

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNCE YAYGI ÇİNKO OKSİTİN ISIL BUHARLAŞTIRMA  
YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMESİ VE YAPISAL VE OPTİK  
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Damla BULUT**

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman

Prof. Dr. Mehmet Hikmet YÜKSELİCİ

Temmuz, 2019

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNCE YAYGI ÇİNKO OKSİTİN ISIL BUHARLAŞTIRMA  
YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMESİ VE YAPISAL VE OPTİK  
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Damla BULUT tarafından hazırlanan tez çalışması 26.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

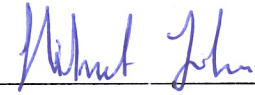
Prof. Dr. Mehmet Hikmet YÜKSELİCİ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

**Jüri Üyeleri**

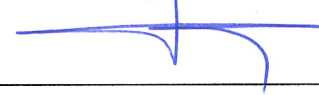
Prof. Dr. Mehmet Hikmet YÜKSELİCİ, Danışman  
Yıldız Teknik Üniversitesi



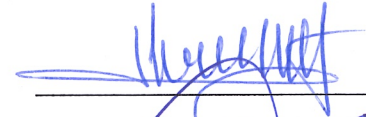
Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN, Üye  
Yıldız Teknik Üniversitesi



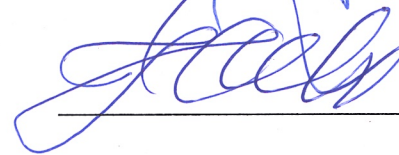
Doç. Dr. Hakkı Tuncay ÖZER, Üye  
İstanbul Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR, Üye  
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Hilmi ÜNLÜ, Üye  
İstanbul Teknik Üniversitesi



Danışmanım Prof. Dr. Mehmet Hikmet YÜKSELİCİ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan İnce Yaygı Çinko Oksitin Isıl Buharlaştırma Yöntemi ile Büyütülmesi ve Yapısal ve Optik Özelliklerinin Araştırılması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Damla BULUT





Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün 2014-01-01-DOP-01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

*Anneme, babama ve kardeşime*

## TEŞEKKÜR

---

Tez çalışmam süresince bana destek olan, bilgisini, katkılarını ve yardımlarını benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Hikmet Yükselici'ye çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışma sürecimde SEM ölçümleri için Trakya Üniversitesi'nden Prof. Dr. Şaban Aktaş'a, Raman ölçümleri için Koç Üniversitesi'nden Barış Yağcı'ya, XRD ölçümleri için yine Koç Üniversitesi'nden Ceren Akkaya'ya teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca iyi niyetiyle yanımda olan arkadaşım Mostafa Dadashbaba'ya dostluğu ve yardımları için teşekkür ederim. Çalışmamın son düzlüğünde tanıdığım, varlığı ve desteğiyle bana güç veren Halil Gürsoy'a teşekkür ederim.

Ayrıca Yıldız Teknik Üniversitesi'nden, başta Mesut Balaban olmak üzere, Zaher Nassar, Asuman Bozkurt ve diğer arkadaşlarıma ve yolu Yeditepe Üniversitesi'nden geçmiş, iyi niyetleriyle yanımda olan arkadaşlarım Tuba Şen, Ayçin Bora ve Eray Akkaya'ya teşekkür ederim.

Akademik yolculuk dışındaki hayat yolculuğumda varlığı ve desteği için Serkan Özgün'e teşekkür ederim. Yine varlıklarını içimde bir güç olarak her daim hissedeceğim arkadaşlarım başta Özge ve Gonca olmak üzere Deniz, Ekrem, Ezgi, Figen, Hande, İlkay, İrem, Müge, Sibel K., Sibel, Tuğçe ve Ünsal'a teşekkür ederim.

Hiç kuşkusuz, beni ben yapan ve destekleriyle bu çalışmanın bitimini sabırla bekleyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Damla BULUT

# İÇİNDEKİLER

---

|                                                   |      |
|---------------------------------------------------|------|
| SİMGE LİSTESİ.....                                | viii |
| KISALTMA LİSTESİ.....                             | xi   |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                               | xiii |
| TABLO LİSTESİ.....                                | xix  |
| ÖZET .....                                        | xx   |
| ABSTRACT .....                                    | xxii |
| 1 Giriş .....                                     | 1    |
| 1.1 Literatür Özeti.....                          | 1    |
| 1.1.1 Uygulama Alanları.....                      | 1    |
| 1.1.2 ZnO İnce Yaygı Hazırlama Yöntemleri.....    | 5    |
| 1.1.3 Vakumda Isıl Buharlaştırma Yöntemi.....     | 9    |
| 1.2 Tezin Amacı .....                             | 12   |
| 1.3 Orijinal Katkı.....                           | 12   |
| 2 Kuramsal Altyapı .....                          | 13   |
| 2.1 ZnO'nun Kristal Yapısı.....                   | 13   |
| 2.2 ZnO'nun Buhar Basıncı.....                    | 13   |
| 2.3 X-ışınları Kırınımı.....                      | 15   |
| 2.3.1 Williamson Hall (WH) Analizi .....          | 17   |
| 2.4 Moleküllerdeki Titreşimler .....              | 18   |
| 2.4.1 Kızıl ötesi soğurma ve Raman saçılması..... | 19   |
| 2.4.2 Raman saçılması.....                        | 19   |
| 2.5 Örgü Titreşimleri.....                        | 21   |

|       |                                                                 |     |
|-------|-----------------------------------------------------------------|-----|
| 2.5.1 | Dielektrik sabitleri ve LST ilişkisi .....                      | 23  |
| 2.5.2 | Grüneisen Modeli .....                                          | 26  |
| 2.5.3 | Fonon Kuşatması .....                                           | 27  |
| 2.6   | Optik Soğurma Süreci .....                                      | 29  |
| 2.6.1 | Urbach kuralı.....                                              | 31  |
| 3     | Deneysel Çalışmalar .....                                       | 33  |
| 3.1   | Kazan İçi Fiziksel Büyüklükler ve Numune Hazırlama Süreci ..... | 33  |
| 3.2   | XRD Ölçümleri .....                                             | 41  |
| 3.3   | Raman Saçılma Ölçümleri.....                                    | 53  |
| 3.4   | Optik Soğurma Spektrumları.....                                 | 61  |
| 3.5   | SEM Ölçümleri.....                                              | 67  |
| 3.6   | EDS Ölçümleri.....                                              | 78  |
| 4     | Sonuç ve Öneriler .....                                         | 80  |
| 4.1   | Sonuçlar.....                                                   | 80  |
| 4.1.1 | XRD Sonuçları .....                                             | 80  |
| 4.1.2 | Raman Spektrumu Sonuçları .....                                 | 89  |
| 4.1.3 | Optik Soğurma Spektrumları .....                                | 95  |
| 4.1.4 | SEM Ölçüm Sonuçları.....                                        | 96  |
| 4.2   | Tartışma.....                                                   | 100 |
| 4.3   | Genel Sonuçlar.....                                             | 102 |
|       | Kaynakça .....                                                  | 104 |
|       | Tezden Üretilmiş Yayınlar.....                                  | 111 |

## SİMGE LİSTESİ

---

|                         |                                                           |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $I$                     | Akım                                                      |
| $Z$                     | Atom Numarası                                             |
| $\omega$                | Atomların Boyuta Bağlı (size-dependent) Titreşim Frekansı |
| $P$                     | Basınç                                                    |
| $p^*$                   | Belirli Bir Sıcaklıkta Malzemenin Buhar Basıncı           |
| $\omega_{LO}$           | Boyuna Dalganın Frekansı                                  |
| $m$                     | Buharlaşan Türlerin Kütlesi                               |
| $\theta$                | Buharlaşan Yüzeyin Normali ile Yapılan Aç                 |
| $\lambda$               | Dalga Boyu                                                |
| $k$                     | Dalga Sayısı/Vektörü                                      |
| $q$                     | Dalga Sayısı/Vektörü                                      |
| $E_i$                   | Değerlik Kuşağındaki Elektronun Enerjisi                  |
| $k_i$                   | Değerlik Kuşağındaki Elektronun Momentumu                 |
| $\varepsilon$           | Dielektrik Sabiti                                         |
| $C$                     | Dönme Serbestlik Derecesi                                 |
| $\varepsilon_0$         | Düşük Frekanslı Dielektrik Sabiti                         |
| $E$                     | Elektrik Alan                                             |
| $\omega_{TO}$           | Enine Dalganın Frekansı                                   |
| $\Delta\omega_i^{conf}$ | Fonon Kuşatmasından İleri Gelen Frekans Kayması           |
| $\nu$                   | Frekans                                                   |
| $\varepsilon$           | Gerilme Katsayısı                                         |
| $\Delta\omega_i^{ger}$  | Gerilmeden Kaynaklanan Frekans Kayması                    |

|                   |                                                           |
|-------------------|-----------------------------------------------------------|
| $\gamma$          | Grüneisen Değişkeni                                       |
| $V$               | Hacim                                                     |
| $N$               | Harmonik Salınıcıların Yoğunluğu                          |
| $d_{hkl}$         | $hkl$ Düzlemleri Arasındaki Mesafe                        |
| $\nu$             | Işığın Hızı                                               |
| $I$               | Işık Şiddeti                                              |
| $E_f$             | İletkenlik Kuşağındaki Elektronun Enerjisi                |
| $k_f$             | İletkenlik Kuşağındaki Elektronun Momentumu               |
| $d_{hkl}$         | İnce Yaygı Numuneyi Oluşturan Düzlemler Arasındaki Mesafe |
| $\mu$             | İndirgenmiş Kütle                                         |
| $\hbar$           | İndirgenmiş Planck Sabiti                                 |
| $r$               | Kaynak Altaş Arası Mesafe                                 |
| $\varphi$         | Kaynaktan Altaşa Çizilen Çizginin Altaş ile Yaptığı Aç    |
| $\theta_{hkl}$    | Kırınım Açısı                                             |
| $P_i^{kölçe}$     | Kölçe Durumundaki Tepe Konumu                             |
| $d_{hkl}^{kölçe}$ | Kölçe Yapının Düzlemler Arası Mesafesi                    |
| $P$               | Makroskobik Polarizasyon (Kutuplanma)                     |
| $F$               | Mikroelektrik Alan                                        |
| $hkl$             | Miller İndisleri                                          |
| $T$               | Mutlak Sıcaklık                                           |
| $D$               | Ortamın Elektriksel Yer Değiştirme Vektörü                |
| $a$ ve $c$        | Örgü Sabitleri                                            |
| $\alpha$          | Soğurma Katsayısı                                         |
| $R_{ort}$         | Taneciklerin Ortalama Yarıçapı                            |

|                      |                                                              |
|----------------------|--------------------------------------------------------------|
| $G$                  | Ters Örgü Vektörü                                            |
| $E_u$                | Urbach Enerjisi                                              |
| $E_g$                | Yasak Enerji Kuşak Aralığı                                   |
| $Q$                  | Yük                                                          |
| $\varepsilon_\infty$ | Yüksek Frekanslı Dielektrik Sabiti                           |
| $dN$                 | Yüzey Alanı (cm <sup>2</sup> ) Başına Buharlaşan Atom Sayısı |
| $p$                  | Yüzey Üzerindeki Buharın Basıncı                             |



## KISALTMA LİSTESİ

---

|      |                                      |
|------|--------------------------------------|
| AFM  | Atomik Kuvvet Mikroskobu             |
| AgBr | Gümüş Bromür                         |
| AZO  | Alüminyum Katkılı ZnO                |
| CVD  | Kimyasal Buhar Birikimi              |
| DC   | Doğru Akım                           |
| EDS  | Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy |
| EtOH | Etanol                               |
| FET  | Alan Etkili Transistor               |
| FWHM | Yarı Yükseklikteki Tam Genişlik      |
| GaN  | Galyum Nitrit                        |
| GZO  | Galyum Katkılı ZnO                   |
| hcp  | Altıgen Sıkı Paket                   |
| InP  | İndiyum Fosfit                       |
| IPA  | İzopropanol                          |
| IR   | Infrared/Kızıl ötesi                 |
| LA   | Boyuna Akustik                       |
| LED  | Işık Yayan Diyot                     |
| LO   | Boyuna Optik                         |
| LST  | Lydnanne-Sach-Teller                 |
| MBE  | Moleküler Demet Epitaksi             |
| Num  | Numune                               |
| OD   | Optik Yoğunluk                       |

|       |                                       |
|-------|---------------------------------------|
| PL    | Fotoluminesans                        |
| PLD   | Atmalı Laser Birikimi                 |
| PVD   | Fiziksel Buhar Birikimi               |
| RF    | Radyo Frekansı                        |
| RMS   | Root Mean Square                      |
| SEM   | Taramalı Elektron Mikroskopu          |
| sccm  | Standard Cubic Centimeters per Minute |
| TA    | Enine Akustik                         |
| TCO   | Saydam İletken Oksit                  |
| TO    | Enine Optik                           |
| T-PVD | Isıl Yol ile Fiziksel Buhar Birikimi  |
| TTFT  | Saydam İnce Yaygı Transistör          |
| XRD   | X-ışını Kırınımı                      |
| WH    | Williamson-Hall                       |
| Zn    | Çinko                                 |
| ZnO   | Çinko oksit                           |
| 2-ME  | 2-Mercaptoethanol                     |

## ŞEKİL LİSTESİ

|                   |                                                                                                                                         |    |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.1</b>  | Wurtzite ZnO yapının şematik gösterimi.....                                                                                             | 13 |
| <b>Şekil 2.2</b>  | Zn nin ve Pb nin denge buhar basıncı ile sıcaklık arasındaki ilişki.....                                                                | 14 |
| <b>Şekil 2.3</b>  | Raman saçılması (a) Stokes saçılması (b) Zıt-Stokes saçılması .....                                                                     | 19 |
| <b>Şekil 2.4</b>  | Wurtzite ZnO yapısında atomik titreşimler.....                                                                                          | 22 |
| <b>Şekil 2.5</b>  | Birim hücreinde iki atom bulunan (diatomik) bir örgü için birinci Brillouin bölgesi ve iki adet dispersiyon kolu .....                  | 27 |
| <b>Şekil 2.6</b>  | Sırasıyla, (a) doğrudan ve (b) doğrudan olmayan geçişler için enerji-dalga sayısı grafikleri. $E_g$ yasak enerji kuşak aralığıdır ..... | 30 |
| <b>Şekil 3.1</b>  | Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında kazan içi basıncın zaman ile değişimi.....                                                       | 33 |
| <b>Şekil 3.2</b>  | Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında tungsten kaşık üzerinden geçen akımın zamana bağlı değişimi .....                                | 33 |
| <b>Şekil 3.3</b>  | Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında kazan içi basınç ile tungsten kaşık üzerinden geçen akım değerinin birbiri ile ilişkisi.....     | 34 |
| <b>Şekil 3.4</b>  | Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında tungsten kaşık üzerinden geçen akım ile Zn nin birikim hızının birbiriyle olan ilişkisi.....     | 35 |
| <b>Şekil 3.5</b>  | Zn ince yaygı birikimi sırasında tungsten kaşık üzerinden geçen akım ile Zn birikim kalınlığının birbiri ile ilişkisi .....             | 35 |
| <b>Şekil 3.6</b>  | Vakum kazanının şematik görünümü .....                                                                                                  | 36 |
| <b>Şekil 3.7</b>  | Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında kazan içi basıncın zaman ile değişimi.....                                                       | 37 |
| <b>Şekil 3.8</b>  | Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında tungsten kaşık üzerinden geçen akımın zamana bağlı değişimi .....                                | 38 |
| <b>Şekil 3.9</b>  | Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında kazan içi basınç ile tungsten kaşık üzerinden geçen akım değerinin birbiri ile ilişkisi.....     | 38 |
| <b>Şekil 3.10</b> | 500 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış Zn ince yaygı birikimi için (num 1) elde edilen X-ışını kırınım deseni.....                    | 41 |
| <b>Şekil 3.11</b> | 450 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış Zn ince yaygı birikimi için (num 2) elde edilen X-ışını kırınım deseni.....                    | 42 |
| <b>Şekil 3.12</b> | 500 °C'de 2 saat ısıtıl işlem uygulanmış (num 3) Zn ince yaygı birikimi için elde edilen X-ışını kırınım deseni .....                   | 42 |
| <b>Şekil 3.13</b> | 550 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış (num 4) Zn ince yaygı birikimi için elde edilen X-ışını kırınım deseni .....                   | 43 |

|                   |                                                                                                                                                              |    |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.14</b> | 600 °C’de 2 saat ısıtım uygulanmış (num 5) Zn ince yaygı birikimi için elde edilen X-ışını kırınım deseni .....                                              | 43 |
| <b>Şekil 3.15</b> | 600 °C’de 3 saat ısıtım uygulanmış (num 6) Zn ince yaygı birikimi için elde edilen X-ışını kırınım deseni .....                                              | 44 |
| <b>Şekil 3.16</b> | Isıtım uygulanmamış (num 7) Zn ince yaygı birikimi için elde edilen X-ışını kırınım deseni .....                                                             | 44 |
| <b>Şekil 3.17</b> | 600 °C’de 1 saat ısıtım uygulanmış (num 8) Zn ince yaygı birikimi için elde edilen X-ışını kırınım deseni .....                                              | 45 |
| <b>Şekil 3.18</b> | 600 °C’de 1 saat ısıtım uygulanmış, Cu alttaşı üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4_1) elde edilen X-ışını kırınım deseni .....           | 45 |
| <b>Şekil 3.19</b> | Isıtım uygulanmamış, Cu alttaşı üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4_2) elde edilen X-ışını kırınım deseni ..                             | 46 |
| <b>Şekil 3.20</b> | 500 °C’de 1 saat ısıtım uygulanmış Cu alttaşı üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4_3) elde edilen X-ışını kırınım deseni .....            | 46 |
| <b>Şekil 3.21</b> | 500 °C’de 1 saat ısıtım uygulanmış Zn ince yaygısı için (num 1) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar .....   | 47 |
| <b>Şekil 3.22</b> | 450 °C’de 1 saat ısıtım uygulanmış Zn ince yaygısı için (num 2) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar .....   | 48 |
| <b>Şekil 3.23</b> | 500 °C’de 2 saat ısıtım uygulanmış Zn ince yaygısı için (num 2) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı sonucu ile edilen sonuçlar ..... | 48 |
| <b>Şekil 3.24</b> | 550 °C’de 1 saat ısıtım uygulanmış Zn ince yaygısı için (num 4) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar .....   | 49 |
| <b>Şekil 3.25</b> | 600 °C’de 2 saat ısıtım uygulanmış Zn ince yaygısı için (num 5) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar .....   | 49 |
| <b>Şekil 3.26</b> | 600 °C’de 3 saat ısıtım uygulanmış Zn ince yaygısı için (num 6) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar .....   | 50 |
| <b>Şekil 3.27</b> | Isıtım uygulanmamış Zn ince yaygısı için (num 7) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar .....                  | 50 |

|                   |                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.28</b> | 600 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış Zn ince yaygısı için (num 8) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar.....                             | 51 |
| <b>Şekil 3.29</b> | 600 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış, Cu üzerine biriktirilmiş Zn ince yaygısı için (num 4_1) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar..... | 51 |
| <b>Şekil 3.30</b> | Isıl işlem uygulanmamış, Cu üzerine biriktirilmiş Zn ince yaygısı için (num 4_2) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar .....                 | 52 |
| <b>Şekil 3.31</b> | 500 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış, Cu üzerine biriktirilmiş Zn ince yaygısı için (num 4_3) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar..... | 52 |
| <b>Şekil 3.32</b> | 500 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış Zn ince yaygı birikimi için (num 1) elde edilen Raman spektrumu .....                                                                              | 53 |
| <b>Şekil 3.33</b> | 450 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış Zn ince yaygı birikimi için (num 2) elde edilen Raman spektrumu .....                                                                              | 54 |
| <b>Şekil 3.34</b> | 500 °C'de 2 saat ısıtıl işlem uygulanmış Zn ince yaygı birikimi için (num 3) elde edilen Raman spektrumu .....                                                                              | 54 |
| <b>Şekil 3.35</b> | 550 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış Zn ince yaygı birikimi için (num 4) elde edilen Raman spektrumu .....                                                                              | 55 |
| <b>Şekil 3.36</b> | 600 °C'de 2 saat ısıtıl işlem görmüş Zn ince yaygı birikimi için (num 5) elde edilen Raman spektrumu.....                                                                                   | 55 |
| <b>Şekil 3.37</b> | 600 °C'de 3 saat ısıtıl işlem görmüş Zn ince yaygı birikimi için (num 6) elde edilen Raman spektrumu.....                                                                                   | 56 |
| <b>Şekil 3.38</b> | Isıl işlem uygulanmamış Zn ince yaygı birikimi (num 7) için elde edilen Raman spektrumu.....                                                                                                | 56 |
| <b>Şekil 3.39</b> | 600 °C'de 1 saat ısıtıl işlem görmüş Zn ince yaygı birikimi için (num 8) elde edilen Raman spektrumu.....                                                                                   | 57 |
| <b>Şekil 3.40</b> | 600 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış, Cu ince yaygı birikimi için (num 4_1) elde edilen Raman spektrumu. ....                                                                           | 57 |
| <b>Şekil 3.41</b> | 600 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış, ince yaygı Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4_1) elde edilen Raman spektrumu. ....                                 | 58 |
| <b>Şekil 3.42</b> | Isıl işlem uygulanmamış, Cu ince yaygı birikimi için (num 4_2) elde edilen Raman spektrumu.....                                                                                             | 58 |
| <b>Şekil 3.43</b> | Isıl işlem uygulanmış, ince yaygı Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4_2) elde edilen Raman spektrumu..                                                        | 59 |

|                   |                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.44</b> | 500 °C'de 1 saat ısıtım uygulanmış, Cu ince yaygı birikimi için (num 4_3) elde edilen Raman spektrumu. ....                                                                                       | 59 |
| <b>Şekil 3.45</b> | 500 °C'de 1 saat ısıtım uygulanmış, ince yaygı Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4_3) elde edilen Raman spektrumu .....                                             | 60 |
| <b>Şekil 3.46</b> | Optik soğurma deney düzeneğinin şematik gösterimi.....                                                                                                                                            | 61 |
| <b>Şekil 3.47</b> | 500 °C'de 1 saat (num1), 450 °C'de 1 saat (num2), 550 °C'de 1 saat (num4) ve 600 °C'de 1 saat (num8) ısıtım uygulanmış numunelere ait optik yoğunluğun karesi ile enerji arasındaki değişim ..... | 62 |
| <b>Şekil 3.48</b> | 600 °C'de 2 saat (num5), 600 °C'de 3 saat (num6), 600 °C'de 1 saat (num8) ısıtım uygulanmış numunelere ait optik yoğunluğun karesi ile enerji arasındaki değişim.....                             | 62 |
| <b>Şekil 3.49</b> | 500 °C'de 2 saat (num3), 600 °C'de 3 saat (num6) ısıtım uygulanmış numunelere ait optik yoğunluğun karesi ile enerji arasındaki değişim.....                                                      | 63 |
| <b>Şekil 3.50</b> | 600 °C'de 1 saat (num 4_1), 500 °C'de 1 saat (num 4_3) ısıtım uygulanmış numunelere ait optik yoğunluğun karesi ile enerji arasındaki değişim.....                                                | 63 |
| <b>Şekil 3.51</b> | 500 °C'de 1 saat (num1), 450 °C'de 1 saat (num2), 550 °C'de 1 saat (num4) ve 600 °C'de 1 saat (num8) ısıtım uygulanmış numunelere ait lnOD ile enerji arasındaki değişim. ....                    | 64 |
| <b>Şekil 3.52</b> | 600 °C'de 2 saat (num5), 600 °C'de 3 saat (num6) ve 600 °C'de 1 saat (num8) ısıtım uygulanmış numunelere ait lnOD ile enerji arasındaki değişim.....                                              | 65 |
| <b>Şekil 3.53</b> | 500 °C'de 2 saat (num3) ve 600 °C'de 3 saat (num6) ısıtım uygulanmış numunelere ait lnOD ile enerji arasındaki değişim. ...                                                                       | 65 |
| <b>Şekil 3.54</b> | 600 °C'de 1 saat (num 4_1), 500 °C'de 1 saat (num 4_3) ısıtım uygulanmış numunelere ait lnOD ile enerji arasındaki değişim ...                                                                    | 66 |
| <b>Şekil 3.55</b> | 500 °C'de 1 saat ısıtım uygulanmış (num1) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri .....                                                                                                     | 68 |
| <b>Şekil 3.56</b> | 450 °C'de 1 saat ısıtım uygulanmış (num2) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri .....                                                                                                     | 69 |
| <b>Şekil 3.57</b> | 500 °C'de 2 saat ısıtım uygulanmış (num3) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri .....                                                                                                     | 70 |
| <b>Şekil 3.58</b> | 600 °C'de 2 saat ısıtım uygulanmış (num5) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri .....                                                                                                     | 71 |

|                   |                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.59</b> | 600 °C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış (num6) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri .....                                                               | 72 |
| <b>Şekil 3.60</b> | Isıl işlem uygulanmamış (num7) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri .....                                                                                | 73 |
| <b>Şekil 3.61</b> | 600 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış (num8) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri .....                                                               | 74 |
| <b>Şekil 3.62</b> | 600 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış (num 4_1) Cu ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri .....                                                            | 75 |
| <b>Şekil 3.63</b> | 600 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış, Cu ince yaygı üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4_1) yüzey görüntüleri .....                        | 74 |
| <b>Şekil 3.64</b> | Isıl işlem uygulanmamış, Cu ince yaygı birikimi için (num 4_2) yüzey görüntüsü .....                                                                              | 75 |
| <b>Şekil 3.65</b> | Isıl işlem uygulanmamış, Cu ince yaygı üzerine oluşturulmuş Zn birikimi için (num 4_2) yüzey görüntüleri.....                                                     | 76 |
| <b>Şekil 3.66</b> | EDS spektrumu ve element içerikleri .....                                                                                                                         | 77 |
| <b>Şekil 4.1</b>  | Sıcaklık 600 °C'de sabit iken, ısıtıl işlem süresinin 1, 2 ve 3 saat değişimi ile elde edilen XRD spektrumlarının karşılaştırması.....                            | 78 |
| <b>Şekil 4.2</b>  | Isıl işlem süresi 1 saatte sabit iken, ısıtıl işlem sıcaklıklarının 450, 500, 550, 600 °C'de değişimi ile elde edilen XRD spektrumlarının karşılaştırılması ..... | 79 |
| <b>Şekil 4.3</b>  | Isıl işlem uygulanmamış, 500 °C'de 2 saat ve 600 °C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelere ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması .....                  | 80 |
| <b>Şekil 4.4</b>  | Tablo 4.1'deki ZnO 002 düzlemi için tanecik boyutu, gerilme ve örgü sabiti gibi fiziksel büyüklüklerin sıcaklık/süre ile değişimi.....                            | 84 |
| <b>Şekil 4.5</b>  | WH sonuçlarından elde edilen gerilme, tanecik boyutu gibi fiziksel büyüklüklerin sıcaklık/süre ile değişimi.....                                                  | 86 |
| <b>Şekil 4.6</b>  | İnce yaygı Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimlerine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması.....                                              | 87 |
| <b>Şekil 4.7</b>  | Sıcaklık 600 °C'de sabit iken, ısıtıl işlem süresinin 1, 2 ve 3 saat değişimi ile elde edilen Raman spektrumlarının karşılaştırması....                           | 88 |
| <b>Şekil 4.8</b>  | Isıl işlem süresi 1 saatte sabit iken, ısıtıl işlem sıcaklıklarının 450, 500, 550, 600 °C'de değişimi ile elde edilen XRD spektrumlarının karşılaştırılması ..... | 89 |

|                   |                                                                                                                                                    |    |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.9</b>  | Isıl işlem uygulanmamış, 500 °C'de 2 saat ve 600 °C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelere ait Raman spektrumlarının karşılaştırılması ..... | 85 |
| <b>Şekil 4.10</b> | Cam alttaş üzerine oluşturulmuş ince yaygı Cu birikimlerine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması.....                                         | 92 |
| <b>Şekil 4.11</b> | İnce yaygı Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimlerine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması.....                               | 93 |
| <b>Şekil 4.12</b> | Optik soğurma spektrumlarından elde edilen $E_g$ değerlerinin sıcaklık (a) ve (b) ve süre (c) ve (d) ile değişimi.....                             | 89 |
| <b>Şekil 4.13</b> | Zn ince yaygılara uygulanan ısıtıl işlemin artması ile elde edilen SEM mikrogafikleri.....                                                         | 97 |
| <b>Şekil 4.14</b> | Cu ince yaygı ve Cu alttaş üzerine biriktirilmiş Zn ince yaygılara uygulanan ısıtıl işlem ile elde edilen SEM mikrogafikleri.....                  | 98 |

## TABLO LİSTESİ

---

|                  |                                                                                                        |    |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1</b> | <i>Wurtzite</i> bir kristaldeki kip türü ve kip sayısı .....                                           | 19 |
| <b>Tablo 2.2</b> | ZnO literatür ve deneysel (ZnO) Raman tepeleri .....                                                   | 20 |
| <b>Tablo 3.1</b> | Cam alttaş temizleme yöntem ve sonuçları .....                                                         | 37 |
| <b>Tablo 3.2</b> | Çeşitli süre ve sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmış numunelere ait sıcaklık ve süre değerleri .....  | 38 |
| <b>Tablo 3.3</b> | 8 adet Zn ince yaygı numuneleri için oluşturulan Raman grafiklerinden elde edilen tepe değerleri ..... | 58 |
| <b>Tablo 3.4</b> | 11 adet numuneye ilişkin $E_g$ ve $E_u$ değerleri .....                                                | 64 |
| <b>Tablo 4.1</b> | Numunelere ait Miller indisleri, FWHM, gerilme, tanecik boyutu ve $a$ ve $c$ değerleri .....           | 81 |

# **İnce Yaygı Çinko Oksitin Isıl Buharlaştırma Yöntemi ile Büyütülmesi ve Yapısal ve Optik Özelliklerinin Araştırılması**

Damla BULUT

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Hikmet YÜKSELİCİ

ZnO ince yaygılar (filmler) cam alttaşlar üzerine Zn tozu kullanılarak vakum altında ısı buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüş ve hava ortamında ısı işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem süre ve sıcaklıkları 1-3 saat ve 450-600 °C aralığında değişmiştir. Elde edilen ZnO ince yaygıların yapısal ve optik özellikleri x-ışını kırınımı (XRD), Raman saçılması, taramalı elektron mikroskobu (SEM), EDS ve optik soğurma spektrumu ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Knudsen eşitliği, kuantum kuşatması, Williamson-Hall analizi, Urbach metodu kullanılarak değerlendirilmiştir. Isıl işlem uygulanmamış numune için XRD kırınım deseni az oranda ZnO *wurtzite* yapısı ile beraber çoğunlukla altıgen Zn karakteristiği göstermektedir. 450-600 °C (1-3 saat) sıcaklığındaki ısı işlem sonrası ZnO yapısına ait kırınım tepeleri ortaya çıkmaktadır. SEM mikrografikleri, ısı işlem öncesi altıgen düğme yapısı görünümü, sonrasında ise nanometre boyutunda

iğneli yapılar sergilemektedir. Raman spektrumlarındaki ısıt işlemsiz numune için bazı titreşim kiplerinin, ısıt işlem uygulanmış numunelere göre kırmızıya kayması ve  $582\text{ cm}^{-1}$  deki Raman çizgisi, ZnO ince yaygıların, oksijen boşluklarını veya Zn arayer atom kusurlarını işaret etmektedir. Isıt işlemsiz Zn ince yaygısı için yüksek frekanslı oksijen titreşiminden ileri gelen en şiddetli Raman kipi, ısıt işlem uygulanmış ZnO numunelere göre  $7\text{ cm}^{-1}$  kadar kırmızıya kaymıştır.  $450\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de (veya 1-3 saat aralığında) ısıt işlem sıcaklığının (veya süresinin) artışıyla, ince yaygıların yasak enerji kuşak aralıkları  $2.23\text{ eV}$  ile  $3.04\text{ eV}$  aralığında değişmiş, düzensizliğin bir ölçütü olan Urbach enerjileri ise  $0.23\text{-}0.47\text{ eV}$  aralığında değişim göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** İnce film, ZnO, vakumda ısıt buharlaştırma, optik özellikler, yapısal özellikler

# **A Study of Structural and Optical Properties of Thin Film Zinc Oxide Grown By Thermal Evaporation**

Damla BULUT

Department of Physics

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Hikmet YÜKSELİCİ

ZnO thin films were grown on glass substrates under vacuum by thermal evaporation technique and were heat treated in air. The duration and temperature of heat treatment change in between 1-3 h and 450-600 °C. Structural and optical properties of thin films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman scattering, scanning electron microscopy (SEM), EDS and optical absorption spectroscopy. The experimental results were interpreted by using Knudsen equation, quantum confinement, Williamson-Hall analysis, Urbach rule. Xrd pattern for as-deposited thin film sample consists of hexagonal Zn structure with slight wurtzite ZnO texture. SEM micrographs exhibit hexagonal button shaped grains before the heat treatment and then display nanometer sized needle structure. The red shift of some vibrational modes in Raman spectra for as-deposited thin film relative to the heat-treated films and the introduction of a line at around  $582\text{ cm}^{-1}$  indicate that ZnO thin films have defects such as oxygen vacancies or zinc interstitials. The most intense Raman mode due to high

frequency oxygen vibration for as-deposited zinc film is red-shifted by about 7  $\text{cm}^{-1}$  relative to the Raman mode for the ZnO thin films heat-treated. By the increase of the heat treatment temperature (or duration) at 450-600 °C (or at 1-3 hours), band-gap values of the thin films change in between 2.23 eV and 3.04 eV and Urbach energy values vary in between 0.23-0.47 eV.

**Keywords:** Thin film, ZnO, thermal evaporation in vacuum, optical properties, structural properties



### 1.1 Literatür Özeti

Geniş yasak enerji kuşak aralığına (3.37 eV) [1,2] sahip II-VI yarı iletkenlerinden biri olan ZnO, endüstride ve elektronik sektöründe yaygın kullanım alanı olan bir malzemedir. Yüksek ısı iletkenliğinden dolayı kauçuk malzemeleri iyileştirmenin, çimentonun hidrolik özelliklerini arttırmanın ve gıdalardaki Zn eksikliklerini gidermenin yanı sıra, UV spektral aralığındaki yüksek soğurma özelliğinden dolayı kozmetikte güneş yansıtıcı kremlerin, Çin beyazı adı verilen beyaz boyanın, eczacılıkta anti enflamatuar ve bakterilerin gelişimini engelleyici özelliğinden dolayı merhemlerin içerisine katkı olarak kullanımı, ZnO'nun kimya endüstrisindeki uygulama alanları arasında sayılabilir [3].

Yüksek elektron mobilitesi, yüksek ısı iletkenliği, geniş ve doğrudan (direct) yasak enerji kuşak aralığı ve geniş eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) [4,5] ZnO'yu, saydam ince yaygı transistörler (TFTT), fotodedektörler, gaz sensörleri, LEDler ve mavi ve mor ötesi bölgede çalışan laser diyotlar olmak üzere elektronik ve optoelektronik uygulamalara oldukça elverişli hale getirmektedir [2,6,7,8].

#### 1.1.1 Uygulama Alanları

Son dönemde, aydınlatma, mobil uygulamaları, ekranlar ve otomotiv sektöründe kullanımı sıklıkla görülen LEDlerin, *wurtzite* yapıdaki GaN dışında, benzer kristalografik yapıya (yalnızca % 1.8 uyumsuz) sahip ZnO ile üretilmesi de mümkündür. Üstelik ZnO'nun ucuz olması, kimyasal olarak kararlı (stable) olması, hazırlanmasının daha kolay olması, toksisiteye sahip olmaması gibi özellikleri, ZnO'yu, GaN'e karşı avantajlı hale getirmektedir [9,10]. LED yapımı için önem taşıyan, ZnO'nun sahip olduğu 60 meV değerindeki yüksek eksiton bağlanma enerjisi, eksitonların ısı bozulmaya karşı kararlı olmasını ve dolayısıyla

yüksek şiddetli eksiton emisyonu oluşmasını sağlar. *Bagnall* ve arkadaşları [11] 1998 yılında MBE yöntemi ile hazırladıkları tek kristal ZnO yaygıların PL (fotoluminesans) spektrumları sonucunda, safsızlıklardan ve doğal kusurlardan ileri gelen, 4 K sıcaklığında, 3.361 eV ve 2.420 eV değerlerinde sırasıyla dominant bağlı eksiton emisyonu (dominant bound exciton emission) ve derin seviye (deep level emission) emisyonu görmüşlerdir. 2003 yılında *Park* ve arkadaşları da [12] metalorganik buhar faz epitaksi (metalorganic vapor phase epitaxy) yöntemi ile katalist olmaksızın hazırladıkları yüksek kalitede ZnO tek kristal nanoçubuk numuneler için 10 K sıcaklığında 3.376, 3.364, 3.360 ve 3.359 eV değerlerinde pek çok PL tepesi görmüşler ve sözü edilen ilk tepenin serbest eksiton tepesi, diğerlerinin ise nötral donör bağlı eksiton (neutral donor bound exciton) tepeleri olduğunu ifade etmişlerdir.

Hem ışık yayan diyotlar (LED'ler), hem de enerji depolama/üretim kapasiteleri ile güneş pilleri ve fotodedektörler gibi ışık soğuran cihazların, ışık yayma/soğurma potansiyelinin artırılması ve bu esnada düşük temas direnci (low contact resistance) (diğer bir deyişle yüksek iletkenlik) ile çalışılması gereksinimi bir araştırma konusu olmuştur. Başlangıçta bu gereksinim ITO ile giderilmeye çalışılsa da, Indium'un ileride beklenen sınırlı miktarından dolayı ilgi TCO'lara (saydam iletken oksit) kaymıştır. Özellikle ağırlıklı miktarda Ga ve Al katkılı (GZO ve AZO) ZnO'lar, ileri nesil TCO'lar için oldukça ilgi çekici adaylardır [13]. 2010 yılında *Prasada Rao* ve arkadaşları [14] ITO'ya alternatif olarak kullanılabilecek ZnO bazlı cihazların üretilmesi amacıyla spreylendirme yöntemi ile 623, 673 ve 723 K değerindeki farklı alttaş sıcaklıklarında ZnO ince yaygılar hazırlamışlar ve sıcaklık ile optik, yapısal ve elektriksel özellikler arasındaki ilişkileri incelemişlerdir. Alttaş sıcaklığı arttıkça sıkıştırıcı (compressive) stresin 1.77 den 1.47 GPa değerine azaldığı görülmüş, yaygıdaki bu sıkıştırıcı stresin -oksijen 2p ve Zn 4p bantlarının arasındaki itmenin artışından dolayı- enerji kuşak aralığını da arttırdığı anlaşılmıştır. Optik geçirgenlik spektrumunda ise görünür bölgede % 85 oranında geçirgenlik gözlemlenmiş, artan sıcaklıkla beraber soğurma kıyıları 380 nm den daha düşük dalga boylarına kaymıştır.

Bunların dışında, saydam ince yaygı transistör (TTFT:Transparent Thin Film Transistor) teknolojisi de son dönemlerde ilgi çekmeye başlamıştır [15-17]. Geleneksel FET veya TFT yapılarının aksine, TTFT'ler tüm cihaz bileşenlerinin (channel, gate, electrodes, and substrate) şeffaf olmasını gerektirir. Bu tür görünmez TTFT'ler, bazı ticari ve askeri uygulamalar için şeffaflığın gerekli olduğu çeşitli alanlarda kullanılabilir. Örneğin, otomobil ön camlarında kullanılıyorsa, görsel bilgi aktarabilirler, bu da güvenlik sistemlerini iyileştirmek için camın bir elektronik cihaz olarak kullanılmasını sağlar. İlginin bu noktaya kaymasının sebebi TTFT'nin karakteristiklerinin görünür ışığa maruz kaldığında silinmiyor olduğu beklentisidir. Bu durum, söz konusu yapıdaki etkin kanal tabakasının (ZnO) geniş yasak enerji kuşak aralığına sahip olması ile ilintilidir. Amorf veya poly-Si TFT'lerin karakteristikleri ise benzer durumda bozulmaya uğramaktadır. Bu nedenle, görünür ışığın fazla sayıda taşıyıcı ürettiği ve bundan dolayı kalkanlanması gereken ticari amorf silikon transistörlerin aksine, TTFT'lerde aktif kanal tabakasının görünür ışıktan korunmasına gerek yoktur [18]. 2004 yılında *Hoffman* [19] ZnO kanallı ince yaygı transistör (TFT) üretmek amacıyla RF püskürtme (sputtering) yöntemi ile Si *wafer* üzerine 200  $\mu m$  uzunluklu, 9:1 genişlik-uzunluk oranına sahip ZnO ince yaygılar biriktirmiş ve bu yaygıların elektriksel özelliklerini ele almıştır. TFT'nin performansını tanımlayan ve en önemli elektriksel değişken olan kanal mobilitesinin (channel mobility) daha önce literatürde belirtilen 5  $cm^2/V s$  değerinden, 25  $cm^2/V s$  değerine artmasını sağlamıştır.

ZnO ince yaygılar, etanol gazını hassas bir şekilde algılayan sensörler olarak kullanılabilir. ZnO etanol sensörler, etanol gazı olmaksızın atmosferik havaya maruz bırakıldığında oksijen molekülleri yüzeye tutunur ve iletkenlik kuşağından bir elektron yakalanır, bu da görece daha yüksek bir iletkenliğin oluşmasını sağlar. Etanol gazı ZnO etanol sensörün yüzeyine tutunduğunda ise bir etanol molekülü anlık olarak üç  $O_2$  molekülünü ortadan kaldırır (uzaklaştırır). ZnO ince yaygı sensörünün direnci, etanolün yüzeye tutulması ile azalır, bu da farklı etanol yoğunlukları için etanol hassasiyetini gösterir. Örneğin 2009 yılında *Kim* ve arkadaşları [20] ZnO ince yaygıların etanol gazına hassasiyetini inceleme

amacıyla PLD yöntemi ile  $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  alttaşlar üzerine 1-1000 nm aralığındaki farklı kalınlıklarda ve % 0-10 mol aralığındaki farklı Al katkı oranlarında epitaksiyel ZnO ince yaygılar hazırlamışlar ve yaygı kalınlığı/Al katkılanması ile algılama hassasiyetinin arasında bir ilişki olduğunu ifade etmişlerdir. Hassasiyetin algılanmasını amacıyla 200 ppm etanol için optimum yaygı kalınlığını 50 nm, bu yaygı kalınlığı için Al katkılanmasının % 2 olduğunu tayin etmişler ve bunlar sonucunda 200 ppm etanol için en yüksek hassasiyetin 120 ( $R_{\text{hava}}/R_{\text{etanol}}$ ) olduğunu bulmuşlardır.

Yeşil ve temiz çevre, düşük maliyet, yüksek kararlılık, toksiklenmeye neden olmayan yarı-iletken tabanlı heterojen foto-katalizörler son yıllarda araştırma konusu olmuştur. Günümüzde suyun temizlenmesinde uygulanan yöntemler maliyetlidir, enerji verimliliği düşüktür ve organik kirliliğin tamamen arındırılmasında yetersiz kalmaktadır [21]. ZnO'nun sahip olduğu foto-katalitik özellik, UV ışığı altında elektron ve delik çiftlerinin üretilmesini ve bu çiftlerin ZnO'nun yüzeyine ötelenerek, elektronların  $\text{O}_2^-$  veya hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), deliklerin de hidroksil radikalinin ( $\bullet\text{OH}$ ) oluşumuna yol açmasını ve bu sayede organik kirliliklerin parçalanmasını sağlar [22, 23, 24]. Nanometre mertebesine inildiğinde malzemenin yüzey alanı artacağı için foto-katalitik verimi de buna bağlı olarak artacaktır. ZnO'nun büyütülmesi sürecinde ortaya çıkan oksijen boşluğu, çinko boşluğu, örgü noktaları arasında bulunan bir çinko atomu veya bir oksijen arayer atomu türünden nokta kusurları, foto-katalitik özelliklerin belirlenmesinde önemli yer tutar [25]. Vanheusden ve arkadaşları [26] ışık altında üretilen yük taşıyıcı yoğunluğu ile yeşil bölge foto-luminesans arasındaki ilişkiyi tespit etmiş ve söz konusu ışımanın tekli iyonize olmuş oksijen boşluğundan kaynaklandığını öngörmüşlerdir. Foto-katalitik özelliklerin geliştirilmesi amacıyla ZnO'nun katkılanması [27, 28] veya ZnO tabanlı ZnO/CuO<sub>2</sub> [29] gibi ikili, CdS/ZnO/grafen [30] gibi üçlü veya Cu katkılı ikili TiO<sub>2</sub>/ZnO [31] kompozitler kullanılması da daha önce çalışma konusu olmuştur.

Bunların dışında, ince yaygı ZnO nanoyapılar örneğin bir savaş silahı olan sarin gazına karşı da kullanılabilir. Mahato ve arkadaşları [32] sol-jel yöntemi ile ZnO nanoyapılar üretmiş ve bu yapıların sarin gazına karşı etkinliğini külçe (bulk) yapı

ile karşılaştırarak araştırmışlardır. Nanoyapılar, hidrolitik olarak sarini, zehirli olmayan metil fosforik asit ve izopropil metil fosforik asite ayırtmışlardır.

ZnO'ya, Co, Mn gibi geçiş elementlerinin katılınması ise oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda ferromanyetik faz geçişi sağlar. Bu da kuantum bilgisayarlar gibi spin durumunu kontrol eden cihazların yapılmasına olanak sağlar [33].

ZnO ince yaygıların kalitesi ve kristalit (crystallite) yönelimi, tanecik boyutu, katman direnci, taşıyıcı mobilitesi ve optik geçirgenliği gibi yapısal ve optik özellikleri, yaygıların hazırlanma şartlarından etkilenmektedir [34].

### 1.1.2 ZnO İnce Yaygı Hazırlama Yöntemleri

Yaygıların hazırlanma yolları, kaplama (coating-bulk) ve birikim (deposition-atomik/moleküler) olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Birikim işlemi atomların azar azar uygun alttaş (substrate) üzerinde birikmesiyle meydana gelir. Atomik ince yaygı birikimi vakum, plazma, gaz ve elektrolit ortamda gerçekleştirilebilir. Külçe (bulk) kaplamalara ise örnek olarak *spin coating*, sol-jel yöntemleri verilebilir [35]. Bu tez çalışmasında vakum ortamında ısı yol ile fiziksel buharlaştırma yöntemi kullanılarak (T-PVD) atomik düzeyde birikim işlemi yapılmıştır. Öncelikle literatürde yukarıda bahsi geçen ortamlarda hazırlanmış diğer yöntemler kullanılarak yapılan çalışmalar, sonrasında ise vakum ortamında ısı buharlaştırma yöntemi, örneklerle birlikte ele alınacaktır.

İnce yaygı birikimi yapılırken, fiziksel ve fiziksel olmayan buharlaştırma yöntemleri (PVD ve non-PVD) kullanılabilir. Fiziksel olmayan buharlaştırma yöntemine, CVD (chemical vapor deposition/kimyasal buhar birikimi), sprej piroliz (sprej pyrolysis) ve sol-jel yöntemleri örnek olarak verilebilir. PVD yöntemi ise vakum birikimi (vacuum deposition), püskürtme birikimi (sputter deposition), arc buhar birikimi (arc vapor deposition), *ion plating*, atmalı laser birikimi (pulsed vapor deposition/PLD) ve moleküler demet epitaksi (MBE) şeklinde örneklendirilebilir [35].

