kalınlığında borosilikat cam altlıklar üzerine uygulanmıştır. Altlıklar ilk olarak 1M'lık KOH çözeltisinde 24 saat bekletilmiştir ve sonrasında saf su ile durulanmış, aseton ile yıkanmış, tekrar saf su ile durulanıp isopropanol ile yıkanmıştır. Son olarak ise tekrar saf su ile durularak azot tabancası kullanılarak nemsiz ortamda kurutulmuştur (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Cam altlık temizleme süreci

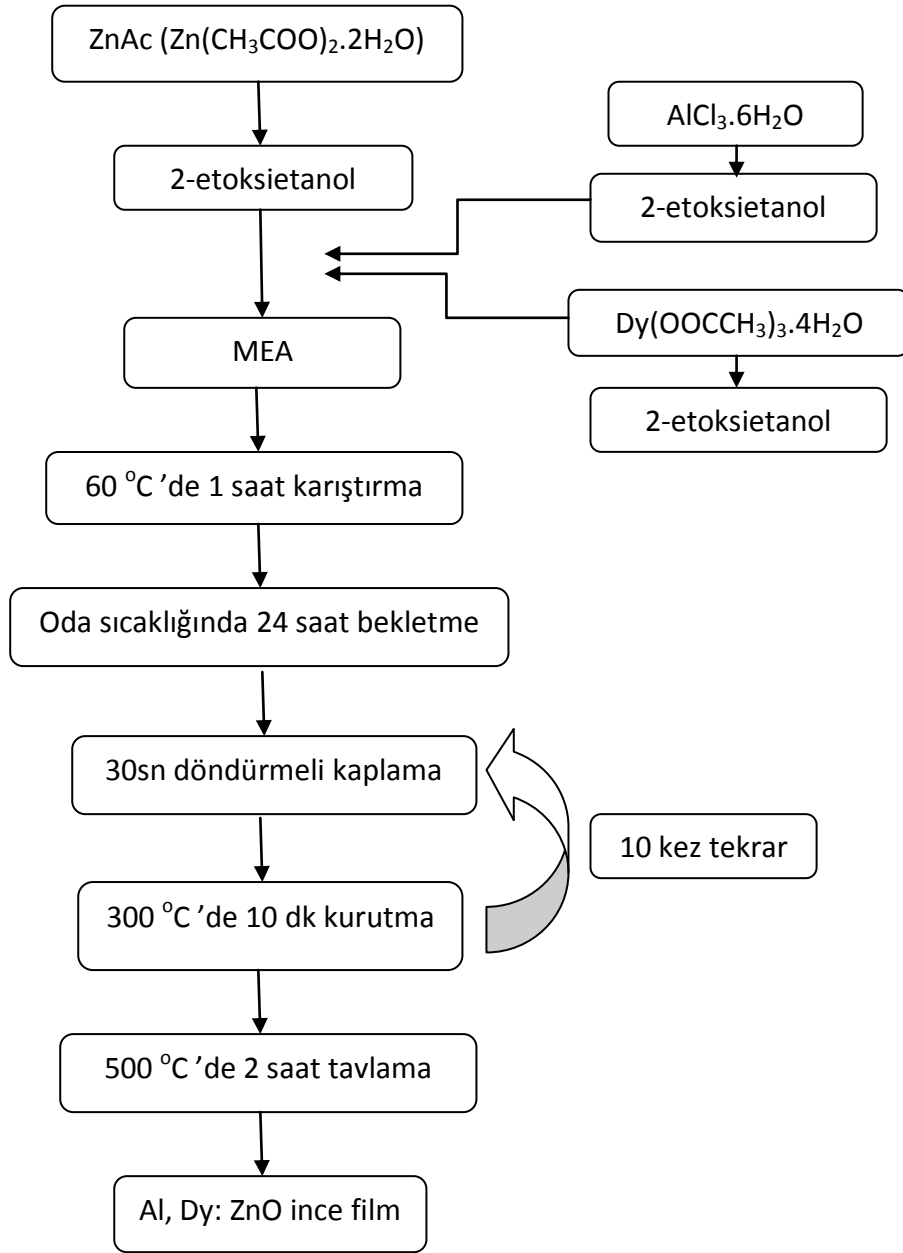
3.3. Sol-Jel Oluşturma ve Kaplama

Al, Dy: ZnO filmlerini sol jel metoduyla elde etmek için başlangıç çözeltisi olarak çinko asetat dihidrat [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] (%99,5, Merck); çözücü olarak 2-etoksietanol ($C_4H_{10}O_2$, %99, Merck) ve stabilizer olarak monoetanolamin (MEA) (C_2H_7NO , %98+, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Çözelti, molaritesi 0,5M, stabilizör miktarı ise Zn:MEA 1:1 oranında olacak şekilde hazırlanmıştır. Katkı maddesi olarak alüminyum klorür heksahidrat ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, %99, Alfa Aesar) ve Disprozyum(III) asetat tetrahidrat [$Dy(OOCCH_3)_3 \cdot 4H_2O$, %99,99, Alfa Aesar] kullanılmış ve toplam katkı miktarı %2 olacak şekilde, farklı oranlarda (Dy:Al 0:1, 1:3, 1:1, 3:1 ve 1:0), 2-etoksietanol içinde çözülerek katkılandırma yapılmıştır. Hazırlanan bu çözelti karışımları $60^\circ C$ 'de 1 saat süre ile karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında ışık almayacak şekilde 24 saat bekletilerek sarımtırak renkte jel elde edilmiştir.



Şekil 3.6. Laurell WS-400B-6NPP/Lite döner kaplayıcı

Kaplama için hazırlanan çözeltiler altlık üzerine damlalık kullanılarak damlatılmış ve Laurell WS-400B-6NPP/Lite döner kaplayıcıda 750, 1000 ve 1500 rpm devirde 30s döndürülmüştür. Numuneler, kaplama işleminden sonra organik atıklardan kurtulmak ve çözücülerin buharlaşması için 300 °C sıcaklıkta 10dk kurutulmuştur. Bu işlemler 10 kez tekrarlanarak filmler elde edilmiştir. Elde edilen bu filmler daha sonra 500 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile tavlama işlemine tabi tutularak film oluşumu gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.7’de, Al, Dy: ZnO ince film oluşturma süreci görülmektedir.



Şekil 3.7. Al, Dy: ZnO ince film oluşturma süreci

Çizelge 3.1'de hazırlanan Al, Dy: ZnO ince film numunelerinin isimleri ve içerdiği katkı miktarları görülmektedir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan Al, Dy: ZnO ince film kompozisyonları

Numune adı	Al katkı miktarı (% at.)	Dy katkı miktarı (% at.)
AZO	2	0
DA ₃ ZO	1.5	0.5
DAZO	1	1
D ₃ AZO	0.5	1.5
DZO	0	2

4. DENEY SONUÇLARI

Hazırlanan ince filmlerin, yapısal, optik ve elektriksel karakterizasyon sonuçları bu bölümde yer almaktadır.

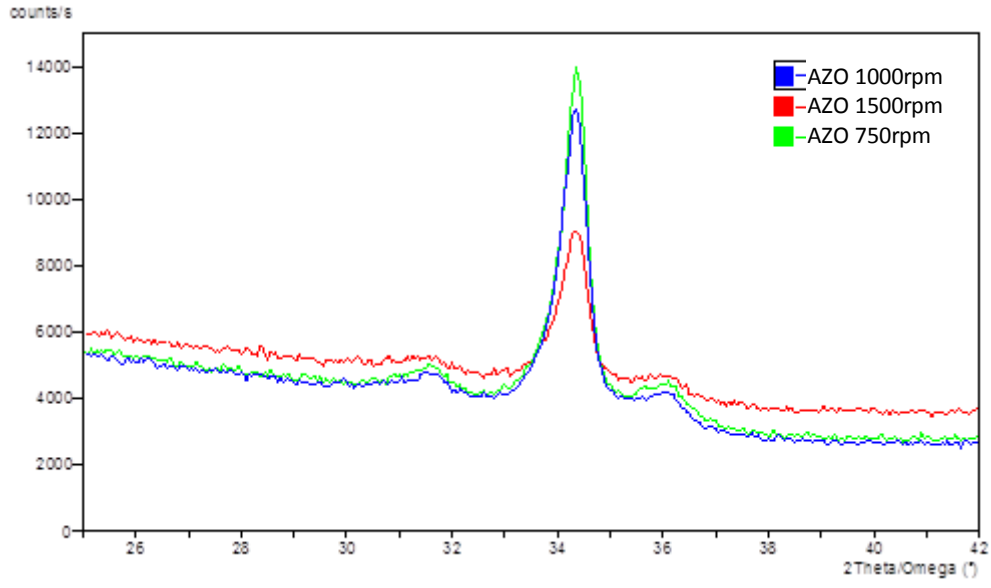
4.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Al, Dy: ZnO ince filmlerin X-ışınları kırınımı spektrumları ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelenerek film yapısı karakterize edilmiştir.