CVD yönteminde, kapalı bir alan içerisine giren gazlar bir alttaş üzerinde gaz bulutu oluşturulur ve bu gaz bulutunun içinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar

yoluyla alttaş üzerinde kümelenmeler meydana gelir, bunun sonucunda da ince yaygı birikimi gerçekleştirilmiş olur. CVD yöntemi atmosferik basınçta gerçekleştirilebileceği gibi (APCVD:Atmosferik Basınçta Kimyasal Buhar Biriktirme), düşük basınçta (LPCVD:Düşük Basınçta Kimyasal Buhar Biriktirme) ve plazma destekli ortamda da (PECVD:Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme) yapılabilir. Ayrıca CVD, tek kristal (single crystal) birikimi oluşturmak için kullanıldığında VPE (vapor phase epitaxy), nbaşlatıcı gaz metalorganik türlerden oluşuyorsa MOCVD adını alır [35]. *Purica* ve arkadaşları [34] yüksek derecede geçirgen ( $T > \% 80$ ) ve iletken ( $\rho < 3 \times 10^{-4}$ ) ZnO ince yaygıları, kaynak olarak Zn acetylacetonate kullanarak CVD yöntemi ile hazırlanmışlardır. XRD ve AFM sonuçları, ZnO yaygılarının (111)-Si zerine (112) yönelimiyle ve (100)-yönelimli InP alttaş yüzeyine dik c-ekseni yöneliminde (002)-*wurtzite* olarak büyüdüğünü göstermiştir. Tanecik boyutları 18-40 nm arasındadır ve nanokristal özellik göstermektedir.  $2043.5 \times 2021.5 \text{ nm}^2$  alanına sahip bölgenin 2D ve 3D AFM görüntüleri alınmış ve pürüzlülüğün (roughness) ortalama değerinin 1.31 nm, en yüksek değerinin ise 5.4 nm olduğu grlmştir.

Sprey piroliz yöntemi, bir metal tuzu (rneğin çinko asetat) zeltisinin ısıtılmış bir alttaş üzerine spreyleneceği ile ince yaygı hazırlama yöntemidir. Spreylenen damlacıklar alttaş yüzeyi ile etkileşir, disk şeklinde bir yapı halinde yayılmaya başlar ve ısıl ayrışmaya (decomposition) uğrar. Diskin şekli ve boyutu damlacığın hacmine, momentumuna ve alttaşın sıcaklığına bağlıdır. Yaygı, metal tuzlarının birbirini örten disklerinden oluşur ve ısıtılmış yüzey üzerinde oksitlere dönüşür. *Lehraki* ve arkadaşları [36] çözelti zelliklerinin ZnO ince yaygı birikimine olan etkisini anlayabilme amacıyla çinko asetat, çinko klorür ve çinko nitrat olmak üzere üç farklı Zn tuzu kullanmıştır. Kullanılan çözeltinin oluşturduğu damlacıkların yüzey gerilimi bu üç çözelti için sırayla 52.56, 44.4 ve 16.83 N/cm olarak,  $\Delta H$  ayrışma entalpileri ise 0.1, 10, 30 Kcal/mol olarak değişmiştir. Ayrıca asetat çözeltisi, diğer çözeltilere kıyasla daha yüksek optik geçirgenlik özelliği göstermiştir.

Sol-jel ince yaygı kaplama yöntemi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanarak bilinen hazırlama yöntemlerinden daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden

katı bir malzemenin hazırlanması temeline dayanır [37-39]. İçinde ön başlatıcı barındıran çözeltiden, hidroliz ve kondenzasyon (yoğunlaşma) reaksiyonları yoluyla jel yapı oluşumu sağlanır ve bu jel yapıdan yaşlanma ve kurutma, ardından ısı işlem süreçleriyle kaplama elde edilir [40]. 2010 yılında Tsay ve arkadaşları [41] sol-jel yöntemi ile cam üzerine saydam ZnO ince yaygı yarı iletken kaplaması yapmışlar, farklı çözücülerle (2-ME, EtOH veya IPA) hazırlanarak sentezlenmiş ZnO sollarının, yüzey morfolojisine ve mikroyapılara etkisini incelemişlerdir. 2-ME çözücüsüne kıyasla, etanol ve izopropil alkol kullanılarak sentezlenen numuneler önemli ölçüde düşük yüzey pürüzlülüğü göstermişlerdir ve numunelerin görünür bölgede geçirgenliklerinin arttığı ve ortalama kristalitelerinin daha iyi olduğu ortaya konmuştur. IPA ile sentezlenen ZnO yaygıların, en düşük 4.52 nm RMS pürüzlülüğüne, % 92 en iyi ortalama geçirgenliğe ve en yüksek  $1.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  öz dirence sahip olduğu anlaşılmıştır.

Püskürtme (sputter) birikimi, bir malzemenin enerjili parçacıklar (atomic-sized energetic bombarding) veya plazmadan iyonlaşmış bir gaz ile bombardıman edilerek, malzeme yüzeyine bir momentum transferinin olduğu ve bu yol ile yüzeyden atomların ayrıldığı ısı olmayan bir buharlaşma yöntemidir. Vakum birikim yöntemine göre genellikle kaynak-alttaş mesafesi kısadır. Düşük (<5 mTorr) veya yüksek basınçta (5-30 mTorr) yapılabilir [35]. Sözü edilen plazmadan iyonlaşmış gaz, anot ile katot arasına gerilim uygulanarak üretilir. Katot kaynak (target) tutucu, anot ise alttaş tutucudur. Kaynak malzeme iyonlar tarafından yoğun bir şekilde bombardıman edilir ve bu yol ile katotun yüzeyinden ayrılan parçacıklar alttaş üzerine birikirler. İletken kaynaklar için anot ile katot arasına DC gerilim uygulanırsa buna DC püskürtme (sputtering) denir. Yalıtkan malzeme için ise elektrotlar arasına yüksek frekanslı bir jeneratör bağlanır ve buna RF püskürtme adı verilir. Magnetron püskürtmede ise püskürtme oranını arttırmak için bir manyetik alan uygulanır. Magnetron püskürtme yöntemi yüksek elektrik iletkenliği olan katkılanmış ZnO yaygılar hazırlamak için etkili bir yoldur [34]. Yang ve arkadaşları [42] LED ve güneş hücrelerinde saydam elektrot olarak kullanılabilmesi amacıyla, oda sıcaklığında RF magnetron püskürtme yöntemiyle kuvars alttaşlar üzerine yüksek derecede (002) yönelimli (alttaşa dik c-ekseni

yöneliminde) saydam iletken Al katkılı ZnO (AZO) yaygılar üretmişlerdir. Birikim değişkenlerinin RF gücüne, vakum içerisindeki Argon basıncına ve alttaş ile kaynak arasındaki mesafeye bağlı olduğunu görmüşlerdir. Kaynak-alttaş mesafesinin 7 cm olduğu durumda, görünür bölgede optik geçirgenliğin % 93.7 olduğu görülmüştür. Yasak enerji kuşak aralığının birikim koşullarına bağlı olup, 3.75-3.86 eV aralığında olduğu anlaşılmıştır.

Moleküler demet epitaksi (MBE) yöntemi kontrollü bir vakum ortamında yarı iletken malzemenin epitaksiyel yaygı olarak büyütülmesidir. Vakum ortamı  $10^{-9}$  Torr dan daha iyidir ve yaygı buhar kaynağından (Knudsen tipi kaynak/Knudsen hücresi) kontrollü bir şekilde biriktirilir. Knudsen hücresi, bir açıklıktan buharın yayılmasını sağlayan bir ısı buharlaştırma kaynağıdır. Bu şekilde, sıcaklık kontrol edildikçe buharın basıncı da kontrol edilmiş olur [35].

Atmalı laser buharlaştırma (PLD) yönteminde ise saydam bir malzeme üzerindeki yaygının arkasından yaygıya doğru enerji atımları ile (pulses) bir excimer laser ışığı (YAG veya ARF) gönderilir ve kontrollü bir şekilde yaygıdan buharlaşan parçacıklar yaygının karşısındaki alttaşa birikirler. YAG laserler J/pulse, ARF laserler ise 300 nJ/pulse mertebesinde enerji gönderir.

PLD, MBE yöntemleri epitaksiyel yaygı üretmek için kullanışlı yöntemlerdir. Örneğin *Triboulet* ve arkadaşlarına göre [43] yüksek kalitede ZnO epitaksiyel yaygıları PLD ile büyütmek için enerji akışı  $2 \text{ j/m}^2$  olan excimer bir laser (ArF veya KrF) veya başka uygun bir laser (*frequency quadrupled*) kullanılmalı, oksijen basıncı  $10^{-6}$  ve  $10^{-1}$  mbar civarında iken alttaş sıcaklığı 600-800 °C olmalı ve alttaş ile kaynak arası mesafe bu basınçta 5-10 cm olmalıdır. Ancak PLD yönteminde, buharlaşan parçacıklar yüksek derecede yönlendirilmiş olduğu için geniş alanların eş kalınlıkta biriktirilmesi zordur [35].

Yukarıda sözü edilen ZnO ince yaygı birikim/kaplama yöntemleri birtakım toksik kimyasallar içermesi, uzun reaksiyon süreleri, oluşan yaygılarda meydana gelebilecek düşük saflık dereceleri ve geniş yüzey alan birikimi konusundaki yetersizlikler bakımından bazı dezantajlara sahiptir [44].

### 1.1.3 Vakumda Isıl Buharlaştırma Yöntemi

Vakumda ısı buharlaştırma yöntemi (vacuum deposition/evaporation) ile ZnO ince yaygı hazırlama, ekonomik ve kolay olmasına karşın çalışma grupları tarafından diğer yöntemlere nazaran daha az dikkat çekmiştir.

Vakum birikim yöntemi bir ısı buharlaştırma kaynağından buharlaşan malzemenin, bir gaz ile etkileşerek veya etkileşmeden vakum ortamında altta üzerine birikmesidir. Gerekliliğe göre vakum ortamı  $10^{-5}$  Torr ila  $10^{-9}$  Torr basınç değerleri arasında olabilir. Isıl buharlaşma, genellikle içinde buharlaştırılacak malzemenin bulunduğu tungsten/molibden bir kaynak üzerinden akım geçirilmesi veya kaynağın yüksek enerjili elektron demeti ile ısıtılmasıyla gerçekleştirilir.

Vakum sistemi kullanarak ısı buharlaştırma ile ZnO yaygı elde etmenin yollarından biri, Zn malzemesi kullanarak altta üzerine ince yaygı biriktirdikten sonra vakum kazanı içerisinde oksidasyon yapılması, diğeri ise ince yaygı Zn numunesi hazırlandıktan sonra açık atmosferde numuneye ısı işlem uygulanarak ZnO ince yaygısının elde edilmesidir.

İlk yönteme örnek olarak 2005 yılında *Fouad* ve arkadaşlarının yaptığı çalışma verilebilir. *Fouad* ve arkadaşları [45] % 99.5 saflığında 5x5 mm boyutlarında Zn kaynak kullanarak,  $5 \times 10^{-3}$  Torr basıncında, birikim ve oksidasyon sıcaklığının 350 den 650 °C'ye kadar değiştiği bir gaz ortamında ZnO ince yaygılar hazırlamışlardır. Kazan içi gazlar hidrojen, argon ve oksijenden oluşmakta olup, gazların akışı vanalar yardımıyla 20, 15 ve 5 sccm olarak kontrol edilmiştir. 350 °C'de biriktirilip, 500, 550 ve 650 °C'de okside edilmiş yaygılar için XRD kırınım deseninin, oksidasyon sıcaklığının artmasıyla Zn yapısı yerine ZnO karakteristiği gösterdiği anlaşılmıştır. Üretilmiş bu polikristalin (polycrystalline) ZnO ince yaygılar, SEM analizlerine göre küresel şekilli tanecik yapısına sahiptir ve bu tanecikler oksidasyon sıcaklığının artması ile büyümüştür.

Yukarıda sözü edilen ikinci tür çalışmaya ise örnek olarak *Rusu* ve arkadaşlarının çalışması [46] verilebilir. Metalik Zn ince yaygılar, saflığı % 99.993 olan Zn tozu kullanılarak vakum altında ısı buharlaştırma yolu ile cam üzerine biriktirilmiştir.

Biriktirme oranı 13-14 Å/s, alttaş sıcaklığı 300 K, kaynak sıcaklığı 700 K ve kaynak ile alttaş arası mesafe 8 cm'dir. Sonrasında, hazırlanan bu Zn ince yaygılar, açık atmosferde 600 ila 700 K arasında 20 ila 30 dk sürelerle ısıtılma tabi tutulmuştur. Aynı sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulmuş farklı kalınlıktaki numunelerin optik ve yapısal özellikleri ele alınmıştır. XRD ölçümlerinin sonucunda oluşturulan polikristalin ince yaygıların alttaş yüzeyine dik c-ekseni ile yüksek derecede yönelimli büyüdükleri görülmüştür. Kristalit boyutunun, aynı sıcaklıklarda fakat farklı kalınlıklarda (002), (101), (100) düzlemlerinde arttığı görülmüştür. Optik karakterizasyonlar sonucunda ise yaygıların görünür bölgede % 80-% 90 yüksek geçirgenlik katsayısına sahip olduğu anlaşılmış ve yasak enerji kuşak aralıklarının 3.17 ve 3.19 eV arasında olduğu görülmüştür.

Vakumda buharlaştırma yöntemi dışındaki yöntemler kullanılarak hazırlanan ZnO ince yaygılara ısıtılmanın etkisi literatürde daha geniş yer bulmuştur.

Örneğin 2013 yılında *Chin* ve arkadaşları [47] ZnO'nun UV emisyon özelliklerinin birikim sonrası hava ortamında ısıtılma ile nasıl değiştiğini anlayabilmek için % 99.99 saflığında Zn kaynağı kullanarak  $5 \times 10^{-3}$  Torr basıncında ( $O_2$  ve Ar ortamında) RF püskürtme yöntemi ile ITO üzerine ZnO:Zn ince yaygılar hazırlamışlar ve bu yaygılara 300, 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarında 15, 30, 45 ve 60 dk boyunca ısıtılma uygulamışlardır. *As-deposited* (ısıtılmamış) yaygı için XRD kırınım deseninde Zn ve ZnO tepeleri görülmüştür. Bunun nedeninin birikim sırasında 15.999 atom ağırlığına sahip  $O_2$ 'nin hafif bir parçacık olması ve dolayısıyla düşük basınç ortamında yerini daha ağır olan (atom ağırlığı: 39.948) Ar gazına bırakarak ortamı terk etmesi olduğu anlaşılmıştır. Vakum kazanındaki yetersiz  $O_2$  gazı konsantrasyonu, ince yaygı birikim oranını (rate) arttırmakla kalmayıp, püskürtülen (sputtered) Zn atomlarının, Zn zengini bir ZnO ince yaygı oluşturmaya neden olmuştur. Isıtılmanın 400 °C olması ile ince yaygının iç yapısı eriyik (molten) bir durum sergilemektedir. Isıtılma sıcaklığı Zn'nin erime sıcaklığı olan 419.58 °C'ye ulaştığında ise yaygıdaki Zn zengini kısmın bir bölümü erimmiştir. 500 °C'de ince yaygı iç yapısındaki kristal büyümesi belirgin hale gelmeye başlamış, daha yüksek sıcaklıklarda ise yaygı içindeki Zn yok olmaya başladığı için, yapıda delikler ortaya çıkmıştır. Isıtılma sıcaklığı 600 °C'ye

ulaştığında ise kristal büyümesinin daha da belirginleşmesinin yanı sıra Zn kaybı artmış ve deliklerin daha da çoğaldığı görülmüştür. Ayrıca XRD ölçüm sonuçlarından ısıtma işlem sıcaklığının artması ile beraber, (002) düzleminde c-ekseni yönelimli (preferred c-axis orientation) kristalizasyonda bir artış gözlemlenmiştir. Artan sıcaklıkla beraber kristallenmenin artması ve tanecik büyüklüğünün artışı SEM ölçümü ile desteklenmiştir.

Mihailova ve arkadaşları [48], öncesinde magnetron püskürtme yöntemi ile Zn'nin cam yüzeye tutulumunu arttırmak için cam üzerine  $150 \pm 10$  nm kalınlığında Zn ince yaygı birikimi yapmışlar, sonrasında ise elde edilen bu alttaşlar üzerine vakumda ısıtma buharlaştırma yöntemi ile  $550 \pm 10$  nm kalınlığına, 0.28-15.95 nm/s aralığında farklı birikim oranlarına sahip Zn ince yaygı numuneleri hazırlamışlar ve bu yaygılara hava ortamında  $530$  °C'de ısıtma işlem uygulamışlardır. SEM görüntülerinden, Zn ince yaygılarının başlangıçta polikristal altıgen yapı (hcp) şeklinde biriktiği görülmüş, buharlaşma oranının artmasıyla ise bu yaygılara ait kristallerin uzunluk/çap oranının arttığı anlaşılmıştır. Ayrıca Zn ince yaygıların kristal büyüklüğünün, ZnO nanoyapılarının oluşumunu etkilediği tespit edilmiştir. Isıtma işlemle birlikte oluşturulan ZnO nano iğnelerinin (nanoneedle) ortalama çapı, birikim oranına göre 20 ila 80 nm aralığında, uzunluğu ise 20 nm den birkaç mikron aralığında değişmiştir. Diğer bir deyişle, sıcaklıkla birlikte nano iğnelerin sayısı ve büyüklüğü artmıştır [48].

2002 yılında Chen ve arkadaşları Zn nin rezistif ısıtma buharlaştırılmasıyla Si (100) alttaşlar üzerine nanokristal ZnO ince yaygılar hazırlamışlar ve numunelere iki aşamalı ısıtma işlem uygulamışlardır. Birinci ısıtma işlem, Zn yüzeyinde ZnO katmanları elde etme amacıyla  $300$  °C'de oksijen ortamında 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Bu sayede yüzeydeki metalik Zn'nin kısmen okside olması sağlanmış, yüksek sıcaklıklı ısıtma işlem süreci sırasında, yaygıdan metalik Zn'nin difüzyonu engellenmiştir. Daha iyi kalitede ZnO yaygıları elde etmek için ise  $600$ - $900$  °C arasında ısıtma işlem uygulaması yapılmıştır. ZnO nanokristalin (nanocrystalline) ince yaygılarının tanecik boyutunun artan sıcaklık ile 22 nm den 37 nm'ye arttığı ve fotoluminesans tepe konumunun ise 374 nm'den 380 nm dalga boyuna kaydığı gözlemlenmiştir.

Vakum altında ısı buharlaştırma yöntemiyle Zn ince yaygılar elde edilirken basınç, akım, buharlaşma oranı gibi değişkenlerin dışarıdan kontrol edilebiliyor olması T-PVD yöntemini çekici kılan özelliklerden biri olabilir. Zn ince yaygı hazırlığı sonrasında, ısı işlemle açık veya kontrollü atmosferde ZnO'nun elde edilmesi, malzemedeki kusur düzeylerinin oluşumunu anlama açısından da büyük avantaj sağlamaktadır.

## **1.2 Tezin Amacı**

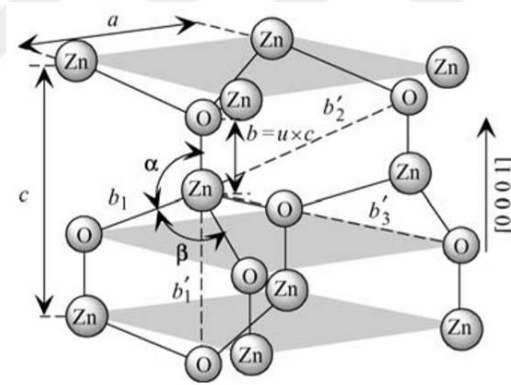
Bu tez çalışmasında yüksek vakum altında çinkonun rezistif ısıtma ile buharlaştırılarak cam altlıklar üzerine ince yaygı şeklinde biriktirildikten sonra hava ortamında 450-600 °C sıcaklık aralığında, 1-3 saat süre ile ısı işlem uygulanması sonucu oksitlenme ile ince yaygı çinko oksit üretilmesi ve optik soğurma, EDS, Raman saçılması, X-ışınları kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile optik ve yapısal özelliklerin ısı işlem etkisiyle değişiminin tanımlanması amaçlanmıştır.

## **1.3 Orijinal Katkı**

Isı buharlaştırma (T-PVD) yöntemi ile vakum altında biriktirilen Zn ince yaygısından, ısı işlemle açık atmosferde ZnO ince yaygıları elde edilmiş, literatürde daha önce görülmediği şekilde XRD, Raman, EDS, SEM, optik soğurma gibi farklı ölçümlerle sistematik şekilde karakterize edilmiş ve elde edilen verilerle literatüre katkı yapılmıştır. Bu çalışma kısmî olarak Material Research Express dergisinde yayımlanmıştır.

## 2.1 ZnO'nun Kristal Yapısı

ZnO, II-VI bir yarı iletken bileşiktir. Kristal yapısı *wurtzite*, *zinc blende* ve *rocksalt* şeklinde olabilir. ZnO'nun termodinamik olarak kararlı olduğu faz *wurtzite* simetrisi olmakla beraber, kristal yapısı kübik yapılar üzerine büyütüldüğünde *Zinc blende*, yüksek basınçlarda da *rocksalt* şeklinde olabilir. ZnO *wurtzite* yapı birbirini içine giren iki altıgen altörgüden (sublattice) oluşur. Her altörgü de birim hücre başına dört atom içerir ve her Zn atomu, dört O atomuyla; her O atomu da dört Zn atomuyla çevrilidir [18]. İdeal bir ZnO *wurtzite* kristali için  $a$  ve  $c$  örgü sabitleri olmak üzere  $c/a$  oranı 1.663 değerindedir [18]. Şekil 2.1'de ZnO *wurtzite* yapının, örgü sabitleriyle birlikte gösterimi verilmiştir.

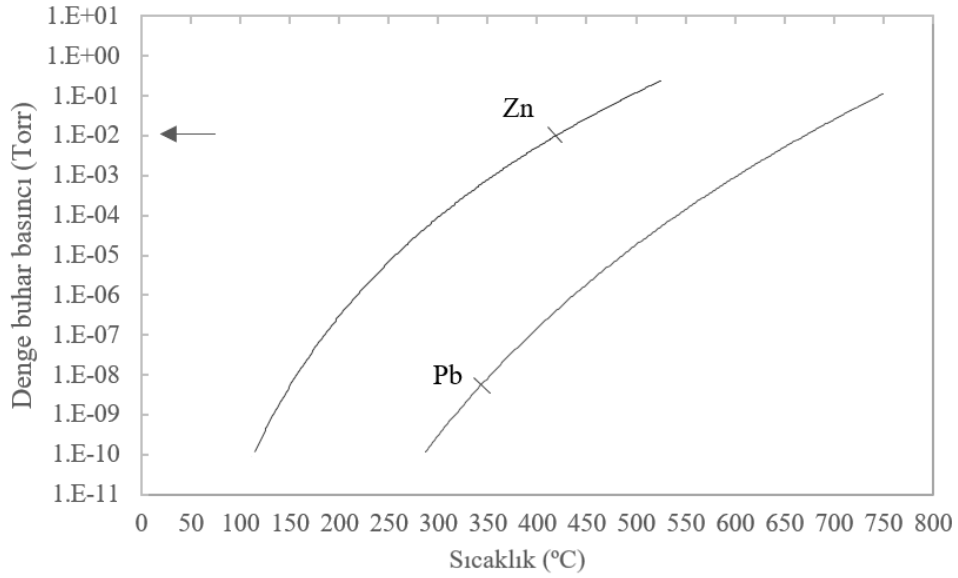


**Şekil 2.1** Wurtzite ZnO yapının şematik gösterimi.  $a$  ve  $c$  düzlemlerinin yönleri şekilde görüldüğü gibidir.  $u$ , bağ uzunluğu veya  $b/c$  en yakın komşu mesafesi,  $\alpha$  ve  $\beta$  bağ açıları,  $b'_1, b'_2, b'_3$  üç farklı ikinci en yakın komşu mesafeleridir [18]

## 2.2 ZnO'nun Buhar Basıncı

Bir malzemenin denge buhar basıncı, malzemenin buhar basıncının kapalı bir kap içerisinde katısı veya sıvısı ile dengede olması ile tanımlanır. Karşılaştırma amacıyla, Zn ve seçilen bir diğer malzemenin (Pb) denge buhar basınçlarının sıcaklığa göre değişimi Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Bu grafik D. Mattox'un [35]

kitabından yararlanılarak çizilmiş ve yine bu kitaptaki bilgilerden yararlanılarak yorumlanmıştır.



**Şekil 2.2** Zn nin ve Pb nin denge buhar basıncı ile sıcaklık arasındaki ilişki. Eğri üzerindeki çentikler erime sıcaklıklarını göstermektedir. Etkin bir birikim oranı vermesi açısından basınç olarak  $10^{-2}$  Torr luk denge buhar basıncı değeri temel alınır

D. Mattox kaynağında değinildiği gibi [35] Zn'nin denge buhar basıncı, örneğin Şekil 2.2'de görüldüğü gibi Pb elementinin erime noktasına karşılık gelen denge buhar basıncına kıyasla daha yüksektir. Bu da Pb'nin yüzeyinden bir ısı enerjisiyle ( $\frac{3}{2} kT$ ,  $k$  Boltzmann sabiti,  $T$  mutlak sıcaklık) ayrılan parçacıkların daha düşük basınçlara gereksinim duyduğu, ancak Zn'den parçacıkların  $10^{-2}$  Torr gibi yüksek bir basınçta kolayca ayrılabilirdiği anlamına gelir. Bu durum, Zn'nin buhar basıncının yüksek olduğunu ve dolayısıyla uçucu olduğunu gösterir. Yine Şekil 2.2'de görüldüğü gibi Zn'nin denge buhar basıncının belirli bir sıcaklık aralığında, Pb elementinin denge buhar basıncına göre daha hızlı artış gösterdiği göz önüne alınacak olursa, Zn'nin sıcaklık değişimlerinden daha çok etkilendiği ve bu şekilde Pb'den daha uçucu olduğu sonucu doğrulanabilir.

Buharlaştıran malzemenin, yüzeyi terk ederken yüzeyin üzerinde herhangi bir çarpışmaya maruz kalmaması, malzemenin serbestçe buharlaştığı anlamına gelir.

Serbest yüzey buharlaşma oranı, buhar basıncı ile orantılıdır ve bu durum Hertz-Knudsen buharlaşma eşitliği ile ifade edilir [35];

$$\frac{dN}{dt} = C(2\pi mkT)^{-1/2}(p^* - p) s^{-1} \quad (2.1)$$

Burada  $dN$ , yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ ) başına buharlaşan atom sayısını,  $C$  sıvı ve buhar fazındaki dönme serbestlik derecesini,  $p^*$  belirli bir sıcaklıkta malzemenin buhar basıncını,  $p$  yüzey üzerindeki buharın basıncını,  $k$  Boltzmann sabitini,  $T$  mutlak sıcaklığı ve  $m$  buharlaşan türlerin (species) kütesini gösterir.  $s$  saniye olmak üzere  $s^{-1}$  ise birim ifadesidir.  $p=0$  ve  $C=1$  olduğunda buharlaşma oranı azami değerine ulaşır.

Düşük buharlaşma oranları için akı dağılımı, *cosinüs dağılımı* ile tanımlanır [50]. Gaz fazında hiçbir çarpışma yok ise malzeme kaynak ile alttaş arasında doğrusal (düz) bir yol takip etmektedir. Birim alandaki kütle ile birikimin (deposition) açisal dağılımı ve kaynak-alttaş mesafesi arasındaki ilişki *cosinüs dağılım* denklemi ile verilir [35]:

$$\frac{dm}{dA} = (E/\pi r^2) \cos\varphi \cos\theta \quad (2.2)$$

Eşitlikteki  $dm/dA$  ifadesi alan başına kütle,  $E$  buharlaşmış toplam kütle,  $r$  kaynak ile alttaş arasındaki mesafeyi,  $\theta$  buharlaşan yüzeyin normali ile yapılan açıyı,  $\varphi$  kaynaktan alttaşa çizilen çizginin alttaş ile yaptığı açıyı göstermektedir. Bu durum, ince yaygı oluşurken, alttaş üzerinde bir kalınlık dağılımı olduğu anlamına gelir. Bu tez çerçevesinde hazırlanan ince yaygı Zn numunelerinin kalınlığının da alttaşın kenarlarına doğru azaldığı çıplak gözle fark edilebilmektedir.

### 2.3 X-ışınları Kırınımı

X-ışını kırınımı, malzemenin kristal yapısı ile ilgili bilgi veren tahribatsız bir ölçüm yöntemidir. Bir kristale gönderilen X-ışınları kristal düzlemleri üzerinden kırınım uğrar ve yapıcı/yıkıcı girişimin olduğu bir kırınım deseni elde edilir. Ölçüm alınırken numunenin veya dedektörün döndürülmesi işlemi, farklı düzlemler üzerinden kırınım deseni elde etmeyi mümkün kılar. Spektrumlardaki tepe

noktalarının konumu, kristal düzlemleri, faz tanımlaması ve örgüdeki değişimler ile ilgili bilgi verirken; tepelerin genişliği, kristal büyüklüğü, gerilmeler ve deneysel hatalar (instrumental) hakkında bilgi verir.

Bragg yasasına göre, XRD tepelerini gösteren  $\theta_{hkl}$  kırınım açısı, altıgen yapı (*hcp*) için Miller indisleri (*hkl*) ile ifade edilen kristal düzlemlerine bağlıdır:

$$\frac{4\sin^2\theta_{hkl}}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

Burada  $\lambda$ , X ışınlarının dalga boyu ( $Cu K_{\alpha}(\lambda) = 1.5406 \text{ \AA}$ ),  $a$  ve  $c$  örgü sabitleri,  $d_{hkl}$  *hkl* düzlemleri arasındaki mesafedir.

XRD tepelerindeki genişlemeler, tanecik boyutu, gerilmeler ve aygıtsal hatalardan ileri gelebilir. Tepe genişliği, Bragg yasasının türevi alınarak

$$\Delta(2\theta_{hkl})_{\text{çiz}} = \frac{2}{\lambda} \tan\theta_{hkl} \sin\theta_{hkl} \Delta d_{hkl} \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilebilir.  $\Delta d_{hkl}$ 'ye katkı *i*) gerilme ve *ii*) ısısal titreşimlerden gelmektedir. Isısal titreşimlerden gelen katkı, aşağıdaki denklemdeki gibidir [51]:

$$\Delta d_{hkl} = \frac{2Zk_B T}{\mu\nu\omega(R_{ort})} \quad (2.5)$$

Burada  $Z$  atom numarası,  $k_B$  Boltzmann sabiti,  $\mu$  indirgenmiş kütle,  $\omega$  atomların boyuta bağlı (size-dependent) titreşim frekansı,  $\nu$  ışığın hızı,  $R_{ort}$  taneciklerin ortalama yarıçapıdır. Çizgi genişlemesine ısısal titreşimlerden gelen katkı ihmal edilebilir [54]. Bu durumda FWHM (yarı yükseklikteki tam genişlik) değerinin genişlemesine esas katkının gerilme ve diğer etkenlerden geldiği söylenebilir ve eşitlik

$$[\Delta(2\theta_{hkl})]^n = [\Delta(2\theta_{hkl})_{b\ddot{u}y}]^n + [\Delta(2\theta_{hkl})_{ger}]^n + [\Delta(2\theta_{hkl})_{ayg}]^n \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $n$  bir tam sayıdır ve  $n=1$  olduğunda Lorentzian,  $n=2$  olduğunda ise Gaussian fonksiyon kaynaklı genişlemelerden söz edilir [52, 53]. Debye-Scherrer bağıntısına göre, tanecik boyutuna (büyüklüğüne) bağlı genişleme (eşitlik (2.6), 1.terim)

$$\Delta(2\theta_{hkl})_{büy} = \frac{0.94\lambda}{2R_{ort}\cos\theta_{hkl}} \quad (2.7)$$

şeklindedir. Burada 0.94 biçim etkeni (shape factor),  $R_{ort}$  ortalama tanecik yarıçapıdır. Eşitlik (2.6)'daki ikinci terim olan gerilmeye bağlı genişleme ve  $\varepsilon$  gerilme katsayısı

$$\Delta(2\theta_{hkl})_{ger} = 2\varepsilon\tan\theta_{hkl} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon = -\frac{d_{hkl} - d_{hkl}^{kölçe}}{d_{hkl}^{kölçe}} \quad (2.9)$$

olarak verilir. Burada  $d_{hkl}^{kölçe}$ , külçe yapının düzlemler arası mesafesini gösterirken,  $d_{hkl}$  ince yaygı numuneyi oluşturan düzlemler arasındaki mesafeyi ifade eder.

Eşitlik (2.6)'nın üçüncü terimi olan aygıtlardan ileri gelen genişleme  $[\Delta(2\theta_{hkl})_{ayg}]^n$  küçük bir değere sahip olduğundan ihmal edilebilir.

### 2.3.1 Williamson Hall (WH) Analizi

XRD kırınım tepelerine ait FWHM (yarı yükseklikteki tam genişlik) değerlerinin esas olarak gerilim ve tanecik boyutuna bağlı olarak genişlediği Kısım (2.3)'de ifade edilmişti. WH analizi ile tanecik boyutu ve gerilme etkilerinden gelen katkılar birbirinden ayırt edilebilir.

Eşitlik (2.6)'deki gerilmeler ile ilgili olan  $[\Delta(2\theta_{hkl})_{ger}]^n$  ikinci terimi ele alalım.  $\sin\theta_{hkl} = n\lambda/2d_{hkl}$  (Bragg yasası) eşitliğinde  $n=1$  kabul edilerek her iki tarafın türevi alındığında yazılacak ifade

$$\cos\theta_{hkl}\Delta\theta_{hkl} = -\frac{\lambda}{2d_{hkl}} \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \quad (2.10)$$

şeklinde olur. Eşitlik (2.9) de bahsedildiği gibi  $\varepsilon = -\Delta d/d_{hkl}$  ise buradan  $\Delta(2\theta_{hkl}) = 2\varepsilon\tan\theta_{hkl}$  olur. Bu ifade, eşitlik (2.6)'da yerine konarak aşağıdaki gibi yeniden düzenlenir [54]:

$$[\Delta(2\theta_{hkl})]^n = \left[ \frac{0.94\lambda}{2R_{ort}\cos\theta_{hkl}} \right]^n + [2\varepsilon\tan\theta_{hkl}]^n \quad (2.11)$$

Kısım (2.3)'de bahsedildiği gibi, ilk terim tanecik boyutundan, ikinci terim ise gerilmelerden tepe genişlemesine (FWHM değerine) gelen katkıdır. Bu eşitlik,  $[\cos\theta_{hkl}/\lambda]^n$  ile çarpılıp,  $n=1$  Lorentzian profil kabul edilirse

$$\Delta\left(2\theta_{hkl}\frac{\cos\theta}{\lambda}\right) = \frac{0.94}{2R_{ort}} + \frac{2\varepsilon\sin\theta_{hkl}}{\lambda} \quad (2.12)$$

ifadesi elde edilir.

Bu sırada  $K = 1/d_{hkl}$  olmak üzere ters örgü uzayında bir dalga vektörü tanımlanır ve  $\sin\theta_{hkl} = \lambda/2d_{hkl}$  (Bragg yasası) eşitliği yardımıyla dalga vektörünün  $K = 2\sin\theta_{hkl}/\lambda$  şeklinde yazıldığı görülebilir. Ayrıca her iki tarafın türevi alındığında  $\Delta(2\theta_{hkl})\cos\theta_{hkl}/\lambda = \Delta K$  olur. Bu durumda (2.12) eşitliği [54]

$$(\Delta K)^2 = \left(\frac{0.94}{2R_{ort}}\right)^2 + (\varepsilon K)^2 \quad (2.13)$$

şeklinde düzenlenir. XRD spektrumundaki kırınım tepelerinin şiddeti ile dalga sayısı  $K$  arasında grafik çizilir ve bu grafiklerdeki tepelere *polynomial* altyapı ile beraber Lorentzian fonksiyon uydurulursa elde edilen en iyi *fit* ler kullanılarak  $\Delta K$  (FWHM) değerleri bulunur. Bu  $\Delta K$  ve  $K$  değerlerinin kareleri alınarak oluşturulan grafiklere uydurulan eğilim çizgisine ait denklemde eğimin karekökünden  $\varepsilon$  gerilme (strain) hesaplanırken, y eksenini kestiği yerin karekökünden ise  $R_{ort}$  tanecik boyutu (grain size) elde edilir. Bunun için  $R_{ort} = 2\sqrt{(\Delta K)^2}/0.94$  ifadesi kullanılır.

## 2.4 Moleküllerdeki Titreşimler

Bir malzemede, bir molekülün enerjisi öteleme, titreşim ve dönme enerjileri ile birlikte tanımlanır. Öteleme ve dönme enerjilerinin her biri için 3 serbestlik derecesi vardır. Diğer tüm serbestlik dereceleri ise titreşim enerjilerine aittir. Bundan dolayı  $N$  atomlu bir molekül için titreşim sayısı tüm moleküller için  $3N-6$ , doğrusal sistemler hariç olmak üzere  $3N-5$  şeklindedir.

Bir molekül üç boyutta, tüm molekülü saran elektron yoğunluklarıyla çevrilidir. Molekül titreştiğinde, elektron bulutu pozitif çekirdeklerin konumunun değişimi ile değişecek ve değişimin yapısına bağlı olarak bir dipol moment veya

polarizasyon oluşacaktır. Dipol değişimi IR spektrumunda, polarizasyon değişimi ise Raman spektrumlarında görülecektir.

#### **2.4.1 Kızıl ötesi soğurma ve Raman saçılması**

Işık, madde ile etkileştiğinde, fotonlar soğurulabilir, saçılabilir veya malzeme ile etkileşmeden malzemeden doğrudan geçiş yapabilir. Gelen fotonun enerjisi, molekülün temel düzey ve uyarılmış düzey arasındaki enerji aralığına denk geliyorsa, foton soğrulur ve molekül bir üst enerji seviyesine uyarılır.

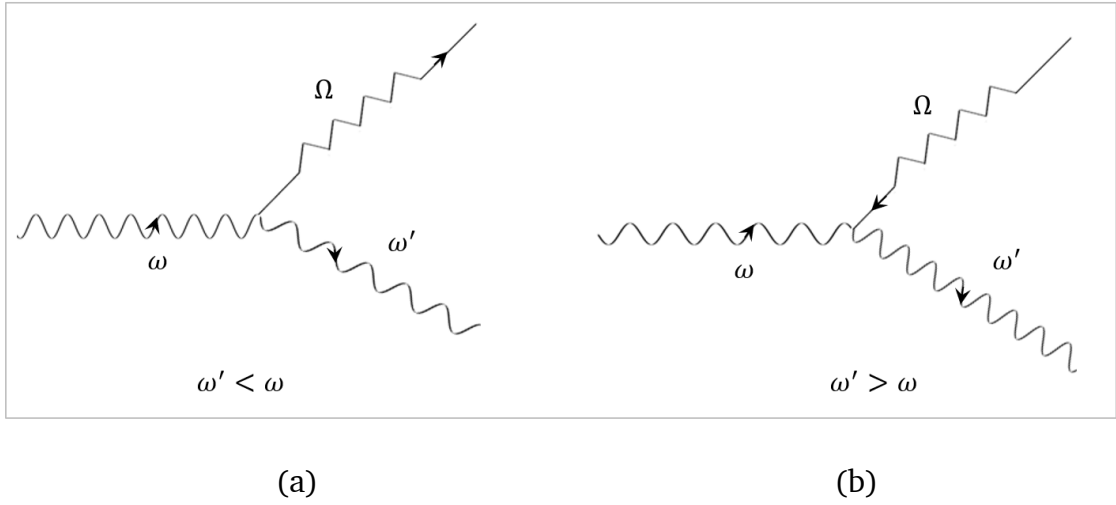
Kızıl ötesi spektroskopide  $10^{-6}$  ile  $10^{-4}$  m dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalar malzeme üzerine gönderilir. Bu farklı dalga boyuna sahip fotonların içerisinde, molekülü bir titreşim enerji seviyesine çıkarabilen fotonlar soğurulur. Malzemeden detektöre ulaşan ışınlar içerisinde soğurulan dalgalara ait frekans kaybı tespit edilir. Kızıl ötesi spektrumda en şiddetli soğurma, molekülün sahip olduğu dipoldeki değişimden ileri gelir. Bu durumda bakışsız (asimetrik) titreşimler en şiddetli soğurmaları işaret eder [55].

#### **2.4.2 Raman saçılması**

Raman saçılmasında ışık, malzeme ile etkileşir ve moleküllerin çekirdekleri etrafındaki elektron bulutlarının bozulmasına/kutuplanmasına sebep olur [55]. Kullanılan ışık tek dalga boyludur. Malzemedeki moleküllerden saçılan ışık ışınları dedekte edilir.

Saçılma sürecinde yalnızca elektron bulutunun bozulması (distortion) söz konusu ise bu durum, fotonların çok küçük bir frekans değişimi ile saçıldığı anlamına gelir. Spektrumlarda baskın olarak görülen ve esnek olan bu saçılmaya Rayleigh saçılması adı verilir. Bu saçılma fotonların büyük bir kısmının uğradığı en şiddetli saçılma değildir.

Eğer saçılma sürecinde bir çekirdek hareketi var ise, enerji gelen fotondan moleküle, molekülden saçılan fotona aktarılır. Saçılan foton ile gelen fotonun enerjisi, bu esnek olmayan çarpışma ile birbirinden farklı olur ve buna Raman saçılması adı verilir. Raman saçılması her  $10^6$  ila  $10^8$  fotondan birinin saçılmaya uğradığı zayıf bir süreçtir.



**Şekil 2.3** Raman saçılması. (a) Stokes saçılması (b) Zıt-Stokes saçılması.  $\omega$  gelen dalganın,  $\omega'$  saçılan dalganın,  $\Omega$  ise fonon frekansını göstermektedir

$\omega$  frekanslı ve  $\hbar\omega$  enerjili bir foton, malzeme ile etkileştikten sonra  $\omega'$  frekansı ve  $\hbar\omega'$  enerjisi ile saçılmaya uğrar. Şekil 2.3(a)'de gösterildiği gibi saçılan fotonun frekansının gelen fotonun frekansına göre daha düşük olması ile bir fonon yaratılır ve bu duruma Stokes saçılması adı verilir. Stokes saçılmasında enerjinin korunumu  $\hbar\omega' = \hbar\omega - \hbar\Omega$  şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte  $\Omega$  fonon frekansını göstermektedir.

Yine Şekil 2.3(b)'de görüldüğü üzere, saçılan dalganın frekansının gelen dalganın frekansına göre daha yüksek olması ile bir fonon soğurulur (yok edilir) ve buna zıt-Stokes saçılması adı verilir. Bu durumda enerjinin korunumu  $\hbar\omega' = \hbar\omega + \hbar\Omega$  eşitliği ile sağlanır.

Raman saçılmasında molekülün etrafındaki elektron bulutunun kutuplanmasının değişimi söz konusu olduğu için, genellikle simetrik titreşimler en şiddetli saçılmaları oluşturur.

Raman spektrumunda, ışığın malzeme ile etkileşmesi sonucundaki Raman kayması (Raman shift) (yatay eksen) ile saçılan ışığın şiddeti (düşey eksen) arasındaki ilişki görülür. Raman frekans kayması ( $\Delta\omega$ ), dalga sayısı cinsinden ifade edilir ve birimi  $\text{cm}^{-1}$  dir.

$$\Delta\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \left( \frac{1}{\lambda_i \text{ (nm)}} - \frac{1}{\lambda_s \text{ (nm)}} \right) \frac{(10^7 \text{ nm})}{(\text{cm})} \quad (2.14)$$

Burada  $\lambda_i$  gelen ışığın dalga boyunu,  $\lambda_s$  ise saçılan ışığın dalga boyunu göstermektedir.

## 2.5 Örgü Titreşimleri

Kristal bir örgü üzerinde ilerleyen ve  $q$  dalga vektörüne sahip olan bir dalga, örgü atomlarında bir yer değiştirme meydana getirir. Bir fonon kipi, birim hücre içerisindeki atomların yer değiştirmesi ile belirlenir. Fononların yer değiştirmesinin,  $q$  dalga vektörüne dik veya paralel olması, titreşim kipinin sırasıyla enine (T) veya boyuna (L) olduğuna işaret eder.

*Wurtzite* kristal yapısına sahip ZnO birim hücresinde dört adet atom bulunmaktadır [56, 18] ve toplam 12 fonon kipi vardır. Bunlardan 1'i boyuna akustik (Longitudinal acoustic:LA), 2'si enine akustik (transverse acoustic:TA), 3'ü boyuna optik ve 6'sı enine optik kollardır (branches) [18]. Sözü edilen kip türü ve sayısı Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

**Tablo 2.1** *Wurtzite* bir kristaldeki kip türü ve kip sayısı

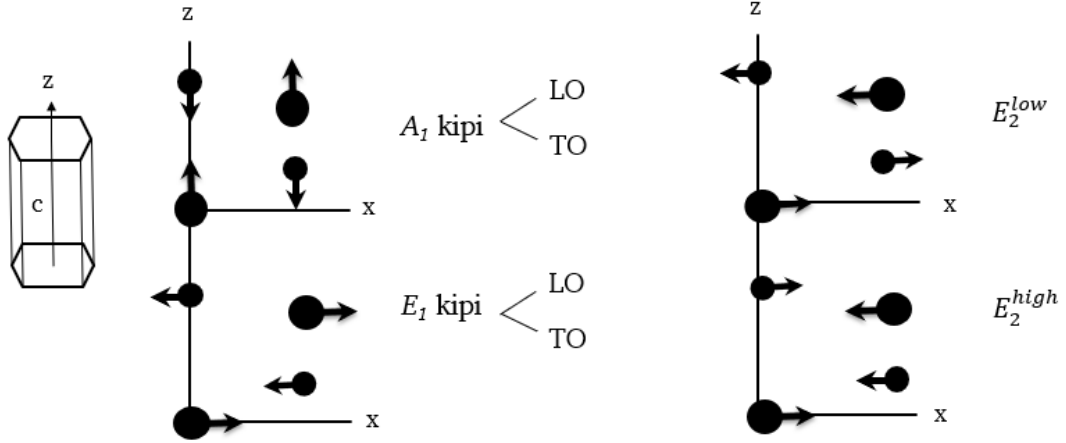
| Kip Türü            | Kip sayısı |
|---------------------|------------|
| Boyuna akustik (LA) | 1          |
| Enine akustik (TA)  | 2          |
| Boyuna optik (LO)   | 3          |
| Enine optik (TO)    | 6          |

Bu 12 fonon kipine karşılık gelen Raman tepeleri Tablo 2.1'de görüldüğü şekilde literatürden elde edilmiş ve bu tez çalışması çerçevesinde hazırlanan ZnO ince yaygı numunelerden olan num6'ya (Bkz Kısım 3) ait Raman tepeleri ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçların literatür verileri ile uyumlu olduğu Tablo'2.2 den anlaşılmaktadır.

**Tablo 2.2** ZnO literatür ve deneysel (ZnO) Raman tepeleri

| Raman kipi                                                     | Raman tepesi (cm <sup>-1</sup> ) |                                |                        |        |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------|--------|
|                                                                | Damen, 1966 [57]                 | Kumari 2018, (ince yaygı) [58] | Landolt Bornstein [59] | num6   |
| E <sub>1</sub> (TO)                                            | 407.00                           | –                              | 409.50                 | 411.66 |
| E <sub>1</sub> (LO)                                            | 583.00                           | –                              | 588.00                 | –      |
| A <sub>1</sub> (TO)                                            | 380.00                           | 379.00                         | 378.00                 | 381.62 |
| A <sub>1</sub> (LO)                                            | 574.00                           | 575.00                         | 576.00                 | 582.91 |
| E <sub>2</sub> <sup>low</sup>                                  | 101.00                           | 99.00                          | 98.00                  | –      |
| E <sub>2</sub> <sup>high</sup>                                 | 437.00                           | 438.00                         | 437.50                 | 438.90 |
| E <sub>2</sub> <sup>high</sup> - E <sub>2</sub> <sup>low</sup> | –                                | 333.00                         | –                      | 333.06 |

Burada düşük frekanslı  $E_2$  ( $E_2^{low}$ ) kipi ağır Zn alt örgülerinin (sublattice) titreşimi ile ilgilidir, yüksek frekanslı  $E_2$  ( $E_2^{high}$ ) kipi ise çoğunlukla O atomlarını içerir. *H. Morkoç*'a göre [18] ZnO kristal yapısı için titreşim kipleri kutuplu (polar) ve kutupsuz (non-polar) olmak üzere iki şekilde ele alınabilir. Örneğin  $E_2^{high}$  ve  $E_2^{low}$  kipleri kutupsuz kiplerdir. Sözü edilen bu  $E_2$  simetrlili örgü titreşimleri için atomlar  $c$  eksenine dik ilerler ve her alt örgüde komşu iyonlar birbirine zıt hareket eder. Bundan dolayı iyonların net yer değiştirmesi sıfır olur. Öte yandan, oksijen yönünden baskın  $A_1$  ve  $E_1$  fononları kutuplu kiplerdir. Sırasıyla  $A_1$  veya  $E_1$  simetrlileri için atomlar  $c$  eksenine paralel veya dik hareket eder. Bu durumda Zn alt örgüsünün, oksijen alt örgüsüne göre yer değiştirmesi bir polarizasyon oluşturur. Bu aynı zamanda, kutuplu fononlardan ileri gelen bir makroskobik elektrik alan oluştuğu anlamına gelir. Bu durumda ise  $A_1$  ve  $E_1$  kiplerinin ikisi de LO ve TO bileşenlerine ayrılır. Sözü edilen bu makroskobik elektrik alan LO kipleri ile ilintilidir. Akustik kipler ise basit ilerleme kipleridir [60]. Kiplerin ayrışma durumu, Kısım (2.5.1)'de değinilecek olan LST kuramı ile incelenebilir. Yukarıda sözü edilen fonon kipleri Şekil 2.4'de şematize edilmiştir.