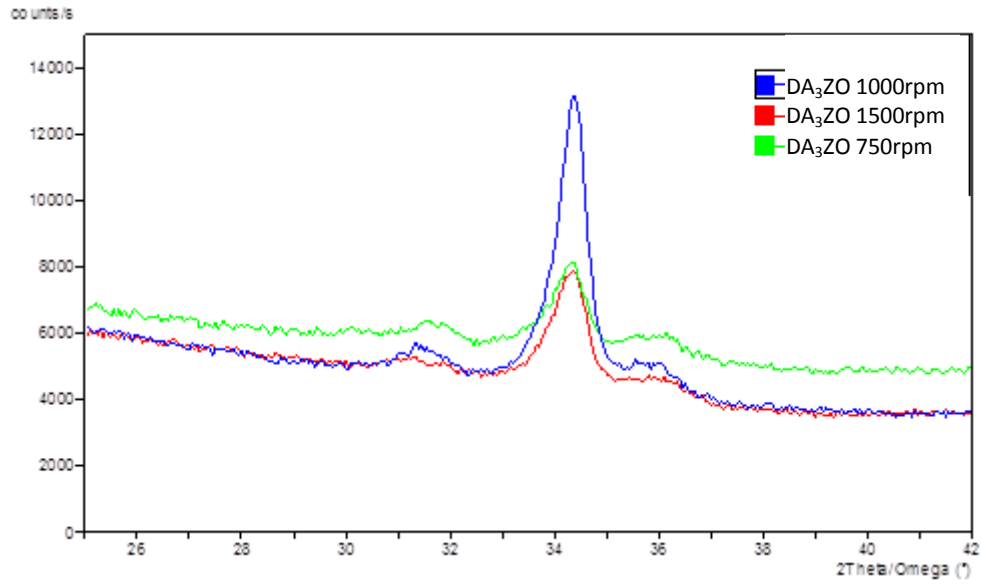
4.1.1. X-ışınları kırınımı

Sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve 750, 1000 ve 1500 rpm dönme hızlarında döner kaplayıcıda kaplanmış alüminyum ve disprozium katkılı çinko oksit Al, Dy: ZnO ince filmlerin XRD spektrumları şekil 4.1-4.6'da görülmektedir. Tüm dönme hızlarında ve tüm numunelerde ZnO ince filme ait karakteristik pikler elde edilmiştir. Bu durum, altlık yüzeyinde, çinko oksit'in kristalleştiğini göstermektedir ve bu kristaller hekzagonal yapıdadır. Grafiklerde görülen pikler (002) yansıma düzlemine karşılık gelmekte olup literatürde alınan sonuçlarla uyumludur [23, 63, 64].

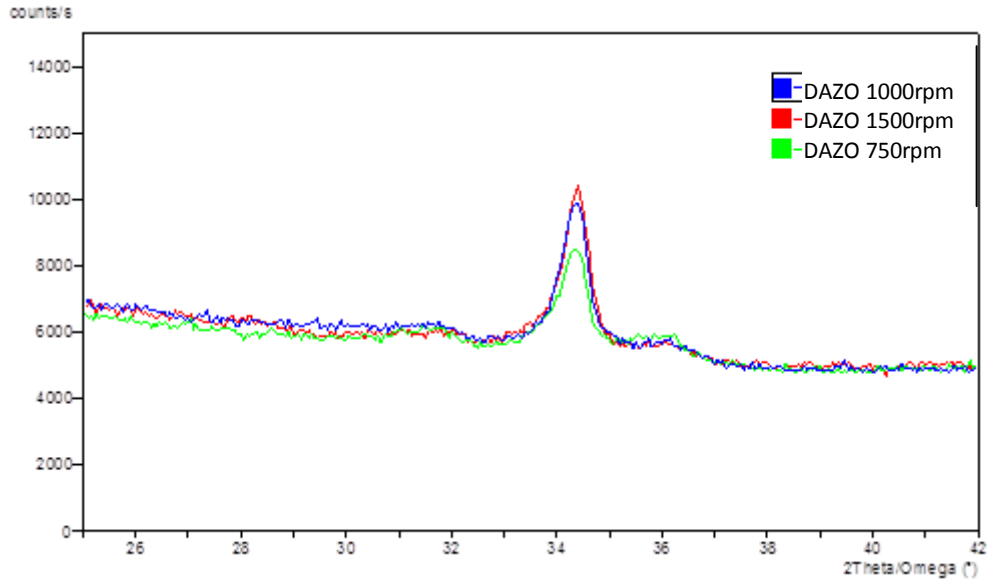
Filmlerin x-ışını kırınım paternleri incelenerek optimum dönme hızı belirlenebilir. Elde edilen piklere göre genel olarak 1000 rpm dönme hızında hazırlanmış numunelerde daha iyi kristalleşme olduğu anlaşılmaktadır. Bunun sebebi olarak, 750 rpm dönme hızında kaplama yapıldığında altlık yüzeyinde kalan fazla miktarda sıvının hızlı bir şekilde buharlaşarak yapıdaki boşluk miktarını artırmış olduğu, 1500 rpm dönme hızında kaplama yapıldığında ise jel yapının merkezkaç kuvveti etkisi ile daha fazla dağılarak küçük tane boyutlu film oluşumuna sebep olduğu, düşünülmektedir.



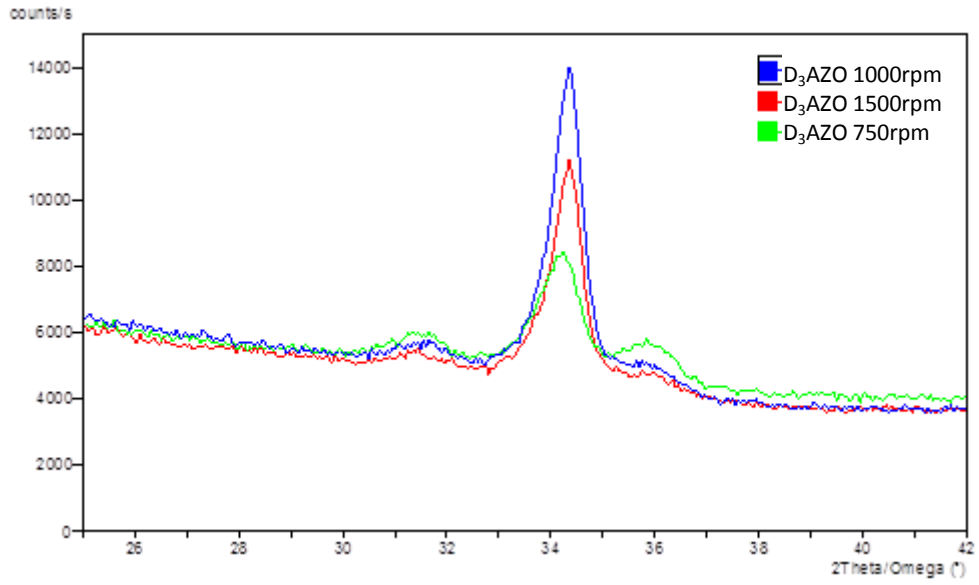
Şekil 4.1. AZO ince filmlerin XRD spektrumları



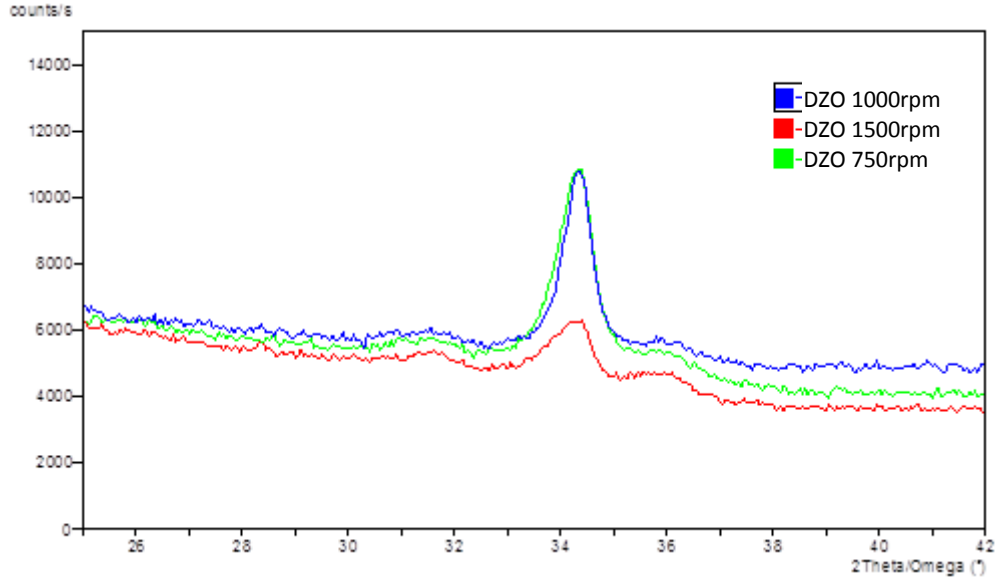
Şekil 4.2. DA₃ZO ince filmlerin XRD spektrumları



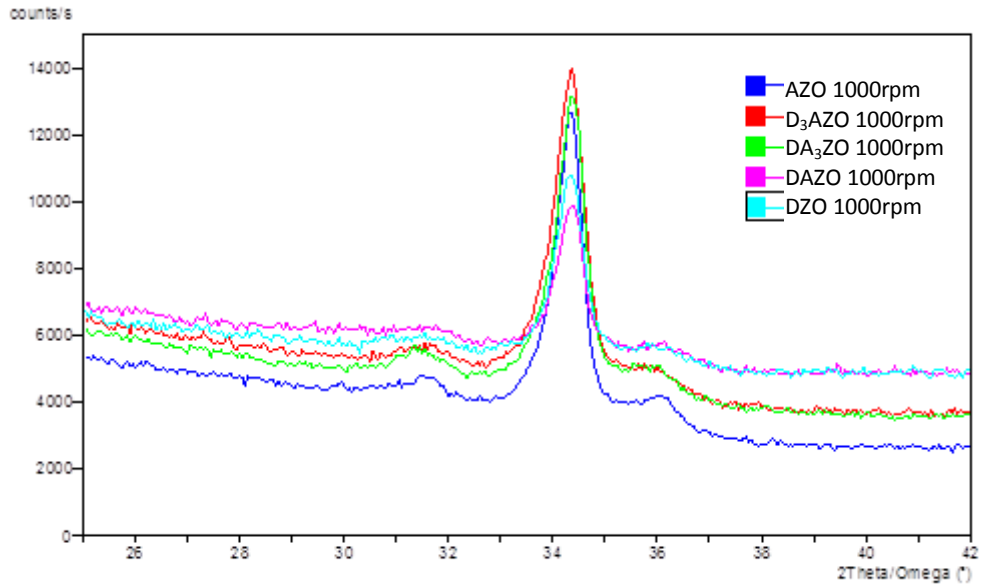
Şekil 4.3. DAZO ince filmlerin XRD spektrumları



Şekil 4.4. D₃AZO ince filmlerin XRD spektrumları



Şekil 4.5. DZO ince filmlerin XRD spektrumları



Şekil 4.6. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış AZO, D₃AZO, DA₃ZO, DAZO ve DZO ince filmlerin XRD spektrumları.

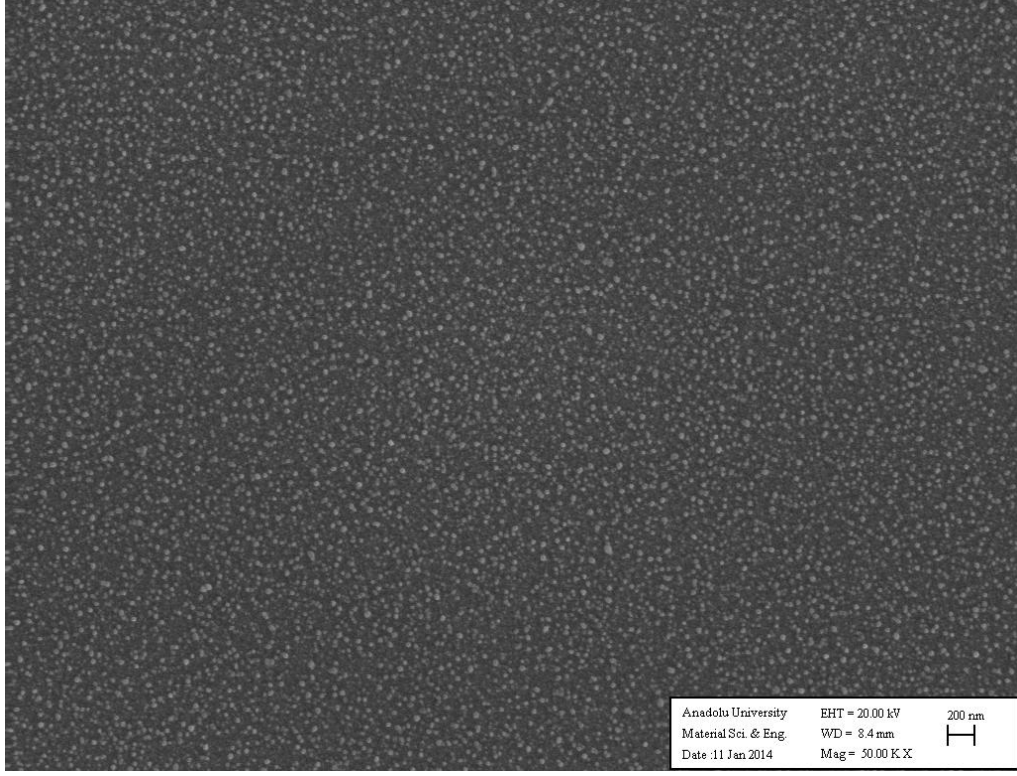
Şekil 4.6’da görülen 1000 rpm dönme hızında kaplanmış Al, Dy: ZnO ince filmlerin XRD paternleri incelendiğinde, AZO, DA₃ZO ve D₃AZO numunelerinin pik şiddetlerinin birbirine oldukça yakın olduğu, DZO ve DAZO numunelerinin ise nispeten daha düşük olduğu görülmektedir. Dy³⁺ iyonu yarıçapı (0.91 Å), Zn²⁺

iyonu yarıçapından (0.74 Å) daha büyüktür ve bu durum %2 oranında Dy³⁺ katkısı ile kristal yapının deformasyonuna sebep olmuş olabilir [37]. DAZO numunesinin pik şiddetinin, daha yüksek miktarda Dy³⁺ içeren DZO numunesinden daha düşük olmasının sebebi ise numune yüzeyinde homojen bir tane dağılımının sağlanamamış olması olabilir. Bu durum numunelerin SEM karakterizasyonu bölümünde açıklanacaktır.

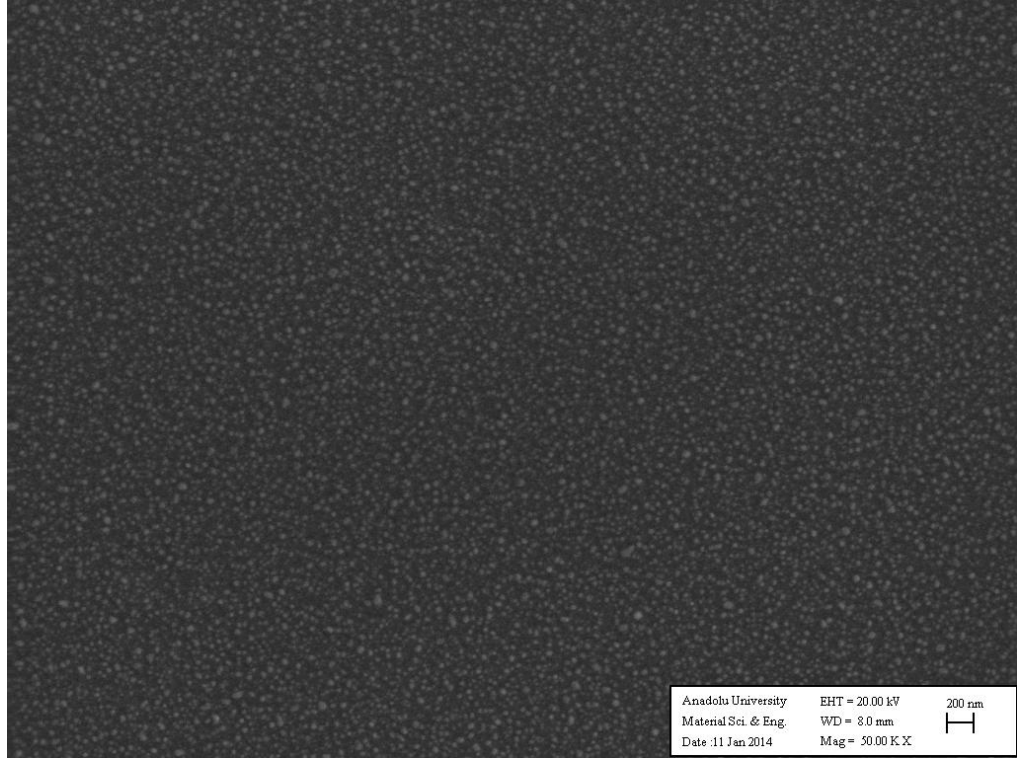
4.1.2. SEM karakterizasyonu

Al ve Dy katkılı ZnO ince filmlerin yüzey morfolojileri SEM kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.7–4.13’deki görüntülere bakıldığında 750 ve 1500 rpm dönme hızında kaplanan AZO ve 1000 rpm dönme hızında kaplanan AZO, D₃AZO, DA₃ZO ve DZO numunelerinin film yüzeyinin homojen olduğu ve yüksek miktarda poroziteye sahip olduğu görülmektedir. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış DAZO numunesinde ise homojenitenin sağlanamadığı, yüzeyde ağ şeklinde tane birikimleri olduğu görülmektedir. Kaplamalarda altlıkların çok iyi bir şekilde temizlenmesi gerektiği bilinmektedir. Bu numunede altlık yüzeyindeki kirliliklerin tam olarak giderilememiş olmasının bu duruma sebep olabileceği düşünülmektedir.

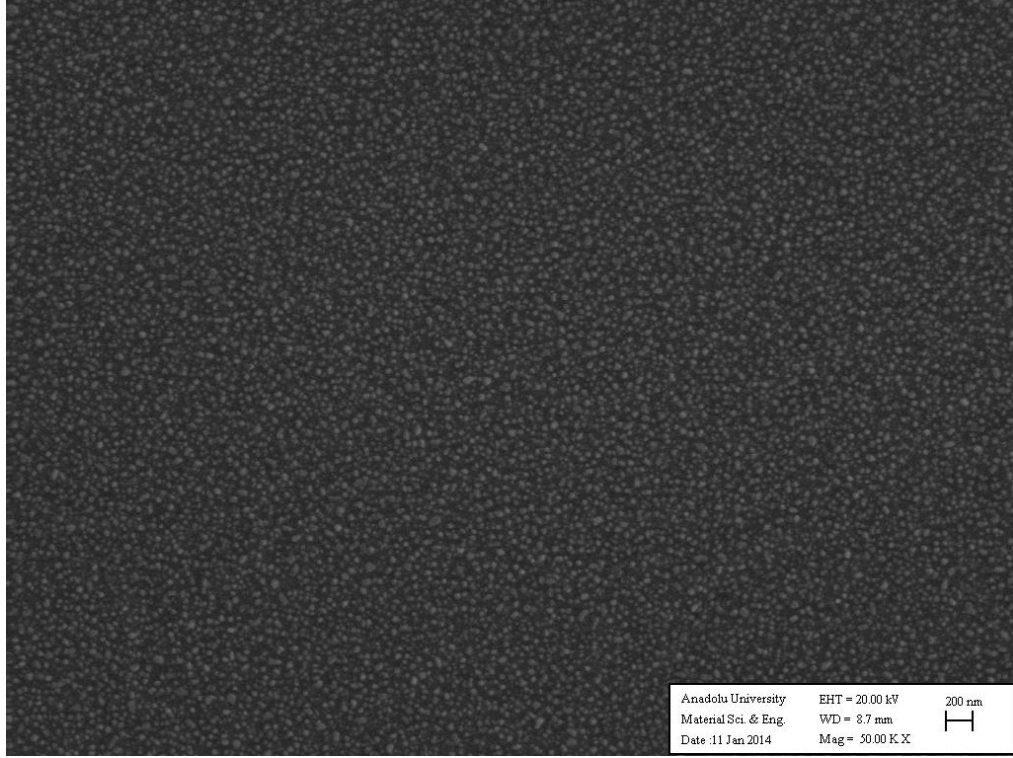
Film yüzeylerinin yüksek miktarda poroziteye sahip olması elektron hareketini kısıtladığından ince filmin elektriksel özelliklerine önemli derecede etki etmektedir. Film yüzeyinde görülmekte olan ZnO tanelerinin ortalama boyut dağılımının 10-40 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir.