**Şekil 2.4** Wurtzite ZnO yapısında atomik titreşimler.  $A_1$ ,  $E_1$ ,  $E_2^{low}$ ,  $E_2^{high}$  kipleri. Büyük görünümlü atomlar Zn, küçük görünümlüler ise O atomlarıdır. Sol tarafta hcp kristal yapısı, c eksenine ile birlikte gösterilmiştir

Şekil 2.4'de c eksenine boyunca atomik yer değiştirmeleri veren  $A_1$ , c eksenine dik atomik yer değiştirmeleri gösteren  $E_1$  ve  $E_2$  fonon kipleri görülmektedir. Bunlardan  $A_1$  ve  $E_1$  kipleri hem Raman, hem de kızıl ötesi etkin iken (hem Raman hem IR spektrumlarında görülebilir),  $E_2$  kipleri yalnızca Raman etkindir [18, 61].

### 2.5.1 Dielektrik sabitleri ve LST ilişkisi

M. Cardona kaynağında belirtildiği gibi [62] ilkel hücrede birden fazla atoma sahip olan bir kristaldeki fononlar akustik ve optik olarak sınıflandırılabilir. Optik fononlar elektromanyetik radyasyon ile etkileşirler. Fononlar basit harmonik salıncıklar (SHO:simple harmonic oscillator) olarak düşünülebilir. Birim hücrede örneğin iki adet atom bulunan doğrusal bir zincirdeki titreşim kipleri incelendiğinde, sözü edilen harmonik salıncıkların tümünün  $u$  kadar yer değiştiren yüklü parçacıklar olmasından dolayı bir  $P = NQu$  makroskobik polarizasyon oluşur. Bu ifadede  $Q$  yük,  $N$  harmonik salıncıkların yoğunluğudur. Ortamın elektriksel yer değiştirme vektörü  $D$  ise,

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 \epsilon E \quad (2.15)$$

şeklinde dir. Bu eşitlikler kullanılarak [62], fiziksel özellikleri yöne bağılı olarak değişmeyen (isotropic) ortamın dielektrik fonksiyonu  $\epsilon$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{4\pi N Q^2}{M(\omega_{TO}^2 - \omega^2)} = \varepsilon_{\infty} + \frac{N Q^2}{\varepsilon_0 M(\omega_{TO}^2 - \omega^2)} \text{ (SI birim)} \quad (2.16)$$

olarak elde edilir. Ayrıca değerlik elektronlarının ortamın toplam dielektrik fonksiyonuna katkısı  $\varepsilon_e$  ve basit harmonik salınıcıların katkısı da  $\varepsilon_l$  ile ifade edilir ( $\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_l$ ). (2.16) eşitliğinde  $\omega_{TO}$  enine dalgaının frekansı olmak üzere,  $\varepsilon_0$  düşük frekanslı dielektrik sabitini,  $\varepsilon_{\infty}$  ise yüksek frekanslı dielektrik sabitini gösterir. Elektrik alan ile dalga vektörü birbirine paralel olduğunda (boyuna titreşim) ve aynı zamanda dielektrik sabitinin değeri sıfır olarak ele alındığında, (2.16) eşitliğinde  $\omega_{TO}$  ve  $\omega_{LO}$  arasında bir ilişki kurulur. Bu durum, ortamda aşırı miktarda yükün bulunmadığı,  $D$  elektriksel yer değiştirmenin Gauss yasasını sağladığı ( $\text{div } D = 0$ ) durum için geçerlidir.

Sözü edilen iki dielektrik sabitinin birbirine oranına ise Lyddane-Sach-Teller ilişkisi adı verilir ve aşağıdaki gibi gösterilir [62].

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (2.17)$$

Bu eşitlikte  $\omega_{LO}$  boyuna, yinelenen olursa  $\omega_{TO}$  ise enine dalgaının frekansıdır.

Dielektrik sabiti, birim hücresinde dört adet atom bulunan ve fiziksel özellikleri yöne bağlı olarak değişen (anisotropic) *wurtzite* ZnO kristali için, yine yöne bağlı olarak ifade edilmelidir:

- i)  $c$  optik eksene paralel yöndeki, düşük ve yüksek frekanslı dielektrik fonksiyonları arasındaki ilişki, *Duboz*'un  $A_1(LO)$  ve  $E_1(TO)$  fonon frekanslarını kullanarak belirttiği gibi verilir [18, 63, 64]:

$$\varepsilon_{\parallel}(\omega) = \varepsilon_{\parallel}^{\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{\parallel}^2(LO)}{\omega^2 - \omega_{\parallel}^2(TO)} \quad (2.18)$$

- ii) Benzer şekilde  $c$  optik eksenine dik yöndeki dielektrik fonksiyonları arasındaki ilişki,  $A_1(TO)$  ve  $E_1(LO)$  fononları yardımıyla aşağıdaki gibi gösterilir [18, 63, 64]:

$$\varepsilon_{\perp}(\omega) = \varepsilon_{\perp}^{\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{\perp}^2(LO)}{\omega^2 - \omega_{\perp}^2(TO)} \quad (2.19)$$

$\perp$  ve  $\parallel$  sembolleri sırasıyla  $c$  eksen yönüne dik ve paralel bileşenleri göstermek için kullanılmıştır.

$\omega = 0$  özel durumunda (veya LO, TO frekanslarına göre çok küçük frekanslarda) (2.18) ve (2.19) ifadeleri, LST eşitliğine indirgenir.

Bu tez çalışması sırasında alınan Raman ölçümlerinde laser ışığının dalga boyu 532 nm değerindedir. Fotonun dalga sayısı  $k_{foton}$

$$k_{foton} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{532 \text{ nm}} \frac{(10^7 \text{ nm})}{(\text{cm})} = 18 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (2.20)$$

ve fononun dalga sayısı  $k_{fonon}$

$$k_{fonon} = \frac{1}{a} = \frac{1}{0.32 \text{ nm}} \frac{(10^7 \text{ nm})}{(\text{cm})} = 31250 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (2.21)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada  $a$  örgü sabitidir. (2.20) ve (2.21) eşitliklerinden anlaşıldığı gibi fotonun dalga sayısı ve dolayısıyla frekansı, fononunkine göre ihmal edilebilecek kadar küçüktür ( $k = \omega/v$ ;  $v$  ışığın hızı,  $\omega$  frekans değeri). Bu durumda (2.18) ve (2.19) eşitlikleri LST eşitliğinin indirgenmiş haline (2.17) benzerlik gösterir.

Bu bilgiler ışığında, bu tez çerçevesinde hazırlanan ZnO ince yaygı numuneler için (num6, Bkz Kısım 3) alınan Raman spektrumlarında görülen Raman çizgileri ile literatürden elde edilen dielektrik sabitleri arasındaki eşitlik doğrulanabilir.

Öncelikle  $c$  optik eksene paralel yöndeki  $\varepsilon_0$  ve  $\varepsilon_\infty$  dielektrik sabitleri literatürden [65] sırasıyla 8.75 ve 3.75 olarak alınmıştır. (2.18) eşitliğinde yukarıda sözü edildiği gibi  $\omega$  ihmal edilir ve ilgili referans değerler ve num6 için (600 °C, 3 saat ısıtım işlemi) Raman grafiklerinden elde edilen tepe değerleri yerine konulduğunda eşitliğin hemen hemen sağlandığı aşağıdaki gibi görülebilir.

$$8.75 \cong 3.75 \left( \frac{582.91}{411.66} \right)^2 \Rightarrow 2.33 \cong 2.00 \quad (2.22)$$

Kristalin  $c$  optik eksenine dik yöndeki hesaplama işlemi ise Raman spektrumlarında  $E_1(TO)$  kipinin görülmemesinden dolayı gerçekleştirilememiştir.

### 2.5.2 Grüneisen Modeli

Raman titreşim kiplerindeki kaymaya temel iki katkı i) gerilme ve ii) tanecik boyutunun sonlu olmasından dolayı fonon kuşatmasından gelir. i. kip için gözlemlenen tepe konumu

$$P_i = P_i^{kölçe} + \Delta\omega_i^{conf} + \Delta\omega_i^{ger} \quad (2.23)$$

eşitliği ile gösterilir [66, 67]. Burada  $P_i^{kölçe}$  külçe durumundaki tepe konumu,  $\Delta\omega_i^{conf}$  fonon kuşatmasından ileri gelen kayma,  $\Delta\omega_i^{ger}$  gerilmeden kaynaklanan frekans kaymasıdır.

Grüneisen değişkeni  $\gamma$ , Raman çizgisinin ( $\omega$ ) tepe konumu ile kristalin birim hücre hacminin ( $V$ ) değişimi arasında aşağıdaki gibi bir ilişki kurar.

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V} = -\frac{\frac{d\omega}{\omega}}{\frac{dV}{V}} \quad (2.24)$$

ifadesi yazılır ve her iki tarafın belirli bir hacim ve frekans aralığında tümlevi alınırsa

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{d\omega}{\omega} = -\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (2.25)$$

eşitliği bulunur. Daha sonra

$$\ln \frac{\omega_2}{\omega_1} = -\gamma \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.26)$$

ifadesi yazılarak

$$\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-\gamma} \quad (2.27)$$

elde edilir.  $a$  ve  $c$  örgü sabitleri olmak üzere, altıgen kristal yapısı için  $V_1 = a_1^2 c_1$ ,  $V_2 = a_2^2 c_2$ ,  $\omega_2 = \omega_1 \mp \Delta\omega$  ifadeleri (2.27)'de yerine yazılır ve

$$\frac{\omega_1 \mp \Delta\omega}{\omega_1} = \left(\frac{a_2^2 c_2}{a_1^2 c_1}\right)^{-\gamma} \quad (2.28)$$

eşitliği bulunur.  $a_2 = a_1 \mp \Delta a$  ve  $c_2 = c_1 + \Delta c$  ifadeleri yardımıyla

$$1 \mp \frac{\Delta\omega}{\omega_1} = \left[\left(\frac{a_1 \mp \Delta a}{a_1}\right)^2 \left(\frac{c_1 + \Delta c}{c_1}\right)\right]^{-\gamma} \quad (2.29)$$

ilişkisi elde edilir. Ardından

$$= \left[ \left( 1 \mp \frac{\Delta a}{a_1} \right)^2 \left( 1 \mp \frac{\Delta c}{c_1} \right) \right]^{-\gamma} \quad (2.30)$$

eşitliği Taylor serisine açılırsa

$$= \left( 1 \pm 2\gamma \frac{\Delta a}{a_1} \right) \left( 1 \pm \gamma \frac{\Delta c}{c_1} \right) \quad (2.31)$$

ifadesi yazılır ve  $\left( 2\gamma \frac{\Delta a}{a_1} \right) \left( \gamma \frac{\Delta c}{c_1} \right)$  çarpımı çok küçük bir değere sahip olduğundan, ihmal edilerek

$$1 \mp \frac{\Delta \omega}{\omega_1} = 1 \pm \gamma \frac{\Delta c}{c_1} \pm 2\gamma \frac{\Delta a}{a_1} \quad (2.32)$$

bağıntısı bulunur. Bu bağıntı düzenlenerek

$$\mp \frac{\Delta \omega}{\omega_1} = \pm 2\gamma \frac{\Delta a}{a_1} \pm \gamma \frac{\Delta c}{c_1} \quad (2.33)$$

ifadesine ulaşılır.  $\frac{\Delta \omega}{\omega} = -\gamma \frac{\Delta V}{V}$  olduğundan yukarıdaki eşitlik aşağıdaki gibi ifade edilir

$$-\gamma \frac{\Delta V}{V} = \pm 2\gamma \frac{\Delta a}{a_1} \pm \gamma \frac{\Delta c}{c_1} \quad (2.34)$$

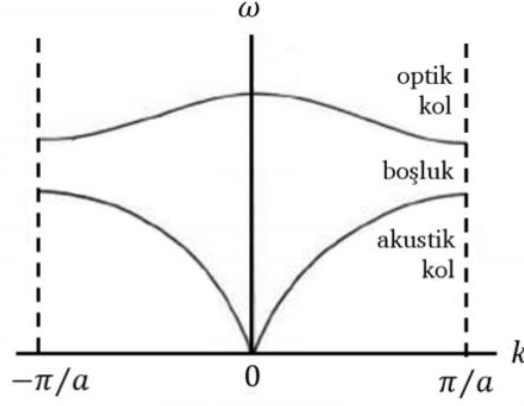
ve sonuç olarak altıgen kristal yapısı için

$$\frac{\Delta V}{V} = 2 \frac{\Delta a}{a_1} + \frac{\Delta c}{c_1} \quad (2.35)$$

bağıntısı yazılır [68]. Grüneisen modeli ile ilgili yorumlamalar Kısım (4.1.2.1)'de ele alındığı gibidir.

### 2.5.3 Fonon Kuşatması

Kristal bir örgüde akustik ve optik fononlar dalga olarak ilerleyebilir ve Brillouin bölgesi içerisinde, karşılık geldikleri dalga sayılarına bağlı olarak kollara ayrılabilir. Örneğin kristal örgüde, birim hücre başına iki atomun bulunduğu Brillouin bölgesi Şekil 2.5'de gösterildiği gibidir.



**Şekil 2.5** Birim hücreinde iki atom bulunan (diatomik) bir örgü için birinci Brillouin bölgesi ve iki adet dispersiyon kolu.  $\omega$  frekans,  $k$  dalga sayısıdır

Brillouin bölge merkezindeki ( $k \approx 0$ ) optik fononlar Raman sinyaline katkı verir ve bu durumda spektrumda dar ve simetrik Raman tepeleri görülür.

Ancak polikristalin (polycrystalline) bir malzeme içerisinde ilerleyen ve bir tanecik sınırı ile karşılaşan fononun ilerlemesi kesintiye uğrar. Hatta izole edilmiş bir tanecikte (grain) fonon, sınırlardan geri yansiyabilir veya taneciğin içerisinde hapsolmuş şekilde kalabilir. Kristalin periyodikliğinin kesintiye uğradığı durumda momentum korunumu ile ilgili olan ve aşağıda sözü edilen selection (seçim) kuralında da bir esneklik söz konusu olur. Fonon momentumundaki belirsizlikten dolayı,  $k \approx 0$  noktasının kenar bölgelerindeki dalga vektörlerinden de Raman sinyaline katkı gelir ve spektrumdaki Raman tepesinin şeklinde kayma ve/veya bir asimetri oluşur. Bu tez çalışması çerçevesinde hazırlanan numunelere fonon kuşatmasının (confinement) etkisi Kısım 4'te tartışılmıştır [69].

### 2.5.3.1 Seçim (Selection) Kuralı

Bir kristalden esnek saçılan bir foton için yazılan dalga vektörü seçim kuralı

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \quad (2.36)$$

şeklindedir. Bu eşitlikte  $\vec{k}'$  saçılan fotonun dalga vektörü,  $\vec{k}$  gelen fotonun dalga vektörü,  $\vec{G}$  ise ters örgü vektörüdür. Eşitlik, periyodik bir örgüde etkileşen dalgaların toplam dalga vektörünün korunduğunu ifade eder. Buna karşılık gelen momentum korunumu da

$$\hbar \vec{k}' = \hbar \vec{k} + \hbar \vec{G} \quad (2.37)$$

olarak yazılır. Fotonun, fononlar üzerinden saçılması esnek olmayan bir saçılma ise  $\vec{K}$  dalga vektörüne sahip bir fonon yaratılır ve dalga vektörü seçim kuralı

$$\vec{k}' + \vec{K} = \vec{k} + \vec{G} \quad (2.38)$$

şeklinde yazılır. Eğer bu süreçte  $K$  fononu soğuruluyorsa eşitlik

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K} + \vec{G} \quad (2.39)$$

olur [70].

## 2.6 Optik Soğurma Süreci

Temel (fundamental) bir soğurma sürecinde, bir elektron gelen dalgadaki bir fotonu soğurur ve elektron değerlik kuşağından iletkenlik kuşağına geçiş yapar. Bu geçişin oluşabilmesi için fotonun enerjisinin, malzemenin enerji kuşak aralığına eşit veya daha yüksek bir enerjide olması gerekir.  $E_g$  yasak enerji kuşak aralığı olmak üzere gelen fotonun frekansı, soğurma süreci için

$$\nu \geq (E_g / h) \quad (2.40)$$

olmalıdır. Bu durumda soğurma kuyusu ise  $\nu_0 = E_g / h$  şeklinde olur [71].

Elektron geçişi sırasında, elektron-foton sisteminin toplam enerjisi ve momentumu korunur. Bu durumda

$$E_f = E_i + h\nu \quad (2.41)$$

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{q} \quad (2.42)$$

eşitlikleri yazılır.  $E_i$  ve  $E_f$  sırasıyla değerlik ve iletkenlik kuşağındaki elektronun enerjisi,  $\vec{k}_i$  ve  $\vec{k}_f$  ise bu kuşaklardaki momentumları gösterir.  $\vec{q}$  ise soğurulmuş fotonun dalga vektörüdür. Fotonun dalga vektörü, ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan, momentum korunumu

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \quad (2.43)$$

olarak yazılabilir. Bu seçim kuralı (selection rule), değerlik ve iletkenlik kuşakları arasında  $k$  uzayında yalnızca dikey geçişlere izin verildiği anlamına gelir.

Soğurma katsayısı  $\alpha$  ise aşağıdaki gibi ifade edilir:

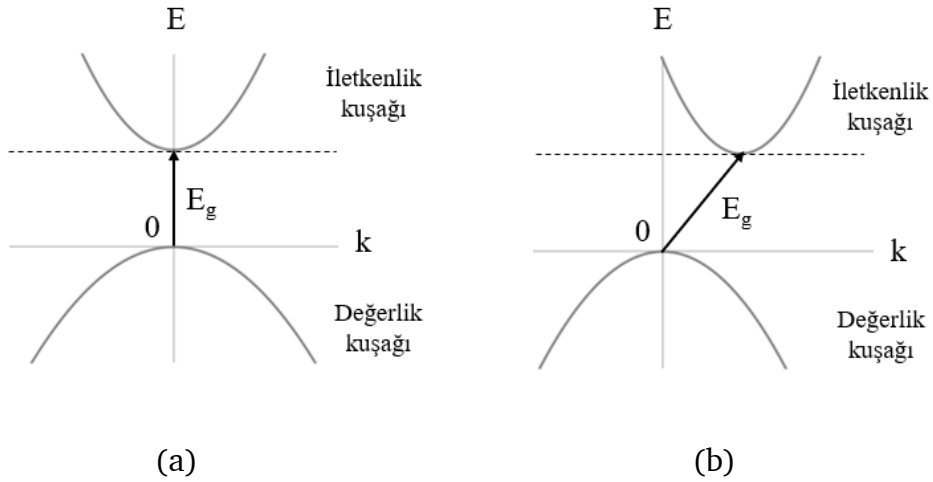
$$\alpha \approx (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.44)$$

Burada  $E_g$  yasak enerji kuşak aralığıdır. Soğurma katsayısının frekans ile parabolik olarak değiştiği bu soğurma sürecine doğrudan soğurma (direct absorption) adı verilir.

Doğrudan olmayan soğurma sürecinde ise elektron, momentum korunumunu (selection kuralını) ihlal edecek şekilde, değerlik kuşağının tepe noktasından, iletkenlik kuşağının en alt noktasına doğrudan geçiş yapamaz. Gerçekleşecek olan bu geçiş iki aşamalı olur. Elektron, foton ve fononu eş zamanlı olarak soğurur. Foton, gereken enerjiyi sağlarken fonon ise momentum korunumunu destekler. Bu süreçteki soğurma katsayısı ise aşağıdaki gibi ifade edilir

$$\alpha \approx (h\nu - E_g)^2 \quad (2.45)$$

Görüldüğü gibi doğrudan olmayan geçişlerde soğurma katsayısı doğrudan geçişlere göre  $(h\nu - E_g)$  üzerinden daha hızlı bir artış gösterir. Doğrudan ve doğrudan olmayan geçişler Şekil 2.6'daki gibi gösterilebilir.



**Şekil 2.6** Sırasıyla, (a) doğrudan ve (b) doğrudan olmayan geçişler için enerji-dalga sayısı grafikleri.  $E_g$  yasak enerji kuşak aralığıdır

Bu tez çalışması çerçevesinde incelenen ZnO ince yaygı numunelere ilişkin geçişler doğrudan geçişlerdir. ZnO'nun yasak enerji kuşak aralığı oda sıcaklığında 3.37 eV değerindedir [72]. Hazırlanan ince yaygı numunelerin kalınlığı bilinmediğinden

soğurma spektrumlarını incelemek için optik yoğunluk (OD) değerleri ele alınmıştır.

Lambert-Beer yasasına göre,  $I_0$  gelen ışığın şiddeti,  $I$  malzemeden geçtikten sonraki şiddeti,  $x$  kalınlık değeri,  $\alpha$  soğurma katsayısı olmak üzere

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.46)$$

eşitliği yazılır. Yukarıda sözü edilen optik yoğunluk (OD:Optical Density) ise

$$OD = \alpha x = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (2.47)$$

şeklindedir.

### 2.6.1 Urbach kuralı

Yasak enerji kuşak aralığının altında bir  $h\nu$  enerjisiyle gelen foton, kristal içerisindeki düzensizliklerden ileri gelen  $F$  mikroelektrik alandan dolayı bükülmeye uğrayan kuşak aralığında tünelleme yaparak (klasik olarak yasaklı bölgeye) iletkenlik kuşağına geçer [73]. Bunun sonucunda optik soğurma spektrumunda uzun dalga boylu soğurma kuyruğu oluşur.

Soğurma spektrumlarındaki  $E_g$  (fundamental) soğurma kıyısının altındaki eksponansiyel kuyruk, yapısal düzensizliklerin bir ölçüsü olan Urbach kuralı ile ilişkilidir [74]. 1953 yılında Urbach, AgBr malzemesindeki soğurma kıyısını çalışırken soğurma katsayısının fotonların enerjisine eksponansiyel olarak bağlı olduğunu görmüştür [75].

*Dow* ve *Redfield* in çalışmaları [76] esas alınarak soğurma katsayısının, elektronların klasik olarak yasaklı bölgeye geçiş olasılığı olan  $T$  ile orantılı olduğu söylenebilir. Bunun sonucunda bu tez çerçevesinde soğurma katsayısının yerine kullanılacak OD optik yoğunluk da [73]

$$OD = (OD)_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_u}\right) \quad (2.48)$$

şeklinde verilir. Burada  $E_g$  enerji kuşak aralığı,  $E_u$  Urbach enerjisidir,  $h\nu$  ise  $E$  değeridir. Her iki tarafın e tabanında logaritması alınacak olursa

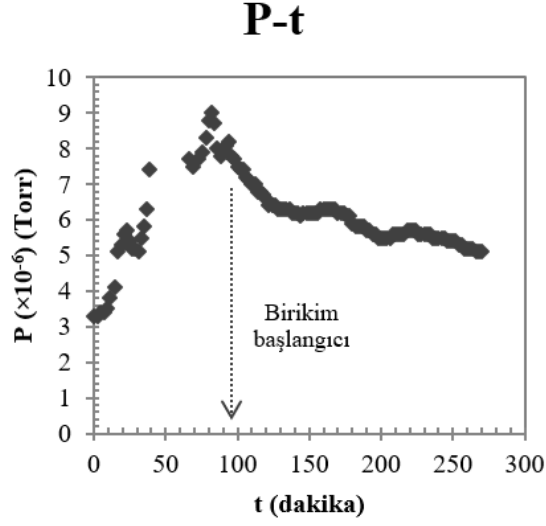
$$\ln(OD) = \left( \ln(OD)_0 - \frac{E_g}{E_u} \right) + \left( \frac{1}{E_u} \right) E \quad (2.49)$$

elde edilir.  $\ln(OD)$  ile *Enerji* arasında grafik çizilerek, grafiğin düz bölgesine uydurulan doğrunun eğimi yardımıyla ( $1/\text{eğim}$ ) Urbach enerjisi bulunur.

### 3.1 Kazan İçi Fiziksel Büyüklükler ve Numune Hazırlama Süreci

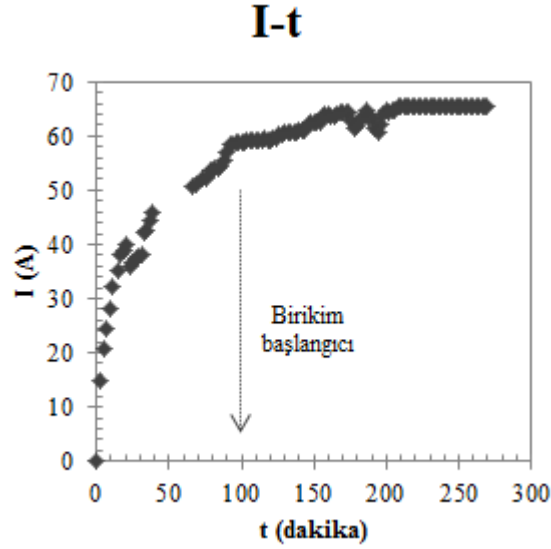
ZnO ince yaygılar, % 99.995 saflığındaki Zn tozunun (Sigma-Aldrich-324930) vakumda ısı buharlaştırma yöntemi ile cam alttaşlar üzerine biriktirilmesi ve ardından açık atmosferde belirli süre ve sıcaklıklarda ısı işlem uygulanması ile hazırlanmıştır. Cam alttaşlar önce % 1.85 oranındaki HCl çözeltisinde 5 dakika bekletilmiş, ardından sırasıyla metanol ve saf su ile yıkanıp kurutularak biriktirmeye (deposition) hazır hale getirilmiştir. VAKSİS firmasından elde edilen ısı buharlaştırma sistemine ait (PVD-HANDY/25-TE) kazan ve kazan içi bileşenleri, birikimden önce NaOH çözeltisi ile temizlenip, 600 °C’de kurutulmuş, bu yol ile olası bir kazan içi kirliliğinin hazırlanacak numuneye etkisinin en aza indirilmesi amaçlanmıştır.

Sonrasında kazan içi basınç yaklaşık  $10^{-5}$  Torr değerine indirilmiş, Zn tozunun konulduğu tungsten kaşık üzerinden akım geçirilerek birikimin başladığı akım değeri gözlemlenmiş ve bu değerin yaklaşık 70 Amper olduğu anlaşılmıştır. Ancak birikimin cam alttaş hariç kazanın içersinin her bölgesinde olduğu gözlemlenmiş, bunun için farklı bir alttaş kullanımı düşünülmüş ve aynı sistemle cam alttaş üzerine 25 nm kalınlığında Cu ince yaygı biriktirilmiştir. Hazırlanan bu Cu ince yaygılar üzerine 250 nm kalınlığında Zn ince yaygılar biriktirilmiş ve birikim sırasında değişen basınç, akım, kalınlık ile saniyedeki birikim oranı (hızı) gibi fiziksel büyüklükler kaydedilmiştir. Bu verilerle oluşturulan basınç-akım (P-I), basınç-zaman (P-t), akım-zaman (I-t), akım-kalınlık (I-d), birikim hızı-akım (birikimi hızı-I) grafikleri çizilmiş ve sonuçlar Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



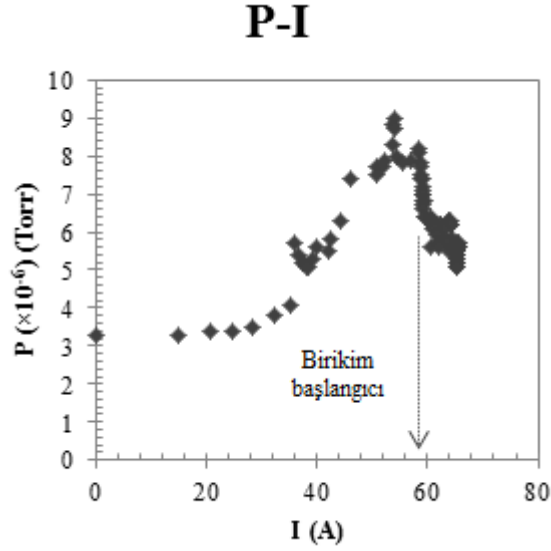
**Şekil 3.1** Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında kazan içi basıncın zaman ile değişimi

Zn birikimi yapmadan önce kazan içi basıncın  $3.3 \times 10^{-6}$  Torr değerine inmesi beklenmiştir. Sonrasında Şekil 3.1’de görüldüğü gibi akımın artırılması ile beraber ilk 82. dakikaya kadar basınç artmış, ardından birikimin başladığı 94. dakikaya kadar yaklaşık  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr azalmıştır. Birikimin sona erdiği 270. dakikada ise basınç  $5.1 \times 10^{-6}$  Torr değerine inmiştir.



**Şekil 3.2** Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında tungsten kaşık üzerinden geçen akımın zamana bağlı değişimi

Şekil 3.2’de görüldüğü gibi Zn tozunun içinde bulunduğu kaşığın üzerinden geçen akım, Zn birikiminin başladığı 94. dakikaya kadar (58.5 A) azalan bir eğimle artmış, birikim bitimi olan 270. dakikada ise 65.4 A değerine ulaşmıştır. Grafikten yola çıkılarak, birikimin hemen hemen sabit akım değerinde gerçekleştirildiği söylenebilir.



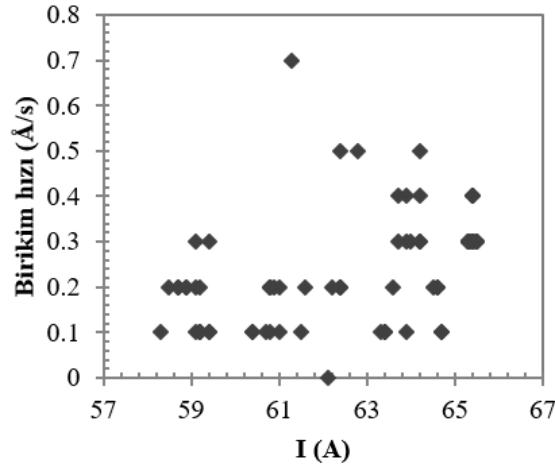
**Şekil 3.3** Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında kazan içi basınç ile tungsten kaşık üzerinden geçen akım değerinin birbiri ile ilişkisi

Şekil 3.3’de görüldüğü gibi akım yaklaşık 54 Amper değerine arttırıldıkça basınç yükselmiştir. Sonrasında basınç, birikimin başladığı 58.5 A değerine doğru yaklaşık  $1 \times 10^{-6}$  Torr azalma göstermiş ve birikim bitimine kadar da düşmeye devam etmiştir.

Şekil 3.4’de görüldüğü gibi akım 58.5 Amper’den 65.4 Amper değerine değişirken birikim hızı en düşük 0.1, en yüksek 0.8 Å/s değerinde seyretmektedir. Birikim, en çok 0.1 ile 0.2 Å/s hızı ile gerçekleşmiştir.

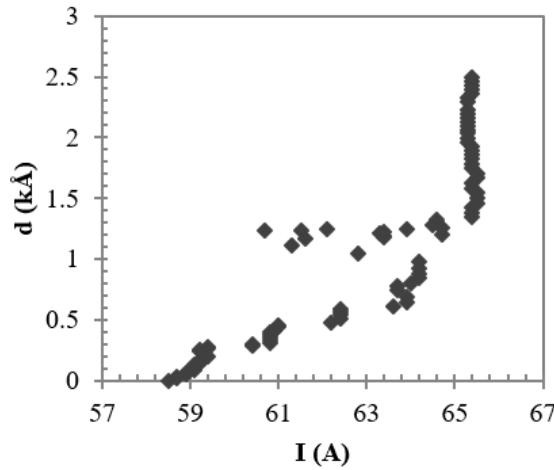
Şekil 3.5’de görüldüğü gibi Zn birikiminin başladığı 58.5 Amper değerinde kuvars sensörün gösterdiği kalınlık 0 Å iken, birikimin sonlandığı 65.4 Amper’de yaklaşık 2.500 kÅ (250 nm) şeklindedir.

### Birikim hızı-I



**Şekil 3.4** Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında tungsten kaşık üzerinden geçen akım ile Zn nin birikim hızının birbiriyle olan ilişkisi

### d-I



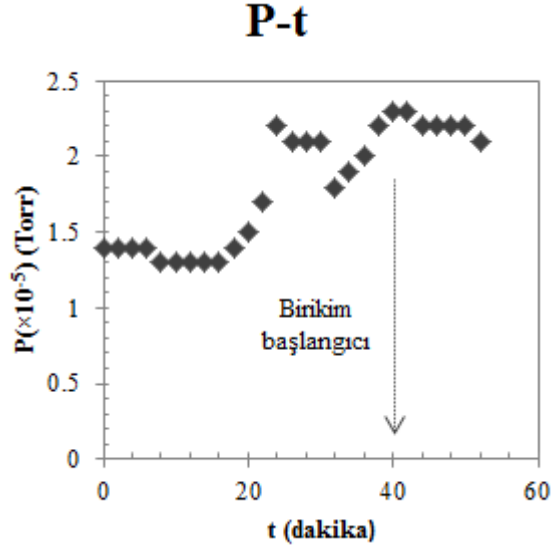
**Şekil 3.5** Zn ince yaygı birikimi sırasında tungsten kaşık üzerinden geçen akım ile Zn birikim kalınlığının birbiri ile ilişkisi

Yukarıdaki grafiklerden görüldüğü üzere (Şekil 3.1-Şekil 3.5) Cu kaplı cam alttaşlar üzerine  $10^{-6}$  Torr basınç mertebesinde, 58.5-65.4 Amper aralığında değişen akım değerinde, 0.1-0.2 Å/s birikim hızı (oranı) ile Zn ince yaygılar biriktirilmiştir. Ayrıca bu yol ile elde edilen ince yaygılar, alttaş boyunca homojen görünümlüdür.

Geometri 1 ve Geometri 2 için açılar sırasıyla:  
 $\theta_1 = 11.14^\circ$ ,  $\theta_2 = 10.36^\circ$ ,  $\varphi_1 = 78.86^\circ$ ,  $\varphi_2 = 68.50^\circ$  ve  
 $\theta_1 = 25.07^\circ$ ,  $\theta_2 = 18.06^\circ$ ,  $\varphi_1 = 64.93^\circ$ ,  $\varphi_2 = 71.94^\circ$  şeklindedir [68]

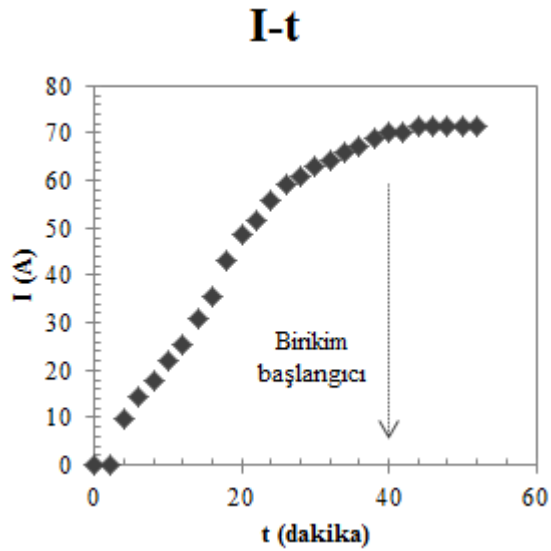
Kısım 2’de de bahsedildiği gibi buharlaşma oranına bağlı olan birikim oranı kazan içi geometrisinden etkilenmektedir. *Cosinus* dağılım denklemi, birim alandaki kütle ile birikimin açısal dağılımı ve kaynak-alttaş mesafesi arasında bir ilişki kurar (Bkz Eşitlik 2.2). Açılar Şekil 3.6’da gösterildiği gibidir. Geometri 2’nin geometri 1’e göre birim alan başına kütle oranı, ilk açı seti için 4.4 iken, aynı oran ikinci açı

seti için 11.4 olmuştur. Bundan dolayı birikimi arttırmak için “Geometri 2” kullanılmış, yani kaynak-alttaş mesafesi azaltılmış ve bu mesafede birikimin mümkün olduğu açıklanabilmektedir [68].



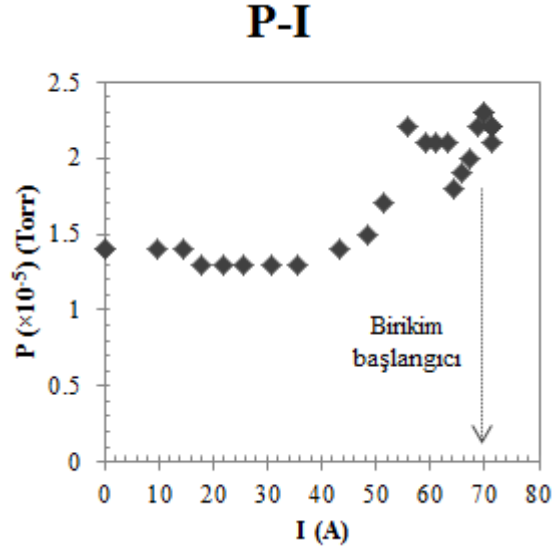
**Şekil 3.7** Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında kazan içi basıncın zaman ile değişimi

Şekil 3.7’de görüldüğü gibi birikimin başladığı 40. dakikaya kadar basınç yer yer sabit olmak suretiyle artmış ve birikimin başladığı dakikadan sonra genel olarak sabit bir karakteristik (yaklaşık  $2.2 \times 10^{-5}$ ) göstermiştir.



**Şekil 3.8** Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında tungsten kaşık üzerinden geçen akımın zamana bağlı değişimi

Şekil 3.8’de görüldüğü gibi birikim başlangıcına kadar akım, azalan bir eğimle artmış, birikimin başladığı 40. dakikadan sonra ise sabit kalmıştır. Birikim genel olarak sabit bir akım değerinde (ortalama 70 A) gerçekleştirilmiştir.



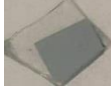
**Şekil 3.9** Zn ince yaygı birikim işlemi sırasında kazan içi basınç ile tungsten kaşık üzerinden geçen akım değerinin birbiri ile ilişkisi

Şekil 3.9’da görüldüğü gibi Zn birikiminin başladığı 70 Amper değerine kadar basınç, akımın artması ile beraber artış göstermiş, 70 Amper’den sonra ise  $0.2 \times 10^{-5}$  Torr kadar azalarak,  $2.1 \times 10^{-5}$  Torr değerine inmiştir.

Sonuç olarak, kaynak-alttaş arası mesafe 8 cm iken, cam alttaşlar üzerine  $10^{-5}$  Torr mertebesinde, 70 Amper akım değeri ile ince yaygı Zn birikimi yapılmıştır.

Zn ince yaygı numune hazırlığı sırasında, azaltılmış kaynak-alttaş mesafesinde elde edilen birikimin alttaş üzerine homojen dağılmadığı görülmüş ve bu durumun iyileştirilmesi amacıyla cam alttaşlar farklı çözelti ve/veya sıvılarla temizlenmiştir. Sonuçlar Tablo 3.1’de görülmektedir.

**Tablo 3.1** Cam alttaş temizleme yöntem ve sonuçları

| Temizleme yöntemi                                                        | Sonuç      | Fotoğraf                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Sırasıyla etil alkol, metil alkol, distile su                            | Olumlu     |    |
| %1.85 HCl-su çözeltisi                                                   | Olumlu     |    |
| 37.5 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 12.5 ml HCl+ 50 ml su çözeltisi | Olumsuz    |    |
| Hidroflorik asit (HF)                                                    | Olumsuz    |    |
| Sülfürik asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )                          | Olumsuz    |    |
| 3:1 oranında HCl: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | Olumsuz    |    |
| Zımparalanmış cam yüzeyi                                                 | Elverişsiz |  |

Tablo 3.1’de görüldüğü gibi sırasıyla alkol-su veya seyreltik asit çözeltisi ile temizlenen camların, ince yaygı birikimin homojenliğine olan etkisi olumlu iken, saf ve/veya derişik asit çözeltileriyle yapılan temizlik işleminin cam alttaş üzerine etkisi olumsuzdur. Zımparalanmış cam yüzey ise optik ölçümler için elverişsiz olabileceğinden, uygun değildir. Bu çalışma için hazır hale getirilen cam alttaşlar % 1.85 HCl-su çözeltisi ile temizlenmiştir.

Tez çalışması çerçevesinde 11 adet ince yaygı Zn numunesi ile çalışılmıştır. Yukarıda belirtilen şartlar altında (Bkz Şekil 3.7, Şekil 3.8, Şekil 3.9) cam alttaş üzerine biriktirilmiş 1 adet Zn ince yaygı numunesi üretilmiş, bu numune 8 eşit parçaya bölünmüş ve her birine farklı süre ve sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmıştır (Tablo 3.2). Tablo 3.2’de görülen son 3 numune ise 25 nm Cu ince yaygısının üzerine, 250 nm Zn birikimi yapılarak üretilmiştir. Bu numunelere ait hazırlanma

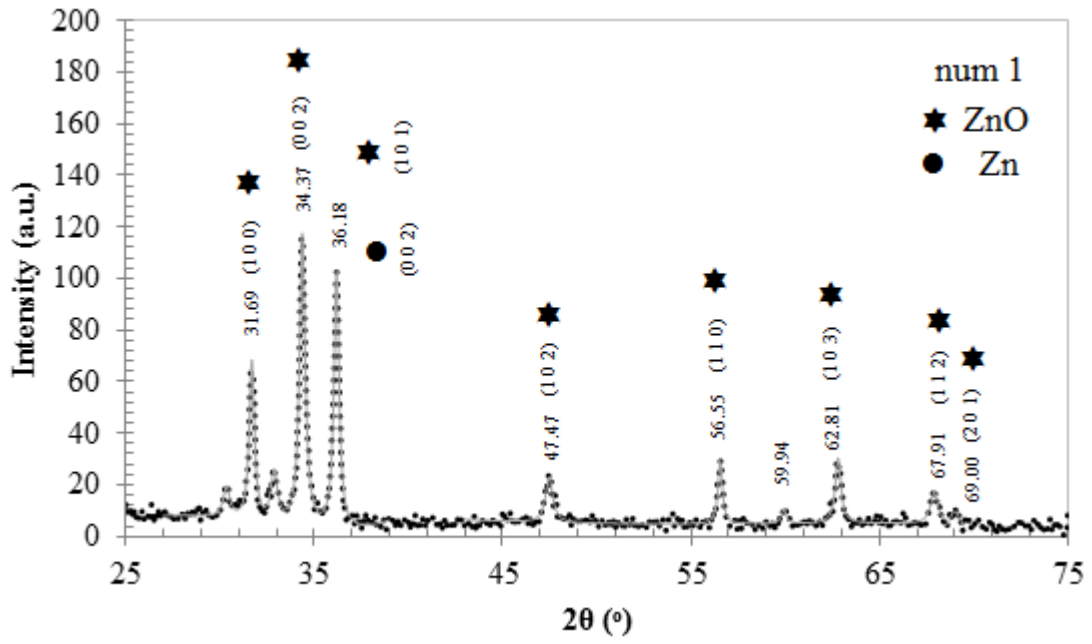
şartları Şekil 3.1-Şekil 3.6’da gösterildiği gibidir. Sonrasında numunelerin optik ve yapısal özellikleri, optik soğurma spektrumu (ABS:Absortion Spectra), X ışını kırınımı, (XRD: X-Ray diffraction), Raman saçılması ve taramalı elektron mikroskobu (SEM: Scanning electron microscopy) analizleri ile incelenmiştir.

**Tablo 3.2** Çeşitli süre ve sıcaklıklarda ısıtılmış numunelere ait sıcaklık ve süre değerleri. ref, ısıtılmamış numunelerdir

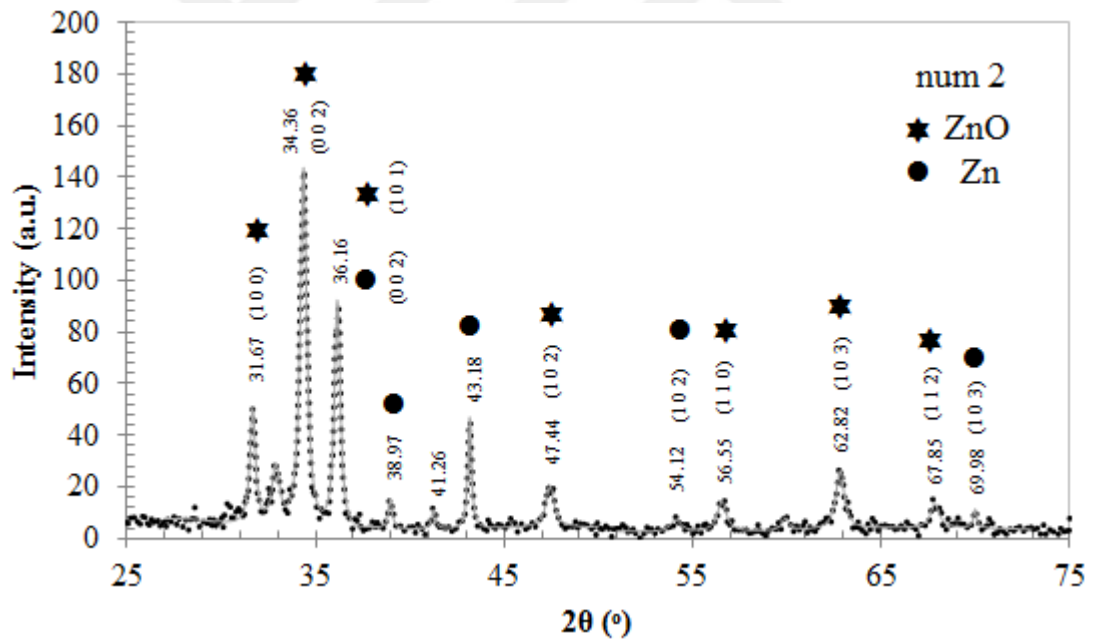
| Numune | Isıl işlem sıcaklığı (°C) | Isıl işlem süresi (saat) |
|--------|---------------------------|--------------------------|
| 1      | 500                       | 1                        |
| 2      | 450                       | 1                        |
| 3      | 500                       | 2                        |
| 4      | 550                       | 1                        |
| 5      | 600                       | 2                        |
| 6      | 600                       | 3                        |
| 7      | ref                       |                          |
| 8      | 600                       | 1                        |
| 4_1    | 600                       | 1                        |
| 4_2    | ref                       |                          |
| 4_3    | 500                       | 1                        |

### 3.2 XRD Ölçümleri

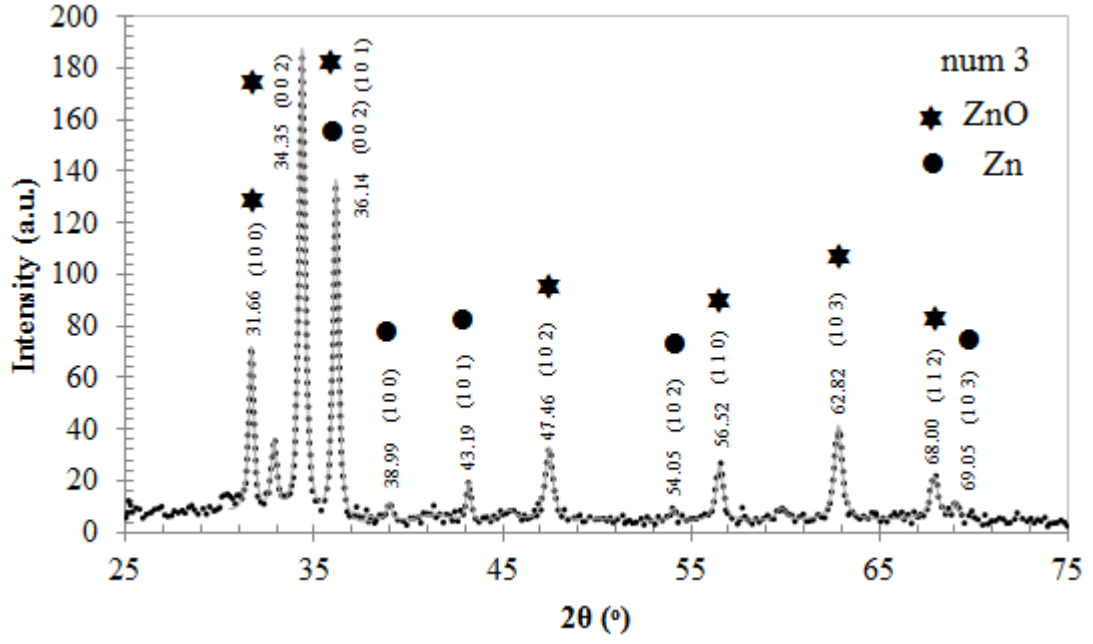
İnce yaygı numunelerin kırınım deseni ölçümleri Bruker D8 Advance cihazıyla yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar aşağıdaki şekilde gibidir. Grafikte görülen her tepeye *polynomial* altyapı ile beraber Lorentzian fonksiyonu uydurulmuş ve elde edilen en iyi *fit* ler eğrilerin üzerinde kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Her bir tepe değerinin konumu ve bu tepelere ait Miller indisleri üzerinde yazıldığı gibidir. Tepeler üzerindeki ● işareti Zn yi, ★ işareti ise ZnO yu işaret etmektedir.