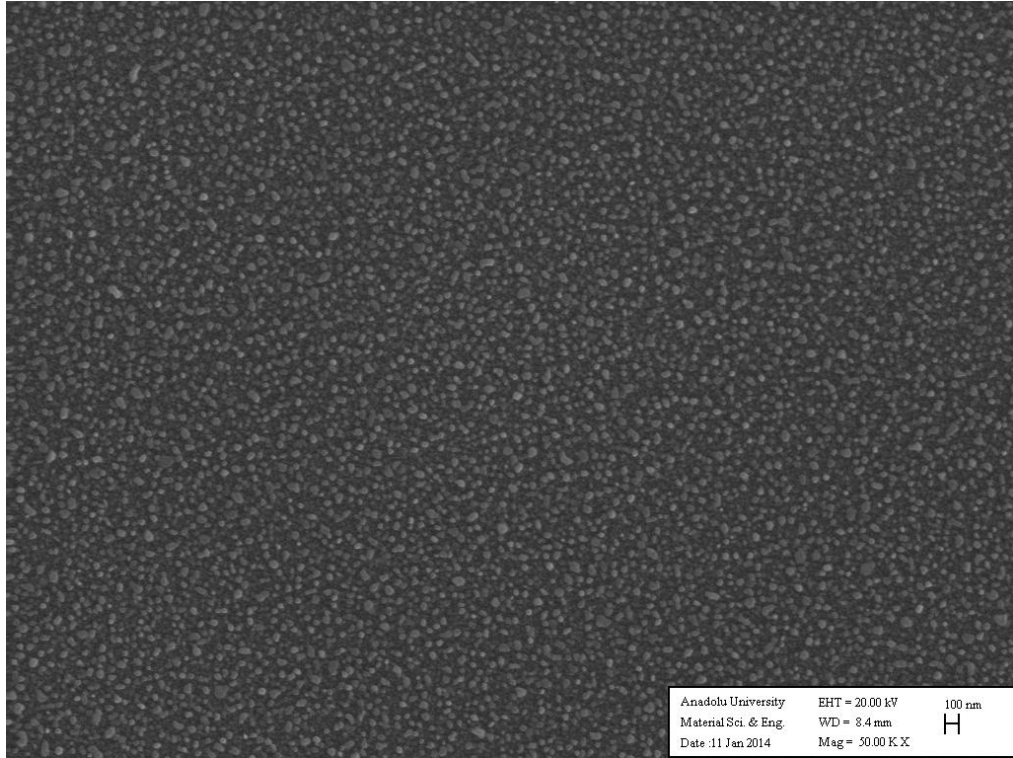
Şekil 4.7. 750 rpm dönme hızında kaplanmış AZO numunesinin SEM görüntüsü



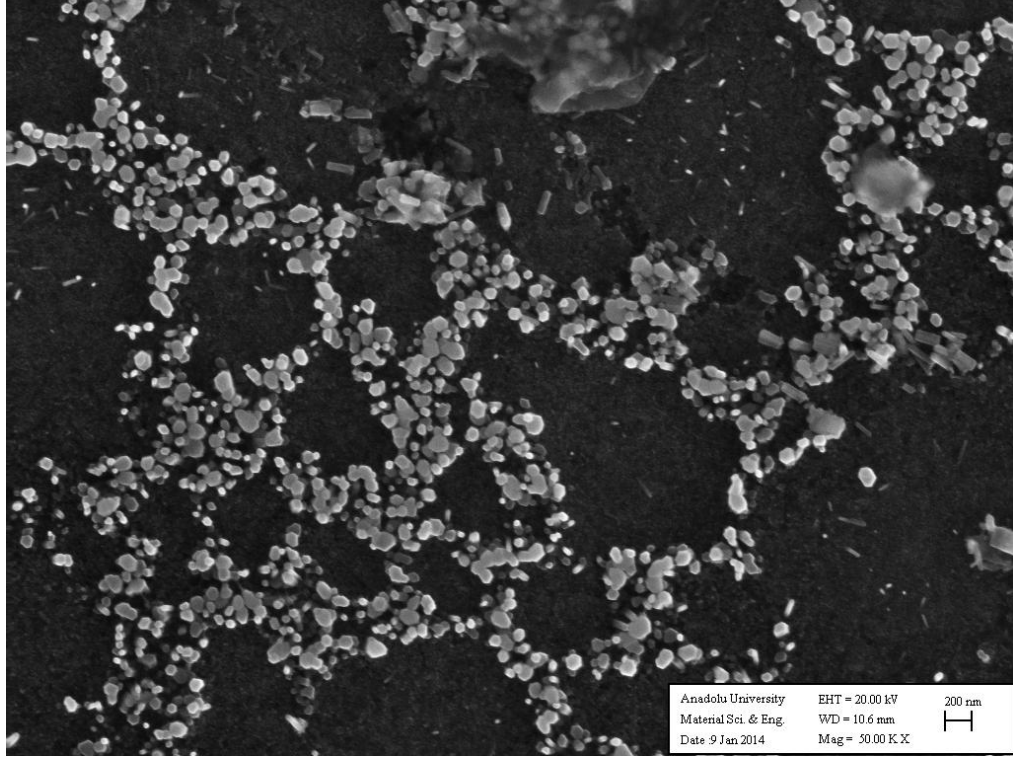
Şekil 4.8. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış AZO numunesinin SEM görüntüsü



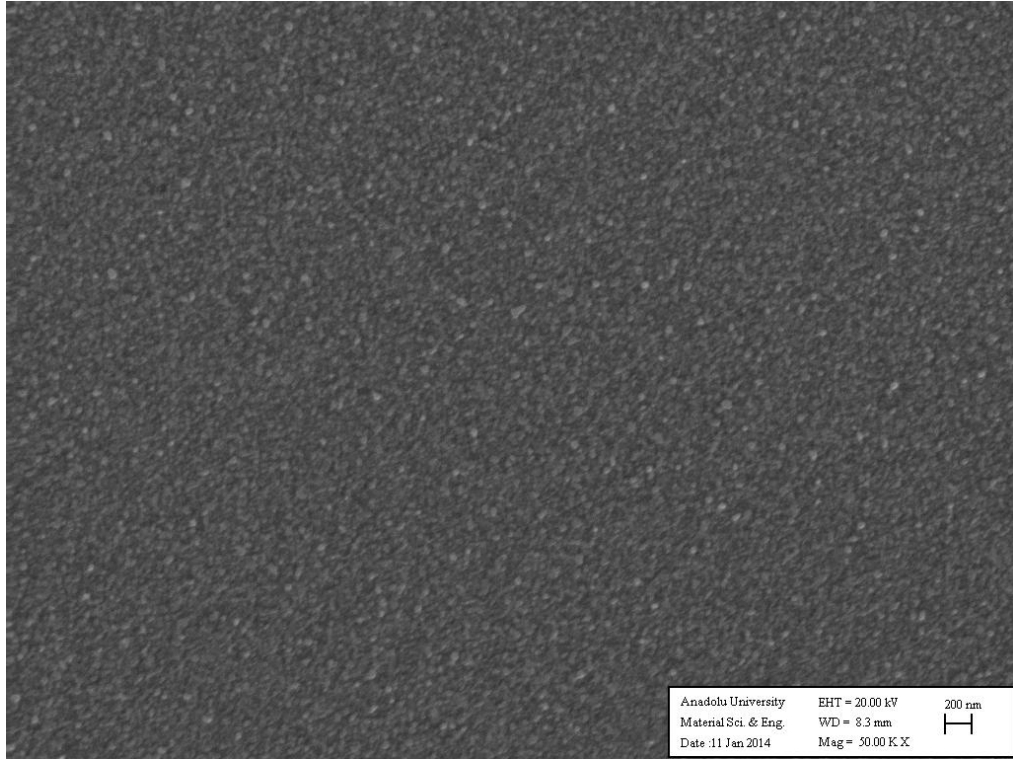
Şekil 4.9. 1500 rpm dönme hızında kaplanmış AZO numunesinin SEM görüntüsü



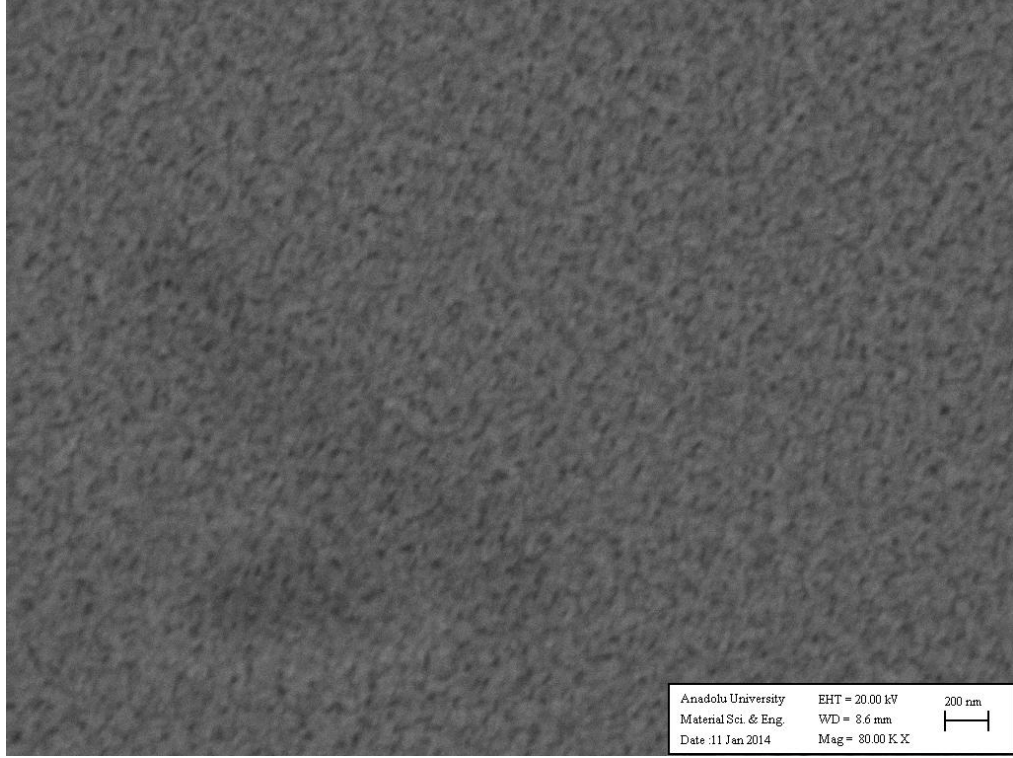
Şekil 4.10. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış DA₃ZO numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 4.11. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış DAZO numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 4.12. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış D₃AZO numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 4.13. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış DZO numunesinin SEM görüntüsü

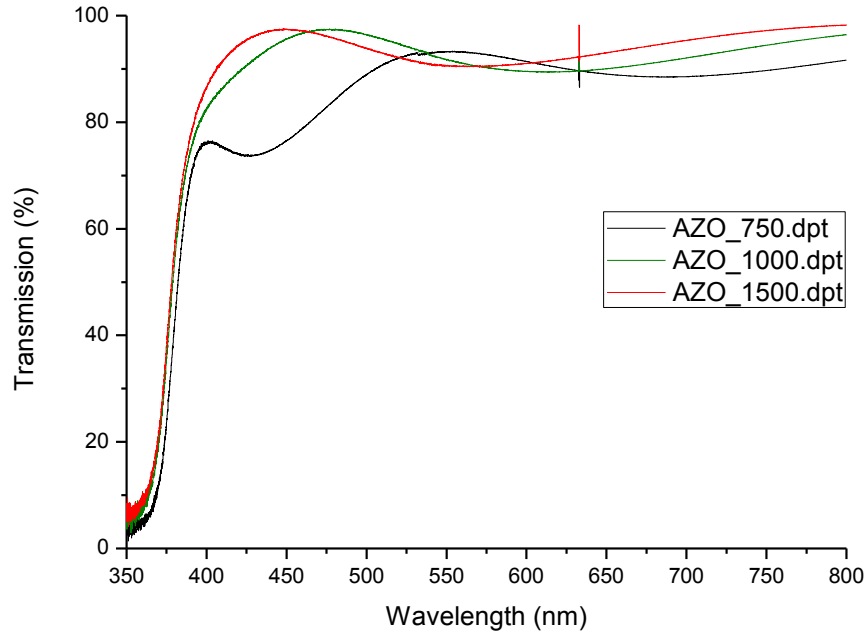
Herhangi bir malzemenin SEM’de incelenebilmesi için, malzeme yüzeyinin iletken olması gerekmektedir. Eğer yüzey iletken değilse, altın yada paladyum gibi iyi bir iletken ile kaplanır. Kaplamaya gerek kalmadan SEM analizi yapılabilmesi, numunelerin bu inceleme için yeterince iletken olduğunu göstermektedir. AZO, D₃AZO, DA₃ZO ve DAZO numunelerinin SEM görüntüleri bu düşüncüyü doğrulamıştır. Fakat şekil 4.13’de görüldüğü gibi 1000 rpm dönme hızında kaplanmış DZO numunesinin yüzeyi, yeterince iletken olmadığından dolayı şarjlanmış ve bulanık bir görüntüye sebep olmuştur. Böylece numuneleri kendi aralarında iletkenlik açısından da bu analiz ile karşılaştırmak mümkün olmuştur.

4.2. Optik Geçirgenlik

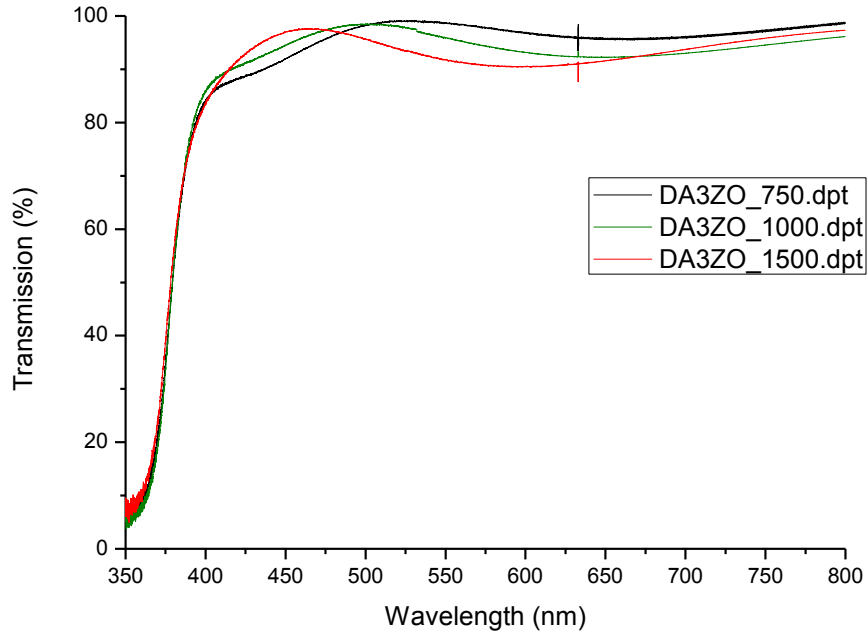
Sol-jel yöntemi ile döner kaplayıcı kullanılarak hazırlanmış ince filmlerin optik karakterizasyonları, görünür bölge dalga boyu aralığında (400 – 800 nm) yapılmıştır. Optik geçirgenlik ölçümü için silisyum diyod (Si-diode) ve galyum

fosfat (GaP) ışık dedektörleri kullanılmıştır. Şekil 4.14-4.19'daki ince film numunelerinin optik geçirgenlik grafiklerine bakıldığında AZO, DA₃ZO, D₃AZO ve DZO numunelerinin oldukça iyi optik özelliklere sahip oldukları görülmektedir. Bu numunelerin optik geçirgenlik değerlerinin %90'ın üzerinde olduğu belirlenmiştir.

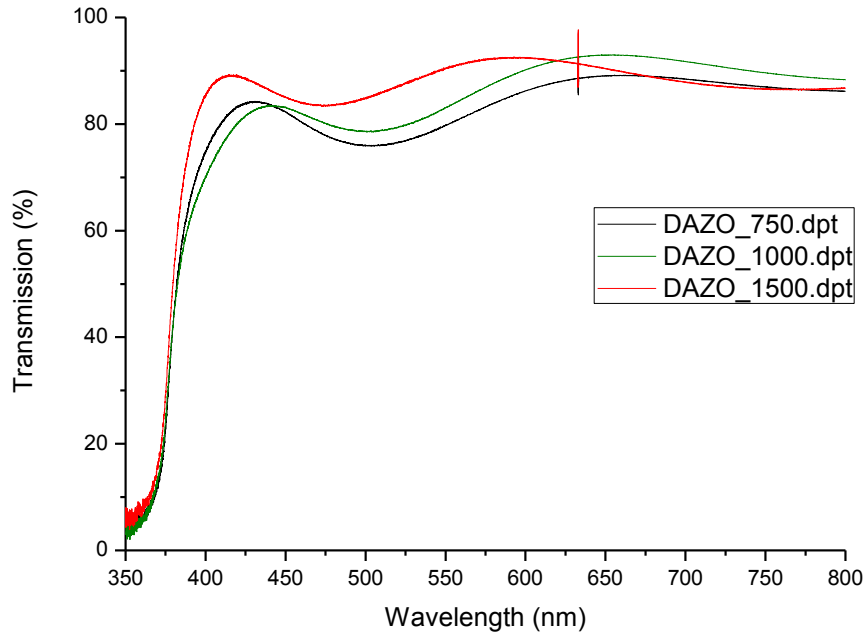
Al:Dy oranı 1 olan DAZO numunelerinin optik geçirgenlik değerlerinin ise %75-85 aralığında olduğu görülmektedir. Bu durumun, şekil 4.16'da gösterilen, 1000 rpm dönme hızında kaplanmış DAZO numunesinin SEM görüntüsünden de anlaşıldığı üzere, film yüzeyinin homojenliği ile ilgili olduğu yada diğer numunelerden homojenlik açısından daha zayıf olması nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



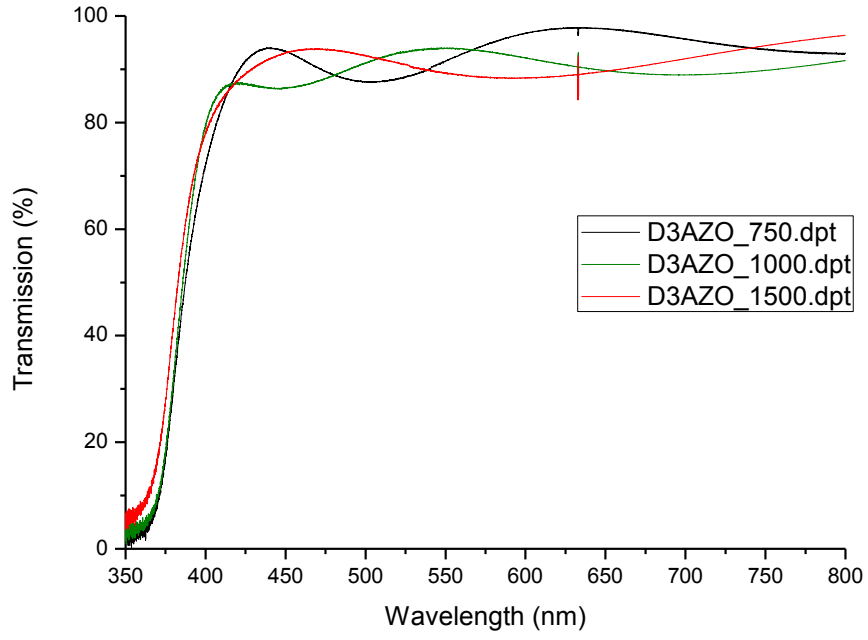
Şekil 4.14. AZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları



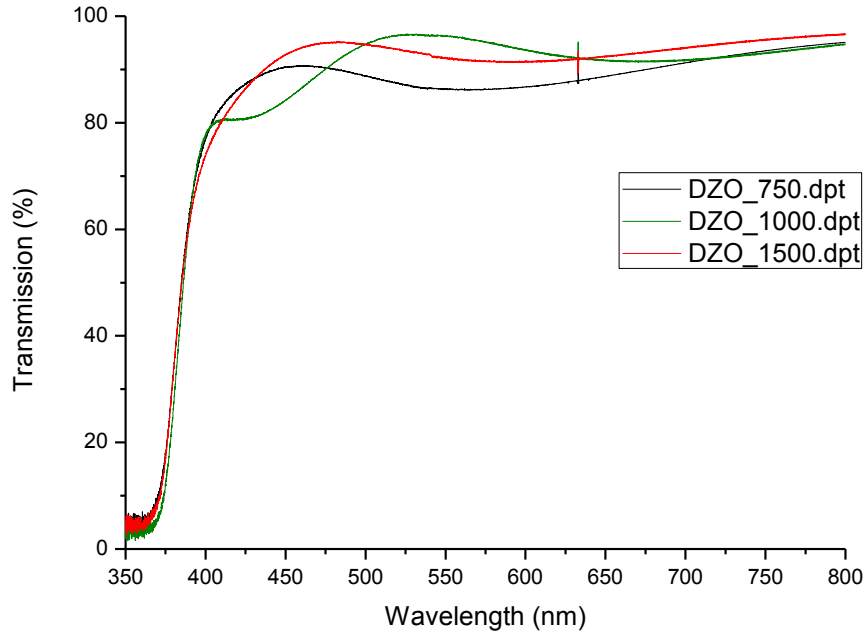
Şekil 4.15. DA₃ZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları