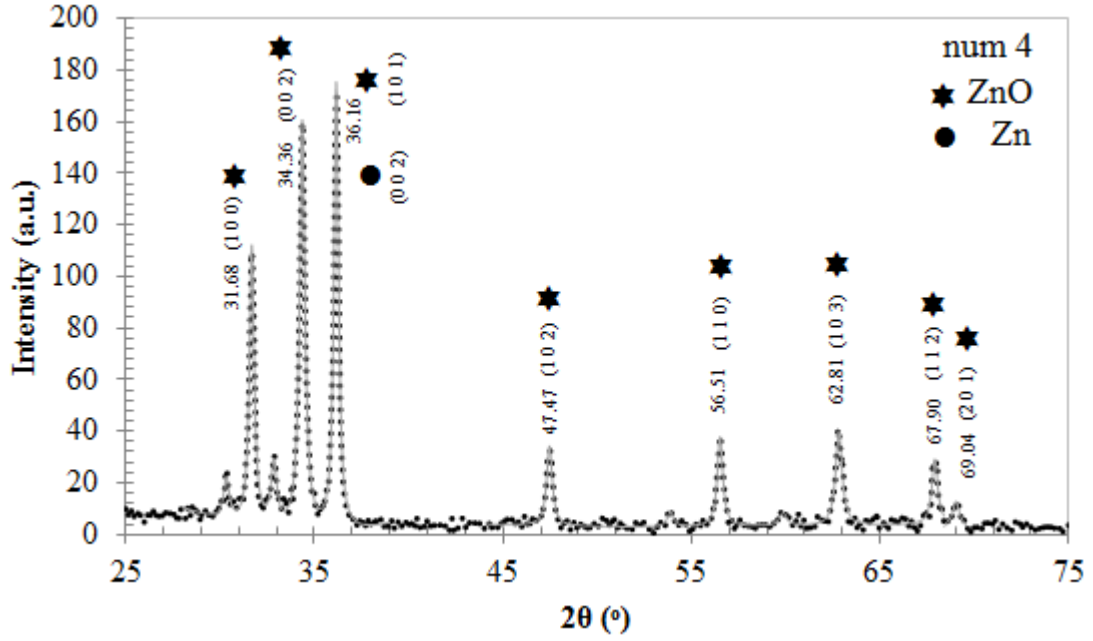
**Şekil 3.10** 500 °C'de 1 saat ısıtılma uygulanmış Zn ince yaygı birikimi için (num 1) elde edilen X-ışını kırınım deseni



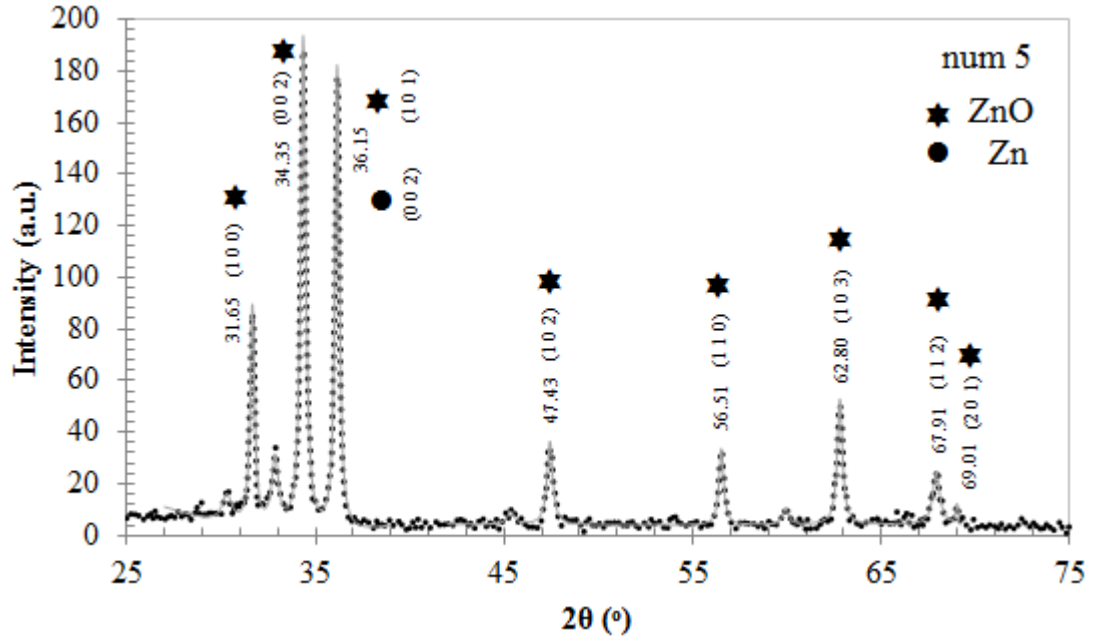
**Şekil 3.11** 450 °C'de 1 saat ısıtılma uygulanmış Zn ince yaygı birikimi için (num 2) elde edilen X-ışını kırınım deseni



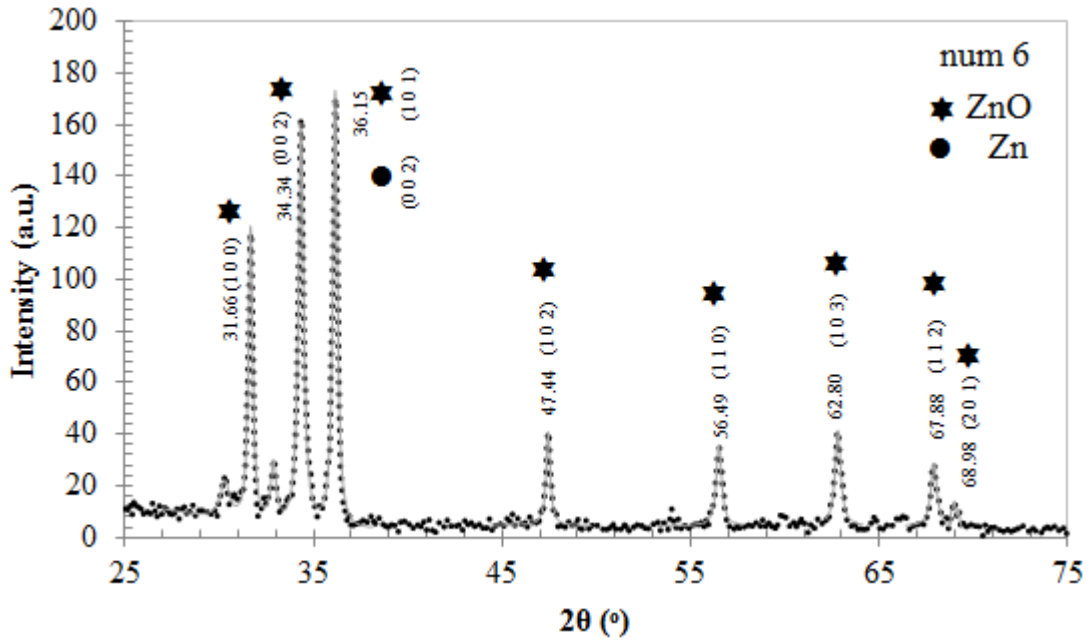
**Şekil 3.12** 500 °C’de 2 saat ısıtıl işlem uygulanmış (num 3) Zn ince yaygı birikimi için elde edilen X-ışını kırınım deseni



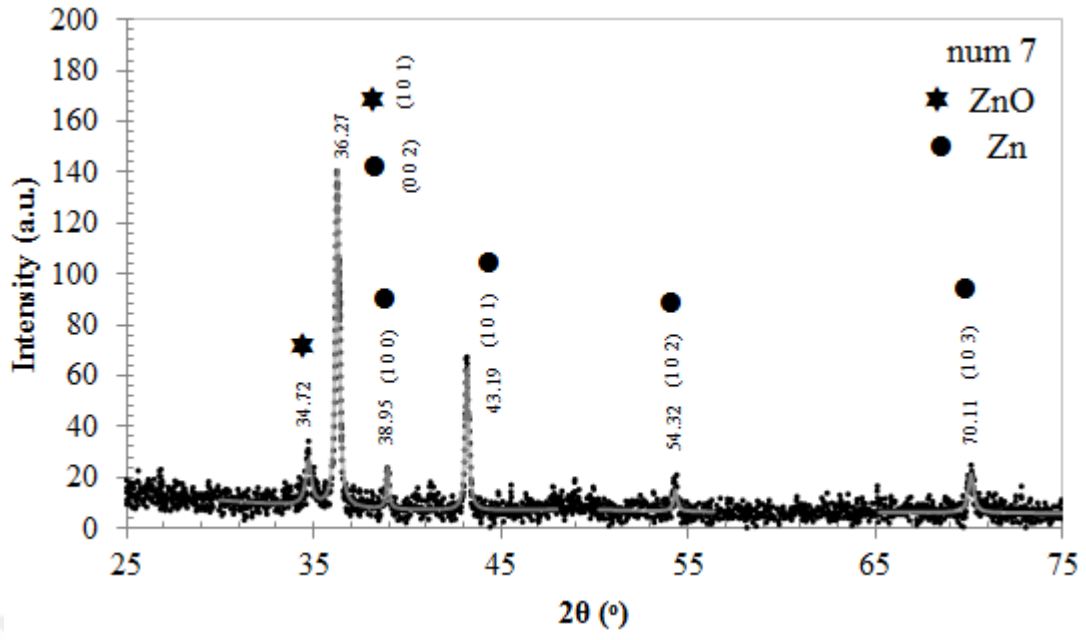
**Şekil 3.13** 550 °C’de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış (num 4) Zn ince yaygı birikimi için elde edilen X-ışını kırınım deseni



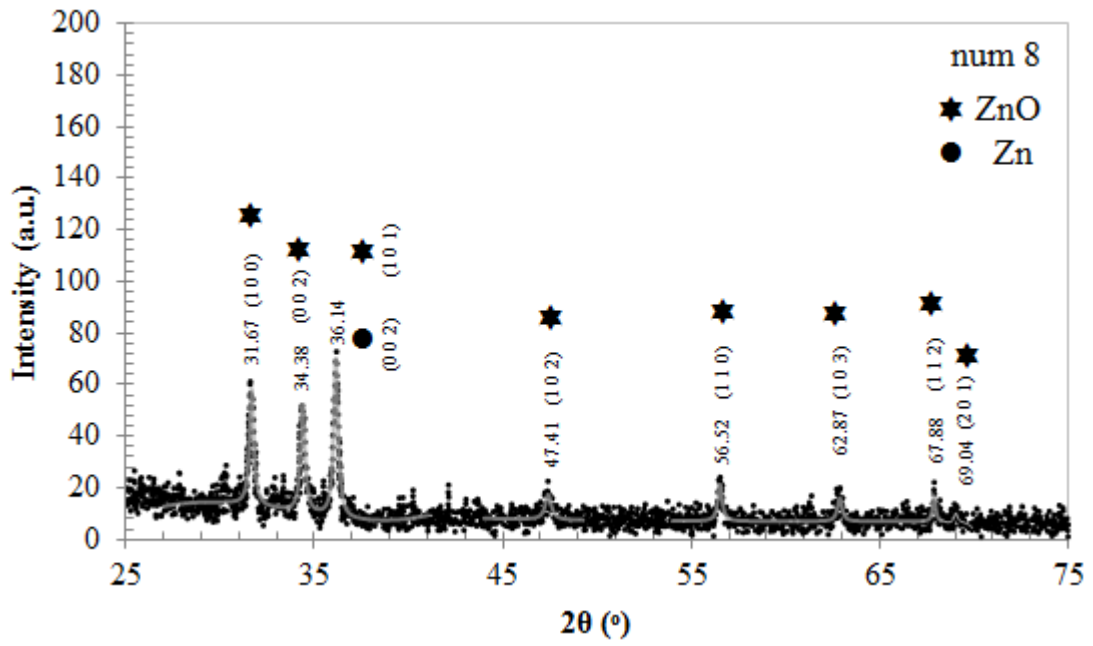
**Şekil 3.14** 600 °C’de 2 saat ısıtıl işlem uygulanmış (num 5) Zn ince yaygı birikimi için elde edilen X-ışını kırınım deseni



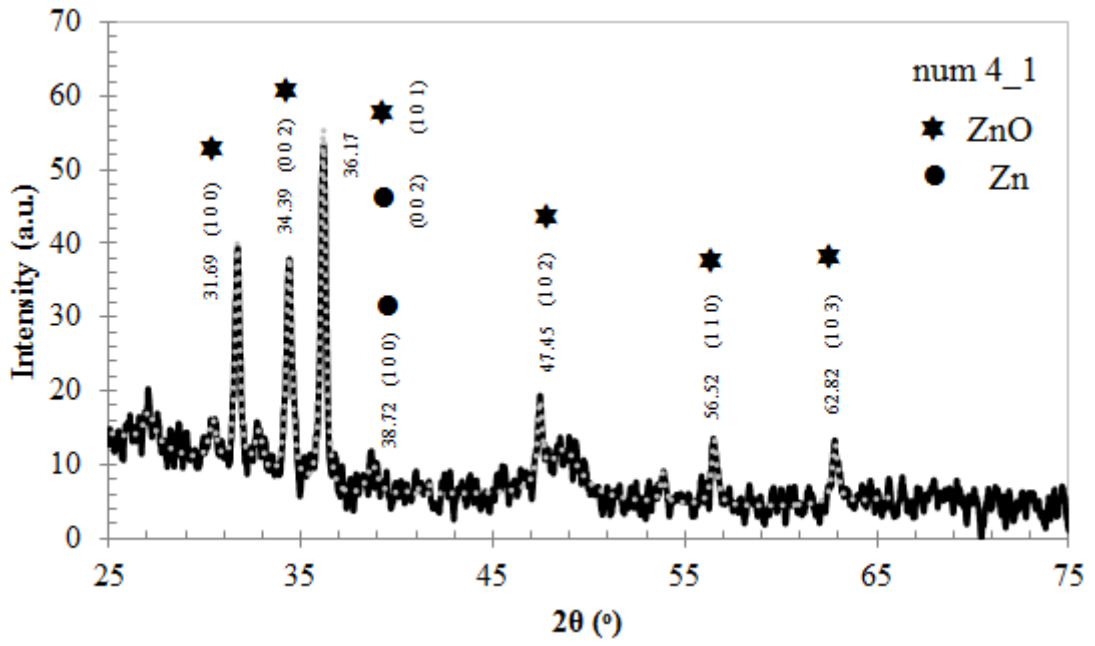
**Şekil 3.15** 600 °C’de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış (num 6) Zn ince yaygı birikimi için elde edilen X-ışını kırınım deseni



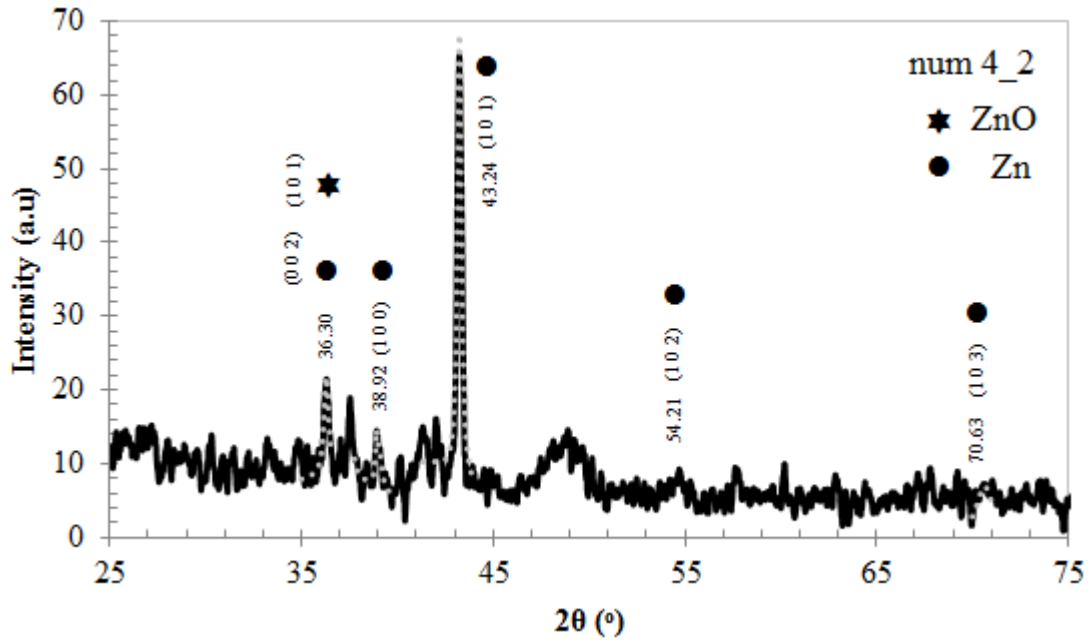
**Şekil 3.16** Isıl işlem uygulanmamış (num 7) Zn ince yaygı birikimi için elde edilen X-ışını kırınım deseni



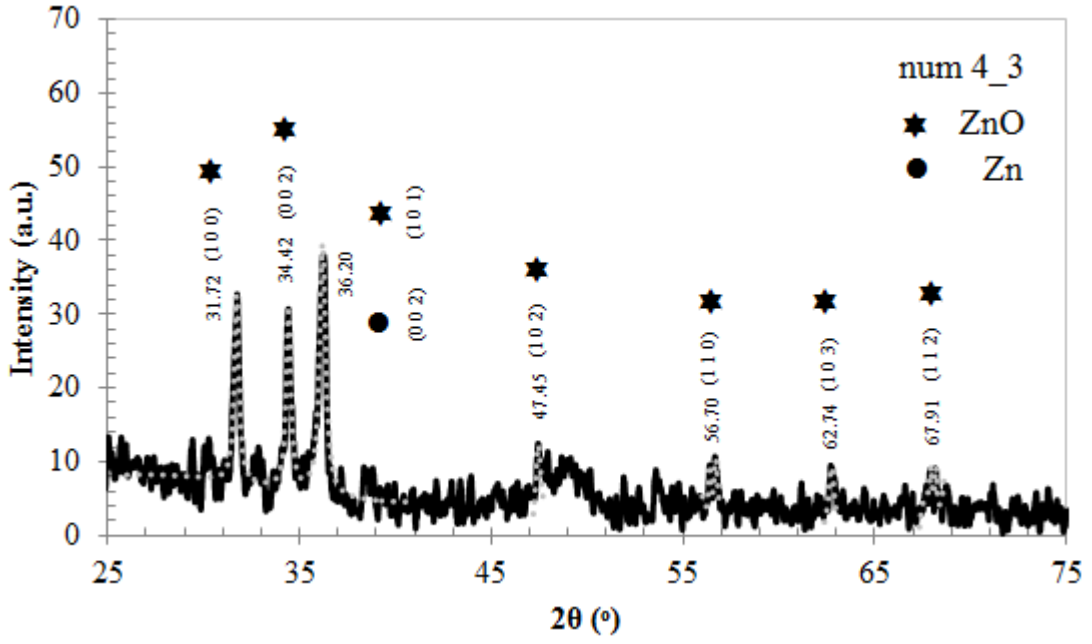
**Şekil 3.17** 600 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmış (num 8) Zn ince yaygı birikimi için elde edilen X-ışını kırınım deseni



**Şekil 3.18** 600 °C'de 1 saat ısıt işlem uygulanmış, Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4\_1) elde edilen X-ışını kırınım deseni



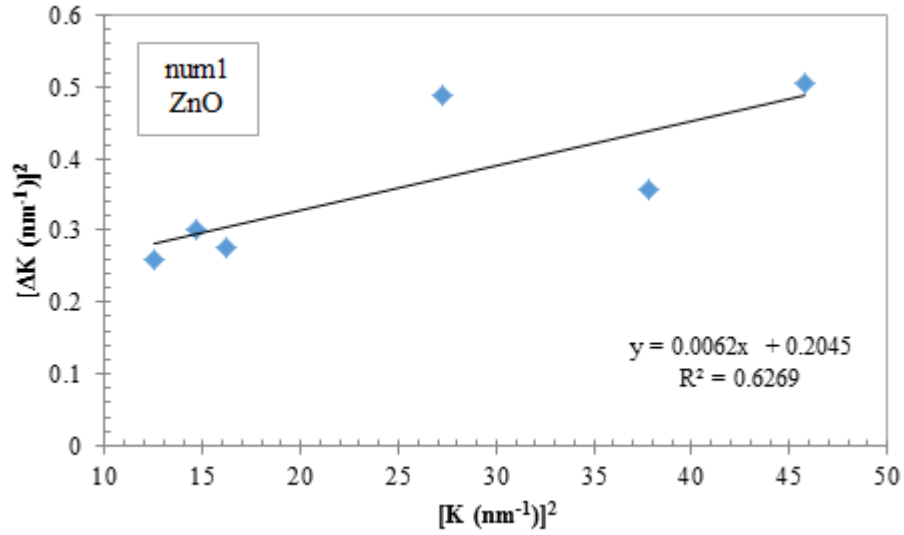
**Şekil 3.19** Isıt işlem uygulanmamış, Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4\_2) elde edilen X-ışını kırınım deseni



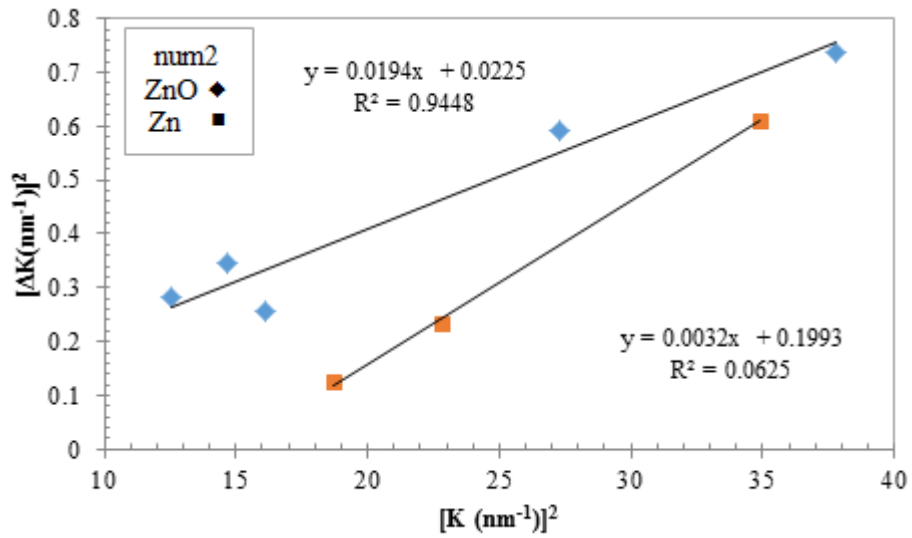
**Şekil 3.20** 500 °C'de 1 saat ısıtılmış Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4\_3) elde edilen X-ışını kırınım deseni

Her bir numune için XRD spektrumlarında görülen Zn ve ZnO'ya ait tepelere Kısım 2'de bahsedilen Williamson-Hall (WH) yaklaşımı yapılmış ve gerilme (strain) ve tanecik boyutu (grain size) değerleri hesaplanmıştır. Bunun için her bir Zn ve ZnO tepesinin şiddeti ( $I$ ) ile  $K$  ( $K = 2\sin\theta/\lambda$ ) arasındaki ilişkiler değerlendirilmiş ve bunun sonucunda FWHM değerleri elde edilmiştir. Ardından  $K^2$  ile  $(\Delta K = 2\Delta\theta\cos\theta/\lambda)^2$  arasında aşağıda görülen grafikler çizilmiş (Şekil 3.21-Şekil 3.31) ve bu grafiklerdeki eğimin karekökü ve grafiklerin (doğruların) y eksenini kestiği değerler kullanılarak sırasıyla gerilme ve tanecik boyutu elde edilmiştir.

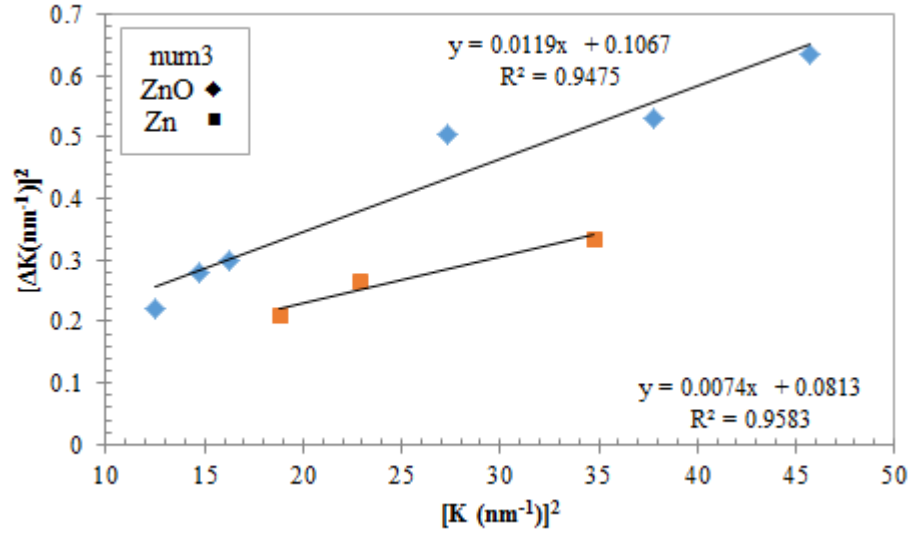
Grafikteki noktalara eğilim çizgisi uydurulmuş ve bu çizgiye ait doğru denklemi ile bu doğrudan sapan noktaların bir ölçütü olan  $R^2$  değişkeni grafikler içinde gösterilmiştir.  $R^2$  değerinin 1'e yakın olması, uydurulan eğilim çizgisinin en ideal durumunu gösterir.



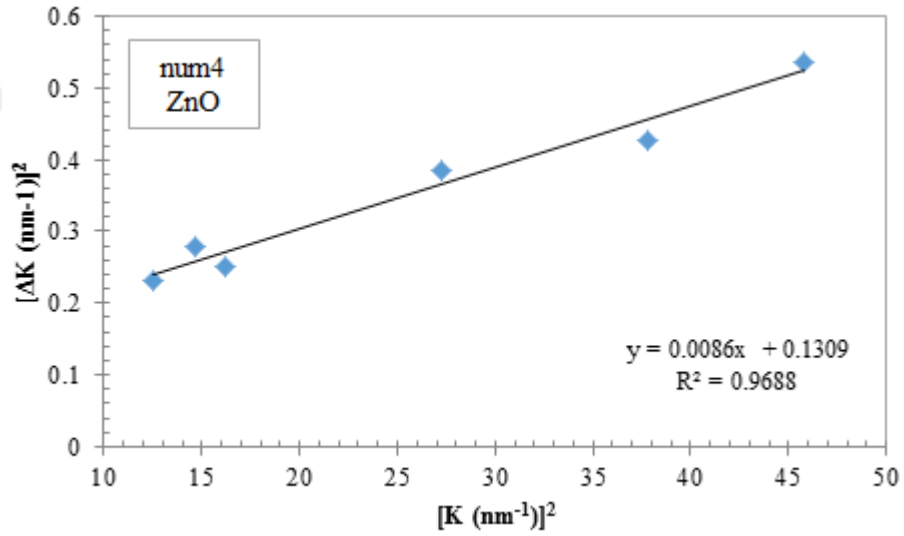
**Şekil 3.21** 500 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış Zn ince yaygısı için(num 1) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar



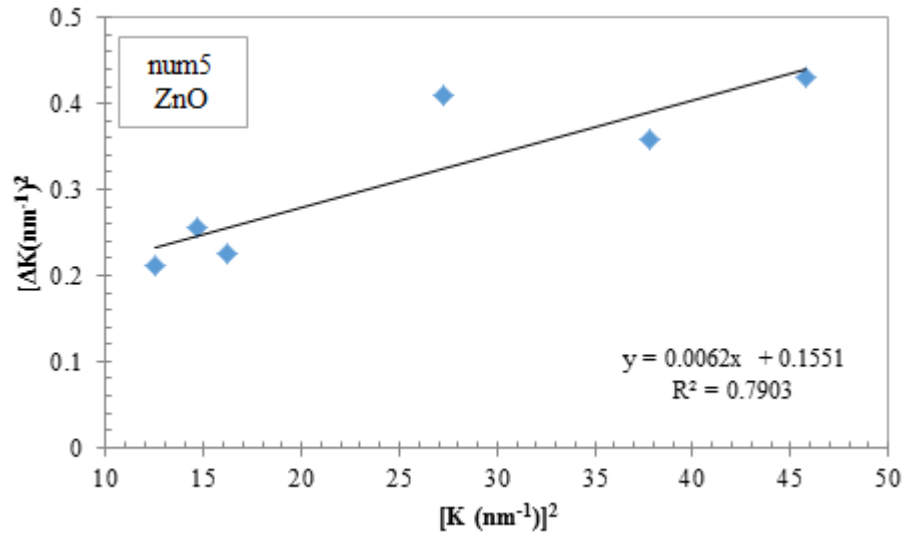
**Şekil 3.22** 450 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış Zn ince yaygısı için(num 2) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar. ♦ işareti ZnO yu, • işareti ise Zn yi göstermektedir



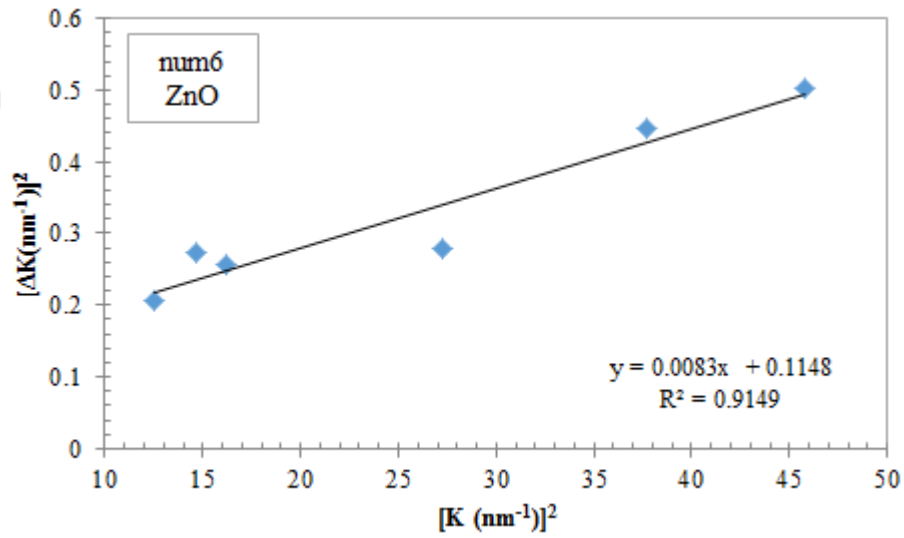
**Şekil 3.23** 500 °C'de 2 saat ısıtılmış Zn ince yaygısı için(num 2) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı sonucu ile edilen sonuçlar. ◆ işareti ZnO'yu, • işareti ise Zn'yi göstermektedir



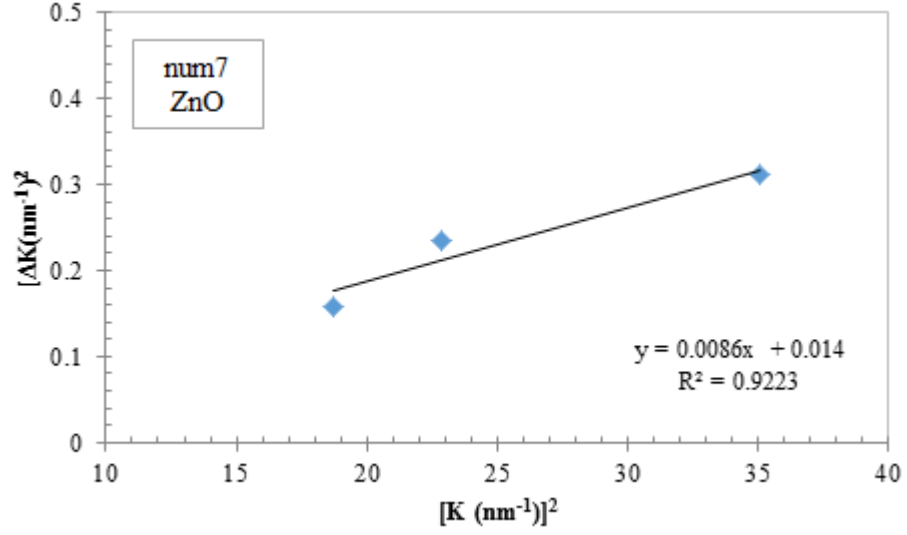
**Şekil 3.24** 550 °C'de 1 saat ısıtılmış Zn ince yaygısı için (num 4) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar



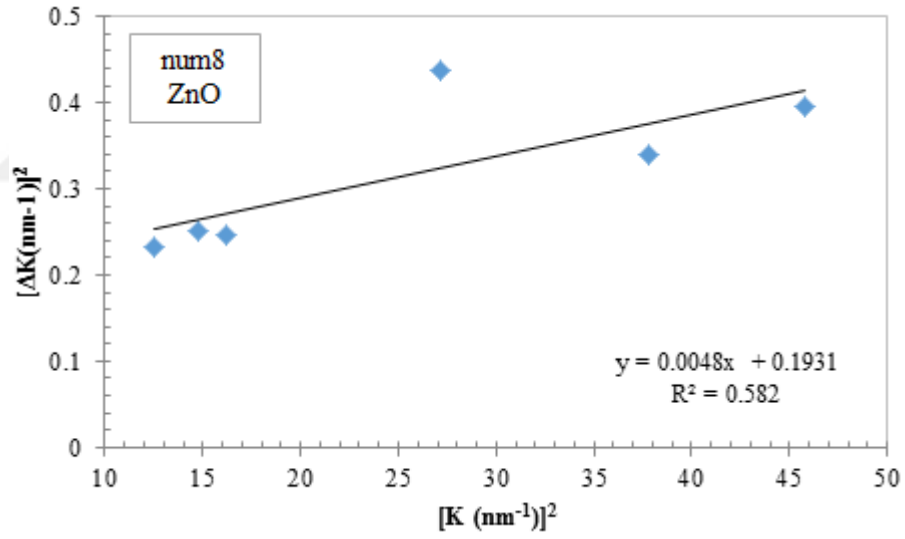
**Şekil 3.25** 600 °C'de 2 saat ısıt işlem uygulanmış Zn ince yaygısı için(num 5) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar



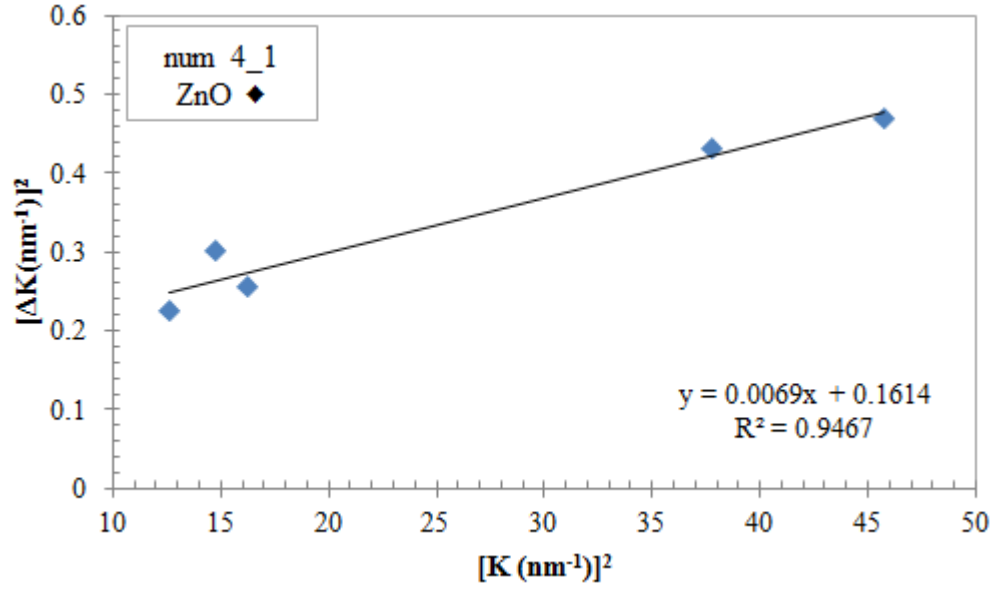
**Şekil 3.26** 600 °C'de 3 saat ısıt işlem uygulanmış Zn ince yaygısı için (num 6) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar



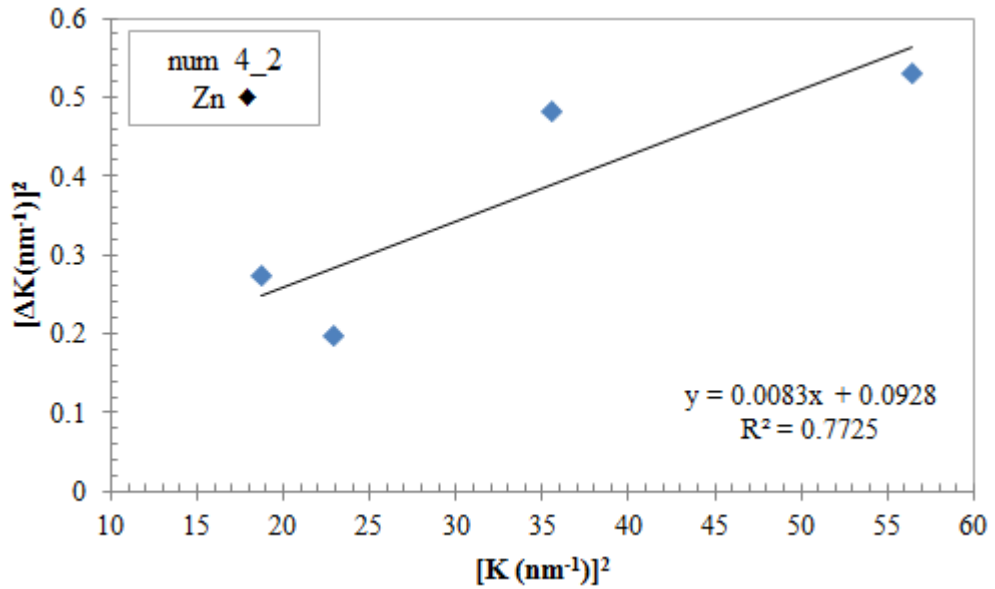
**Şekil 3.27** Isıl işlem uygulanmamış Zn ince yaygısı için (num 7) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar



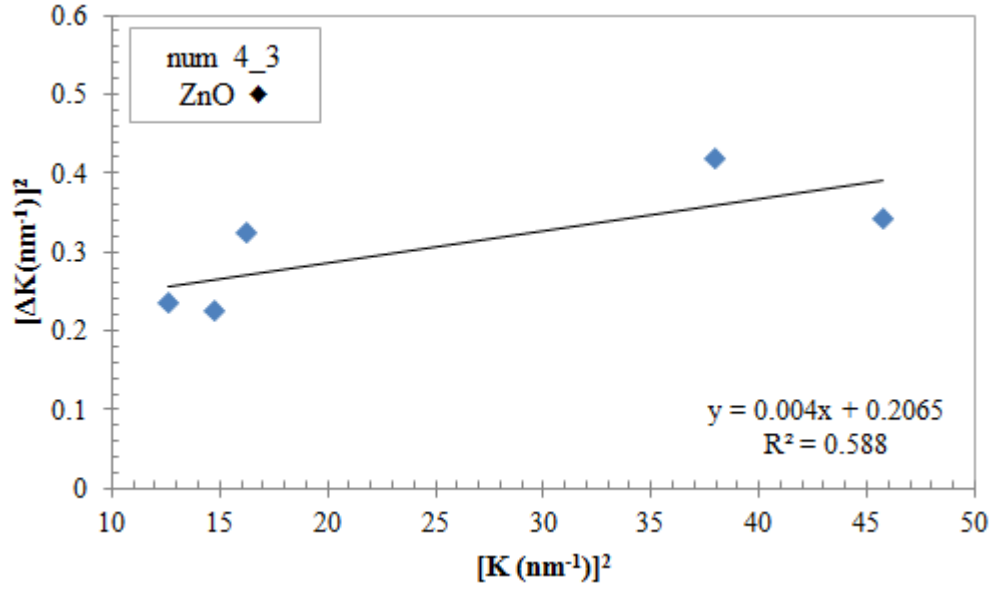
**Şekil 3.28** 600 °C'de 1 saat ısıtılmış Zn ince yaygısı için (num 8) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar



**Şekil 3.29** 600 °C'de 1 saat ısıt işlem uygulanmış, Cu üzerine biriktirilmiş Zn ince yaygısı için (num 4\_1) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar



**Şekil 3.30** Isıt işlem uygulanmamış, Cu üzerine biriktirilmiş Zn ince yaygısı için (num 4\_2) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar

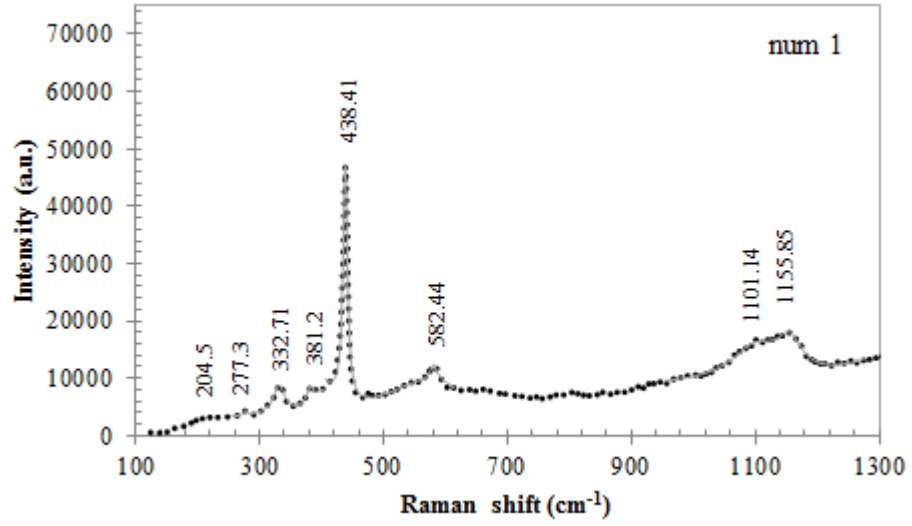


**Şekil 3.31** 500 °C’de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış, Cu üzerine biriktirilmiş Zn ince yaygısı için (num 4\_3) gözlemlenen X-ışını kırınım desenine uygulanan WH yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar

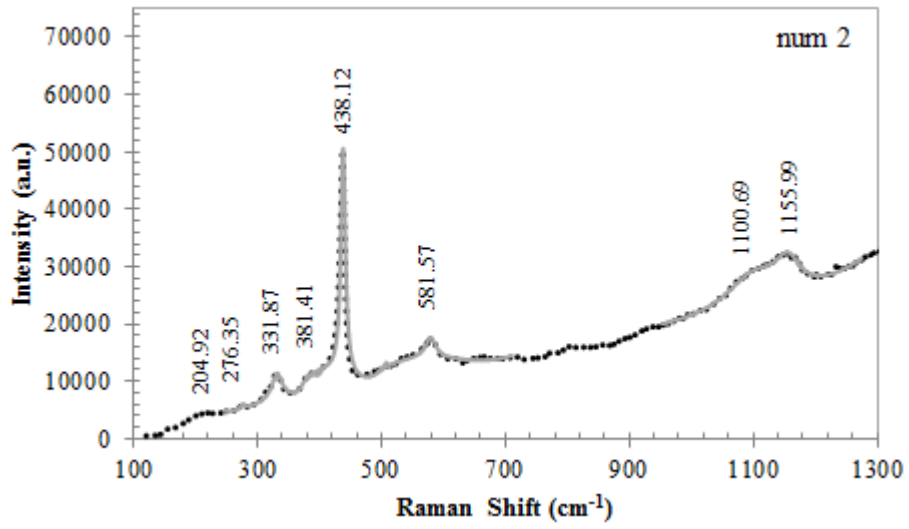
Şekil 3.10-Şekil 3.20 arasında, her XRD spektrumundaki kırınım tepelerine ilişkin sonuçlar ve Şekil 3.21-Şekil 3.31 arasındaki WH yaklaşımı sonuçları Tablo 4.1’de (Kısım 4) gösterilecektir.