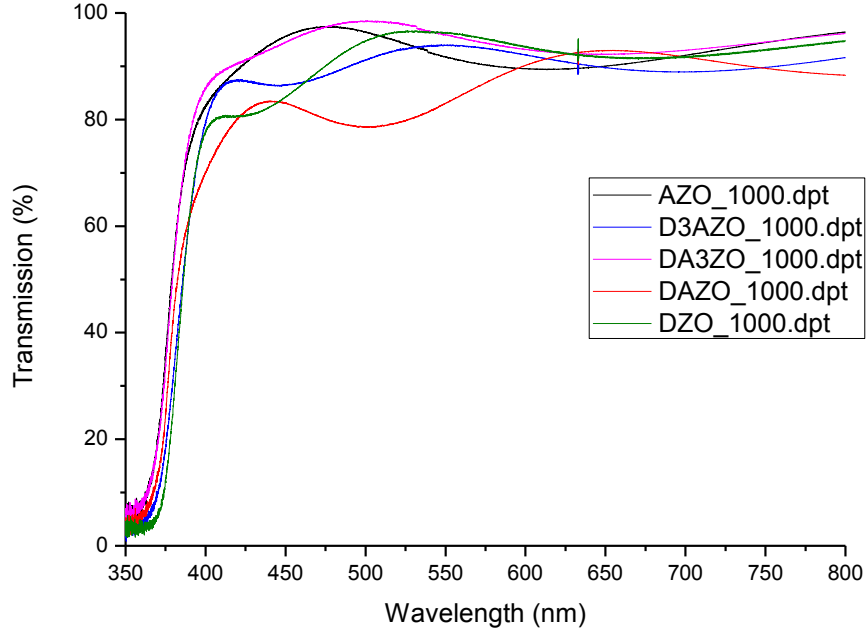
Şekil 4.16. DAZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları



Şekil 4.17. D₃AZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları



Şekil 4.18. DZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları



Şekil 4.19. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış AZO, D₃AZO, DA₃ZO, DAZO ve DZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları

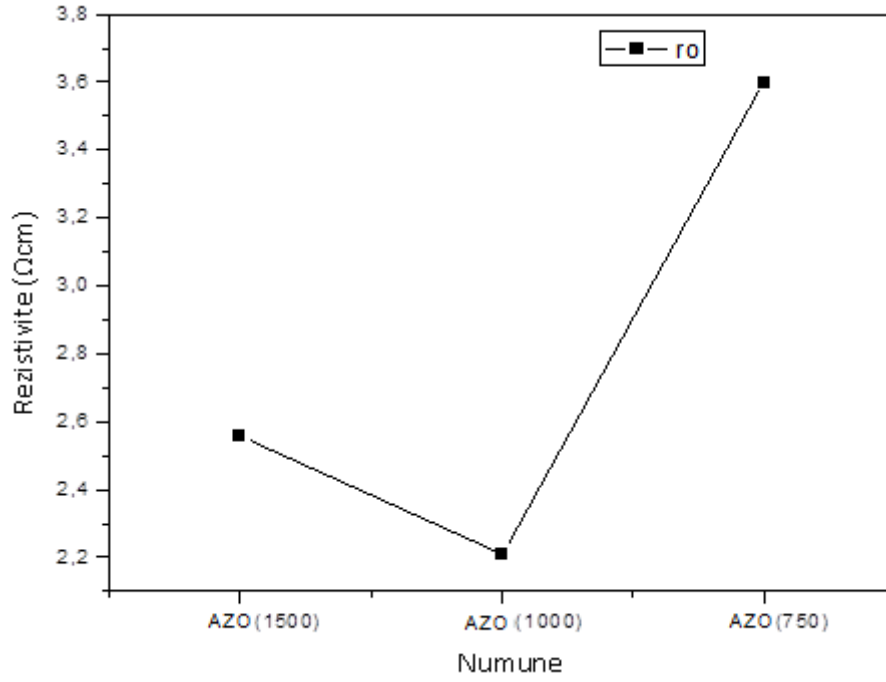
Numunelerin optik geçirgenlik grafiklerinde hafif bir dalgalanma görülmektedir, bu dalgalanmalara, ince filmi oluşturan tabakalar arasındaki girişim olayının sebep olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.19’da görülen 1000 rpm dönme hızında kaplanmış AZO, D₃AZO, DA₃ZO, DAZO ve DZO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde ve SEM analizlerinde görülen DAZO numunesinin homojen olmayan yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulduğunda, düşük dalgaboylu bölgede Al³⁺ katkısı arttıkça geçirgenliğin arttığı görülmektedir. Bu duruma literatürde de rastlanmış ve Burstein-Moss etkisi olarak adlandırılan bant aralığı genişlemesi ile açıklanmıştır [63]. Ayrıca, atom yarıçapı daha küçük olan Al³⁺, Zn⁺² yerine geçtiğinde atomlar arasındaki boşluk artmış ve foton geçişleri kolaylaşmıştır.

4.3. Elektriksel İletkenlik

Al, Dy: ZnO ince filmlerin elektriksel iletkenliği 4 nokta prob tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Bu teknikte film yüzeyine akım verilerek voltaj değeri okunmuş ve direnci hesaplanmıştır. Filmlerin direnç ve boyut değeri kullanılarak öz dirençleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.1'de filmlerin öz direnç değeri görülmektedir.

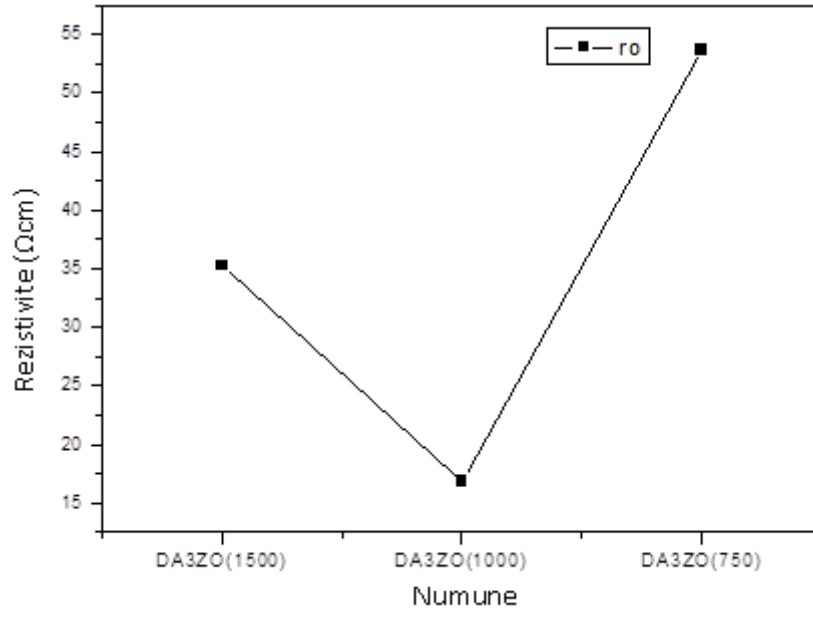
Çizelge 4.1. Al, Dy: ZnO ince öz direnç değeri

Numune	Dönme hızı (rpm)	Rezistivite (Ωcm)
AZO	1500	2,6
	1000	2,2
	750	3,6
DA ₃ ZO	1500	35,3
	1000	16,9
	750	53,7
DAZO	1500	133,9
	1000	324,8
	750	3536,0
D ₃ AZO	1500	609,2
	1000	295,0
	750	281,1
DZO	1500	13532,4
	1000	Ölçülemedi
	750	Ölçülemedi

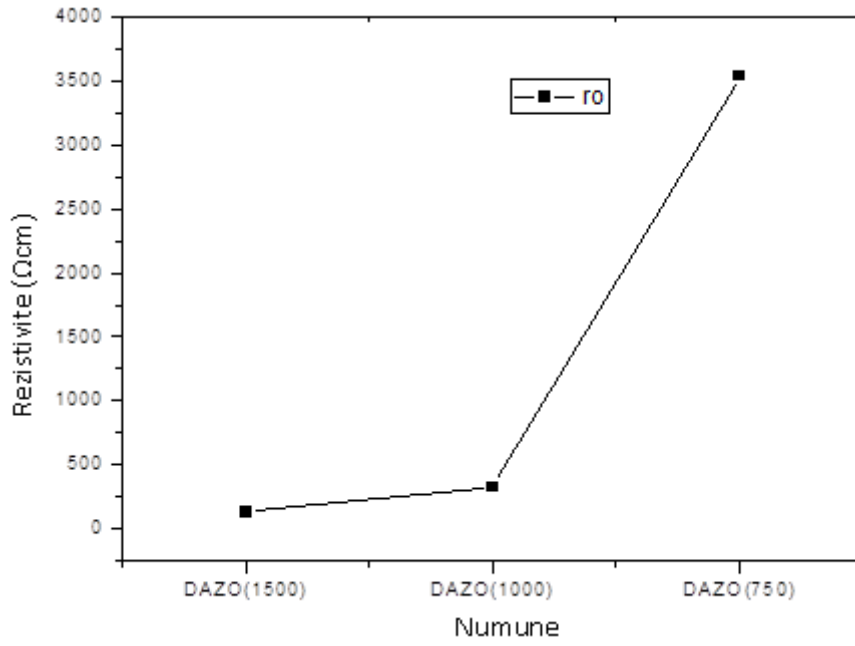


Şekil 4.20. AZO ince filmlerin özdirenç değerleri

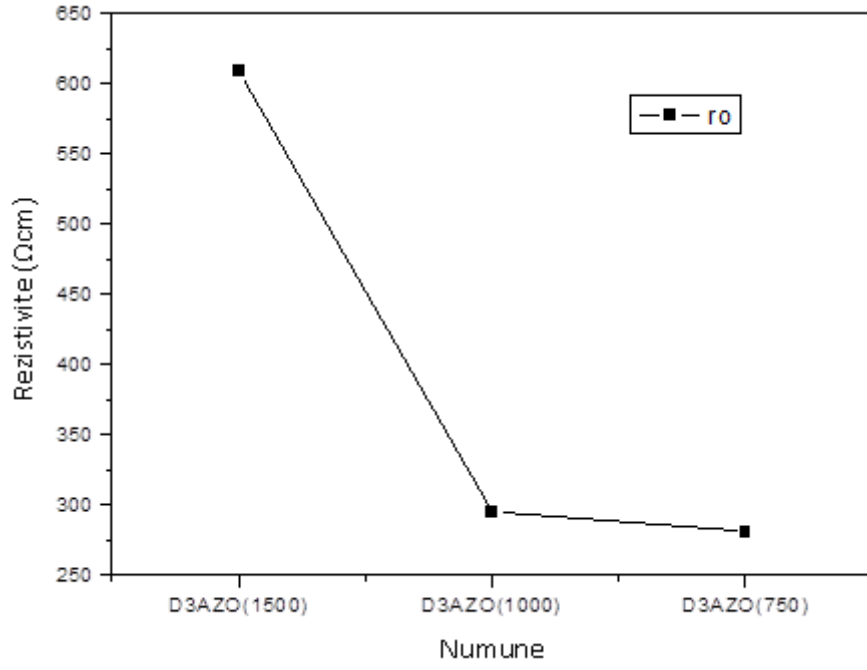
AZO numunelerinde 750, 1000 ve 1500 rpm dönme hızlarında hazırlanan ince filmlerden en iletken olan numune 2,2 Ωcm düşük özdirenç değerine sahip olan 1000 rpm dönme hızında kaplanmış olan ince filmidir. Literatürde birçok çalışmada AZO ince filmlerinin özdirenç değerleri $10^{-2} - 10^{-4}$ Ωcm mertebesindedir [12-16]. Fakat yüksek özdirenç sonuçlarına da rastlanmıştır [64]. İletkenliğin düşük olmasına, tane sınırlarında Al_2O_3 ayrışması ile altlık mobilitesinin düşmesininin sebep olduğu düşünülmektedir.



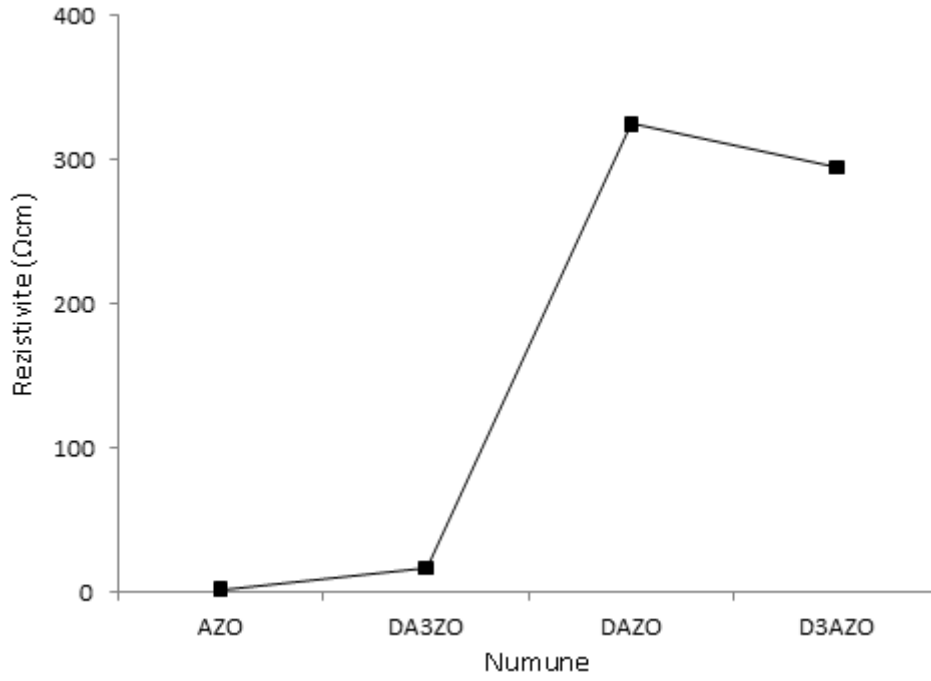
Şekil 4.21. DA₃ZO ince filmlerin öz direnç değerleri.



Şekil 4.22. DAZO ince filmlerin öz direnç değerleri



Şekil 4.23. D₃AZO ince filmlerin özdirenç değerleri



Şekil 4.24. 1000 rpm dönme hızında kaplanan AZO, D₃AZO, DA₃ZO ve DAZO ince filmlerin özdirenç değerleri

Çizelge 4.1`de gösterilmiş olan Al, Dy: ZnO ince filmlerin özdirenç değerlerine bakıldığında, en düşük dirence dolayısı ile en yüksek iletkenlik değerine sahip olan filmler AZO numuneleridir. 5 farklı kompozisyon ile üretilmiş ince filmlerde Al^{3+} katkı miktarı arttığında iletkenliğin de arttığı görülmektedir. Bunun sebebi, Al^{3+} iyonlarının Zn^{2+} sitesinde yer alarak yapıya fazladan 1 elektron vermesi ile iletkenliğe katkı sağlamış olmasıdır. DZO numunelerinde 750 ve 1000 rpm dönme hızlarında elde edilen ince filmlerin direnç değerleri ölçülememiştir, bunun sebebi olarak, direnç değerlerinin, 4-nokta prob cihazı tarafından okunamayacak kadar büyük olduğu düşünülmektedir. 1500 rpm dönme hızında kaplanmış olan DZO numunesinin özdirenç değerinin $1,35 \times 10^4$ gibi büyük bir değerde olması bu düşüncüyü doğrulamaktadır. Şekil 4.24`de görülen 1000 rpm dönme hızında hazırlanmış numunelerin özdirenç değerlerine bakıldığında, %1 Al^{3+} içeren DAZO numunesinin özdirencinin %0,5 Al^{3+} içeren D_3AZO numunesinin özdirencinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu duruma, SEM görüntülerinde, 1000 rpm dönme hızında hazırlanmış DAZO numunesinin yüzeyinde görülen, elektriksel iletimi kısıtlayabilecek olan, boşlukların sebep olduğu düşünülmektedir. Literatürde, ince film yüzeyinde oluşan porozitelerin elektriksel iletimi düşürdüğü görülmüştür [65].

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Al ve Dy katkılı ZnO bileşimin, döner kaplayıcı ile kaplanarak ince film oluşturulmuştur. Oluşan bu filmlerin, yapısal, optik ve elektrik özellikleri incelenmiştir.

Filmlerin x-ışını kırınım desenlerine bakılarak oluşan Al, Dy: ZnO ince filmin (002) düzleminde kristalleştiği, yapının hekzagonal yapıda olduğu ve optimum dönme hızının 1000 rpm olduğu anlaşılmıştır. SEM görüntüleri incelenerek yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinilmiştir. Film yüzeylerinin oldukça gözenekli olduğu görülmüş ve elektriksel iletkenliğin düşük olmasının sebebinin filmin gözenek miktarı ile ilgili olduğu düşünülmüştür. 1000 rpm dönme hızında kaplanmış DAZO numunesinin homojen olmaması filmin optik özelliklerini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu durum, homojen olmayan film yüzeyi ve filmin kaplanmış olduğu borosilikat cam yüzeyinin temizleme işlemlerinin hassas bir şekilde yapılamamış olması ile ilişkilendirilmiştir.

Ayrıca, AZO, D3AZO, DA3ZO ve DZO numunelerinin optik özelliklerinin, Al^{+3} , $Dy^{+3} \rightarrow Zn^{+2}$ yer değişimi ile %90'ın üzerinde geçirgenlik değeri ile oldukça iyi bir performans gösterdiği görülmüştür.

İnce filmlerde, Al miktarı arttıkça ve buna bağlı olarak Dy miktarı azaldıkça elektriksel iletkenliğinin arttığı sonucuna varılmıştır. Elektriksel özelliklerin geliştirilebilmesi açısından film yüzeyinde porozitenin azaltılması gerektiği düşünülmektedir. Porozite miktarının azaltılabilmesi için, viskozite kontrollü bir sol hazırlanması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Hartnagel, H.L., Dawar, A.L., Jain, A.K. ve Jagadish, C., *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [2] Znaidi, L., Illia, G.J.A.A.S., Benyahia, S., Sanchez, C. ve Kanaev, A.V., “Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application”, *Thin Solid Films*, **428**, 257–262, 2003.
- [3] Lee, J.H. ve Park, B.O., “Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method”, *Thin Solid Films*, **426**, 94–99, 2003.
- [4] Kuo, S.Y., Chen, W.C. ve Cheng, C.P., “Investigation of annealing-treatment on the optical and electrical properties of sol-gel-derived zinc oxide thin films”, *Superlattices and Microstructures*, **39**, 162–170, 2006.
- [5] Maity, R., Kundoo, S. ve Chattopadhyay, K.K., “Electrical characterization and Poole-Frenkel effect in sol-gel derived ZnO:Al thin films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **86**, 217–227, 2005.
- [6] Fay, S., Kroll, U., Bucher, C., Vallat-Sauvain, E. and Shah, A., “Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells:temperature-induced morphological changes”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **86**, 385–397, 2005.
- [7] Chen, X.L., Xu, B.H., Xue, J.M., Zhao, Y., Wei, C.C., Sun, J., Wang, Y., Zhang, X.D. ve Geng, X.H., “Boron-doped zinc oxide thin films for large area solar cells grown by metal organic chemical vapor deposition”, *Thin Solid Films*, **515**, 3753–3759, 2007.
- [8] Ayouchi, R., Martin, F., Leinen, D. ve Ramos-Barrado, J.R., “Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon”, *Journal of Crystal Growth*, **247**, 497–504, 2003.
- [9] Olvera, M.L., Gomez, H. ve Maldonado, A., “Doping, vacuum annealing, and thickness effect on the physical properties of zinc oxide films deposited by spray pyrolysis”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 1449–1453, 2007.