### 3.3 Raman Saçılma Ölçümleri

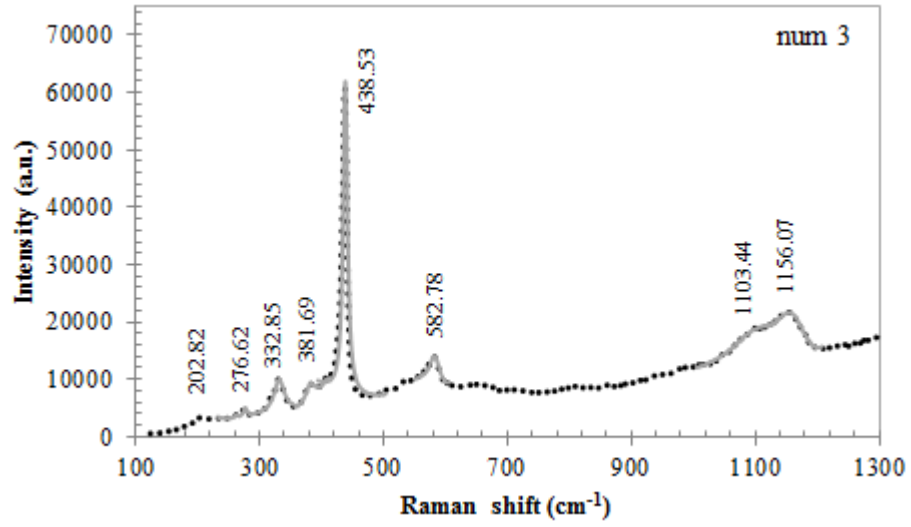
Raman ölçümleri Reinshaw 250 mm odak uzunluklu Via Spectrometre sistemi ile alınmıştır. 532 nm dalgaboyuna sahip sürekli laser (cw) kullanılmıştır. Elde edilen spektrumlar aşağıdaki şekillerdeki gibidir. Grafikte görülen her tepeye *polynomial* altyapı ile beraber Lorentzian fonksiyonu uydurulmuş ve elde edilen en iyi *fit* ler eğrilerin üzerinde kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Her bir tepeye ait konum değerleri ise tepelerin üzerine yazılarak gösterilmiştir



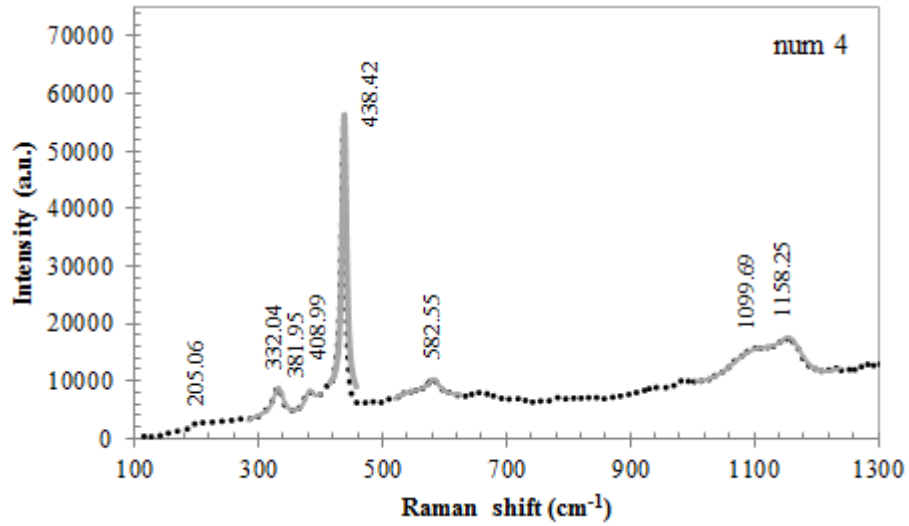
**Şekil 3.32** 500 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış Zn ince yaygı birikimi için (num 1) elde edilen Raman spektrumu



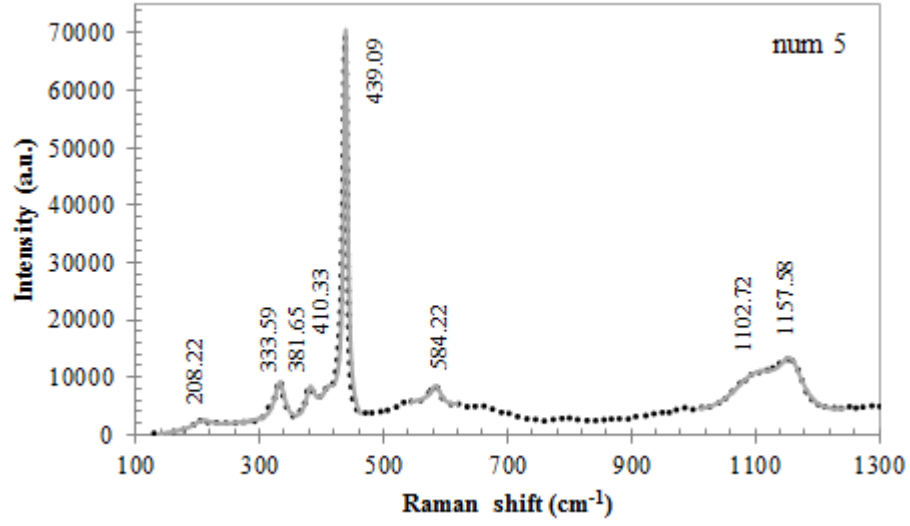
**Şekil 3.33** 450 °C'de 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış Zn ince yaygı birikimi için (num 2) elde edilen Raman spektrumu



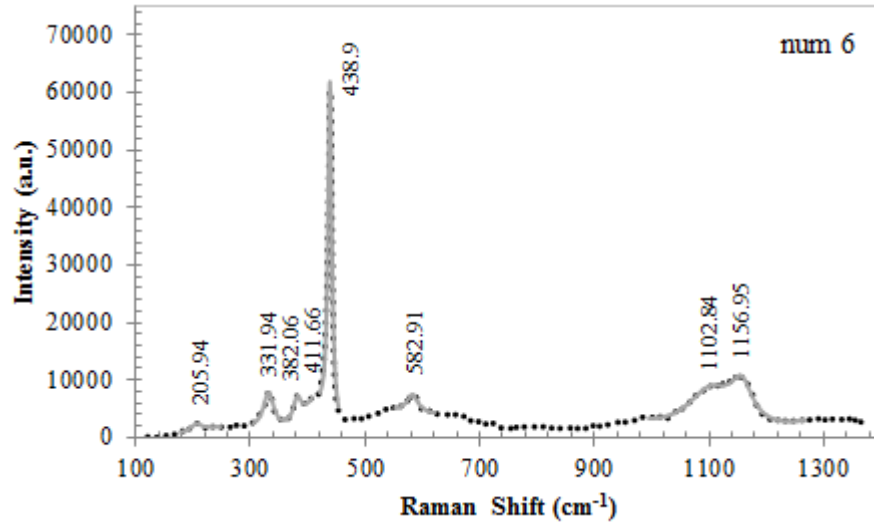
**Şekil 3.34** 500 °C'de 2 saat ısıt işlem uygulanmış Zn ince yaygı birikimi için (num 3) elde edilen Raman spektrumu



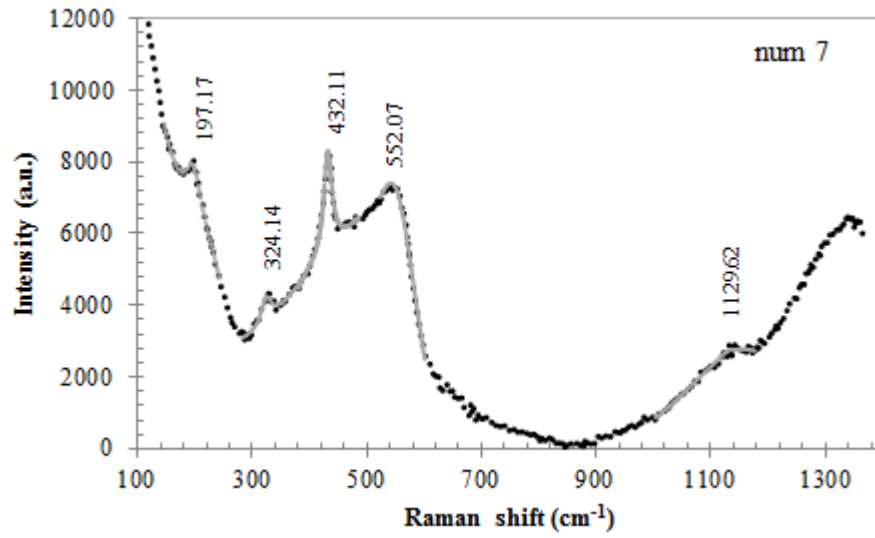
**Şekil 3.35** 550 °C'de 1 saat ısıt işlem uygulanmış Zn ince yaygı birikimi için (num 4) elde edilen Raman spektrumu



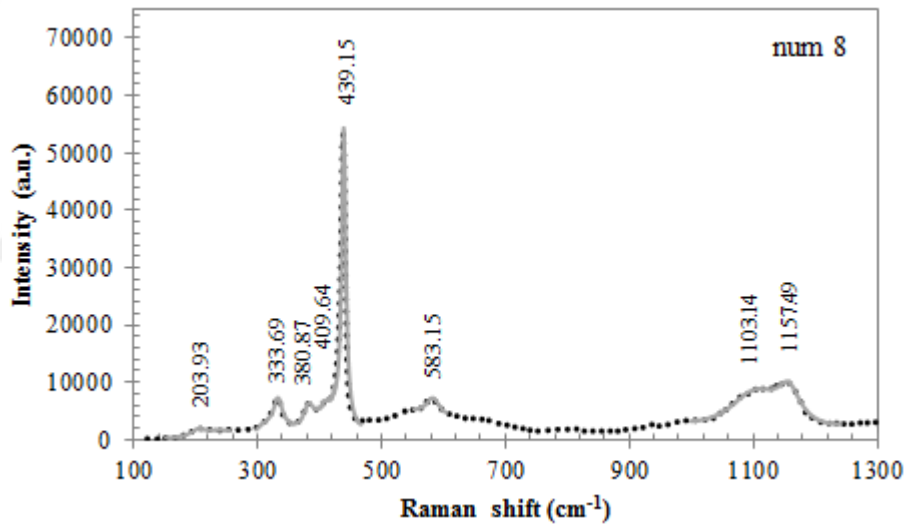
**Şekil 3.36** 600 °C’de 2 saat ısıtıl işlem görmüş Zn ince yaygı birikimi için (num 5) elde edilen Raman spektrumu



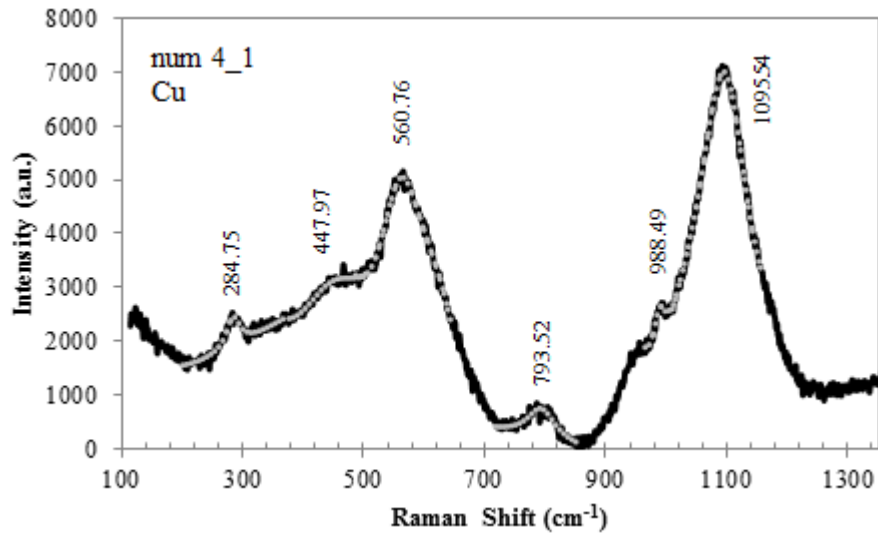
**Şekil 3.37** 600 °C’de 3 saat ısıtıl işlem görmüş Zn ince yaygı birikimi için (num 6) elde edilen Raman spektrumu



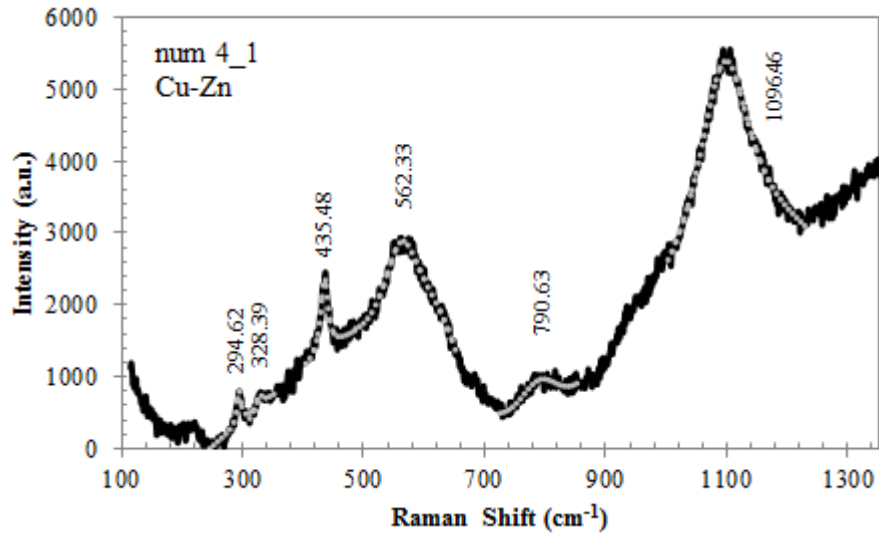
**Şekil 3.38** Isıl işlem uygulanmamış Zn ince yaygı birikimi (num 7) için elde edilen Raman spektrumu



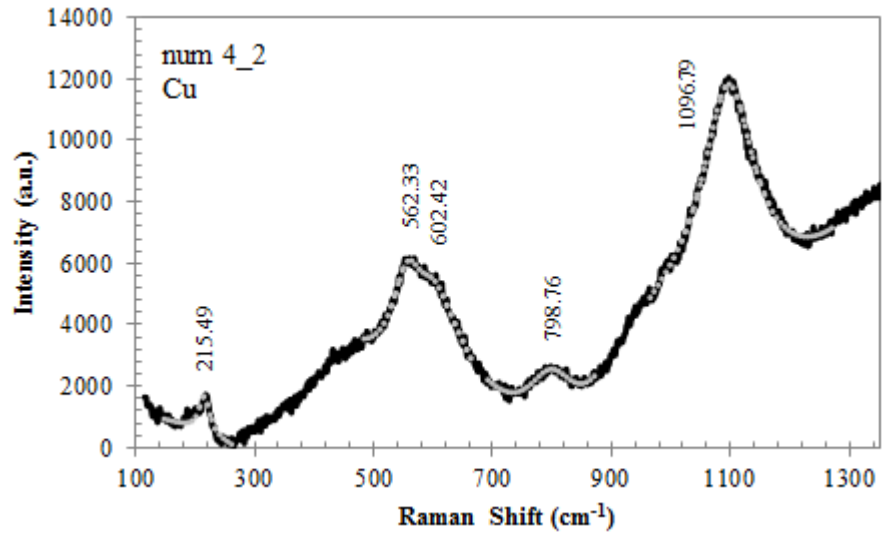
**Şekil 3.39** 600 °C'de 1 saat ısıtılmış Zn ince yaygı birikimi için (num 8) elde edilen Raman spektrumu



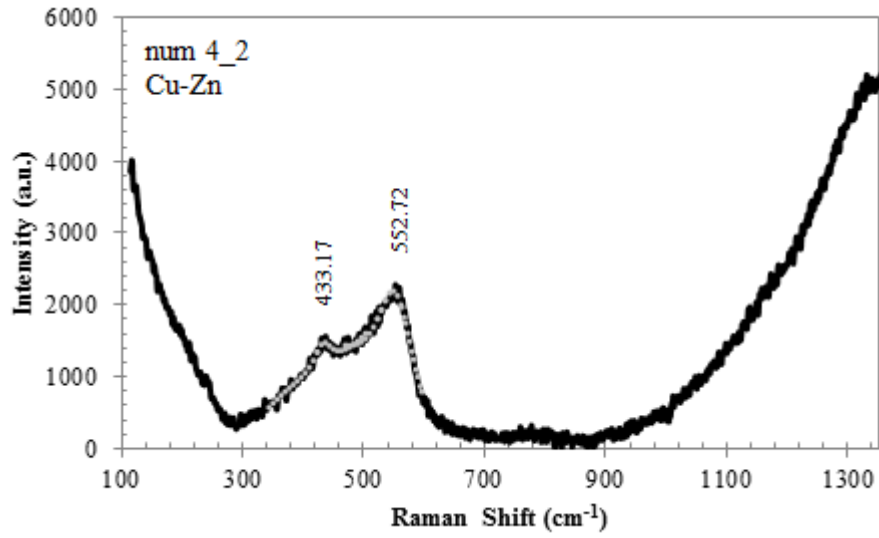
**Şekil 3.40** 600 °C’de 1 saat ısıt işlem uygulanmış, Cu ince yaygı birikimi için (num 4\_1) elde edilen Raman spektrumu



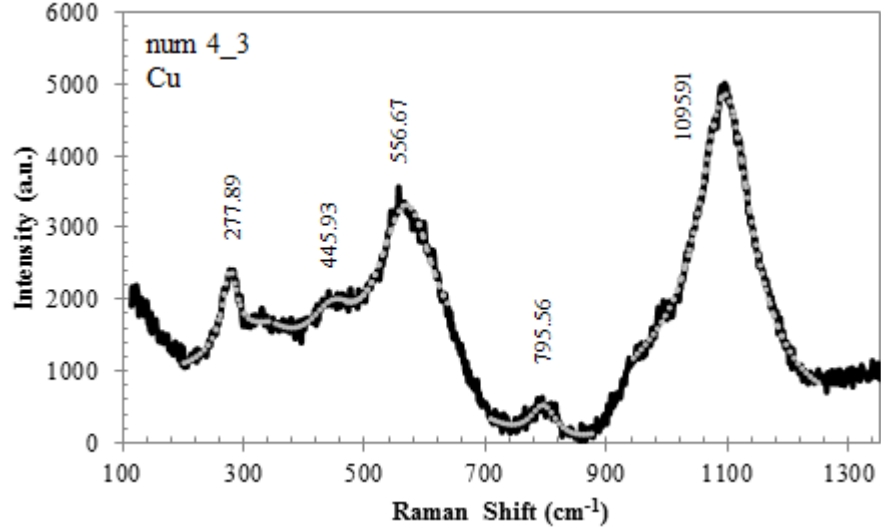
**Şekil 3.41** 600 °C’de 1 saat ısıt işlem uygulanmış, ince yaygı Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4\_1) elde edilen Raman spektrumu



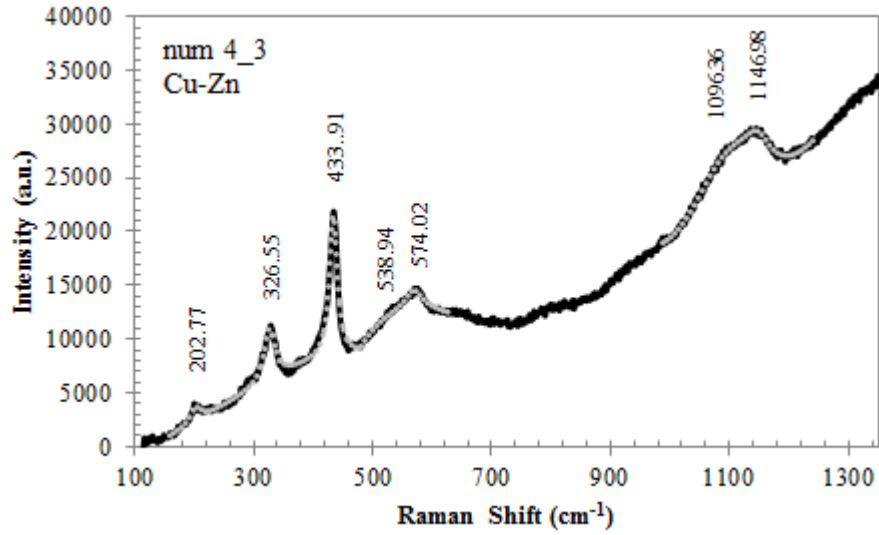
**Şekil 3.42** Isıl işlem uygulanmamış, Cu ince yaygı birikimi için (num 4\_2) elde edilen Raman spektrumu



**Şekil 3.43** Isıl işlem uygulanmış, ince yaygı Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4\_2) elde edilen Raman spektrumu



**Şekil 3.44** 500 °C’de 1 saat ısıt işlem uygulanmış, Cu ince yaygı birikimi için (num 4\_3) elde edilen Raman spektrumu



**Şekil 3.45** 500 °C’de 1 saat ısıt işlem uygulanmış, ince yaygı Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4\_3) elde edilen Raman spektrumu

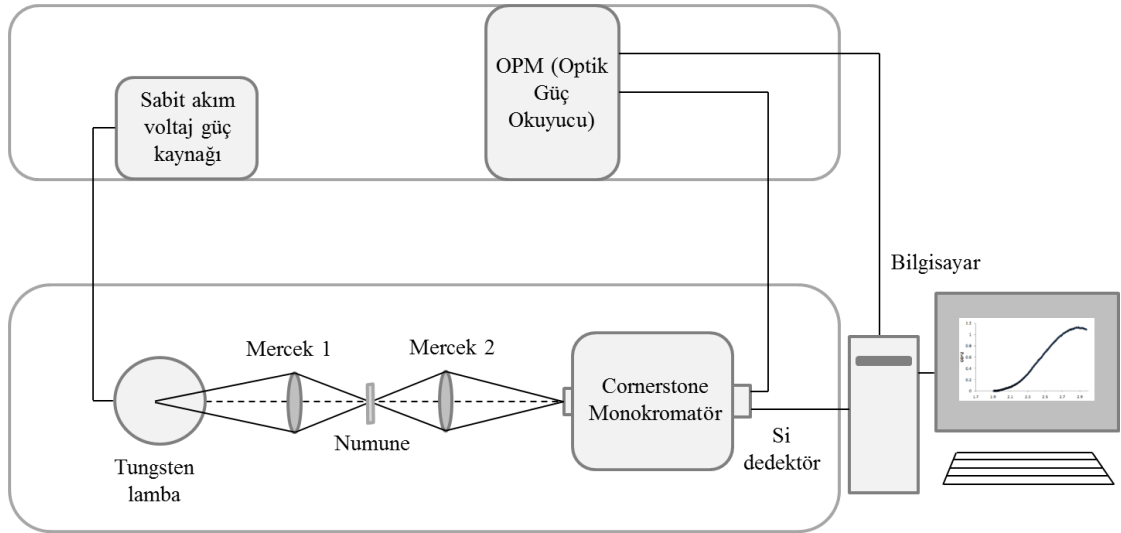
Spektrumlarda görülen Raman tepeleri ve bu tepelere karşılık gelen titreşim kipleri Tablo 3.3’de gösterilmiştir. Kısım 2’de de bahsedilen her bir tepeye karşılık gelen titreşim kipleri ve ilgili kayma değeri Kısım 4’te incelenecektir.

**Tablo 3.3** 8 adet Zn ince yaygı numuneleri için oluşturulan Raman grafiklerinden elde edilen tepe değerleri

| Num No | Isıl işlem     | Raman tepeleri (cm <sup>-1</sup> ) |                                                               |                     |                     |                                |                     |                                |                      |
|--------|----------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------|
|        |                | A <sub>1</sub>                     | E <sub>2</sub> <sup>high</sup> -E <sub>2</sub> <sup>low</sup> | A <sub>1</sub> (TO) | E <sub>1</sub> (TO) | E <sub>2</sub> <sup>high</sup> | A <sub>1</sub> (LO) | A <sub>1</sub> +E <sub>2</sub> | 3A <sub>1</sub> (TO) |
| num1   | 500 °C, 1 saat | 204.05                             | 332.71                                                        | 381.20              | -                   | 438.41                         | 582.44              | 1101.14                        | 1155.85              |
| num2   | 450 °C, 1 saat | 204.92                             | 331.87                                                        | 381.41              | -                   | 438.12                         | 581.57              | 1100.69                        | 1155.99              |
| num3   | 500 °C, 2 saat | 202.82                             | 332.85                                                        | 381.69              | -                   | 438.53                         | 582.78              | 1103.44                        | 1156.07              |
| num4   | 550 °C, 1 saat | 205.06                             | 332.04                                                        | 381.95              | 408.99              | 438.42                         | 582.55              | 1099.69                        | 1158.25              |
| num5   | 600 °C, 2 saat | 208.22                             | 333.59                                                        | 381.65              | 410.33              | 439.09                         | 584.22              | 1102.72                        | 1157.58              |
| num6   | 600 °C, 3 saat | 205.94                             | 333.06                                                        | 381.62              | 411.66              | 438.90                         | 582.91              | 1102.85                        | 1156.96              |
| num7   | Isıl işlemsiz  | 197.17                             | 324.41                                                        | -                   | -                   | 432.11                         | 552.08              | 1129.63                        | -                    |
| num8   | 600 °C, 1 saat | 203.93                             | 333.69                                                        | 380.87              | 409.64              | 439.15                         | 583.15              | 1103.14                        | 1157.49              |

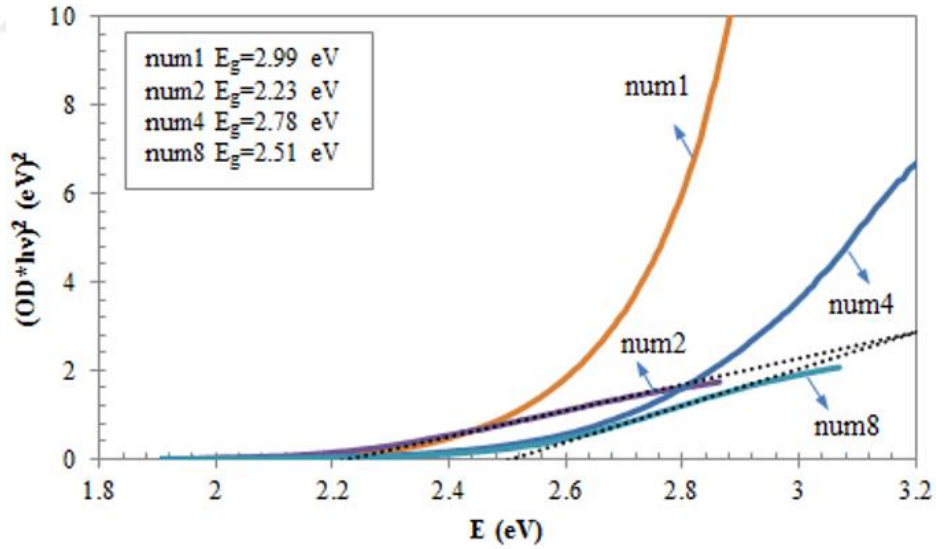
### 3.4 Optik Soğurma Spektrumları

Şekil 3.46’da görülen, laboratuvarında oluşturduğumuz optik soğurma deney düzeneği ile 11 adet numunenin optik soğurma spektrumu alınmıştır. Elde edilen veriler yardımıyla OD optik yoğunluk olmak üzere “(OD\* $h\nu$ )<sup>2</sup>-Enerji (eV)” grafikleri çizilmiştir. OD (optical density) hesaplaması için Kısım 2’de belirtilen (2.47) eşitliği kullanılmıştır. Bu grafiklerin düz bölgelerine çizilen teğetlerin  $x$  eksenini kestiği noktalara bakılmış ve bu enerji noktaları yasak enerji kuşak aralığı olarak değerlendirilmiştir.



**Şekil 3.46** Optik soğurma deney düzeneğinin şematik gösterimi

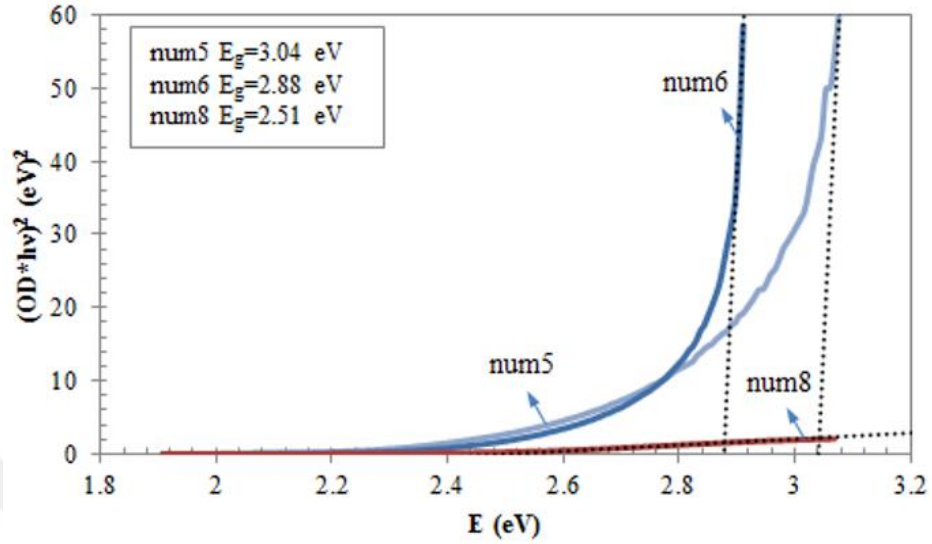
Numunelere ait çizilen  $(OD \cdot h\nu)^2$ -Enerji (eV) spektrumları Şekil 3.47-Şekil 3.50’de görülmektedir. Numuneler için hesaplanan yasak enerji kuşak aralıkları ( $E_g$ ) her bir grafik içerisinde sol üst kısımda verilmiştir. Tüm sonuçlar ise Tablo 3.4’de gösterildiği gibidir. Grafikler için  $x$  eksenini kesen kesikli çizgiler, eğri üzerindeki en düz bölgeden geçirilen doğruları göstermektedir.



**Şekil 3.47** 500 °C’de 1 saat (num1), 450 °C’de 1 saat (num2), 550 °C’de 1 saat (num4) ve 600 °C’de 1 saat (num8) ısıtılmış numunelere ait optik yoğunluğun karesi ile enerji arasındaki değişim

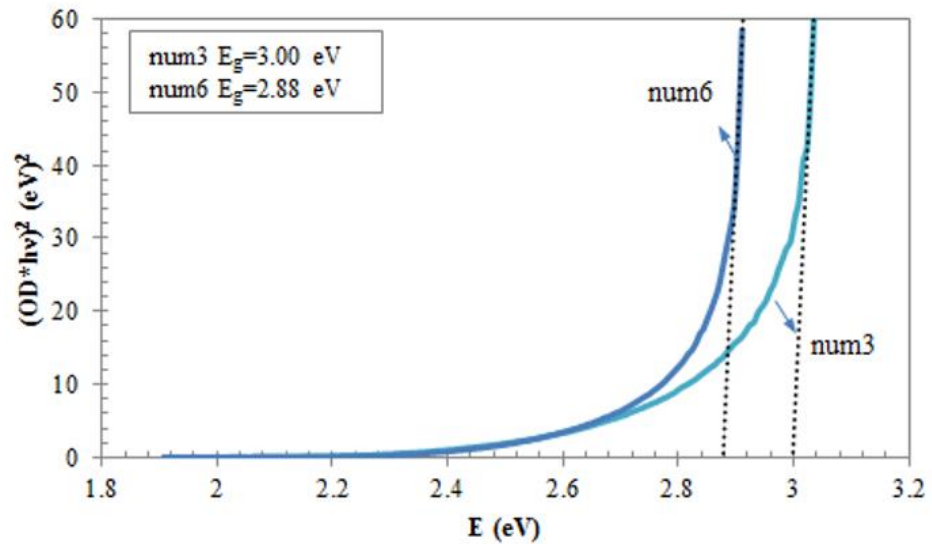
Şekil 3.47’de görüldüğü gibi ısıtılma süresi sabit (1 saat) iken, sıcaklığın 450-600 °C arasında değişmesi sonucu  $E_g$  yasak enerji kuşak aralığı 450 °C’den 500 °C’ye

artmış ve 500 °C'den sonraki sıcaklıklarda ise azalmıştır. Num2 ve num8 için  $(OD \cdot hv)^2$  şiddeti yaklaşık 2.00 değerinde iken, num1 ve num4 için ise bu şiddet değeri daha yüksektir.



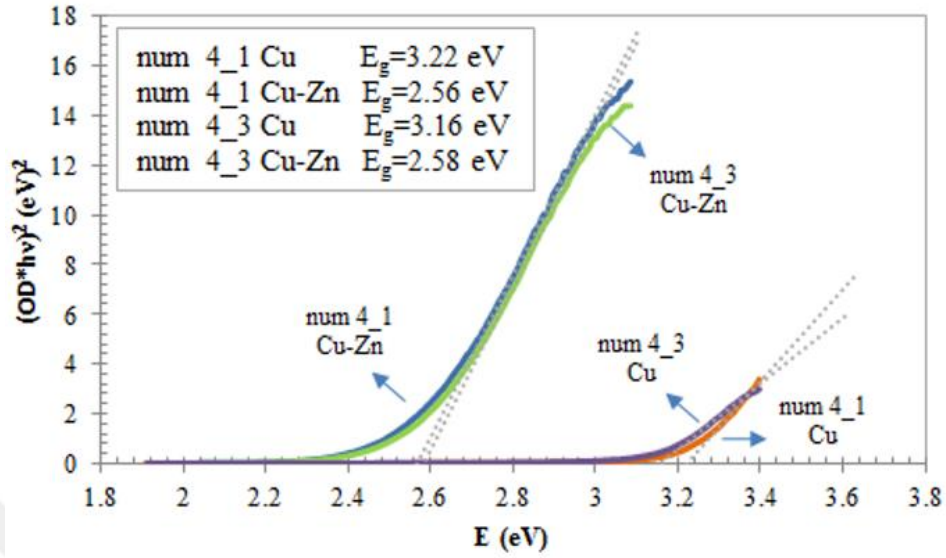
**Şekil 3.48** 600 °C'de 2 saat (num5), 600 °C'de 3 saat (num6), 600 °C'de 1 saat (num8) ısıtılmış numunelere ait optik yoğunluğun karesi ile enerji arasındaki değişim

Şekil 3.48'deki grafikte görüldüğü gibi yasak enerji kuşak aralıkları 600 °C'de ısıtılmış süresinin artmasıyla önce artma, sonra da azalma göstermektedir.



**Şekil 3.49** 500 °C'de 2 saat (num3), 600 °C'de 3 saat (num6) ısıtılmış numunelere ait optik yoğunluğun karesi ile enerji arasındaki değişim

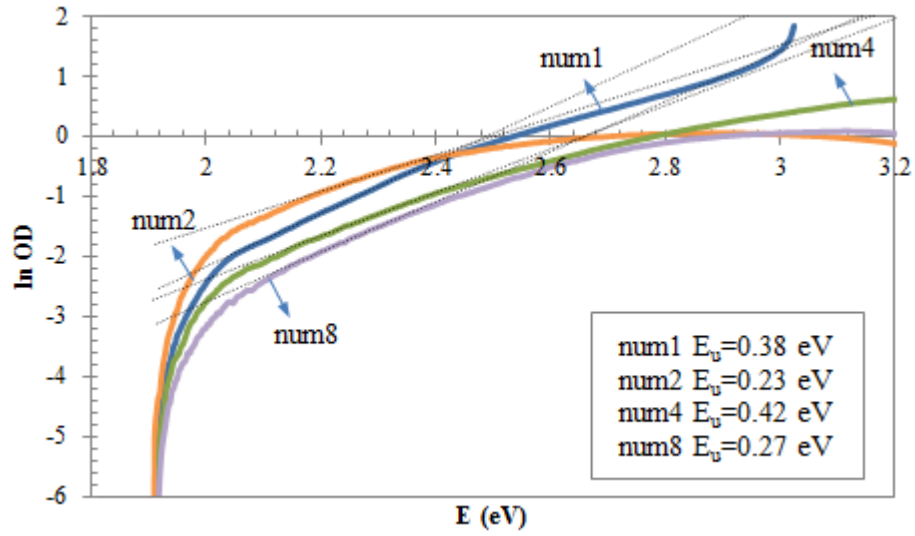
Şekil 3.49'daki grafikten anlaşılağı gibi ısıt işlem süre ve sıcaklığı arttığında yasak enerji kuşak aralığı azalmaktadır.



**Şekil 3.50** 600 °C'de 1 saat (num 4\_1), 500 °C'de 1 saat (num 4\_3) ısıt işlem uygulanmış numunelere ait optik yoğunluğun karesi ile enerji arasındaki değişim. Numune isimlerinin yanındaki Cu, numunenin Cu biriktirilmiş kısmını, Cu-Zn ise Cu biriktirilmiş kısım üzerine yapılmış Zn ince yaygı birikimini ifade etmektedir

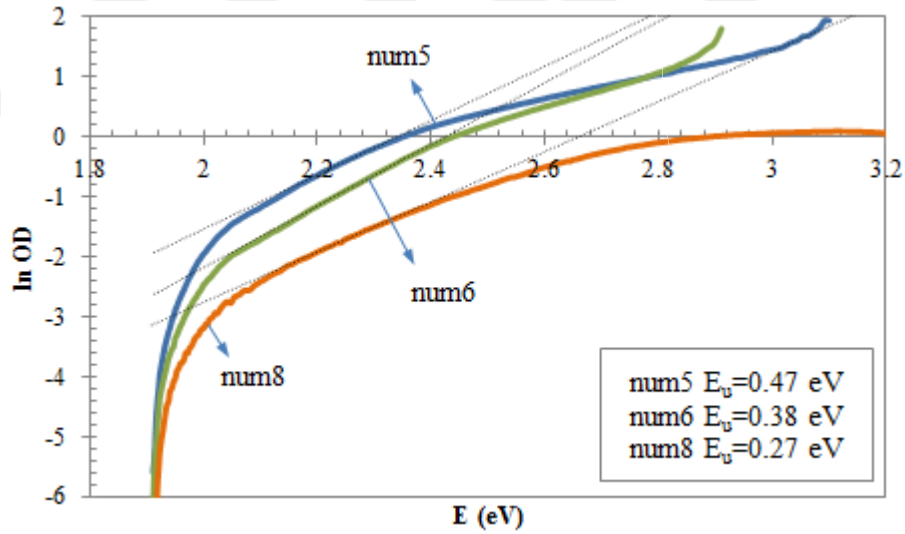
Şekil 3.50'de görüldüğü gibi, numunenin yalnızca Cu biriktirilmiş kısmına ait yasak enerji kuşak aralığı sıcaklık artışı ile beraber 3.16 eV den, 3.22 eV'ye artmıştır. Cu biriktirilmiş bölge üzerine yapılan ince yaygı Zn birikimi için ise yasak enerji kuşak aralığı ısıt işlem sıcaklığının artması ile beraber 0.02 eV azalmıştır.

Numunelerin ısıt işlem sıcaklığı ve süresi ile beraber Urbach enerjilerinin değişimi ile ilgili sonuçları elde etmek amacıyla lnOD ile Enerji (eV) arasında çizilen grafikler Şekil 3.51-Şekil 3.54'de görüldüğü gibidir. Kısım 2.6.1'de bahsedildiği gibi, grafiklerin düz bölgesine uydurulan doğrunun eğimi yardımıyla ( $1/\text{eğim}$ )  $E_u$  Urbach enerjileri bulunmuş ve grafikler içerisinde sağ alt köşede ifade edilmiştir.



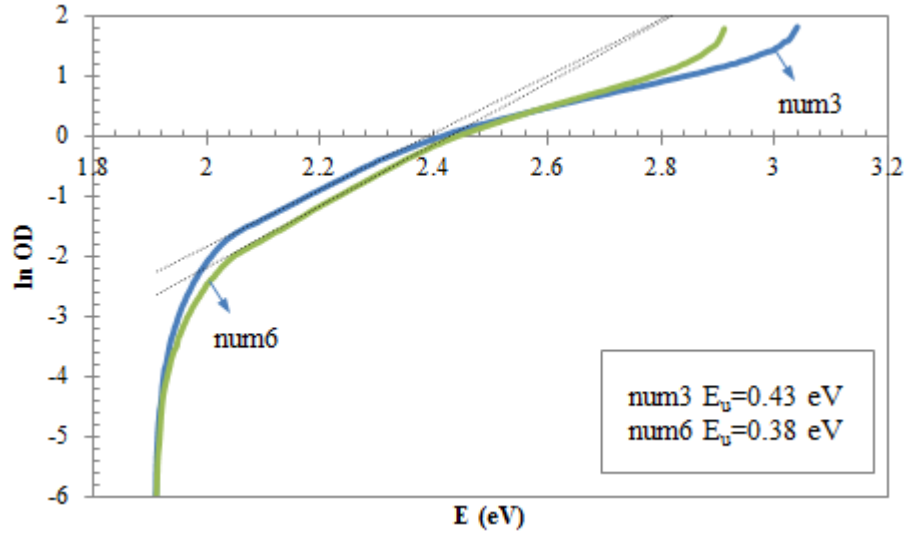
**Şekil 3.51** 500 °C’de 1 saat (num1), 450 °C’de 1 saat (num2), 550 °C’de 1 saat (num4) ve 600 °C’de 1 saat (num8) ısıtım uygulanmış numunelere ait lnOD ile enerji arasındaki değişim

Şekil 3.51’de görüldüğü gibi Urbach enerjisi, uygulanan ısıtım sıcaklığı olan 450 °C ile 550 °C arasında artmakta, 550 °C ile 600 °C arasında ise azalmaktadır.



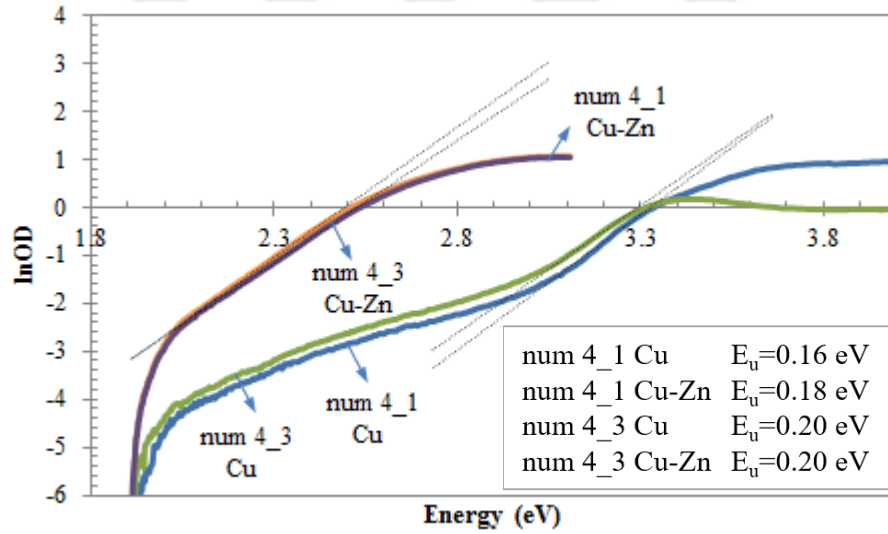
**Şekil 3.52** 600 °C’de 2 saat (num5), 600 °C’de 3 saat (num6) ve 600 °C’de 1 saat (num8) ısıtım uygulanmış numunelere ait lnOD ile enerji arasındaki değişim

Şekil 3.52’deki grafikte görüldüğü gibi Urbach enerjisi, 600 °C’de ısıtım süresinin artması ile önce artmakta, sonra ise azalmaktadır.



**Şekil 3.53** 500 °C’de 2 saat (num3) ve 600 °C’de 3 saat (num6) ısıtılmış numunelere ait lnOD ile enerji arasındaki değişim

Şekil 3.53’deki grafikten anlaşıldığı gibi Urbach enerjisi, ısıtılma süresi ve sıcaklığı arttığında, azalma göstermektedir.



**Şekil 3.54** 600 °C’de 1 saat (num 4\_1), 500 °C’de 1 saat (num 4\_3) ısıtılmış numunelere ait lnOD ile enerji arasındaki değişim. Numune isimlerinin yanındaki Cu, numunenin Cu biriktirilmiş kısmını, Cu-Zn ise Cu biriktirilmiş kısım üzerine yapılmış Zn ince yaygı birikimini ifade etmektedir

Şekil 3.54’de görüldüğü gibi numunenin yalnızca Cu biriktirilmiş kısmına ait Urbach enerjileri, sıcaklık artışı ile beraber 0.04 eV azalmıştır. Cu biriktirilmiş

bölge üzerine yapılan ince yaygı Zn birikimi için bu enerji, ısıtım sıcaklığı ile birlikte 0.02 eV azalmıştır.

11 adet numuneye ilişkin yukarıda sözü edilen yasak enerji kuşak aralıkları ( $E_g$ ) ve Urbach enerjileri ( $E_u$ ) Tablo 3.4’de verilmiştir.

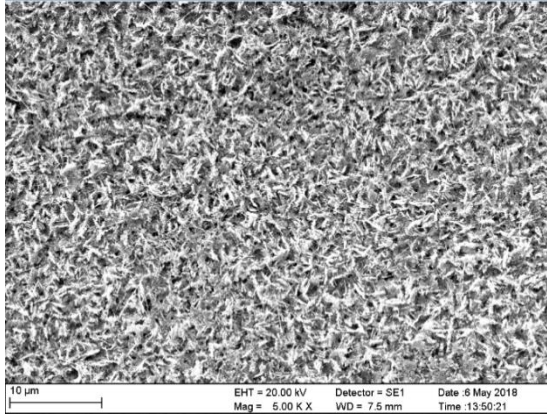
**Tablo 3.4** Zn birikimine sahip 11 adet numuneye ilişkin  $E_g$  ve  $E_u$  değerleri. ref, ısıtım yapılmamış numuneleri göstermektedir

| num | Isıtım sıcaklığı (°C) | Isıtım süresi (saat) | $E_g$ , yasak enerji kuşak aralığı (eV) | $E_u$ , Urbach enerjileri (eV) |
|-----|-----------------------|----------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|
| 1   | 500                   | 1                    | 2.99                                    | 0.38                           |
| 2   | 450                   | 1                    | 2.23                                    | 0.23                           |
| 3   | 500                   | 2                    | 3.00                                    | 0.43                           |
| 4   | 550                   | 1                    | 2.78                                    | 0.42                           |
| 5   | 600                   | 2                    | 3.04                                    | 0.47                           |
| 6   | 600                   | 3                    | 2.88                                    | 0.38                           |
| 7   | ref                   |                      |                                         |                                |
| 8   | 600                   | 1                    | 2.51                                    | 0.27                           |
| 4_1 | 600                   | 1                    | 2.56                                    | 0.18                           |
| 4_2 | ref                   |                      |                                         |                                |
| 4_3 | 500                   | 1                    | 2.58                                    | 0.20                           |

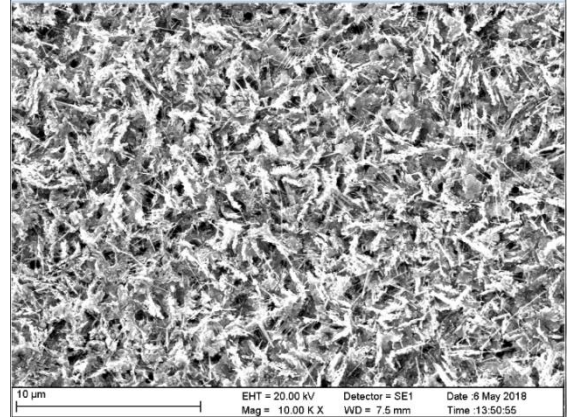
### 3.5 SEM Ölçümleri

8 adet cam alttaşı üzerine biriktirilen Zn ince yaygılara (num1-num8) ait yüzey morfolojisi analizleri Zeiss EVOLS 10 taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir. Cam üzerine Cu biriktirilmiş 4\_2 numunesi için, SEM ölçümleri sırasında fazla miktarda parlama görüldüğü için elverişli sonuçlar elde edilememiş, bundan dolayı bu numunenin yalnızca 100x büyütmesine yer verilmiştir. Her bir numuneye ait yüzey görüntüleri soldan sağa sırasıyla 5000x, 10000x, 20000x, 40000x, 100000x büyütme oranları ile verilmiştir.

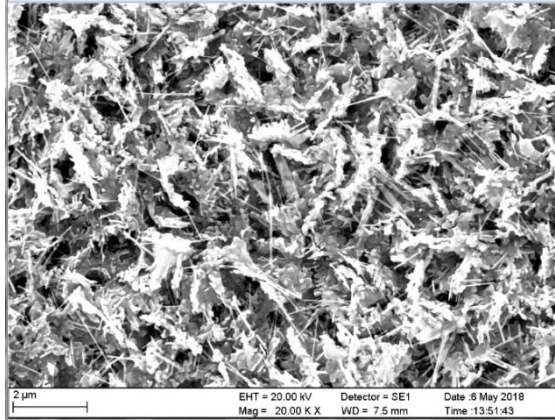
❖ Num1



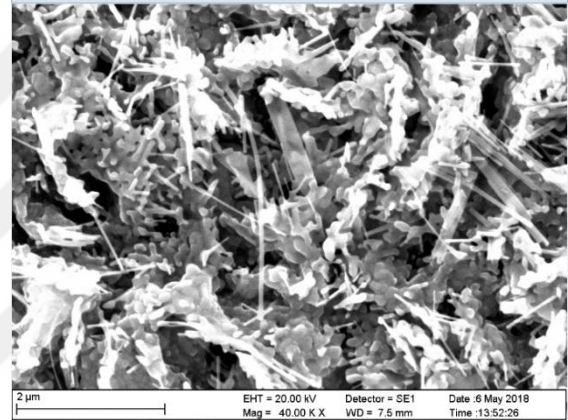
(a)



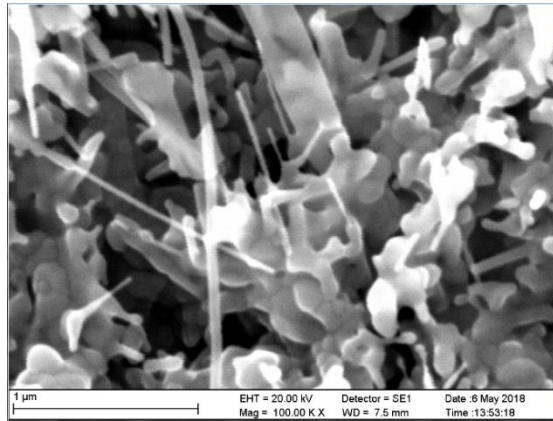
(b)



(c)



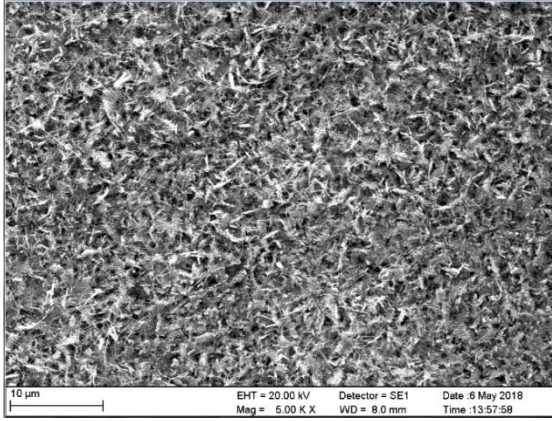
(d)



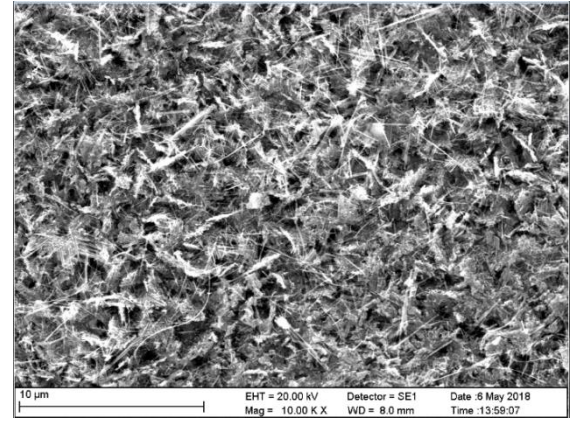
(e)

**Şekil 3.55** 500 °C'de 1 saat ısıtılmış (num1) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x, (e) 100000x büyütme oranı

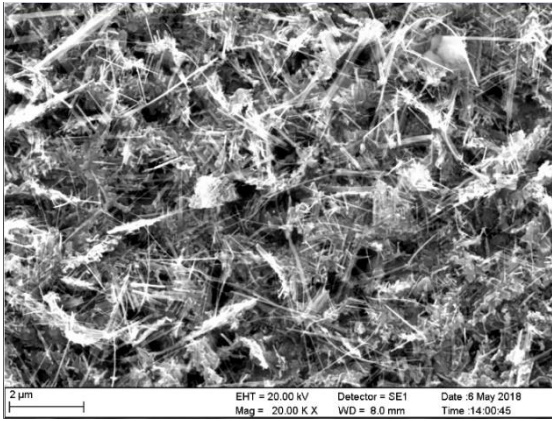
❖ Num2



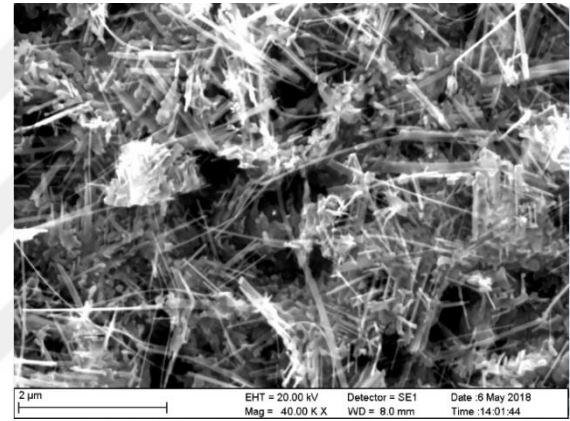
(a)



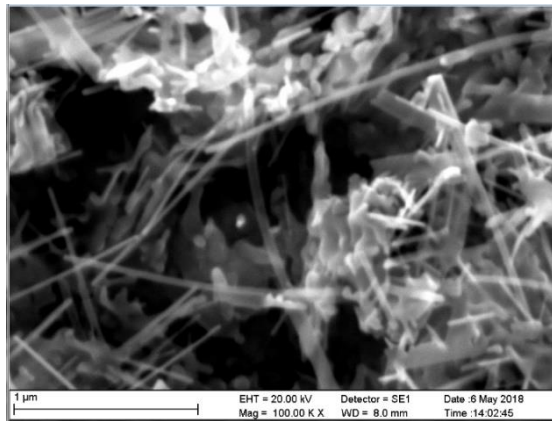
(b)



(c)



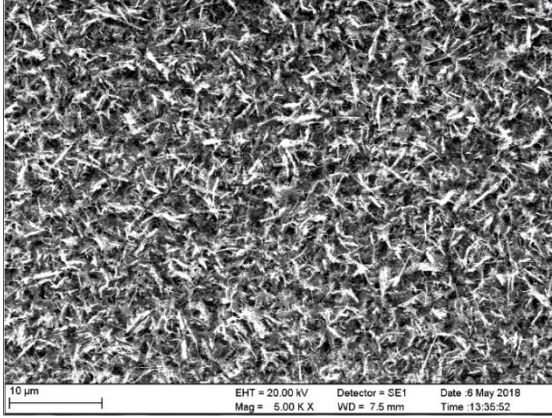
(d)



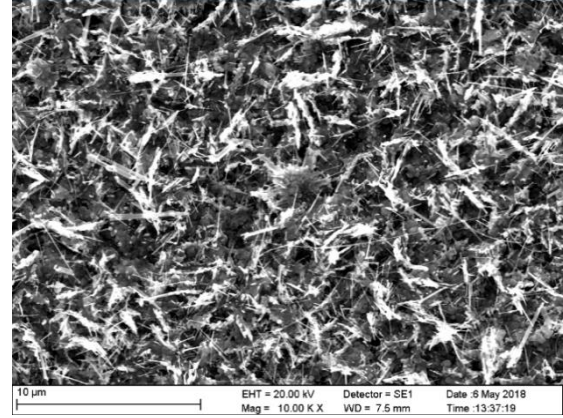
(e)

**Şekil 3.56** 450 °C’de 1 saat ısıt işlem uygulanmış (num2) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x, (e) 100000x büyütme oranı

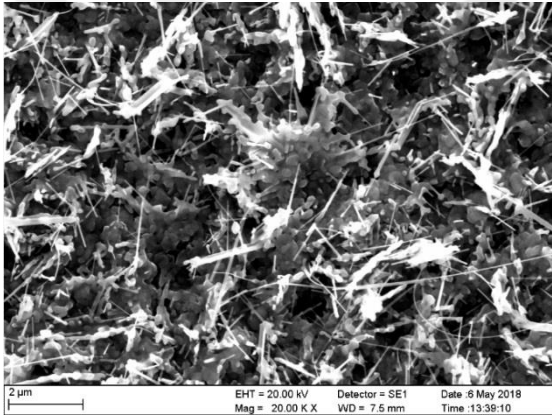
❖ Num3



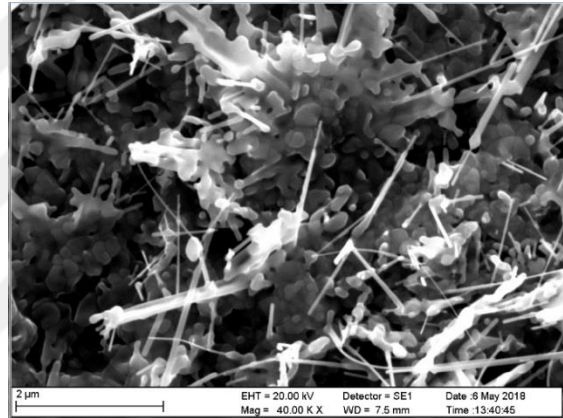
(a)



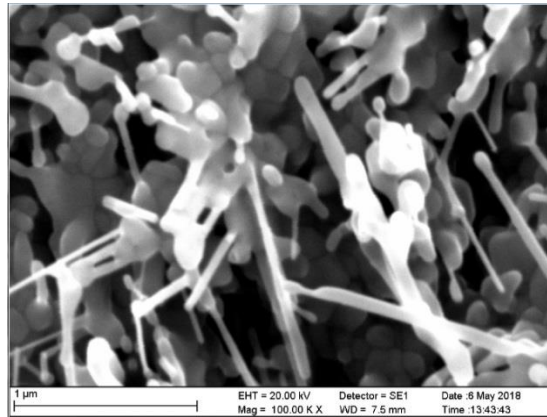
(b)



(c)



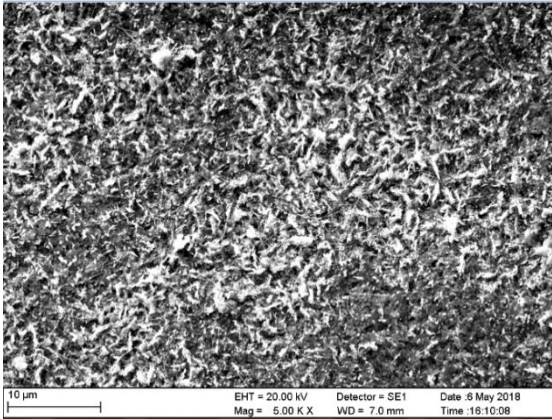
(d)



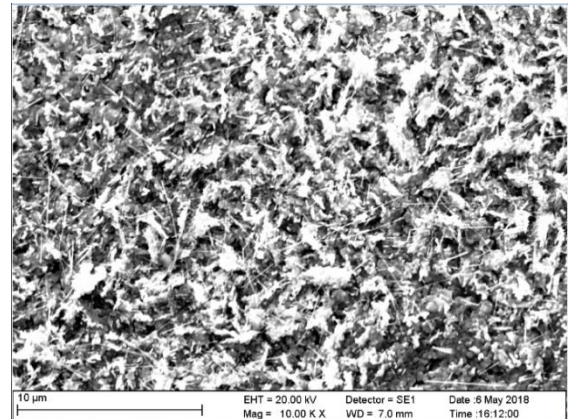
(e)

**Şekil 3.57** 500 °C’de 2 saat ısıtıl işlem uygulanmış (num3) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x, (e) 100000x büyütme oranı

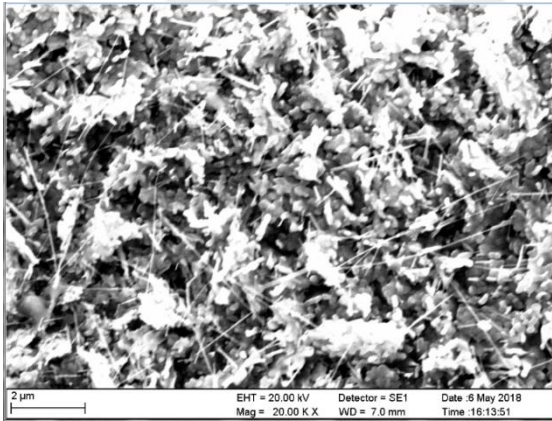
❖ Num5



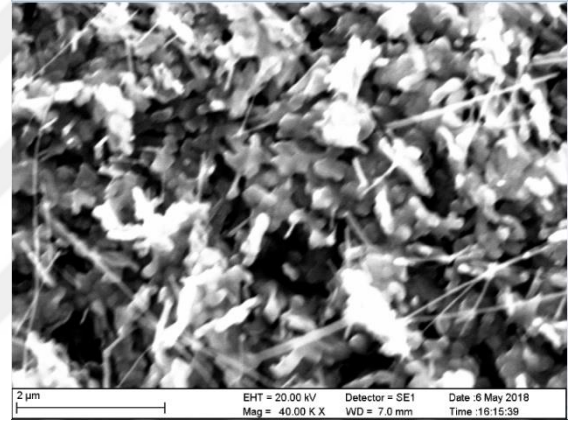
(a)



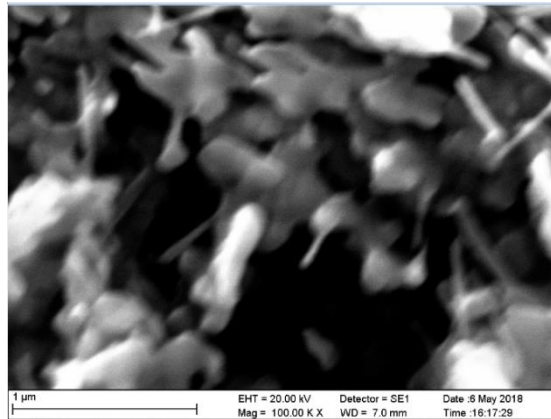
(b)



(c)



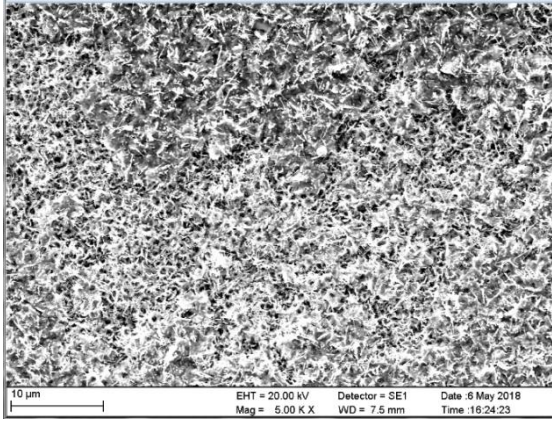
(d)



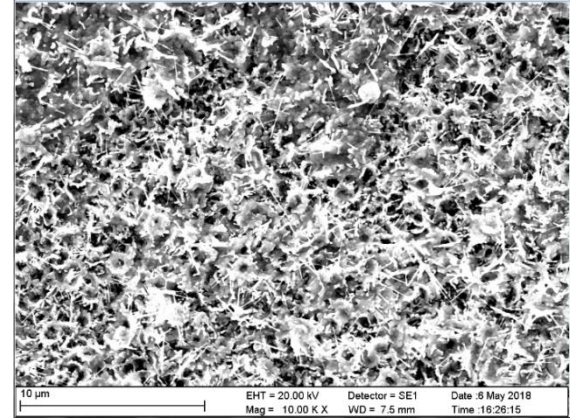
(e)

**Şekil 3.58** 600 °C’de 2 saat ısıt işlem uygulanmış (num5) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x, (e) 100000x büyütme oranı

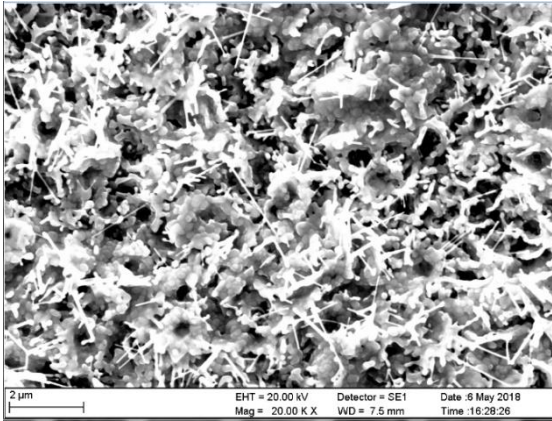
❖ Num6



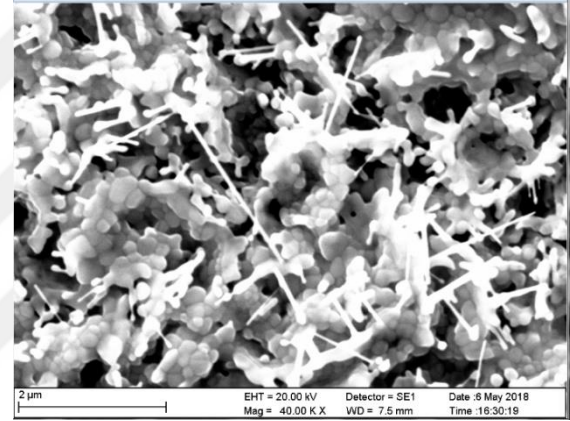
(a)



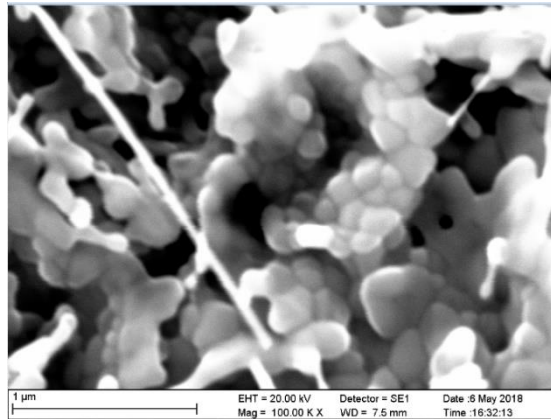
(b)



(c)



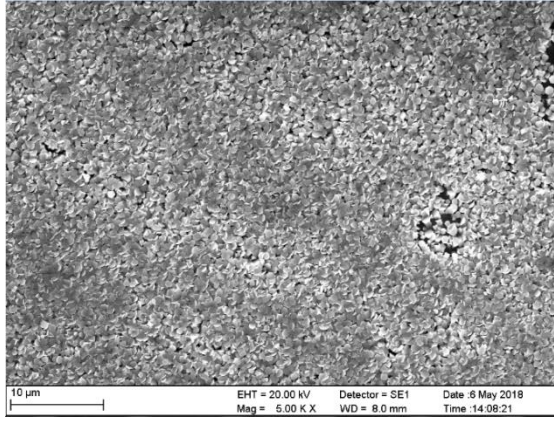
(d)



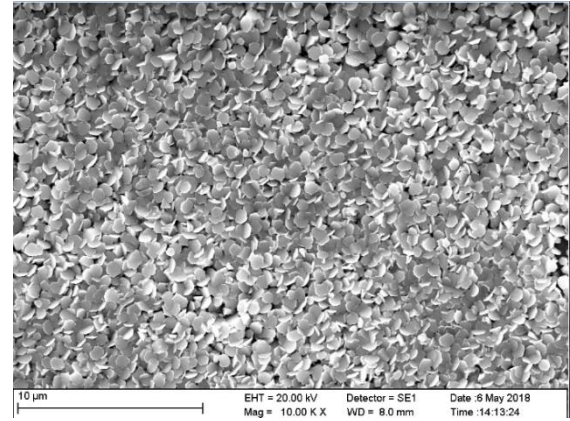
(e)

**Şekil 3.59** 600 °C’de 3 saat ısıt işlem uygulanmış (num6) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x, (e) 100000x büyütme oranı

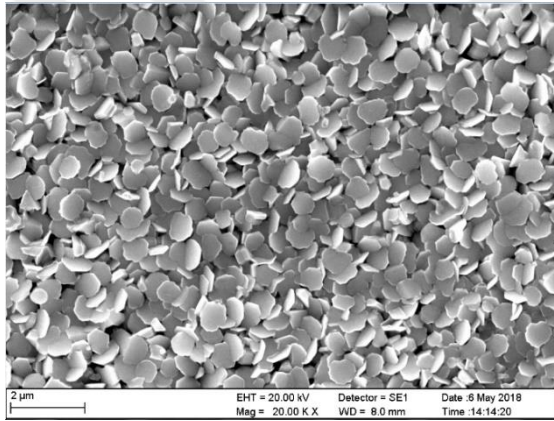
❖ Num7



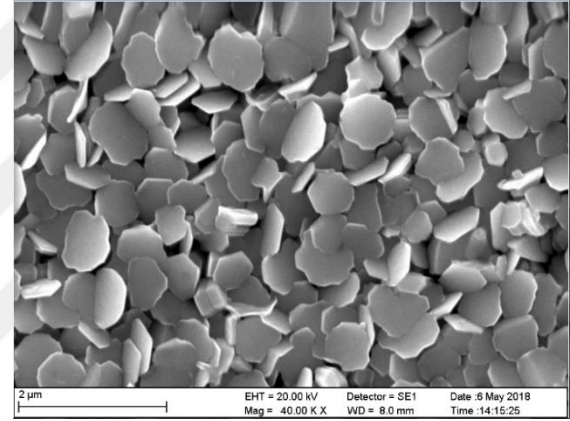
(a)



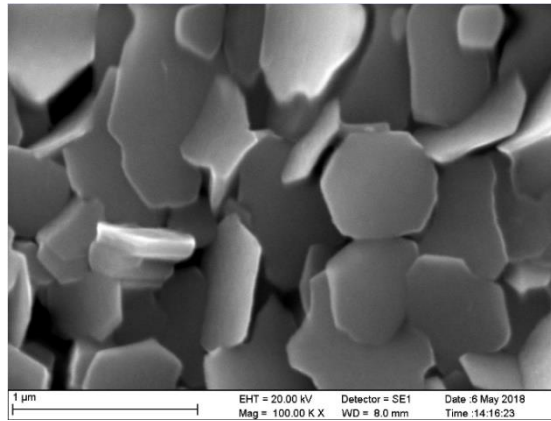
(b)



(c)



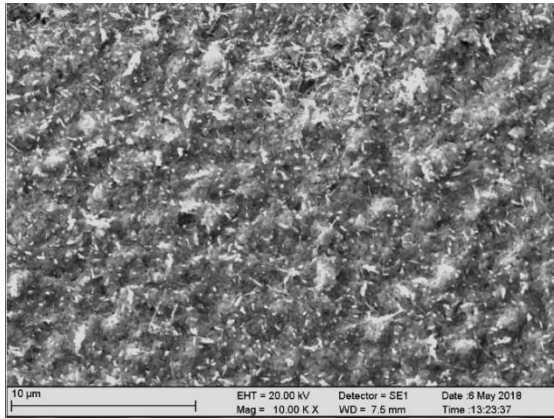
(d)



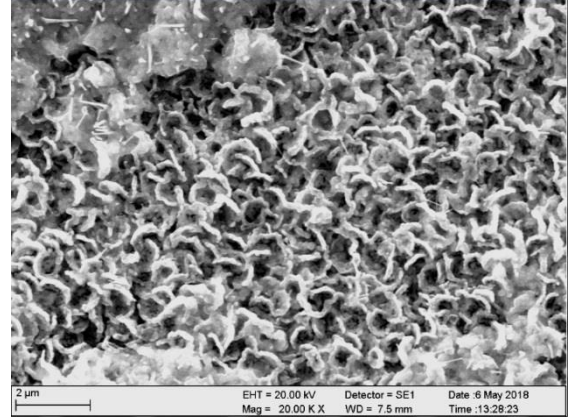
(e)

**Şekil 3.60** Isıl işlem uygulanmamış (num7) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x, (e) 100000x büyütme oranı

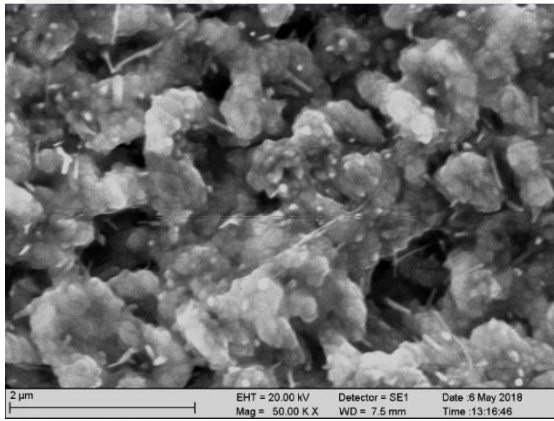
❖ Num8



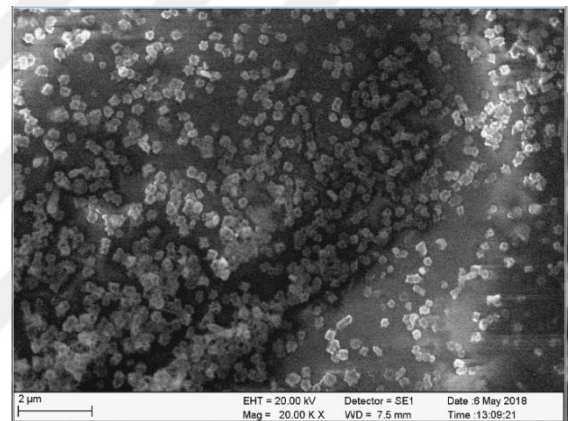
(a)



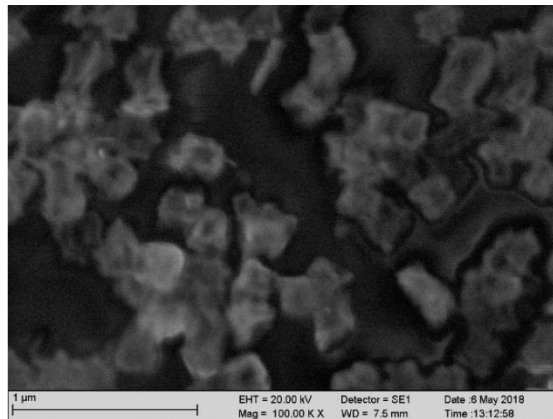
(b)



(c)



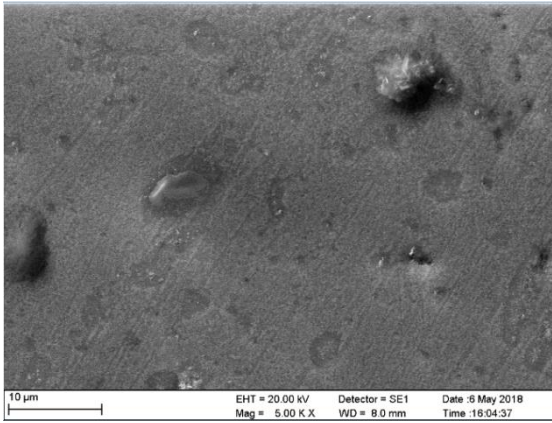
(d)



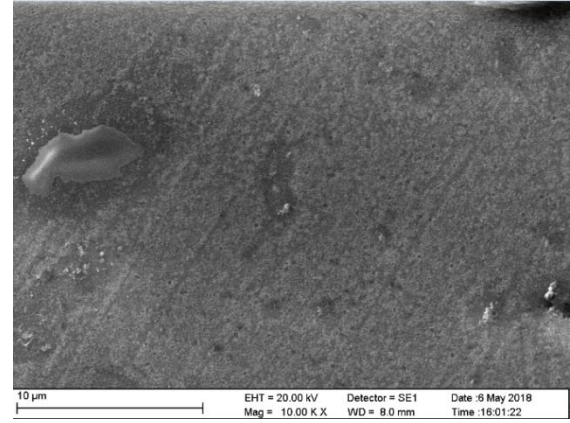
(e)

**Şekil 3.61** 600 °C’de 1 saat ısıt işlem uygulanmış (num8) Zn ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri. (a) 10000x, (b) 20000x, (c) farklı bölgeden 20000x, (d) 50000x, (e) 100000x büyütme oranı

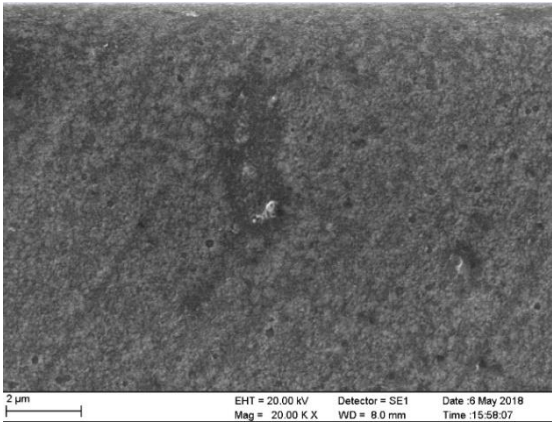
❖ Num 4\_1 (Cu)



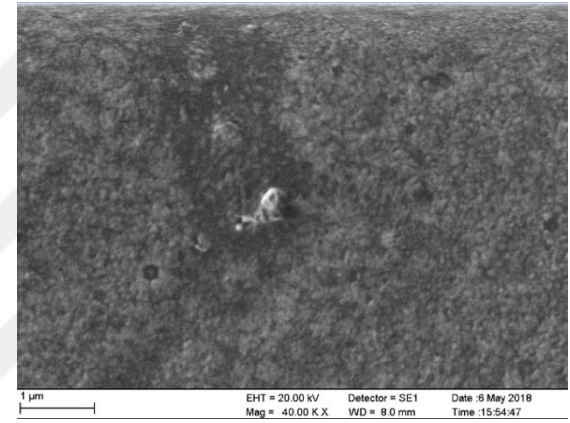
(a)



(b)



(c)



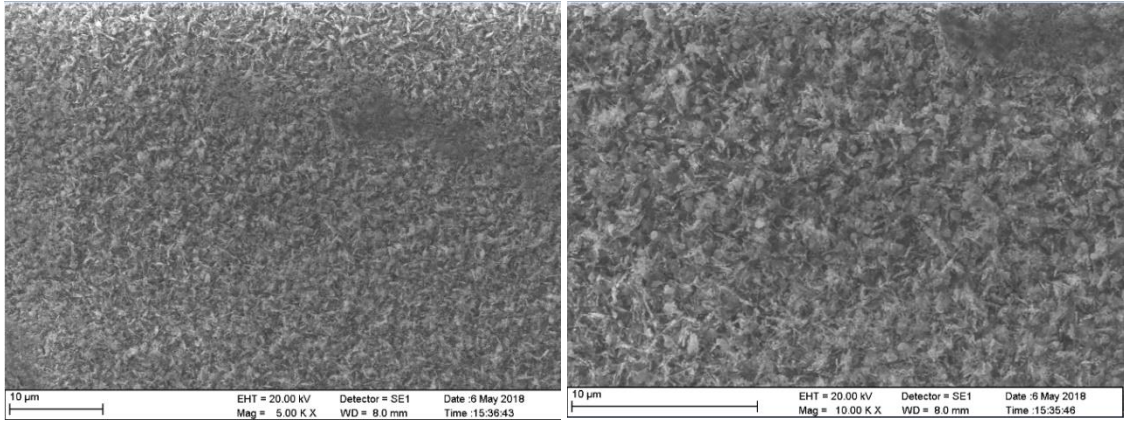
(d)



(e)

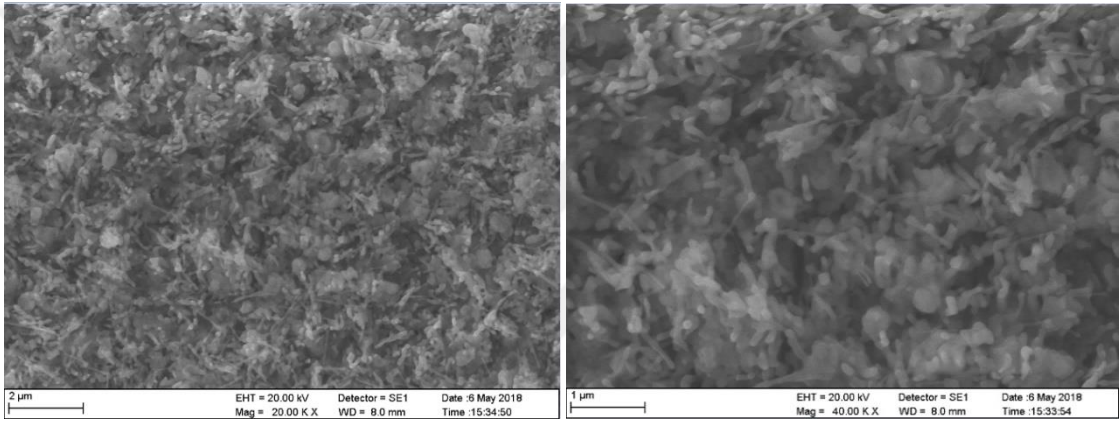
**Şekil 3.62** 600 °C'de 1 saat ısıtılmış (num 4\_1) Cu ince yaygı numunesi için yüzey görüntüleri. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x, (e) 100000x büyütme oranı

❖ Num 4\_1 (Cu üzerine Zn birikimi)



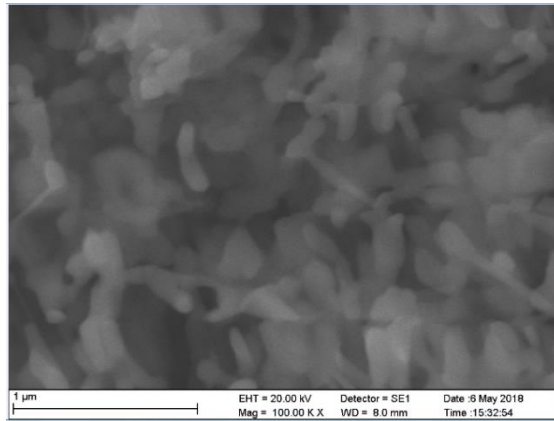
(a)

(b)



(c)

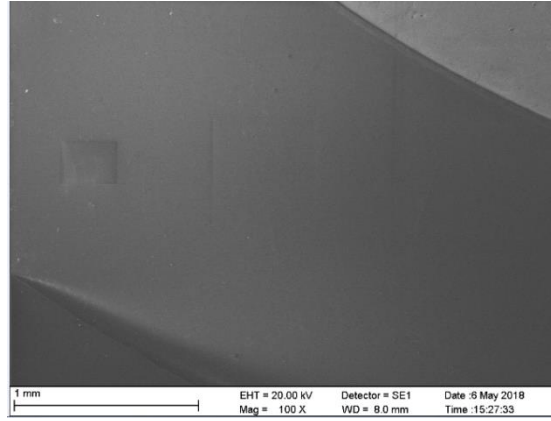
(d)



(e)

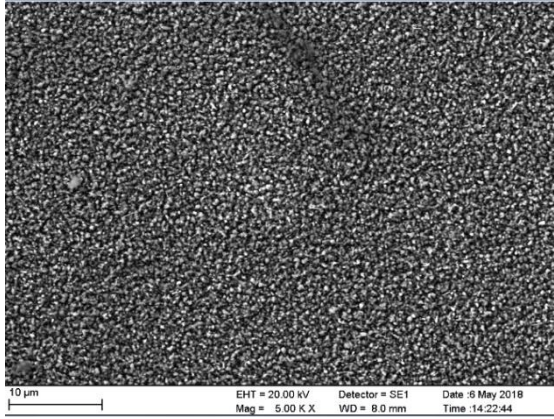
**Şekil 3.63** 600 °C'de 1 saat ısıt işlem uygulanmış, Cu ince yaygı üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimi için (num 4\_1) yüzey görüntüleri. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x, (e) 100000x büyütme oranı

❖ Num 4\_2 (Cu)

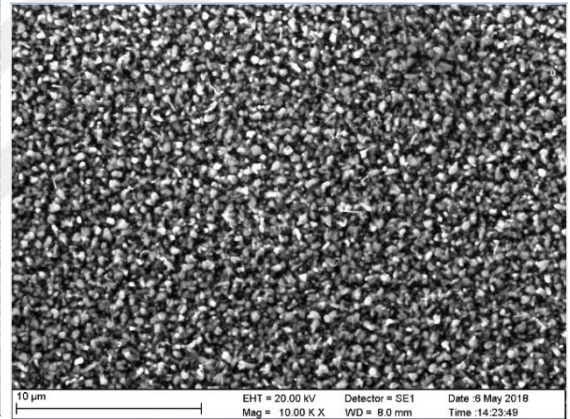


**Şekil 3.64** Isıl işlem uygulanmamış, Cu ince yaygı birikimi için (num 4\_2) yüzey görüntüsü

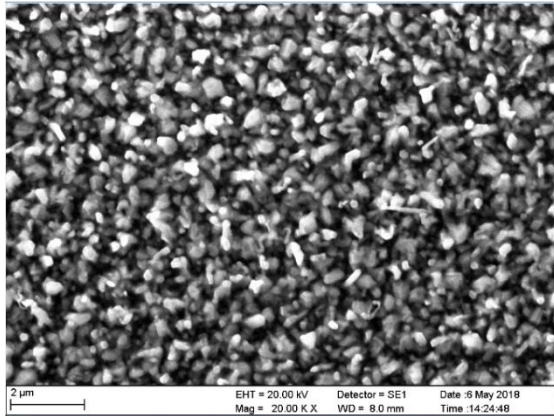
❖ Num 4\_2 (Cu üzerine Zn)



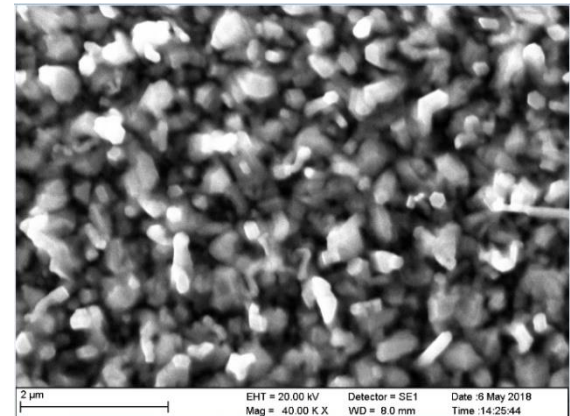
(a)



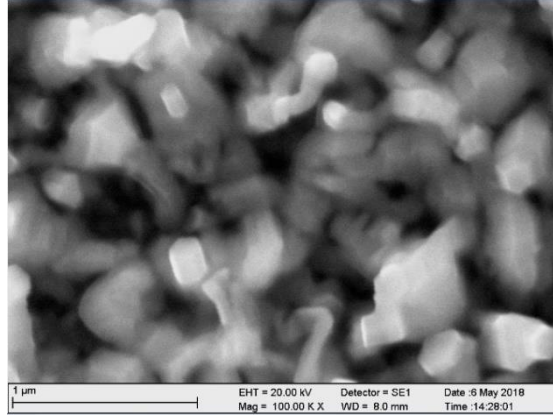
(b)



(c)



(d)

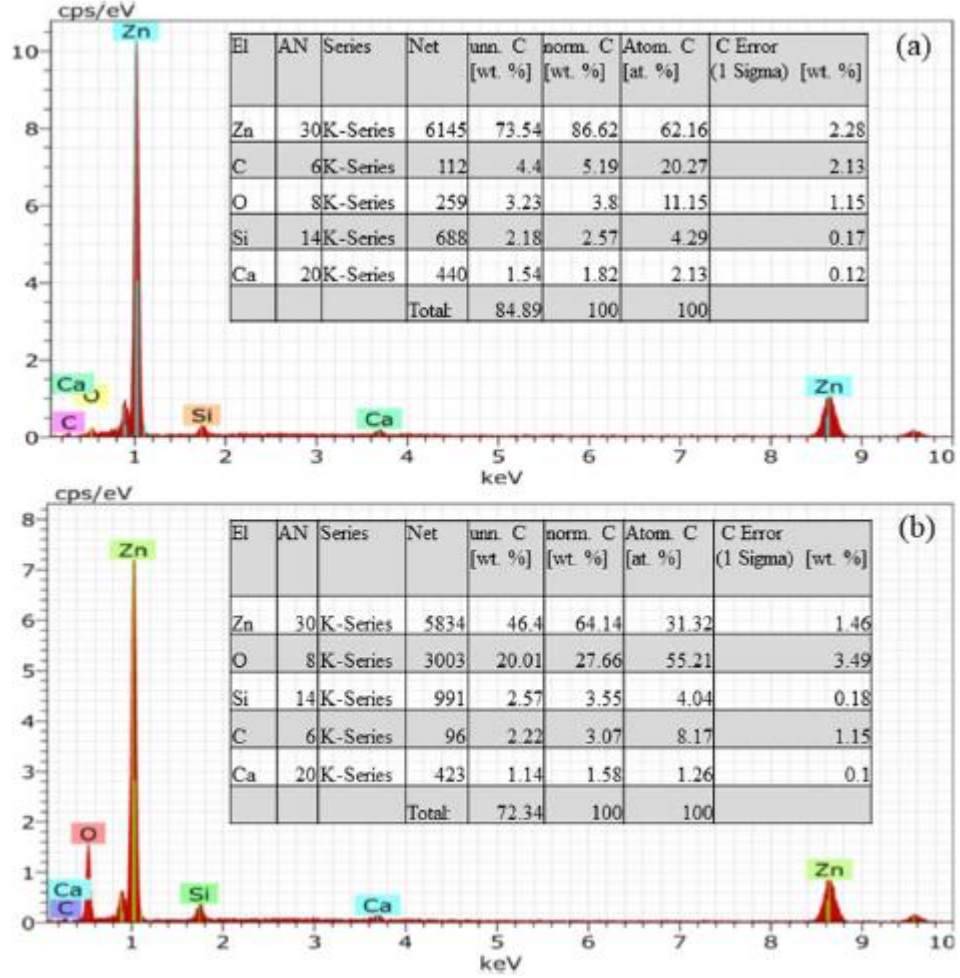


(e)

**Şekil 3.65** Isıl işlem uygulanmamış, Cu ince yaygı üzerine oluşturulmuş Zn birikimi için (num 4\_2) yüzey görüntüleri. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x, (e) 100000x büyütme oranı

### 3.6 EDS Ölçümleri

2 adet cam alttaş üzerine biriktirilen ısıtılmış işlem uygulanmamış Zn ince yaygı ile 600 °C'de 3 saat ısıtılmış işlem görmüş ZnO ince yaygılara (num7-num6) ait yüzey morfolojisi analizleri Zeiss EVOLS 10 taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir.



**Şekil 3.66** EDS spektrumu ve element içerikleri: (a) ısıt işlem uygulanmamış (num7), (b) 600 °C de 3 saat ısıt işlem uygulanmış numune (num6)

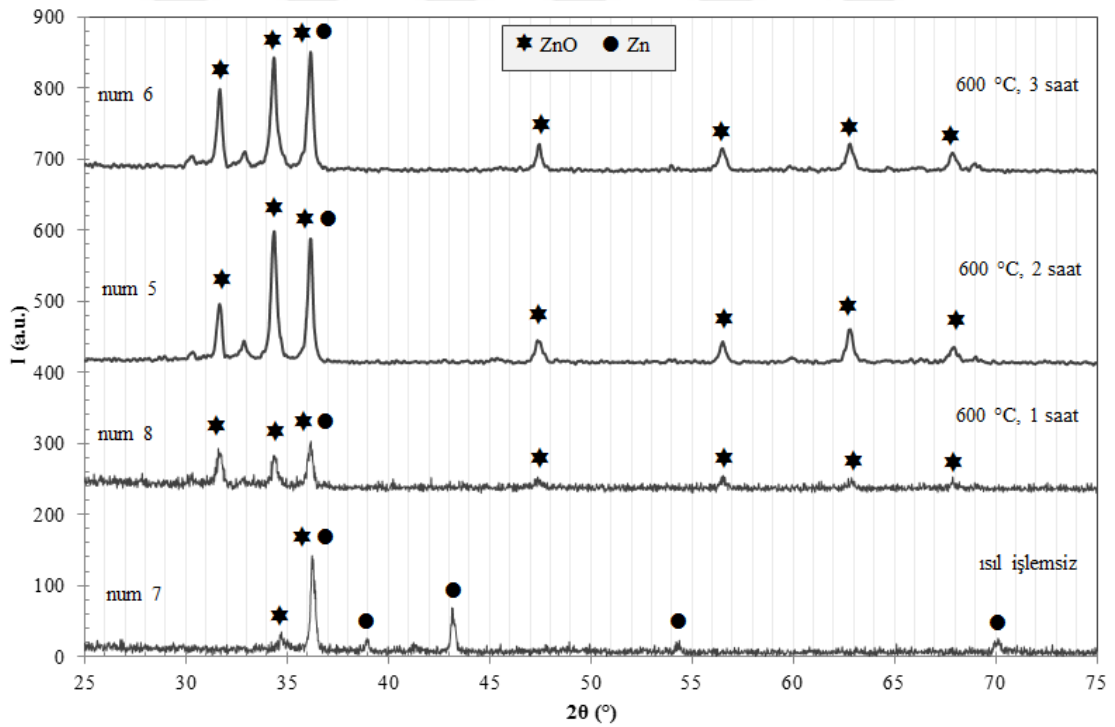
Şekil 3.66'dan anlaşıldığı gibi ısıt işlem uygulanmamış numunede (num7) Zn oranı ağırlıkça % 73.54 iken, 600 °C'de 3 saat ısıt işlem uygulanmış numunede (num6) bu oran % 46.40 a düşmüştür. O oranı ise ısıt işlem uygulanmamış numunede ağırlıkça % 3.23 şeklinde iken ısıt işlemle beraber numunenin okside olmasıyla ağırlıkça % 20.21 değerine yükselmiştir. Bunların dışında Si oranlarının camdan, Ca ve C nun ise numune hazırlığı sırasındaki kazan içi kirliliklerden ileri geldiği düşünülmektedir.

## 4.1 Sonuçlar

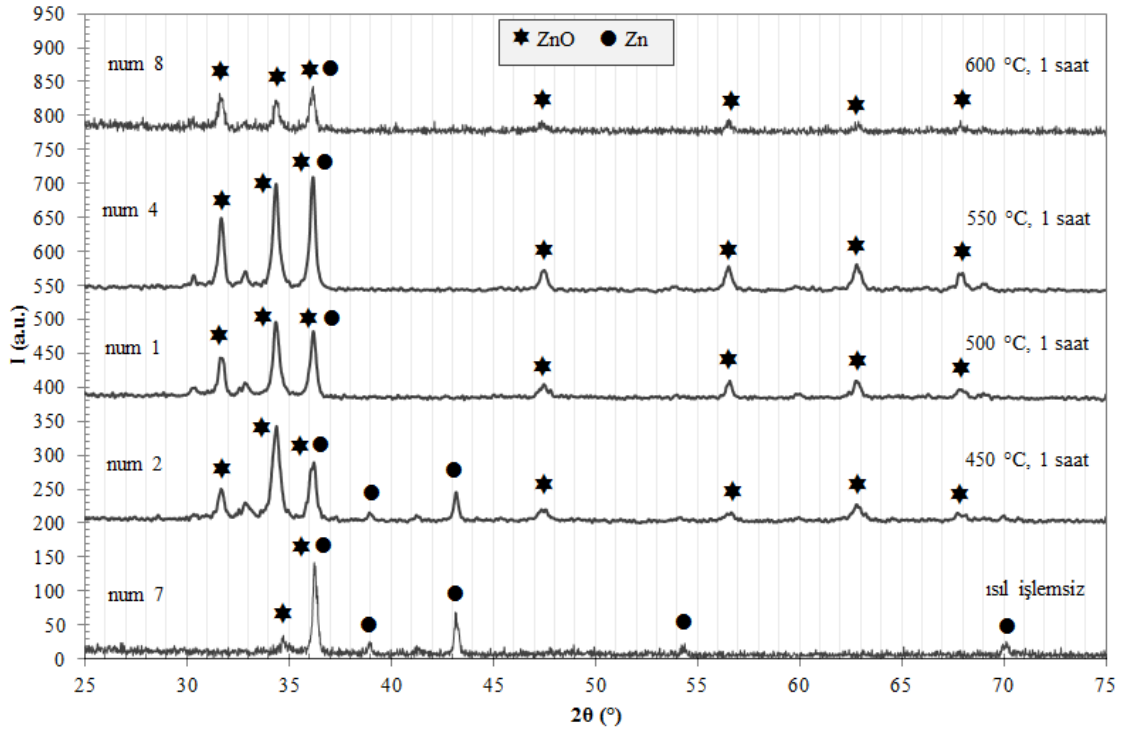
11 adet Zn ince yaygı numuneye ilişkin optik ve yapısal karakterizasyonlar sonrası elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi ele alınmıştır.