- [10] Heluani, S.P., Braunstein, G., Villafuerte, M., Simonelli, G. ve Duhalde, S., “Electrical conductivity mechanisms in zinc oxide thin films deposited by pulsed laser deposition using different growth environments”, *Thin Solid Films*, **515**, 2379–2386, 2006.
- [11] Villanueva, Y.Y., Liu, D.R. ve Cheng, P.T., “Pulsed laser deposition of zinc oxide”, *Thin Solid Films*, **501**, 366–369, 2006.
- [12] Chang, J.F., Wang, H.L. ve Hon, M.H., “Studying of transparent conductive ZnO:Al thin films by RF reactive magnetron sputtering”, *Journal of Crystal Growth*, **211**, 93–97, 2000.
- [13] Song, D., Widenborg, P., Chin, W. ve Aberle, A.G., “Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **73**, 1–20, 2002.
- [14] Jiménez-González, A.E., Urueta, J.A.S. ve Suárez-Parra, R., “Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by solgel technique”, *Journal of Crystal Growth*, **192**, 430–438, 1998.
- [15] Schuler, T. ve Aegerter, M.A., “Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings”, *Thin Solid Films*, **351**, 125–131, 1999.
- [16] Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R.C.C. ve Vilarinho, P., “Al-doped ZnO thin films by sol-gel method”, *Surface and Coatings Technology*, **180**, 659–662, 2004.
- [17] Silva, R.F. ve Zaniquelli, M.E.D., “Aluminium-doped zinc oxide films prepared by an inorganic sol-gel route”, *Thin Solid Films*, **449**, 86–93, 2004.
- [18] Valle, G.G., Hammer, P., Pulcinelli, S.H. ve Santilli, C.V., “Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating”, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 1009–1013, 2004.
- [19] Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E. ve Monteiro, R.C.C., “Effect of post-heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO:Al thin films”, *Thin Solid Films*, **502**, 219–222, 2006.
- [20] Sagar, P., Kumar, M. ve Mehra, R.M., “Influence of hydrogen incorporation in sol-gel derived aluminum doped ZnO thin films”, *Thin Solid Films*, **489**, 94–98, 2005.

- [21] Tahar, R.B.H., “Structural and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by sol-gel process”, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 3301–3306, 2005.
- [22] Kuo, S.Y., Chen, W.C., Lai, F.I., Cheng, C.P., Kuo, H.C., Wang, S.C. ve Hsieh, W.F., “Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films”, *Journal of Crystal Growth*, **287**, 78–84, 2006.
- [23] Xu, Z.Q., Deng, H., Li, Y., Guo, Q.H. ve Li, Y.R., “Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol-gel method”, *Materials Research Bulletin*, **41**, 354–358, 2006.
- [24] Xu, Z.Q., Deng, H., Xie, J., Li, Y. ve Zu, X.T., “Ultraviolet photoconductive detector based on Al doped ZnO films prepared by sol-gel method”, *Applied Surface Science*, **253**, 476–479, 2006.
- [25] Fathollahi, V. ve Amini, M.M., “Sol-gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films”, *Materials Letters*, **50**, 235–239, 2001.
- [26] Paul, G.K. ve Sen, S.K., “Sol-gel preparation, characterization and studies on electrical and thermoelectrical properties of gallium doped zinc oxide films”, *Materials Letters*, **57**, 742–746, 2002.
- [27] Paul, G.K. ve Sen, S.K., “Optical properties of some sol-gel-derived gallium-doped ZnO films”, *Materials Letters*, **57**, 959–963, 2002.
- [28] Lee, S.Y. ve Park, B.O., “Electrical and optical properties of In₂O₃-ZnO thin films prepared by sol-gel method”, *Thin Solid Films*, **484**, 184–187, 2005.
- [29] Arredondo, E.J.L., Maldonado, A., Asomoza, R., Acosta, D.R., Lira, M.A.M. ve de la L. Olvera, M., “Indium-doped ZnO thin films deposited by the sol-gel technique”, *Thin Solid Films*, **490**, 132–136, 2005.
- [30] Fujihara, S., Sasaki, C. ve Kimura, T., “Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol-gel-derived ZnO:Li thin films on glass substrates”, *Applied Surface Science*, **180**, 341–350, 2001.
- [31] Liu, J., Weng, W., Ding, W., Cheng, K., Du, P., Shen, G. ve Han, G., “Sol-gel derived (Li, Mg): ZnO films with high c-axis orientation and electrical resistivity”, *Surface and Coatings Technology*, **198**, 274–277, 2005.

- [32] Zhao, D., Liu, Y., Shen, D., Zhang, J., Lu, Y. ve Fan, X., “The dependence of emission spectra of rare earth ion on the band-gap energy of $Mg_xZn_{1-x}O$ alloy”, *Journal of Crystal Growth*, **249**, 163–166, 2003.
- [33] Paul, G.K., Bandyopadhyay, S., Sen, S.K. ve Sen, S., “Structural, optical and electrical studies on sol-gel deposited Zr doped ZnO films”, *Materials Chemistry and Physics*, **79**, 71–75, 2003.
- [34] Fukudome, T., Kaminaka, A., Isshiki, H., Saito, R., Yugo, S. ve Kimura, T., “Optical characterization of Er-implanted ZnO films formed by sol-gel method”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **206**, 287–290, 2003.
- [35] Bahsi, Z.B. ve Oral, A.Y., “Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films”, *Optical Materials*, **29**, 672–678, 2007.
- [36] Huang, H., Ou, Y., Xu, S., Fang, G., Li, M. ve Zhao, X.Z., “Properties of Dy doped ZnO nanocrystalline thin films prepared by pulsed laser deposition”, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2013-2016, 2008.
- [37] Ajimsha, . R.S., Das, A.K., Singh B.N., Misra, P. ve Kukreja L.M., “Structural, electrical and optical properties of Dy doped ZnO thin films grown by buffer assisted pulsed laser deposition”, *Physica E*, **42**, 1838–1843, 2010.
- [38] Bilgin V., *ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi*, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskisehir, 165 s, 2003.
- [39] Eckertova, L., *Physics of Thin Films*, Plenum Press, New York and London, 340 s, 1986.
- [40] Sze S.M., *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons Inc., USA, 868 s, 1981.
- [41] Uzun, Ş., *Sol-gel yöntemiyle büyütülen indiyum katkılı çinko oksit filmlerin elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 72 s, 2012.
- [42] Askeland, D.R., “Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri”, (Çev. M. Erdogan), Cilt 2, *Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Sti., Ankara*, 712 s, 1998.

- [43] Omar M.A., *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*, Addison- Wesley Publishing Company, USA, 669 s, 1993.
- [44] Nadeem M.Y., ve Ahmed W., “Optical Properties of ZnS Thin Films”, *Turk J. Phy.*, **24**, 651- 659, 2000.
- [45] Cullity B.D., “X ışınlarının Difraksiyonu”, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye, 664 s. 1996.
- [46] Natsume Y., ve Sakata H., “Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating”, *Thin Solid Films*, **372**, 30–36, 2000.
- [47] Bedeaux D., ve Vlieger, J., *Optical properties of Surfaces*, World Scientific Publishing, USA, 444 s, 2001.
- [48] Mott N.F., ve Davis E.A., *Electronic process in non-crystalline materials*, Clarendon Press, London, 438 s, 1971.
- [49] Subramanyam T.K., Naidu B.S, ve Uthanna S., “Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films”, *Optical Materials*, **13**, 239–247, 1998.
- [50] Smith W.F., *Principles of materials science and engineering*, McGraw-Hill, Inc., USA, 864 s, 1990.
- [51] Aslan, M.H., Oral, A.Y., “Mensur, E., Gül, A. ve Basaran, E., Preparation of c-axis-oriented zinc-oxide thin films and the study of their microstructure and optical properties”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **82**, 543–552, 2004.
- [52] Chaabouni, F., Abaab, M. ve Rezig, B., “Effect of the substrate temperature on the properties of ZnO films grown by RF magnetron sputtering”, *Materials Science and Engineering B*, **109**, 236–240, 2004.
- [53] Turhan, İ., *TiO₂-VO₂ İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, 2000.*
- [54] Şener, D., *Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 2006.*
- [55] Mensur, E., *Sol-Jel Yöntemi ile CuO İnce Filmlerin ve Mikroyapısal ve Optik Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2002.*

- [56] Jones, R. W., *Fundamental principles of sol-gel technology*, Institute of Metals, London, 1989.
- [57] Sam, E.D., *Saf ve katkılı TiO₂ filmlerin optik, yapısal ve fotoaktivite özellikleri*, Doktora Tezi, I.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [58] Zayim, E.O., *Tungsten oksit ve katkılı tungsten oksit ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, I.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.
- [59] Ghodsi, F.E., *CeO₂-TiO₂ (CeO₂-ZrO₂) ince filmlerinin oluşturulması, optik, yapısal ve bazı elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, I.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1999.
- [60] Brinker, C.J. ve Scherer, G.W., *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., San Diego, 1990.
- [61] Erdoğan, N. H., *P- tipi çinko oksit (ZnO) yarıiletken ince filminin atmalı katodik vakum ark depolama yöntemi ile elde edilmesi ve karakterizasyonu*, Ç.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1-189, 2010.
- [62] Özgür, Ü., Aliyov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., ve Morkoç, H., “A 105 comprehensive review of ZnO materials and devices”, *Journal of applied physics*, **98**, 041301, 2005.
- [63] Wang, M., Lee K. E., Hahn S. H., Kim E. J., Kim S., Chung J. S., Shin E. W., Park C., “Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films”, *Materials Letters*, **61**, 1118–1121, 2007.
- [64] Kim, Y. S. ve Tai, W. P., “Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process”, *Applied Surface Science*, **253**, 4911–4916, 2007.
- [65] Habibia, M.H. ve M. Sardashtia K., “Structure and Morphology of Nanostructured Zinc Oxide Thin Films Prepared by Dip vs. Spin-Coating Methods”, *J. Iran. Chem. Soc.*, **5**, 603-609. 2008.