### 4.1.1 XRD Sonuçları

Hazırlanan ZnO ince yaygı numunelerin XRD spektrumları sonucu elde edilen grafikler bu bölümde karşılaştırma amaçlı yeniden düzenlenmiştir. Sıcaklık 600 °C’de sabit iken 1, 2 ve 3 saat süreyle ısıtılma işlemi görmüş numunelere ait grafikler Şekil 4.1’de; süre 1 saatte sabit iken, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C’de ısıtılma işlemi görmüş numunelere ait grafikler ise Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



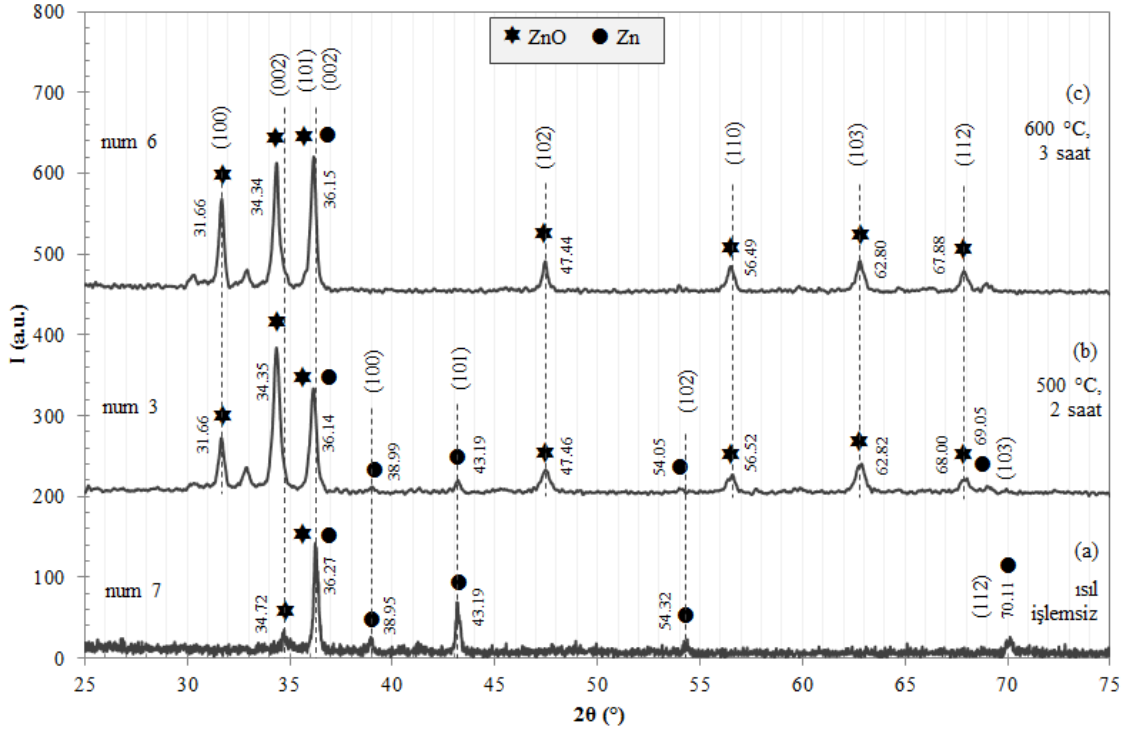
**Şekil 4.1** Sıcaklık 600 °C’de sabit iken, ısıtılma süresinin 1, 2 ve 3 saat değişimi ile elde edilen XRD spektrumlarının karşılaştırması



**Şekil 4.2** Isıl işlem süresi 1 saatte sabit iken, ısıtılma sıcaklıklarının 450, 500, 550, 600 °C’de değişimi ile elde edilen XRD spektrumlarının karşılaştırılması

Sonuçların yorumlaması amacıyla, numunelerin arasından bir adet ısıtılma görmemiş (num7), diğer ikisi ise 500 °C’de 2 saat (num3) ve 600 °C’de 3 saat (num6) ısıtılma görmüş üç numune seçilmiş ve bu numunelere ait sonuçlar Şekil 4.3’deki gibi aynı grafikte toplanmıştır.

Öncelikle altıgen (*hcp*) yapı için külçe ZnO kristaline ait örgü sabitleri literatürden alınmış ve XRD kırınım spektrumundaki her bir tepeye karşılık gelen Miller indisleri (*h*, *k*, *l*) belirlenmiştir [77]. Daha sonra sırasıyla örgü sabitleri *c* ve *a* yı belirlemek için kırınım tepelerinin açıl konumları ile  $h=0$ ,  $k=0$ ,  $l \neq 0$  ve  $h \neq 0$  veya  $k \neq 0$  veya  $l=0$  değerleri kullanılmıştır. Şekil 4.3(a)’de ısıtılma görmemiş Zn ince yaygısı için 38.95°, 43.19°, 54.32° ve 70.11° kırınım tepelerine karşılık gelen düzlemler Zn yapısına ait (100), (101), (102), (103) düzlemleridir [52]. 36.27° değerindeki en şiddetli tepe (101) *hcp* ZnO ve/veya (002) *wurtzite* Zn düzlemlerine karşılık gelmektedir. 34.72° değerindeki en düşük şiddetli tepe ise *wurtzite* ZnO’nun (002) düzleminde ileri gelmekte, bu da vakum birikimi sırasında Zn’nin kısmi olarak okside olduğuna işaret etmektedir.



**Şekil 4.3** Isıl işlem uygulanmamış, 500 °C’de 2 saat ve 600 °C’de 3 saat ısıl işlem uygulanmış numunelere ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması. Tepe değerleri ve Miller indisleri grafik içerisinde gösterilmiştir

Isıl işlem sıcaklığının 450 °C ila 600 °C arasında artması ile Zn yerine ZnO tepeleri büyümeye başlamaktadır. Şekil 4.3(b) ve Şekil 4.3(c) sırasıyla, 500 °C’de 2 saat ve 600 °C’de 3 saat ısıl işlem görmüş ince yaygılara ait XRD spektrumunu ifade etmektedir. 45° ile 70° arasındaki 47.46°, 56.52°, 62.82° ve 68.00° tepeleri, *wurtzite* ZnO nun (102), (110), (103) ve (112) kristal düzlemlerinden ileri gelmektedir. Birikimden sonra 43.19° daki Zn tepesinin büyüklüğü 500 °C’de 2 saatlik ısıl işlem sonunda azalmakta ve 600 °C’de 3 saat ısıl işlem sonrasında ise yok olmaktadır. Ayrıca 31.66° daki tepenin şiddetinin ısıl işlem etkisiyle arttığı görülmektedir. Şekil 4.3(a)’da bulunan ve *wurtzite* ZnO (101) düzlemi veya *hcp* Zn (002) düzlemine ait olduğu düşünülen en şiddetli 36.27° tepesinde de ısıl işlemle birlikte 36.14° e doğru kayma olduğu görülmektedir [68].

Ayrıca her bir ZnO ince yaygı numune için XRD spektrumları kullanılarak elde edilen ve her bir kırınım tepesine karşılık gelen Miller indisleri, FWHM, gerilme, tanecik boyutu,  $R_{ort}$  ve  $a$  ve  $c$  örgü sabitleri Tablo 4.1’de gösterildiği gibidir.

**Tablo 4.1** Numunelere ait Miller indisleri, FWHM, gerilme, tanecik boyutu  $R_{ort}$  ve  $a$  ve  $c$  değerleri

| num  |                | tepe | hkl | $2\theta_{hkl}$<br>(°) | $\Delta(2\theta_{hkl})$<br>(°) | Gerilme (x 10 <sup>-3</sup> ) |                 | örgü sabitleri (nm) |         | R <sub>ort</sub> (nm) |                  |
|------|----------------|------|-----|------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|---------------------|---------|-----------------------|------------------|
|      |                |      |     |                        |                                | Denkleml <sup>1</sup>         | WH <sup>2</sup> | a                   | c       | DS <sup>3</sup>       | WH <sup>**</sup> |
| Num1 | 500 °C, 1saat  | ZnO  | 100 | 31.69                  | 0.33                           | -2.23                         | 2.49            | 0.32567             | -       | 12.37                 | 1.039            |
|      |                |      | 002 | 34.37                  | 0.36                           | -1.13                         |                 | -                   | 0.52127 | 11.42                 |                  |
|      |                |      | 101 | 36.18                  | 0.32                           | -1.75                         |                 | -                   | -       | 12.91                 |                  |
|      |                |      | 102 | 47.47                  | 0.46                           | -1.12                         |                 | -                   | -       | 9.33                  |                  |
|      |                |      | 110 | 56.55                  | 0.28                           | -0.56                         |                 | 0.32513             | -       | 15.93                 |                  |
|      |                |      | 103 | 62.81                  | 0.36                           | -0.39                         |                 | -                   | -       | 12.78                 |                  |
|      |                |      | 112 | 67.91                  | 0.46                           | -0.27                         |                 | -                   | -       | 10.29                 |                  |
|      |                |      | 201 | 69.00                  | 0.16                           | -0.91                         |                 | -                   | -       | 29.78                 |                  |
|      |                | Zn   | 002 | 36.18                  | 0.32                           | -3.05                         |                 | -                   | 0.49601 | 12.91                 |                  |
|      |                |      |     |                        |                                |                               |                 |                     |         |                       |                  |
| Num2 | 450 °C, 1saat  | ZnO  | 100 | 31.67                  | 0.35                           | -2.85                         | 4.40            | 0.32587             | -       | 11.66                 | 3.133            |
|      |                |      | 002 | 34.36                  | 0.42                           | -1.41                         |                 | -                   | 0.52142 | 9.79                  |                  |
|      |                |      | 101 | 36.16                  | 0.37                           | -2.29                         |                 | -                   | -       | 11.16                 |                  |
|      |                |      | 102 | 47.44                  | 0.51                           | -1.72                         |                 | -                   | -       | 8.41                  |                  |
|      |                |      | 110 | 56.55                  | 0.58                           | -0.56                         |                 | 0.32513             | -       | 7.69                  |                  |
|      |                |      | 103 | 62.81                  | 0.53                           | -0.39                         |                 | -                   | -       | 8.68                  |                  |
|      |                |      | 112 | 67.85                  | 0.54                           | -1.05                         |                 | -                   | -       | 8.76                  |                  |
|      |                | Zn   | 002 | 36.16                  | 0.37                           | -3.59                         | 1.79            | -                   | 0.49627 | 11.16                 | 1.053            |
|      |                |      | 100 | 38.97                  | 0.25                           | -0.68                         |                 | 0.26658             | -       | 16.66                 |                  |
|      |                |      | 101 | 43.18                  | 0.23                           | -0.99                         |                 | -                   | -       | 18.36                 |                  |
|      |                |      | 102 | 54.12                  | 0.71                           | -3.53                         |                 | -                   | -       | 6.211                 |                  |
|      |                |      | 103 | 69.98                  | 0.20                           | -1.30                         |                 | -                   | -       | 23.97                 |                  |
|      |                |      | 110 | 70.68                  | 0.08                           | 0.50                          |                 | 0.26626             | -       | 60.18                 |                  |
|      |                |      |     |                        |                                |                               |                 |                     |         |                       |                  |
| Num3 | 500 °C, 2 saat | ZnO  | 100 | 31.66                  | 0.32                           | -3.16                         | 3.45            | 0.32597             | -       | 12.76                 | 1.439            |
|      |                |      | 002 | 34.35                  | 0.36                           | -1.70                         |                 | -                   | 0.52157 | 11.42                 |                  |
|      |                |      | 101 | 36.14                  | 0.33                           | -2.83                         |                 | -                   | -       | 12.52                 |                  |
|      |                |      | 102 | 47.46                  | 0.48                           | -1.32                         |                 | -                   | -       | 8.94                  |                  |
|      |                |      | 110 | 56.52                  | 0.44                           | -1.05                         |                 | 0.32528             | -       | 10.13                 |                  |
|      |                |      | 103 | 62.82                  | 0.46                           | -0.25                         |                 | -                   | -       | 10.00                 |                  |
|      |                | Zn   | 002 | 36.14                  | 0.33                           | -4.12                         | 2.72            | -                   | 0.49653 | 12.52                 | 1.648            |
|      |                |      | 100 | 38.99                  | 0.30                           | -0.19                         |                 | 0.26645             | -       | 13.89                 |                  |
|      |                |      | 101 | 43.19                  | 0.31                           | -0.78                         |                 | -                   | -       | 13.62                 |                  |
|      |                |      | 102 | 54.05                  | 0.36                           | -4.74                         |                 | -                   | -       | 12.25                 |                  |
|      |                |      |     |                        |                                |                               |                 |                     |         |                       |                  |

<sup>1</sup> Eşitlik 2.9

<sup>2</sup> Williamson Hall yaklaşımı

<sup>3</sup> Debye-Scherrer yöntemi

**Tablo 4.1** Numunelere ait Miller indisleri, FWHM, gerilme, tanecik boyutu  $R_{ort}$  ve  $a$  ve  $c$  değerleri (devamı)

| num  |                | tepe | hkl | 2θ <sub>hkl</sub><br>(°) | Δ(2θ <sub>hkl</sub> )<br>(°) | Gerilme (x 10 <sup>-3</sup> ) |                 | örgü sabitleri (nm) |         | R <sub>ort</sub> (nm) |       |
|------|----------------|------|-----|--------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|---------------------|---------|-----------------------|-------|
|      |                |      |     |                          |                              | Denkleml <sup>4</sup>         | WH <sup>5</sup> | a                   | c       | DS <sup>6</sup>       | WH**  |
| Num4 | 550 °C, 1 sa   | ZnO  | 100 | 31.68                    | 0.30                         | -2.54                         | 2.93            | 0.32577             | -       | 13.61                 | 1.299 |
|      |                |      | 002 | 34.36                    | 0.34                         | -1.41                         |                 | -                   | 0.52142 | 12.09                 |       |
|      |                |      | 101 | 36.16                    | 0.29                         | -2.29                         |                 | -                   | -       | 14.24                 |       |
|      |                |      | 102 | 47.47                    | 0.36                         | -1.12                         |                 | -                   | -       | 11.92                 |       |
|      |                |      | 110 | 56.51                    | 0.35                         | -1.21                         |                 | 0.32534             | -       | 12.74                 |       |
|      |                |      | 103 | 62.81                    | 0.41                         | -0.39                         |                 | -                   | -       | 11.22                 |       |
|      |                |      | 112 | 67.90                    | 0.38                         | -0.40                         |                 | -                   | -       | 12.46                 |       |
|      |                |      | 201 | 69.04                    | 0.35                         | -0.40                         |                 | -                   | -       | 13.62                 |       |
|      |                | Zn   | 002 | 36.16                    | 0.29                         | -3.59                         | -               | -                   | 0.49627 | 14.24                 |       |
|      |                |      |     |                          |                              |                               |                 |                     |         |                       |       |
| Num5 | 600 °C, 2 saat | ZnO  | 100 | 31.65                    | 0.28                         | -3.46                         | 2.49            | 0.32607             | -       | 14.58                 | 1.193 |
|      |                |      | 002 | 34.35                    | 0.31                         | -1.70                         |                 | -                   | 0.52157 | 13.26                 |       |
|      |                |      | 101 | 36.15                    | 0.27                         | -2.56                         |                 | -                   | -       | 15.30                 |       |
|      |                |      | 102 | 47.43                    | 0.36                         | -1.92                         |                 | -                   | -       | 11.91                 |       |
|      |                |      | 110 | 56.51                    | 0.30                         | -1.21                         |                 | 0.32534             | -       | 14.86                 |       |
|      |                |      | 103 | 62.80                    | 0.33                         | -0.53                         |                 | -                   | -       | 13.94                 |       |
|      |                |      | 112 | 67.91                    | 0.43                         | -0.27                         |                 | -                   | -       | 11.01                 |       |
|      |                |      | 201 | 69.01                    | 0.22                         | -0.78                         |                 | -                   | -       | 21.66                 |       |
|      |                | Zn   | 002 | 36.15                    | 0.27                         | -3.58                         |                 | -                   | 0.49641 | 15.30                 |       |
|      |                |      |     |                          |                              |                               |                 |                     |         |                       |       |
| Num6 | 600 °C, 3 saat | ZnO  | 100 | 31.66                    | 0.27                         | -3.16                         | 2.88            | 0.32597             | -       | 15.12                 | 1.387 |
|      |                |      | 002 | 34.34                    | 0.32                         | -1.98                         |                 | -                   | 0.52172 | 12.84                 |       |
|      |                |      | 101 | 36.15                    | 0.29                         | -2.56                         |                 | -                   | -       | 14.24                 |       |
|      |                |      | 102 | 47.44                    | 0.26                         | -1.72                         |                 | -                   | -       | 16.50                 |       |
|      |                |      | 110 | 56.49                    | 0.34                         | -1.53                         |                 | 0.32544             | -       | 13.11                 |       |
|      |                |      | 103 | 62.80                    | 0.37                         | -0.53                         |                 | -                   | -       | 12.43                 |       |
|      |                |      | 112 | 67.88                    | 0.38                         | -0.66                         |                 | -                   | -       | 12.46                 |       |
|      |                |      | 201 | 68.98                    | 0.26                         | -1.17                         |                 | -                   | -       | 18.32                 |       |
|      |                | Zn   | 002 | 36.15                    | 0.29                         | 3.86                          |                 | -                   | 0.49641 | 14.24                 |       |
|      |                |      |     |                          |                              |                               |                 |                     |         |                       |       |
| Num7 | ısıt işlemsiz  | ZnO  | 002 | 34.72                    | 0.37                         | 8.65                          |                 | -                   | 0.51618 | 11.12                 | 3.972 |
|      |                |      | 101 | 36.27                    | 0.23                         | 0.65                          |                 | -                   | -       | 17.97                 |       |
|      |                | Zn   | 002 | 36.27                    | 0.23                         | -0.65                         | 2.93            | -                   | 0.49481 | 17.97                 |       |
|      |                |      | 100 | 38.95                    | 0.18                         | -1.18                         |                 | 0.26671             | -       | 23.14                 |       |
|      |                |      | 101 | 43.19                    | 0.22                         | -0.78                         |                 | -                   | -       | 19.20                 |       |
|      |                |      | 102 | 54.32                    | 0.24                         | -0.12                         |                 | -                   | -       | 18.39                 |       |
|      |                |      | 103 | 70.11                    | 0.34                         | 0.32                          |                 | -                   | -       | 14.11                 |       |
|      |                |      |     |                          |                              |                               |                 |                     |         |                       |       |

<sup>4</sup> Eşitlik 2.9

<sup>5</sup> Williamson Hall yaklaşımı

<sup>6</sup> Debye-Scherrer yöntemi

**Tablo 4.1** Numunelere ait Miller indisleri, FWHM, gerilme, tanecik boyutu  $R_{ort}$  ve  $a$  ve  $c$  değerleri (devamı)

| num     |                | tepe | hkl | 2θ <sub>hkl</sub><br>(°) | Δ(2θ <sub>hkl</sub> )<br>(°) | Gerilme (x 10 <sup>-3</sup> ) |                 | örgü sabitleri (nm) |         | R <sub>ort</sub> (nm) |                  |
|---------|----------------|------|-----|--------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|---------------------|---------|-----------------------|------------------|
|         |                |      |     |                          |                              | Denkle <sup>7</sup>           | WH <sup>8</sup> | a                   | c       | DS <sup>9</sup>       | WH <sup>**</sup> |
| Num8    | 600 °C, 1 saat | ZnO  | 100 | 31.67                    | 0.27                         | -2.85                         | 2.19            | 0.32587             | -       | 15.12                 | 1.070            |
|         |                |      | 002 | 34.38                    | 0.28                         | -0.85                         |                 | -                   | 0.52113 | 14.68                 |                  |
|         |                |      | 101 | 36.14                    | 0.28                         | -2.83                         |                 | -                   | -       | 14.75                 |                  |
|         |                |      | 102 | 47.41                    | 0.39                         | -2.31                         |                 | -                   | -       | 11.00                 |                  |
|         |                |      | 110 | 56.52                    | 0.27                         | -1.05                         |                 | 0.32528             | -       | 16.51                 |                  |
|         |                |      | 103 | 62.87                    | 0.29                         | 0.46                          |                 | -                   | -       | 15.87                 |                  |
|         |                |      | 112 | 67.88                    | 0.19                         | -0.66                         |                 | -                   | -       | 24.91                 |                  |
|         |                |      | 201 | 69.04                    | 0.23                         | -0.40                         |                 | -                   | -       | 20.72                 |                  |
|         |                | Zn   | 002 | 36.14                    | 0.28                         | -4.12                         |                 | -                   | 0.49653 | 14.75                 |                  |
|         |                |      |     |                          |                              |                               |                 |                     |         |                       |                  |
| Num 4_1 | 600 °C, 1 saat | ZnO  | 100 | 31.69                    | 0.28                         | -2.23                         | 2.63            | 0.32567             | -       | 14.58                 | 1.170            |
|         |                |      | 002 | 34.39                    | 0.35                         | -0.56                         |                 | -                   | 0.52098 | 11.74                 |                  |
|         |                |      | 101 | 36.17                    | 0.29                         | -2.02                         |                 | -                   | -       | 14.25                 |                  |
|         |                |      | 102 | 47.45                    | 0.30                         | -1.57                         |                 | -                   | -       | 14.30                 |                  |
|         |                |      | 110 | 56.52                    | 0.35                         | -1.04                         |                 | 0.32528             | -       | 12.74                 |                  |
|         |                |      | 103 | 62.82                    | 0.37                         | -0.24                         |                 | -                   | -       | 12.44                 |                  |
|         |                | Zn   | 002 | 36.17                    | 0.29                         | -3.31                         |                 | -                   | 0.49614 | 14.25                 |                  |
|         |                |      | 100 | 38.72                    | 0.73                         | -6.89                         |                 | 0.26823             | -       | 5.70                  |                  |
|         |                |      |     |                          |                              |                               |                 |                     |         |                       |                  |
| Num 4_2 | ısl işlemsiz   | ZnO  | 101 | 36.30                    | 0.29                         | 1.44                          |                 | -                   | -       | 14.25                 | 1.543            |
|         |                | Zn   | 002 | 36.30                    | 0.29                         | 0.15                          | 2.88            | -                   | 0.49442 | 14.25                 |                  |
|         |                |      | 100 | 38.92                    | 0.14                         | -1.91                         |                 | 0.26691             | -       | 29.75                 |                  |
|         |                |      | 101 | 43.24                    | 0.24                         | 0.32                          |                 | -                   | -       | 17.60                 |                  |
|         |                |      | 102 | 54.21                    | 0.12                         | -1.99                         |                 | -                   | -       | 36.76                 |                  |
|         |                |      | 103 | 70.63                    | 1.08                         | 6.73                          |                 | -                   | -       | 4.456                 |                  |
|         |                |      |     |                          |                              |                               |                 |                     |         |                       |                  |
| Num 4_3 | 500 °C, 1 saat | ZnO  | 100 | 31.72                    | 0.29                         | -1.30                         | 2.00            | 0.32537             | -       | 14.08                 | 1.034            |
|         |                |      | 002 | 34.42                    | 0.29                         | 0.27                          |                 | -                   | 0.52054 | 14.18                 |                  |
|         |                |      | 101 | 36.20                    | 0.37                         | -1.21                         |                 | -                   | -       | 11.17                 |                  |
|         |                |      | 102 | 47.45                    | 0.24                         | -1.51                         |                 | -                   | -       | 17.87                 |                  |
|         |                |      | 110 | 56.70                    | 0.27                         | 1.87                          |                 | -                   | 0.32434 | 16.53                 |                  |
|         |                |      | 103 | 62.74                    | 0.36                         | -1.39                         |                 | -                   | -       | 12.78                 |                  |
|         |                |      | 112 | 67.91                    | 0.13                         | -0.27                         |                 | -                   | -       | 36.42                 |                  |
|         |                |      | Zn  | 002                      | 36.20                        | 0.37                          |                 | -2.51               |         | -                     |                  |

Tablo 4.1’de gerilme değerlerinin önündeki artı (+) ve eksi (-) işaretleri, ilgili kristal düzlemine ait gerilmelerin sırasıyla çekme (tensile) gerilimi ve sıkıştırıcı

<sup>7</sup> Eşitlik 2.9

<sup>8</sup> Williamson Hall yaklaşımı

<sup>9</sup> Debye-Scherrer yöntemi

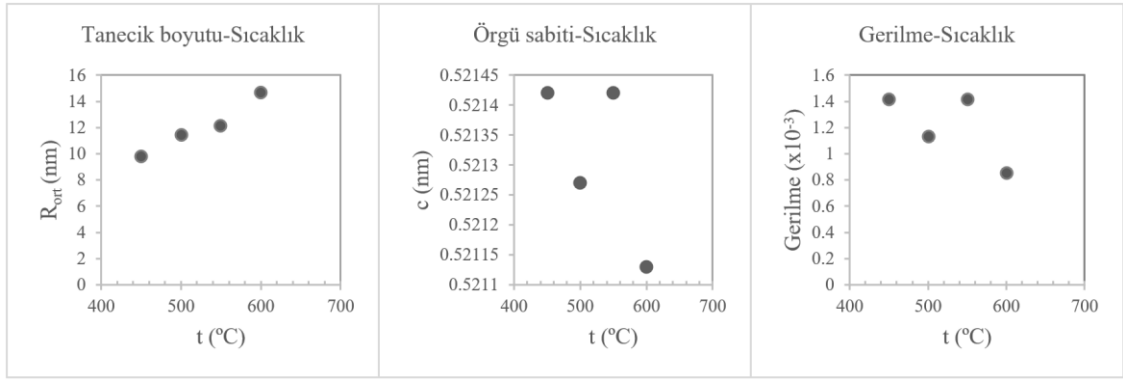
(compressive) gerilim olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte tabloda görüldüğü gibi numunelerin büyük çoğunluğuna ait kristal düzlemlerin sıkıştırıcı gerilmenin etkisine maruz kaldığı anlaşılmaktadır. Bunların dışında Tablo 4.1’de ince yaygı numunelere ait, hesaplanan tanecik boyutu (Debye-Scherrer denkleminde), örgü sabiti ve gerilme değerleri, ısıtma işlem varlığında en şiddetli kırınım tepesine karşılık gelen ZnO (002) düzlemi için aşağıdaki grafiklerdeki (Şekil 4.4(a), Şekil 4.4(b), Şekil 4.4(c)) gibi ele alınmıştır. Bu değerlerin sıcaklık ve zaman ile değişimleri ortaya konmuştur.

Şekil 4.4(a)’dan anlaşıldığı gibi, ısıtma işlem süresinin 450 °C ile 600 °C arası değişimi ile (süre her biri için 1 saat) tanecik boyutu ZnO (002) düzlemi için artmıştır. c örgü sabiti ve gerilme değerleri ise genel itibariyle azalma özelliği göstermiştir. Gerilme değerlerinin işaretinin (-) olması, gerilmenin sıkıştırıcı olduğunu ifade etmektedir.

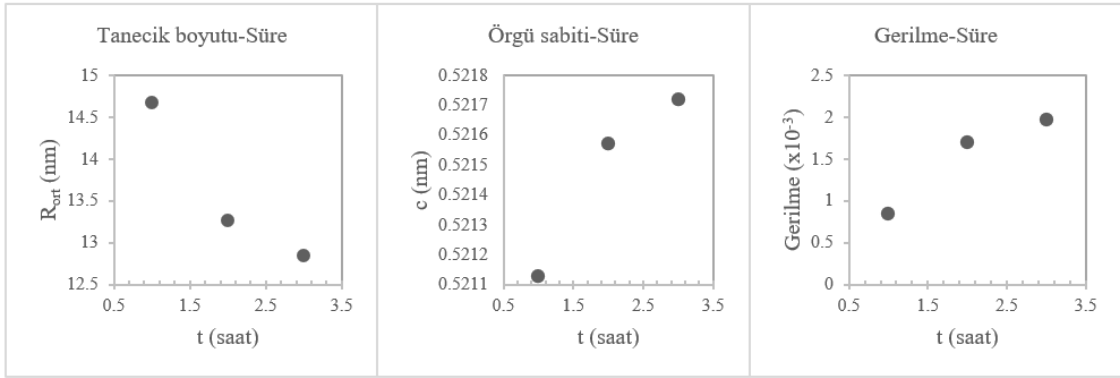
Şekil 4.4(b)’de ısıtma işlem sıcaklığı 600 °C’de sabit iken, sürenin 1 sa, 2 sa ve 3 sa artırılması ile ZnO (002) düzlemi için tanecik boyutu azalmış, örgü sabiti ve gerilme değerleri artmıştır. Gerilme değerlerinin işaretinin (-) olması, gerilmenin sıkıştırıcı nitelikte olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.4(c) ise XRD ve Raman spektrumlarında olduğu gibi karşılaştırma amacı ile ele alınmıştır. Isıtma işlem uygulanmamış numune için (sıcaklık; 25 °C oda sıcaklığı) başlangıçta tanecik boyutu küçük iken, ısıtma işlem ile beraber tanecik boyutu büyümeye göstermiştir. c örgü sabiti artmıştır. Gerilme değeri ise başlangıçta 8.65 çekme (tensile) gerilimi şeklinde iken, sıcaklıkla beraber gerilmenin sıkıştırıcı (compressive) gerilme olduğu görülmüş ve bu gerilmenin artış gösterdiği anlaşılmıştır.

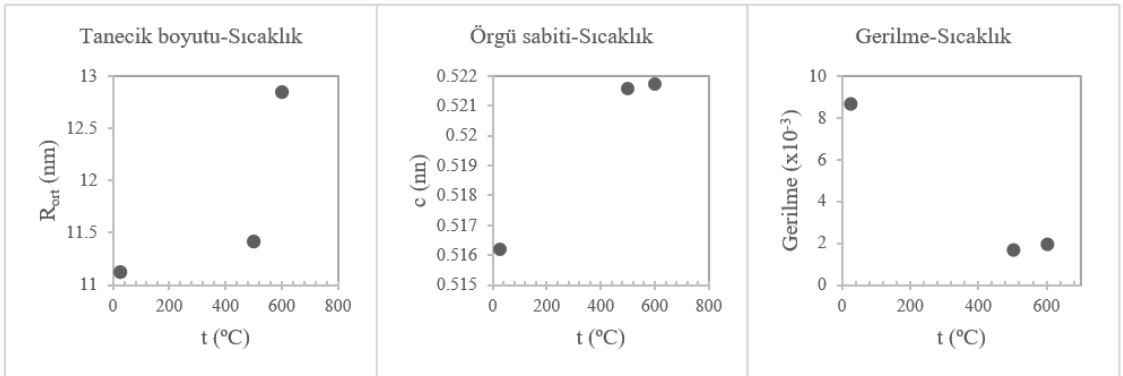
Gerilme ve tanecik boyutu Kısım 3.2’de belirtildiği gibi Williamson-Hall yaklaşımı yoluyla da incelenmiştir. Elde edilen değerler Tablo 4.1’de görülmekle beraber, değerlerin ısıtma işlem süresi sabit iken sıcaklığa bağlı, sıcaklık sabit iken süreye bağlı değişimi aşağıda Şekil 4.5’deki gibi ifade edilmiştir.



(a)

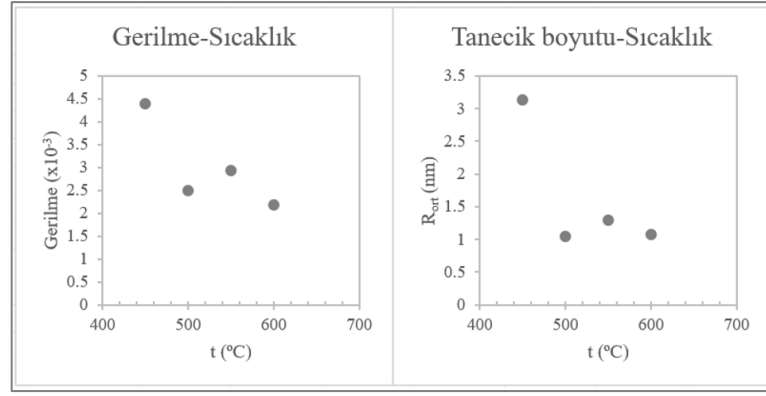


(b)

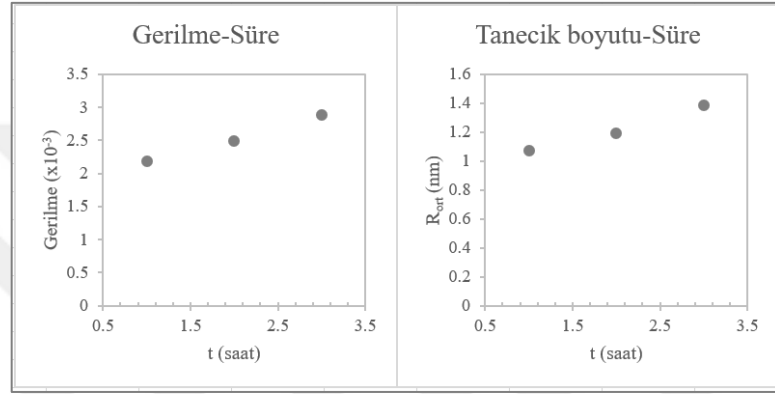


(c)

**Şekil 4.4** Tablo 4.1 deki ZnO 002 düzlemi için tanecik boyutu, gerilme ve örgü sabiti gibi fiziksel büyüklüklerin sıcaklık/süre ile değişimi. (a) değişen sıcaklık, (b) değişen süre, (c) XRD ve Raman spektrumlarında da ele alınan, gösterim amaçlı seçilmiş 3 adet numune için (num7, num3, num6). Tüm gerilme değerleri grafikte pozitif ekseninde gösterilmiştir



(a)



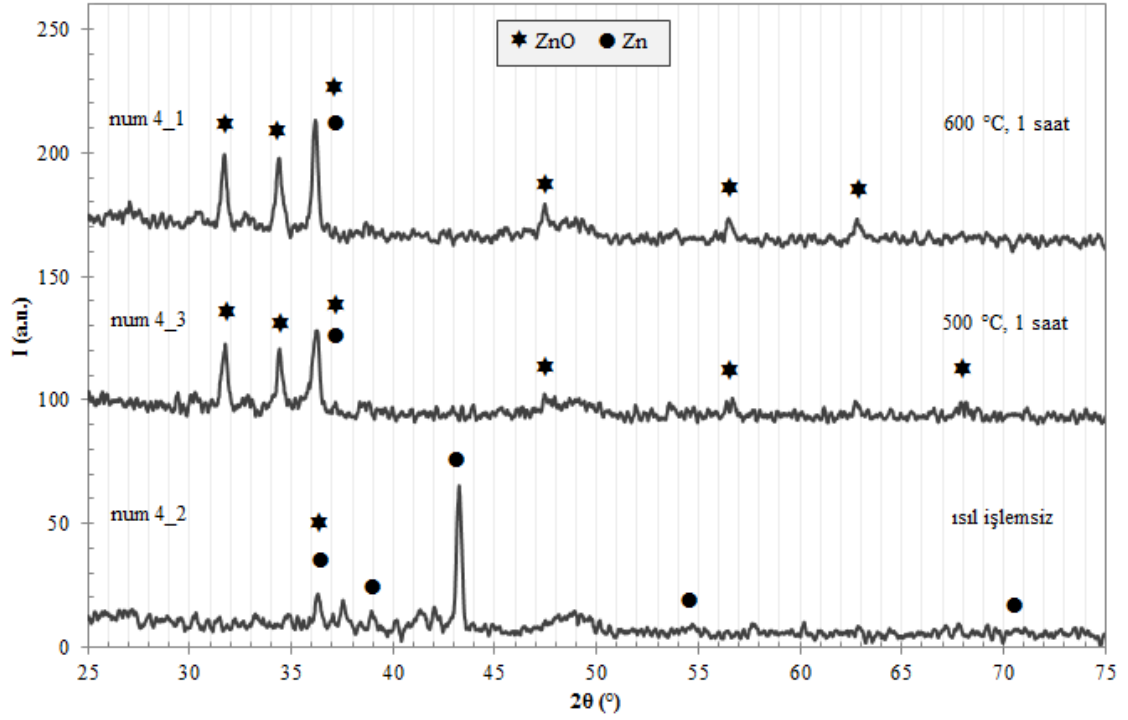
(b)

**Şekil 4.5** WH sonuçlarından elde edilen gerilme, tanecik boyutu gibi fiziksel büyüklüklerin sıcaklık/süre ile değişimi. (a) değişen sıcaklık, (b) değişen süre

Şekil 4.5(a)'da görüldüğü gibi süre sabit iken gerilme ve tanecik boyutu değerleri, sıcaklığa bağlı olarak genel itibariyle azalma göstermektedir. Şekil 4.5(b)'de ise ısıtma işlem sıcaklığı sabit iken gerilme ve tanecik boyutu değerlerinde süreye bağlı artış söz konusudur.

Biri ısıtma işlem uygulanmamış, diğer ikisi 2 saat (500 °C) ve 3 saat (600 °C) ısıtma işlem görmüş, gösterim amaçlı sergilenen üç adet numune için ise (num7, num3, num6) gerilme değeri sıcaklık/süre artarken Tablo 4.1'de görüldüğü gibi 3.45'ten, 2.88 e azalmış, tanecik boyutu ise 1.299 nm den, 1.387 nm ye artmıştır.

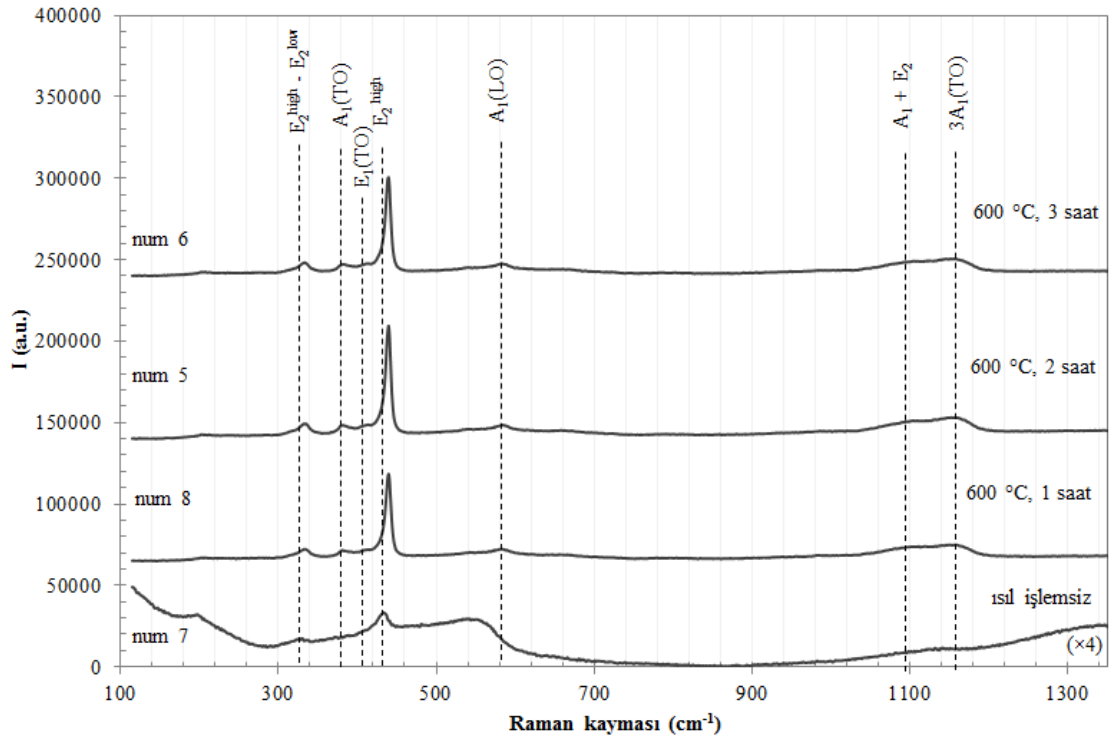
Aşağıda gösterilen Şekil 4.6'da Cu ince yaygılar üzerine biriktirilmiş Zn/ZnO ince yaygıları için XRD sonuçları yer almaktadır. Ancak bu sonuçlar burada yorumlanmamış, gelecek çalışma konusu olarak bırakılmıştır.



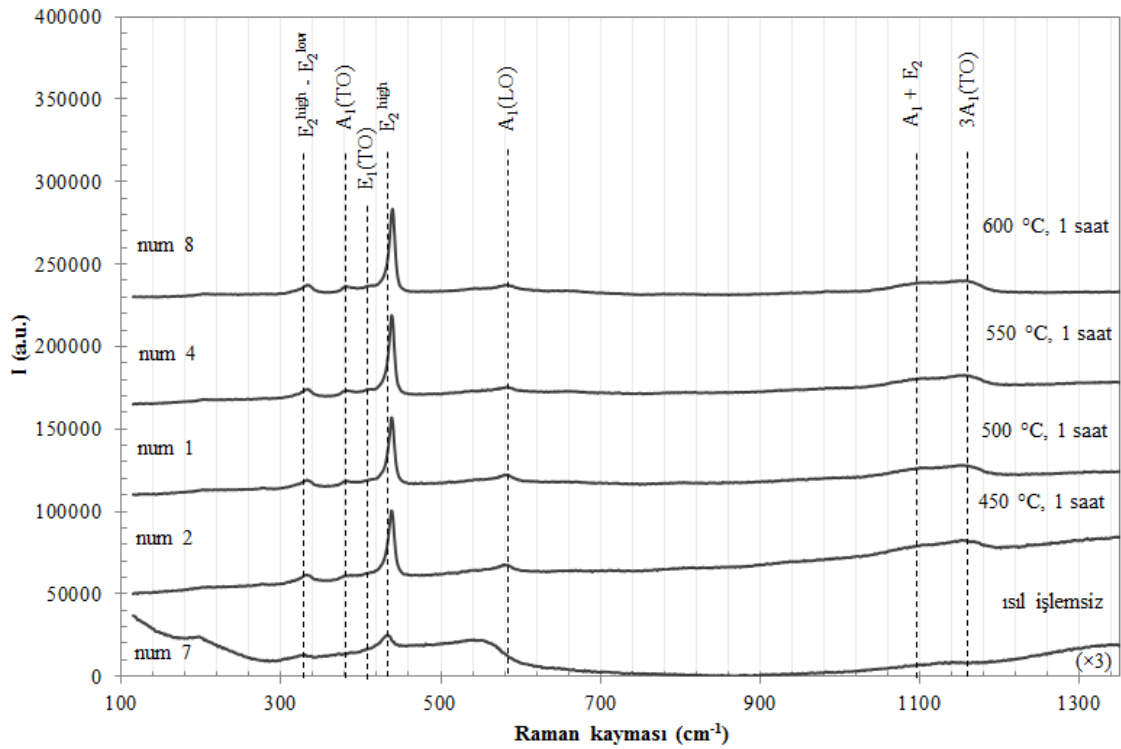
**şekil 4.6** İnce yaygı Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimlerine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması. Aşağıdan yukarıya doğru spektrumlar sırasıyla ısıtılmış, 500 °C’de 1 saat ve 600 °C’de 1 saat ısıtılmış uygulanmış numuneleri göstermektedir

#### 4.1.2 Raman Spektrumu Sonuçları

Hazırlanan ZnO ince yaygı numunelerin Raman spektrumları sonucu elde edilen grafikler bu bölümde karşılaştırma amaçlı yeniden düzenlenmiştir. Sıcaklık 600 °C’de sabit iken 1, 2 ve 3 saat süreyle ısıtılmış görmüş numunelere ait grafikler şekil 4.7’de; süre 1 saatte sabit iken, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C’de ısıtılmış görmüş numunelere ait grafikler ise şekil 4.8’de gösterilmiştir.



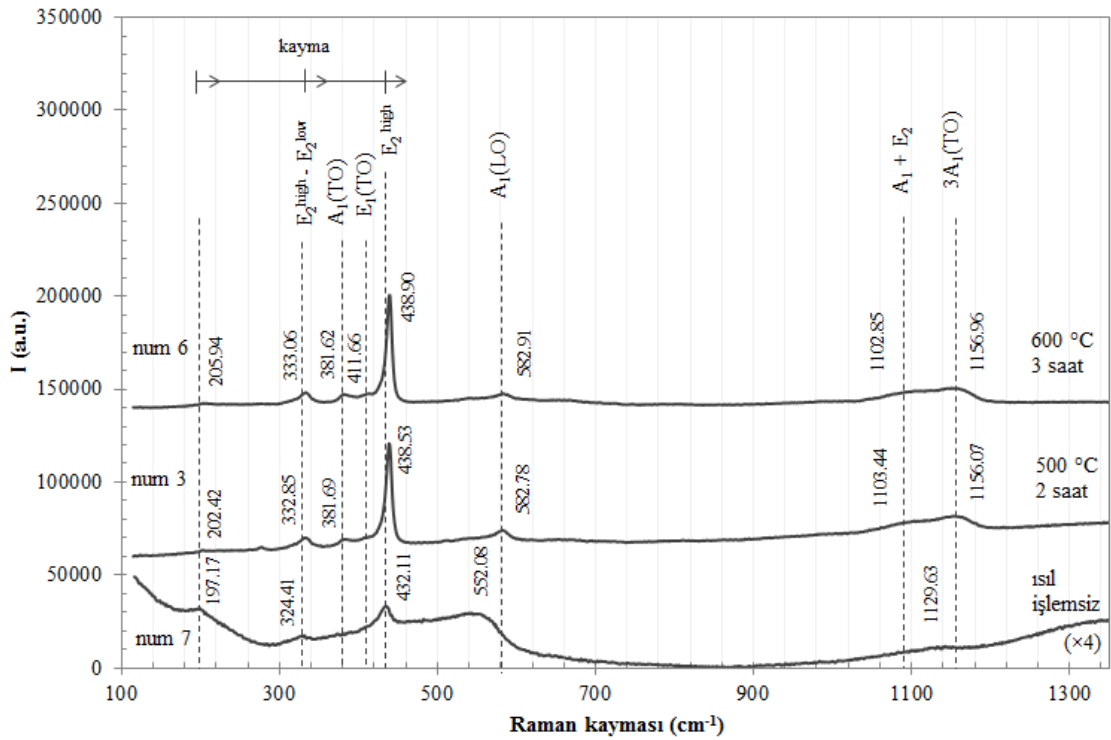
**Şekil 4.7** Sıcaklık 600 °C’de sabit iken, ısıtım süresinin 1, 2 ve 3 saat değişimi ile elde edilen Raman spektrumlarının karşılaştırması



**Şekil 4.8** ısıtım süresi 1 saatte sabit iken, ısıtım sıcaklıklarının 450, 500, 550, 600 °C’de değişimi ile elde edilen XRD spektrumlarının karşılaştırılması

Sonuçları yorumlama amacıyla, numunelerin arasından bir adet ısıtıl işlem görmemiş (num7), diğer ikisi 500 °C’de 2 saat (num3) ve 600 °C’de 3 saat (num6) ısıtıl işlem görmüş üç farklı numune seçilmiş ve Şekil 4.8’deki gibi aynı grafikte toplanmıştır.

Şekil 4.9’da görülen  $439\text{ cm}^{-1}$  deki şiddetli Raman kipi  $E_2$  simetri gruplarına aittir [57] ve bu da ZnO içerisinde yüksek frekanstaki oksijen titreşimi ( $E_2^{high}$ ) ile ilişkilendirilir. Bir diğer  $E_2$  simetri üyesi de Zn’nin düşük frekansta titreşimidir (grafikte gösterilmemiştir) ( $E_2^{low}$ ) [78, 79, 80]. Yaklaşık  $331\text{ cm}^{-1}$  deki tepe, bu yüksek ve düşük frekans kipleri arasındaki fark kipi ( $E_2^{high}-E_2^{low}$ ).  $\sim 411\text{ cm}^{-1}$  deki tepenin varlığı  $E_1(TO)$  kipine karşılık gelmektedir. *Jothilakshmi* ve arkadaşlarına göre [81] bu durum ZnO iğneli kristal yapılarının c eksenı boyunca büyümediğinin bir göstergesi olmakla beraber, aynı zamanda kristal büyütme koşullarının ve saçılma geometrisinin büyüme mekanizmasına etkisinin olduğuna işaret eder.



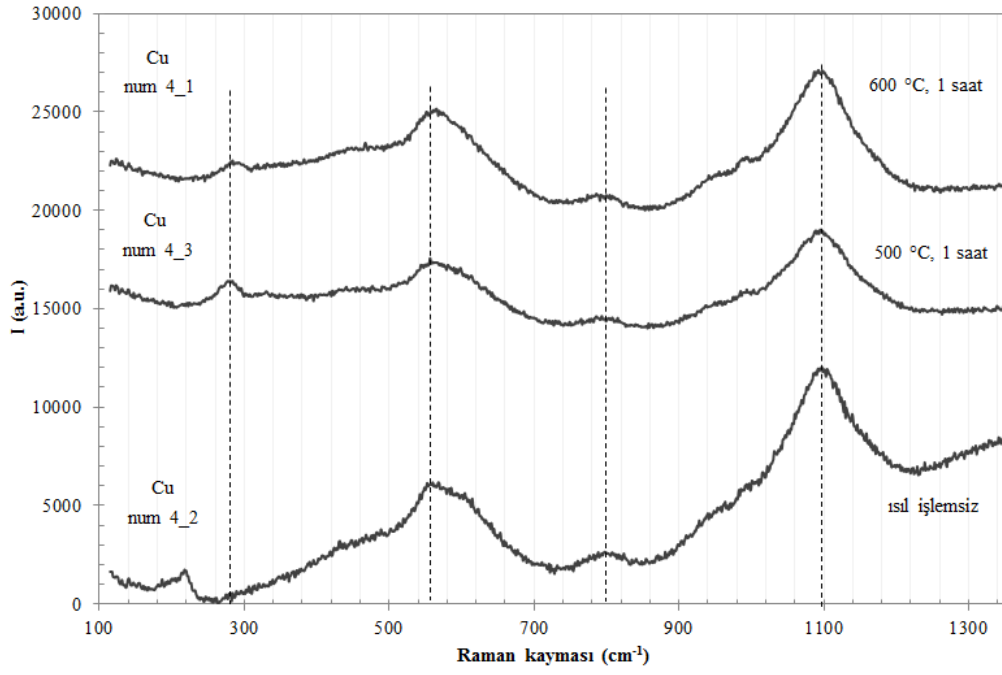
**Şekil 4.9** Isıtıl işlem uygulanmamış, 500 °C’de 2 saat ve 600 °C’de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelere ait Raman spektrumlarının karşılaştırılması. Tepe değerleri, titreşim kipleri ve kayma grafik içerisinde gösterilmiştir

Isıl işlemsiz numunede olmayan, ancak ısı işlem uygulanmış numunelerde gözükken ve  $A_1(LO)$  (veya  $E_1(LO)$ ) simetrilerine karşılık gelen  $582\text{ cm}^{-1}$  deki tepenin ise oksijen kusurlarından veya Zn arayer atomlarından ileri geldiği düşünülmektedir [26, 81]. Bunun dışında, düşük şiddetli  $382.06$  ve  $582.91\text{ cm}^{-1}$  tepelerinin  $A_1(TO)$  ve  $A_1(LO)$  (veya  $E_1(LO)$ ) kiplerine karşılık geldiği literatürdeki çalışmalardan görülmektedir [58]. Şekil 4.8’de ısı işlem uygulanmış numuneler için  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlemlenen geniş tepeler daha önce ZnO tozu ile çalışan *Nikitento* ve arkadaşları tarafından da [82] dikkate alınmıştır. Ayrıca *Wang* ve arkadaşları [83]  $1100\text{ cm}^{-1}$  de gördükleri Raman çizgisini  $A_1$  ve  $E_2$  simetrilerinin bir akustik kombinasyonu olarak değerlendirmişlerdir.  $1156.95\text{ cm}^{-1}$  deki çizgi ise  $A_1$  simetrisinin üçüncü optik üst tonu (overtone) dur [83]. Bu çalışmada sözü edilen bu iki Raman çizgisinin, grafiklerden de anlaşıldığı gibi (örn Şekil 4.8) üst üste bindiği görülmekte ve ısı işlemle birlikte bu çizginin çözünürlüğünün arttığı ve ikiye ayrıştığı söylenebilmektedir.

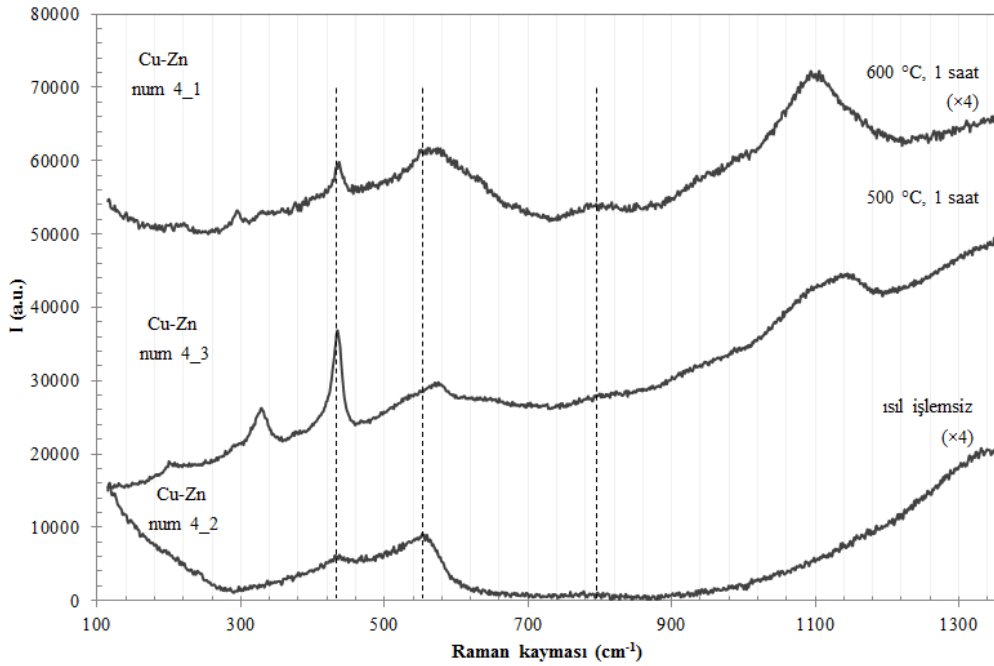
XRD kırınım deseni kristal yapısını tayin etmeye hassastır, bundan dolayı *hcp* Zn ve *wurtzite* ZnO yapıları ayırt edilebilir. Öte yandan Raman titreşim kipleri ise içerik tayin etmeye hassastır ve bundan dolayı stokiyometrideki bir değişim Raman tepe konumlarında da bir değişime yol açar. Şekil 4.9’da görülen ısı işlem görmemiş numunenin, ısı işlem uygulanmış numunelere göre  $7$  ila  $9\text{ cm}^{-1}$  kırmızıya kaymasının, Zn bakımından zengin ZnO ince yaygılardaki olası oksijen boşluklarından ileri geldiği öne sürülebilir [68].

Kısım 4.2.1’de bu kayma üzerinde durulmuştur.

Şekil 4.10 ve 4.11’de Raman spektrumu verilmiş Cu üzerine Zn/ZnO birikimli numuneler için ise ilgili yorumlar gelecek bir çalışmanın konusunu oluşturacaktır.



**şekil 4.10** Cam alttaş üzerine oluşturulmuş ince yaygı Cu birikimlerine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması. Aşağıdan yukarıya doğru spektrumlar sırasıyla ısıtılmış, 500 °C’de 1 saat ve 600 °C’de 1 saat ısıtılma uygulanmış numuneleri göstermektedir



**şekil 4.11** İnce yaygı Cu alttaş üzerine oluşturulmuş Zn ince yaygı birikimlerine ait XRD spektrumlarının karşılaştırılması. Aşağıdan yukarıya doğru spektrumlar sırasıyla ısıtılmış, 500 °C’de 1 saat ve 600 °C’de 1 saat ısıtılma uygulanmış numuneleri göstermektedir

#### 4.1.2.1 XRD ve Raman spektrumlarındaki kayma

Kısım 2’de de bahsedildiği gibi, Raman titreşim kiplerinin kaymasına, i) gerilme ve ii) tanecik boyutunun sonlu olmasından dolayı fonon kuşatmasından katkı gelmektedir. Şekil 4.8 grafiğinde de görüldüğü gibi Raman spektrumunda titreşim çizgileri sıcaklığın artmasıyla birlikte maviye doğru kaymıştır. Brillouin zone bölge merkezindeki fonon dispersiyonunun kırmızıya kayması söz konusu olduğundan, fonon kuşatmasından ileri gelen bir kayma beklenmediği söylenebilir [69].

Kısım 2’de belirtildiği gibi Grüneisen değişkeni  $\gamma$ , Raman çizgisinin tepe konumunun ( $\omega$ ) değişimi ile kristalin birim hücre hacminin ( $V$ ) değişimi arasında bir ilişki kurar.

XRD kırınım tepelerindeki kayma ve genişleme, sonlu tanecik boyutu, gerilme ve aygıtsal hatalardan ileri gelir (Bkz Kısım 2). Total genişleme, bu üç katkının toplamıdır. FWHM değeri, artan tanecik yarıçapı ile azalır ve tepe konumu gerilmeden dolayı kayar. Isıl işlemsiz ve 600 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış numuneler için (Bkz Tablo 4.1) örgü sabitleri  $a_1=0.325511$  nm,  $c_1=0.516183$  nm ve  $a_2=0.325835$  nm ve  $c_2=0.5217020$  nm olarak hesaplanmıştır.  $\gamma$  Grüneisen değişkeni literatürden -1.6 olarak alınmıştır. Örgü değişkenleri üzerinden, kısım 2’de sözü edilen  $\frac{\Delta V}{V} = 2 \frac{\Delta a}{a_1} + \frac{\Delta c}{c_1}$  (2.31 eşitliği) hesaplandıktan sonra kayma oranı

$$\left(\frac{\Delta \omega}{\omega}\right)_{XRD} = -\gamma \frac{\Delta V}{V} = (-1.6)(0.012) = 0.020 \quad (4.1)$$

şeklinde bulunur.

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi  $E_2^{high}$  çizgisinin konumu ısıtıl işlemsiz numune için  $432.11 \text{ cm}^{-1}$  iken 600 °C 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış numune için  $438.90 \text{ cm}^{-1}$  olmuştur. Bu değerlerden, maviye kayma oranı

$$\left(\frac{\Delta \omega}{\omega}\right)_{Raman} = \frac{438.90 - 432.11}{432.11} = 0.015 \quad (4.2)$$

olarak elde edilir. Grüneisen değişkeni kullanılarak elde edilen (4.1) ifadesinin, Raman sonuçlarından elde edilen (4.2) ifadesiyle uyumlu olduğu görülür.

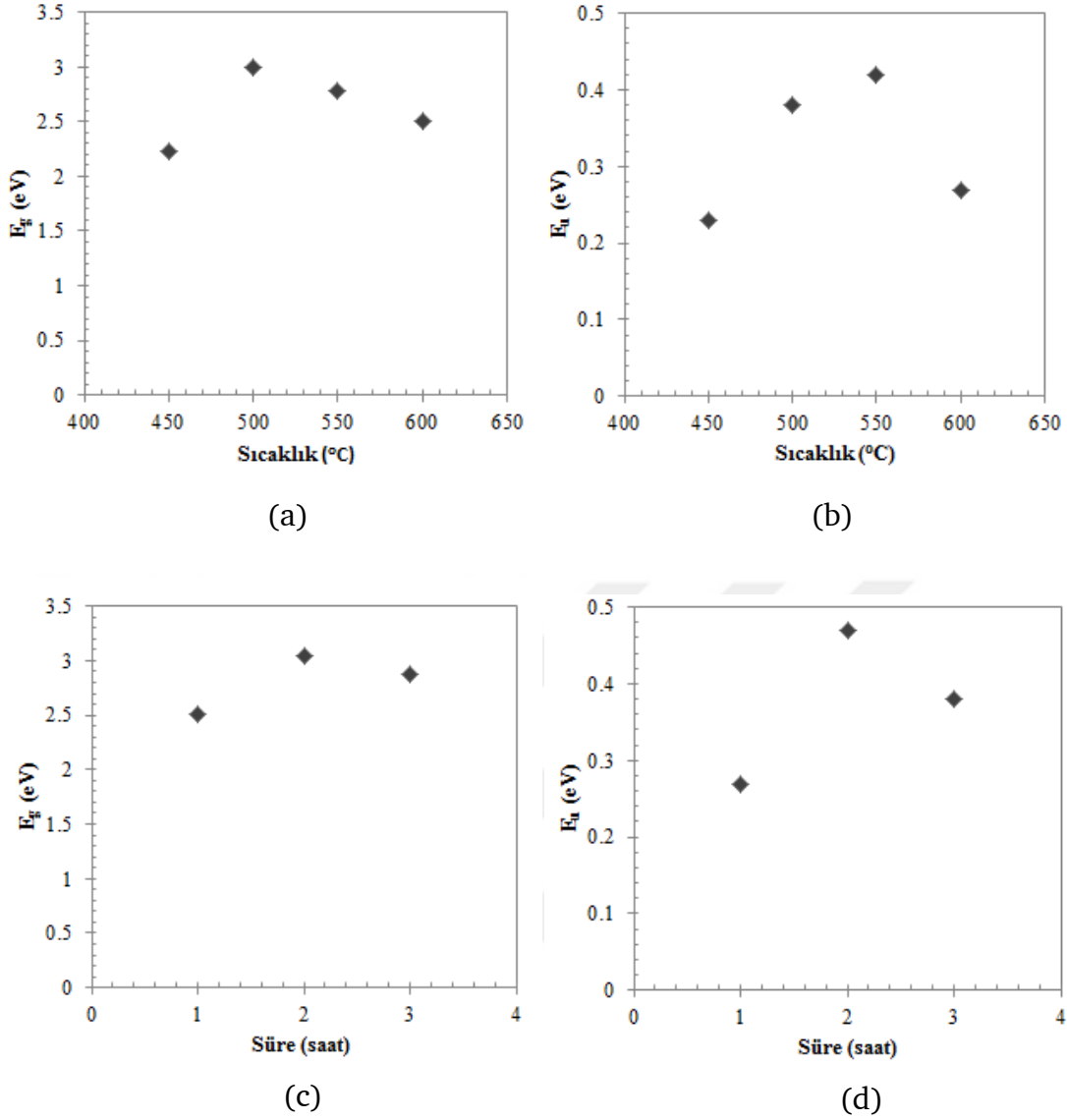
Tanecik boyutunu (grain size) hesaplama amacıyla Kısım 2’deki (2.7) eşitliği kullanılmıştır. Tablo 4.1’de görüldüğü gibi en şiddetli XRD tepesi olan (002)

düzlemine karşılık gelen tanecik boyutu ısıtma işlemi ve 600 °C'de 3 saat ısıtma işlemi uygulanan numuneler için daha önce de değinildiği gibi yaklaşık 11 nm den, 13 nm değerine değişmiştir. Buradan ısıtma işlemi ile birlikte tanecik boyutunun arttığı anlaşılmakla beraber, külçe ZnO kristali için yaklaşık 1.8 nm olan eksiton Bohr yarıçapının hesaplanan tanecik boyutundan daha küçük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla Raman ve XRD spektrumunun kaymasında kuantum boyut etkisinin dikkate değer bir katkısı olmadığı düşünülmektedir [68].

#### 4.1.3 Optik Soğurma Spektrumları

Hazırlanan ZnO ince yaygı numunelerin optik soğurma spektrumları sonucu elde edilen grafiklere ait değerler bu bölümde karşılaştırma amaçlı yeniden düzenlenmiştir.  $E_g$  soğurma kıyıları ve  $E_u$  Urbach enerjilerinin ısıtma sıcaklığı ve sürelerine göre değişimleri Şekil 4.12'de gösterildiği gibidir.

Şekil 4.12 (a)'den anlaşıldığı gibi ısıtma süresi sabit iken (1 saat) Zn ince yaygı numunesine uygulanan sıcaklık arttıkça yasak enerji kuşak aralığı 450 °C dışında genel olarak azalma göstermiştir. Şekil 4.12 (c)'de görüldüğü gibi ısıtma işlemi sıcaklığı 600 °C'de sabit iken, uygulama süresinin artması ile birlikte  $E_g$  önce artmış, sonra az miktarda azalmıştır. Şekil 4.12 (b)'den anlaşıldığı gibi ısıtma işlemi süresi sabit iken (1 saat) Zn ince yaygı numunesine uygulanan sıcaklık arttıkça Urbach enerjisi 600 °C dışında genel olarak artış göstermiştir. Şekil 4.12 (d)'de görüldüğü gibi ısıtma işlemi sıcaklığı 600 °C'de sabit iken, uygulama süresinin artması ile birlikte  $E_u$  değeri önce artmış, sonra azalmıştır.



**Şekil 4.12** Optik soğurma spektrumlarından elde edilen  $E_g$  ve  $E_u$  değerlerinin sıcaklık (a) ve (b) ve süre (c) ve (d) ile değişimi

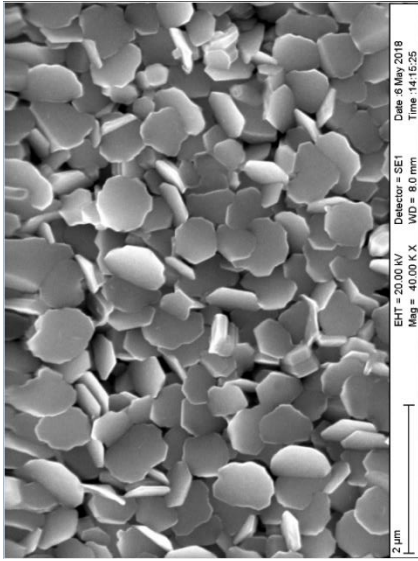
#### 4.1.4 SEM Ölçüm Sonuçları

Hazırlanan ZnO ince yaygı numunelerin SEM ölçümleri sonucu elde edilen görüntüler bu bölümde Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de görüldüğü gibi karşılaştırma amaçlı yeniden düzenlenmiştir.

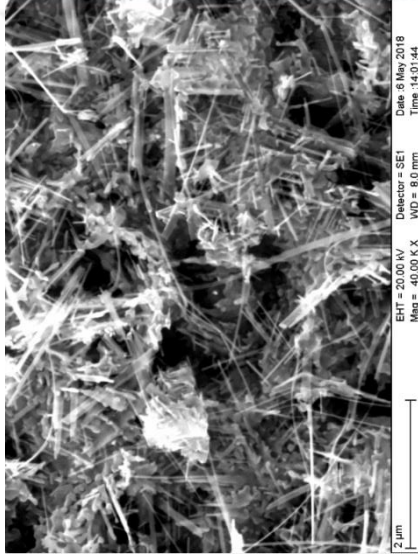
SEM mikrofotografikler, Şekil 4.13'de görüldüğü gibi ısı işlem uygulanmamış Zn ince yaygısı için altıgen düğme şekilli tanecik yapıya benzer pulcuk görünümlü bir yapı sergilemektedir. Isıl işlemle beraber bu yapı, nanometre boyutunda iğneli yapıya dönüşmekte ve bu da stoklanmış hasır kümesi (pile of straw stock) şeklinde bir

görünüm vermektedir. İğneli yapılar, artan sıcaklık/süre değerleri ile büyümektedir (Şekil 4.13). Benzer SEM mikrografikleri daha önceki çalışmalarda verilmiştir [48, 81]. *Mihailova* ve arkadaşları vakumda ısı buharlaştırma yolu ile cam alttaşlar üzerine Zn birikimi yapmışlar ve bu numunelere 15 dakika boyunca 530 °C sıcaklığında ısı işlem uygulayarak numunelerde iğne şekilli nanoyapılar oluşturmuşlardır. *Shaik* ve arkadaşları [84] ısı buharlaştırma yöntemi ile hazırladıkları numunelere farklı yollar ile ısı işlem uygulamışlardır. Zn ince yaygı birikiminden sonra hava ortamında ısı işleme tabi tuttıkları ince yaygıların nanometre boyutlu iğneli yapılar sergilediğini görmüşlerdir.

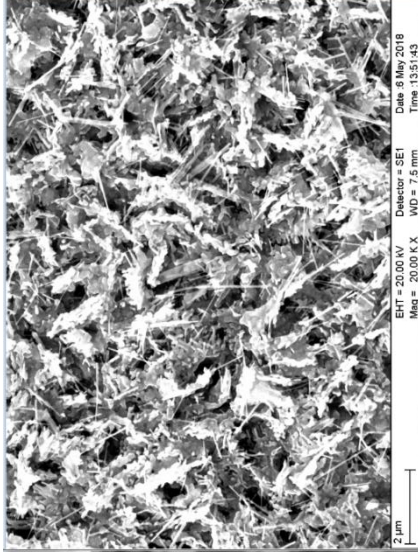
Cam üzerine biriktirilmiş Cu ince yaygılar için ise SEM analizleri alınırken, yapının metal olmasından dolayı yansıtıcılığının yüksek olmasından ileri gelen yüksek bir parlama görülmüş ve bu yaygılar ile ilgili istenen düzgünlükte bir görüntü elde edilememiştir (Şekil 4.14).



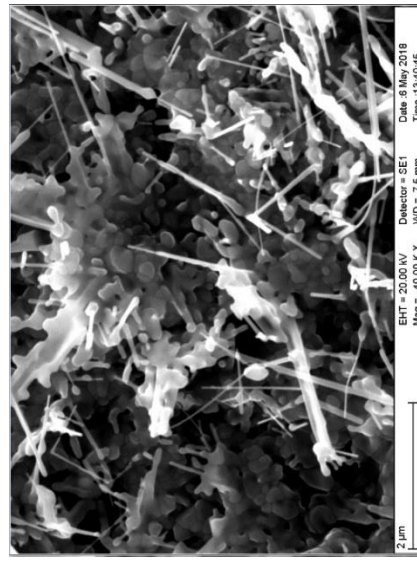
Isıl işlemsiz (num7)



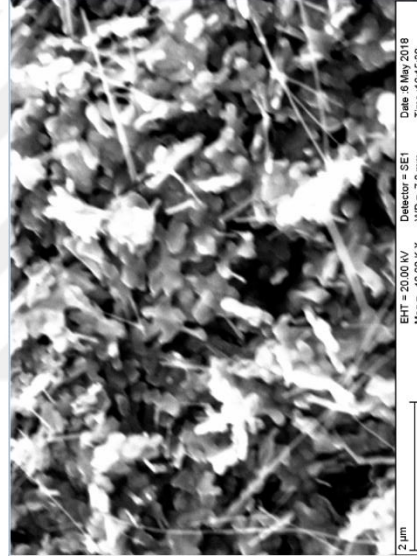
450 °C, 1 sa (num2)



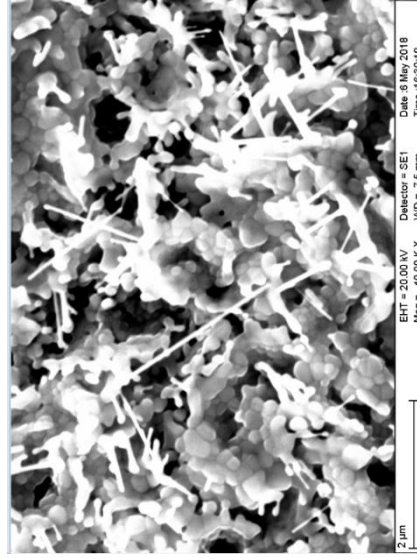
500 °C, 1 sa (num1)



500 °C, 2 sa (num3)

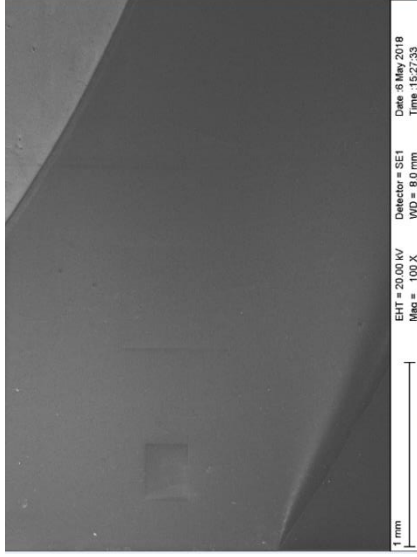


600 °C, 2 sa (num5)

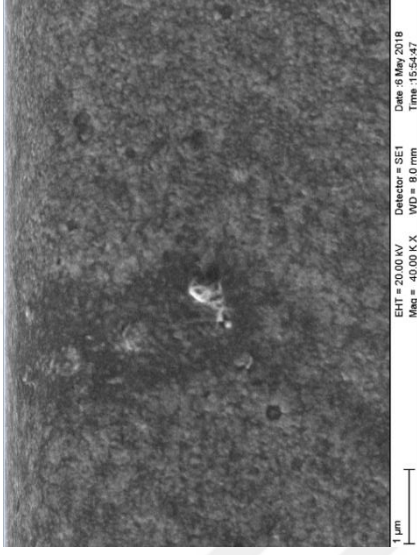


600 °C, 3 sa (num6)

**Şekil 4.13** Zn ince yaygılara uygulanan ısıtıl işlemin artması ile elde edilen SEM mikrografikleri  
Görüntüler 40000x büyütmesine sahiptir.



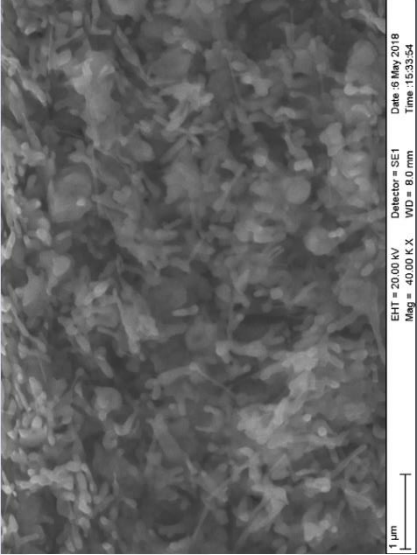
Isıl işlemsiz (num4.2 Cu)  
100x



600 °C, 1 sa (num 4\_1 Cu)



Isıl işlemsiz (num4.2 Cu-Zn)



600 °C, 1 sa (num 4\_1 Cu-Zn)

**Şekil 4.14** Cu ince yaygı ve Cu alttaş üzerine biriktirilmiş Zn ince yaygılara uygulanan ısıl işlem ile elde edilen SEM mikrogafikleri. İlk satır Cu, ikinci satır Cu üzerine Zn biriktirilmiş numuneye aittir. Görüntülerin ilki 100x, diğerleri 4000x büyütmesine sahiptir.

## 4.2 Tartışma

Tez çerçevesinde hazırlanan ZnO ince yaygı numuneler için elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıdaki gibi sıralanmış ve tartışılmıştır:

- i) Şekil 4.3'de görüldüğü gibi ince yaygı numunelerdeki Zn bakımından zengin *hcp* yapı, hava ortamında kısmî oksidasyon ile ZnO *wurtzite* yapıya dönüşmektedir. 500 °C'de 2 saat ısıtma işlemi birlikte (Şekil 4.3(b)) 31.66° da ZnO (100) düzlemine ait ortaya çıkan tepenin şiddetinin 600 °C'de 3 saat ısıtma işlemi artış göstermesi ve Şekil 4.3(c)'de görüldüğü gibi ısıtma işlemi ile beraber 45° ile 70° arasındaki (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine karşılık gelen 47.44°, 56.49°, 62.80° ve 67.88° ZnO tepelerinin şiddetinin bir önceki duruma göre artması, bu durumu desteklemektedir.
- ii) Şekil 3.66'daki EDS spektrumlarından anlaşıldığı gibi Zn'nin, 600 °C'de ısıtma işlemi birlikte başlangıçtaki durumuna göre ağırlıkça % 2.28'den % 1.46 değerine, oksijenin ise % 1.15 ten % 3.49 değerine değiştiği görülmüştür. SEM mikrofotoları ısıtma işlemi uygulanmamış numune için pul şeklinde altıgen yapıya sahip iken (Şekil 4.11), ısıtma işlemin artmasıyla beraber nanometre boyutlu iğneli yapı sergilemektedir.
- iii) Isıtma işlemi birlikte oksijenin atomik yüzdesi başlangıçta 11.15 iken, sonrasında 55.21 e yükselmiş, Zn'nin atomik yüzdesi ise 62.16 iken, 31.32 ye azalmıştır. Şekil 3.66'daki EDS verilerinden ve Şekil 4.3(a)'daki kırınım tepelerinin hem ZnO, hem de Zn karakteristiğini göstermesinden dolayı, vakum altında Zn biriken yaygıların, ısıtma işleminden önce biriktirme sırasında kısmen oksitlendiği sonucuna varılmaktadır. Bundan dolayı oksijen eksikliğinin  $0 < x \leq 1$  şeklinde ifade edilmesi ve bileşiğin  $ZnO_x$  olarak vurgulanması daha uygun olur.
- iv) Biriktirme kazanının içerisindeki denge koşullarının ZnO (002) ve ZnO (101) altıgen kristal yapılarına ait düzlemlerin her ikisinin de büyümesini desteklediği düşünülmektedir. Biriktirme koşullarının değiştirilmesi farklı kristal büyüme hızlarına yol açabilmektedir. Örneğin

*Fujimura* ve arkadaşları [85] % 75 Ar ve % 25 oksijen karışımı ortamında ZnO ince yaygısının, (0001) altıgen kristal düzleminde büyüdüğünü ifade etmişlerdir.

- v) Ayrıca XRD ve Raman spektrumları yardımı ile gerilme kaynaklı bağıl kayma hesaplanmış ve iki sonucun da  $(\Delta\omega/\omega)_{Raman} \approx (\Delta\omega/\omega)_{XRD}$  şeklinde birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.
- vi) XRD spektrumlarındaki ısıtım işlem varlığında en şiddetli tepe olan (002) ZnO düzlemine karşılık gelen tanecik boyutu,  $a$ ,  $c$  örgü sabitleri ve gerilmeler süre sabit iken sırasıyla artma, azalma ve azalma eğilimde, sıcaklık sabit olduğunda ise sırasıyla azalma, artma ve artma durumundadır (Şekil 4.4(a),(b)). Numuneler arasında karşılaştırma amacı ile seçilen ısıtım işlemsiz, 500 °C'de 2 saat ve 600 °C'de 3 saat ısıtım uygulanmış numuneler için ise tanecik boyutu ve örgü sabitleri ( $a$ ,  $c$ ) ilk duruma göre artmış, gerilme ise uygulanan sıcaklıkla önce azalmış, sonrasında artmıştır (Şekil 4.4(c)).
- vii) Şekil 4.12'de görüldüğü gibi  $E_g$  yasak enerji kuşak aralıkları süre sabit iken ısıtım işlem sıcaklığının artması ile beraber 450 °C dışında azalma eğiliminde, sıcaklık sabit iken sürenin artması ile de önce artma sonra az miktarda azalma karakteristiğindedir. Kristal içi düzensizliklerin bir ölçüsü olan Urbach enerjileri ise her iki durum için de önce artma, sonrasında ise azalma eğilimi göstermektedir.
- viii) Cam alttaş üzerine Zn birikiminin kazan içi geometriden etkilendiği ve kaynak ile cam alttaş arasındaki mesafenin önemli olduğu anlaşılmıştır. Söz konusu bu mesafe Zn malzemesi için 19 cm den, 8 cm değerine indirilmiş, (2.2) de verilen *cosinüs* dağılım denkleminde cam alttaş yüzeyindeki birim alana biriken kütleler her iki durum için oranlanarak, bu oranların başlangıçtaki 4.4 değerinden, mesafenin azaltılması ile 11.4 değerine yükseldiği görülmüş ve bu şekilde birikim miktarının arttığı doğrulanmıştır [68].
- ix) *D. Mattox* a göre [35] denge buhar basıncı ve sıcaklık arasındaki ilişki değerlendirilirken  $10^{-2}$  Torr değeri denge buhar basıncı olarak referans

alınmıştır (Bkz Kısım 2.2). Dolayısıyla bu basınca göre Zn'nin erime noktasında ( $\sim 415$  °C), diğer bazı elementlere göre (örn Pb, Ag) denge buhar basıncı değerinin yüksek olduğu görülmüş ve buradan Zn malzemesinin uçucu olduğu veya diğer bir deyişle Zn'nin buhar basıncının ( $p^*$ ) yüksek olduğu anlaşılmıştır. (2.1) Hertz-Knudsen eşitliğinden yola çıkılarak belirli bir sıcaklıkta vakum kazanının içerisindeki basıncın  $p \rightarrow 0$  olması durumunda buharlaşma oranının artması beklenmektedir. Bu durum aynı zamanda, Zn'nin buharlaşması için çok düşük basınçlara gerek olmadığını gösterir, ancak yüksek saflıkta bir Zn birikimi elde etme amacıyla ortamdaki basıncın bu tez çerçevesinde çalışılan  $\sim 10^{-5}$  Torr mertebesinde olması daha uygundur. EDS sonuçlarına göre cam alttaşı üzerine Zn birikimi, söz konusu bu basınç değerinde yapıldığında ağırlıkça % 73.54 değerine sahip olmaktadır.

### 4.3 Genel Sonuçlar

Bu tez çerçevesinde vakumda ısı buharlaştırma yöntemiyle cam alttaşlar üzerine ZnO ince yaygılar biriktirilmiştir. SEM mikrogafikleri ısı işlem uygulanmamış yaygılar için Zn bakımından zengin bir yapı göstermiş ve 450 °C ile 600 °C sıcaklıkları arasında ve 1-3 saat sürelerde gerçekleştirilen ısı işlem sonrası numunelerin okside olduğu gözlenmiştir. Raman ve XRD ölçümlerinin ikisi de bu sonucu destekler niteliktedir. Isı işlemsiz ince yaygı numuneler için XRD kırınım deseni altıgen Zn yapı sergilemekte ve bu yapı ısı işlemle birlikte ZnO *wurtzite* yapıya dönüşmektedir. Nanometre boyutlu iğne benzeri yapılar birikim sonrasında uygulanan ısı işlemle açığa çıkmaktadır. Raman kiplerindeki kayma ile gerilme arasında ilişki kurmak için Grüneisen modeli kullanılmış ve sonucun XRD sonuçlarından elde edilen gerilme ile uyumlu olduğu görülmüştür. 600 °C'de 3 saat ısı işlem uygulanarak elde edilen numunenin, başlangıçtaki ısı işlemsiz durumuna göre  $439 \text{ cm}^{-1}$  e doğru maviye kaydığı anlaşılmıştır. Ayrıca ısı işlem ile birlikte  $582 \text{ cm}^{-1}$  de bir Raman çizgisi görülmüş ve bunun da ZnO ince yaygıların içindeki oksijen boşluklarından veya Zn arayer atomlarından ileri geldiği

düşünülmüştür. Titreşim kiplerindeki kayma, örgü yapılanması/gerilmesi ile ilişkilendirilmiştir. Bu ilişki XRD kırınım deseni ve Bragg yasası yardımıyla belirlenmiş ve Raman çizgilerindeki bağıl kayma değerlendirilmiştir. Raman spektrumunda gözlemlenen titreşim kiplerindeki kaymanın doğrudan hesaplanması ile kaymanın XRD verileri yardımıyla hesaplanması benzer sonuçlar vermektedir [68].  $E_g$  yasak enerji kuşak aralıkları ısıtılma sıcaklığının artması ile önce artma, sonra azalma; ısıtılma süresinin artması ile beraber yine sırasıyla artma ve azalma göstermektedir. Değerler 2.23 eV ile 3.04 eV arasında değişmektedir.  $E_u$  Urbach enerjilerinin de yine ısıtılma süre ve sıcaklığının etkisinin artması ile beraber önce arttığı, sonra ise azaldığı görülmektedir. Urbach enerji değerleri ise 0.23 eV ile 0.47 eV aralığında değişim göstermektedir.

Ayrıca tez çalışması çerçevesinde hazırlanan Cu alttaşı üzerinde biriktirilmiş Zn ve bu yaygılardan elde edilen ZnO numuneleri ile ilgili de XRD, Raman, SEM, optik soğurma ölçümleri alınmış ve bu ölçüm sonuçlarının yorumlanması başka bir gelecek çalışma konusu çerçevesine bırakılmıştır.

- [1] A. Mang, K. Reimann and v.d., "Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure," *Solid State Communications*, vol. 94, no. 4, pp. 251-254, 1995.
- [2] A. Janotti, V. Walle and v.d., "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, no. 12, p. 126501, 2009.
- [3] C. F. Klingshirn, C. F. Waag and v.d., *Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Application*, Springer, 2010.
- [4] D. Reynolds, D. Look and v.d., "Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO," *Solid State Communications*, vol. 99, no. 12, pp. 873-875, 1996.
- [5] D. Bagnall, Y. Chen and v.d., "Optically pumped lasing of ZnO at room temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 17, pp. 2230-2232, 1997.
- [6] C. Soci, A. Zhang and v.d., "ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain," *Nano Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 1003-1009, 2007.
- [7] R. Hoffman, B. Norris and v.d., "ZnO-based transparent thin-film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 5, pp. 733-735, 2003.
- [8] M. Willander, O. Nur and v.d., "Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 33, p. 332001, 2009.
- [9] Ü. Özgür, C. Alivov and v.d., "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl Phys*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.
- [10] D. Look, "Recent advances in ZnO materials and devices," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 80, no. 1, pp. 383-387, 2001.
- [11] Y. Chen, D. Bagnall and v.d., "Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane (0 0 0 1) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 181, no. 1, pp. 165-169, 1997.
- [12] W. I. Park, Y. H. Jun and v.d., "Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 6, pp. 964-966, 2003.

- [13] H. Liu, V. Avrutin and v.d., "Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices," *Superlattices and Microstructures*, vol. 48, no. 5, pp. 458-484, 2010.
- [14] R. T. Prasada, M. C. Santhosh Kumar and v.d., "Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 9, pp. 2226-2231, 2010.
- [15] R. Hoffman, "ZnO Thin Film Transistors," in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier, Oxford, 2006.
- [16] J. F. Wager, "Transparent Electronics," *Science*, vol. 300, no. 5623, pp. 1245-1246, 2003.
- [17] H. Ohta and H. Hosono, "Transparent oxide optoelectronics," *Materials Today*, vol. 7, no. 6, pp. 42-51, 2004.
- [18] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [19] R. L. Hoffman, "ZnO-channel thin-film transistors: Channel mobility," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 10, pp. 5813-5819, 2004.
- [20] S. Kim and J.-Y. Son, "Epitaxial ZnO thin films for the application of ethanol gas sensor: thickness and Al-doping effects," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 12, no. 2, pp. j17-j19, 2009.
- [21] Yükselici M. H., Tübitak 1001 Proje Önerisi, Katkılı ve katkısız nano-çinko oksidin kusur yapısının foto-katalitik uygulamalar için en uygun duruma getirilmesi, 2019.
- [22] C. B. Ong and L. Y. Ng, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 536-551, 2018.
- [23] S. N. Ahmed and W. Haider, "Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 34, p. 342001, 2018.
- [24] M. Bayramoğlu, M. Kobya and v.d., "ZnO İnce Film Fotokatalizör Hazırlanması Ve Endüstriyel Atıksu Arıtan Bilgisayar Kontrollü Bir Fotoreaktör Sisteminde Test Edilmesi," *TÜBİTAK, Proje No:104M411*, 2008.
- [25] M. D. McCluskey and S. J. Jokela, "Defects in ZnO," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 7, p. 071101, 2009.

- [26] K. Vanheusden, C. H. Seager and v.d., "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 3, pp. 403-405, 1996.
- [27] M. Zhao, Y. Sun and v.d., "Enhanced photocatalytic performances of ZnO with Na doping and graphene oxide quantum dots," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 9, pp. 9131-9135, 2016.
- [28] L. Arda, "The effects of Tb doped ZnO nanorod: An EPR study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 475, pp. 493-501, 2019.
- [29] Jianguo. Lv, J. Xu and v.d., "Effect of seed layer on optical properties and visible photoresponse of ZnO/Cu<sub>2</sub>O composite thin films," *Ceramics International*, vol. 41, no. 10 Part B, pp. 13983-13987, 2015.
- [30] H. Weija, H. Long and v.d., "Synthesis of CdS/ZnO/graphene composite with high-efficiency photoelectrochemical activities under solar radiation," *Applied Surface Science*, vol. 299, pp. 12-18, 2014.
- [31] M. R. D. Khaki, M. S. Shafeeyan and v.d., "Enhanced UV-Visible photocatalytic activity of Cu-doped ZnO/TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 7, pp. 5480-5495, 2018.
- [32] T. Mahato, G. K. Prasad and v.d., "Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, no. 1, pp. 928-932, 2009.
- [33] Triboulet, R. Triboulet and J. Perriere, "Epitaxial growth of ZnO films," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 47, no. 2, pp. 65-138, 2003.
- [34] M. Purica, E. Budianu and v.d., "Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, Vols. 403-404, pp. 485-488, 2002.
- [35] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Elsevier and Foundations of Vacuum Coating Technology, 2010.
- [36] N. Lehraki, M. Aida and v.d., "ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties," *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 5, pp. 1283-1287, 2012.
- [37] Z. Lamia, "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 174, no. 1, pp. 18-30, 2010.

- [38] M. Niederberger and N. Pinna, *Solvents, Metal Oxide Nanoparticles in Organic*, Springer Dordrecht Heidelberg London, 2009.
- [39] J. Livage, "Sol-gel processes," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 2, no. 2, pp. 132-138, 1997.
- [40] Ş. Toygun, G. Köneçoğlu and v.d., *General principles of sol-gel*, Sigma, 2013.
- [41] C. Tsay, K. Fan and v.d., "Transparent semiconductor zinc oxide thin films deposited on glass substrates by sol-gel process," *Ceramics International*, vol. 36, no. 6, pp. 1791-1795, 2010.
- [42] W. Yang, D. Peng and v.d., "Room-temperature deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering method," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 11, pp. 5669-5673, 2009.
- [43] Triboulet, R. Triboulet and J. Perriere, "Epitaxial growth of ZnO films," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 47, no. 2, pp. 65-138, 2003.
- [44] L. Feng, A. Liu and v.d., "Fabrication and characterization of tetrapod-like ZnO nanostructures prepared by catalyst-free thermal evaporation," *Materials Characterization*, vol. 61, no. 1, pp. 128-133, 2010.
- [45] A. Fouad, A. Ismail and v.d., "Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 62, no. 1, pp. 144-149, 2006.
- [46] D. Rusu, G. Rusu and v.d., "Structural Characteristics and Optical Properties of Thermally Oxidized Zinc Films," *Acta Physica Polonica A*, vol. 119, no. 6, pp. 850-856, 2011.
- [47] H. Chin and L. Chao, "The Effect of Thermal Annealing Processes on Structural and Photoluminescence of Zinc Oxide Thin Film," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, p. 424953, 2013.
- [48] I. Mihailova, V. Gerbreder and v.d., "Synthesis of ZnO nanoneedles by thermal oxidation of Zn thin films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 377, pp. 212-216, 2013.
- [49] Y. Chen, D. Bagnall and v.d., "Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane (0 0 0 1) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 181, no. 1, pp. 165-169, 1997.

- [50] R. Glang, "Vacuum Evaporation," in Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, 1970.
- [51] C. C. Yang and S. Li, "Size-Dependent Raman Red Shifts of Semiconductor Nanocrystals," The Journal of Physical Chemistry B, vol. 112, no. 45, pp. 14193-14197, 2008.
- [52] B. Warren, X-Ray Diffraction, Dover Publications, 1990.
- [53] G. Williamson and W. Hall, "X-Ray line broadening from filed aluminium and wolfram," Acta Metallurgica, vol. 1, no. 1, pp. 22-31, 1953.
- [54] M. Yükselici, A. Aşıkoğlu Bozkurt and v.d., "A detailed examination of the growth of CdSe thin films through structural and optical characterization," Materials Research Bulletin, vol. 48, no. 7, pp. 2442-2449, 2013.
- [55] E. Smith and G. Dent, Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach, Wiley, 2005.
- [56] R. Loudon, "The Raman Effect in Crystals," Advances in Physics, vol. 13, no. 52, pp. 432-482, 2006.
- [57] T. Damen, S. Porto and v.d., "Raman Effect in Zinc Oxide," Physical Review, vol. 142, no. 2, pp. 570-574, 1966.
- [58] C. Kumari, A. Pandey and v.d., "Zn interstitial defects and their contribution as efficient light blue emitters in Zn rich ZnO thin films," Journal of Alloys and Compounds, vol. 735, pp. 2318-2323, 2018.
- [59] Landolt- Bornstein, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology", vol.III/41b, Springer, Berlin, 1999.
- [60] V. Russo, M. Ghidelli and v.d., "Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide," Journal of Applied Physics, vol. 115, no. 7, p. 073508, 2014.
- [61] N. Ashkenov, B. Mbenkum and v.d., "Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films," Journal of Applied Physics, vol. 93, no. 1, pp. 126-133, 2002.
- [62] P. YU and M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [63] J. Duboz, "Hot photoluminescence in GaN: Carrier energy relaxation and hot phonon effects," Journal of Applied Physics, vol. 92, no. 8, pp. 4312-4319, 2002.

- [64] M. Strosio and M. Dutta, Phonons in Nanostructures, Cambridge University Press, 2001.
- [65] E.C. Heltemes, H.L. Swinney, "Anisotropy in Lattice Vibrations of Zinc Oxide", Journal of Applied Physics, vol. 38, pp. 2387-2388, 1967.
- [66] G. Scamarcio, M. Lugara and v.d., "Size-dependent lattice contraction in CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> nanocrystals embedded in glass observed by Raman scattering," Physical Review B, vol. 45, no. 23, pp. 13792-13795, 1992.
- [67] Spagnolo, V. Scamarcio G. "Raman scattering in CdTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> and CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> nanocrystals embedded in glass," Superlattices and Microstructures, vol. 16, no. 1, pp. 51-54, 1994.
- [68] D. Bulut and M. Yükselici, "A structural study of the growth of ZnO<sub>x</sub> thin films by thermal evaporation in vacuum followed by heat treatment in air", Materials Research Express, vol. 6, no. 5, p. 056408, 2019.
- [69] K. Akhilesh, T. Rajalakshmi and v.d., "Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials," Journal of Raman Spectroscopy, vol. 38, pp. 604-617, 2007.
- [70] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, p 100, 2004
- [71] M. Omar, Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, 4 ed., Addison-Wesley, p 292, 1994.
- [72] A. Mang, K. Reimann and v.d., "Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure," Solid State Communications, vol. 94, no. 4, pp. 251-254, 1995.
- [73] M. Yükselici, A. Aşikoğlu Bozkurt and v.d., "Optical and Structural Properties of Quantum Dots" in Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices, Springer, Cham, 2015, pp. 327-350.
- [74] M. Kurik, "Urbach Rule," Phys. Stat. Sol., vol. 8, pp. 9-45, 1971.
- [75] F. Urbach, "The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids", Phys. Rev., vol. 92, pp. 1324, 1953.
- [76] J. D. Dow, D. Redfield, "Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges", Physical Review B, vol. 5, pp 594-610, 1971.
- [77] O. Madelung, U. Rössler and v.d., Eds., II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds, vol. 41B, Springer, 1999.

- [78] R. Zhang, P. Yin and v.d., "Photoluminescence and Raman Scattering of ZnO Nanorods," *Solid State Sciences*, vol. 11, pp. 865-869, 2009.
- [79] M. Scepanovic, M. Grujic-Brojcin and v.d., "Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, no. 9, pp. 914-921, 2010.
- [80] R. Cusco, E. Alarcon-Llado and v.d., "Temperature dependence of Raman scattering in ZnO," *Physical Review B*, vol. 75, no. 16, p. 165202, 2007.
- [81] R. Jothilakshmi, V. Ramakrishnan and v.d., "Micro-Raman scattering spectroscopy study of Li-doped and undoped ZnO needle crystals," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 40, no. 5, pp. 556-561, 2009.
- [82] V. Nikitenko, V. Plekhanov and v.d., "Raman spectra of oxide zinc powders and single crystals," *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 63, no. 2, pp. 290-292, 1996.
- [83] R. Wang, G. Xu and v.d., "Size dependence of electron-phonon coupling in ZnO nanowires," *Physical Review B*, vol. 69, no. 11, p. 113303, 2004.
- [84] U. Shaik, P. Kumar and v.d., "Morphological manipulation of the nonlinear optical response of ZnO thin films grown by thermal evaporation," *Materials Research Express*, vol. 1, no. 4, p. 046201, 2014.
- [85] N. Fujimura, T. Nishihara and v.d., "Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture," *Journal of Crystal Growth*, vol. 130, no. 1, pp. 269-279, 1993.

# Tezden Üretilmiş Yayınlar

---

İletişim Bilgisi: damlabulut@gmail.com

## Makale

1. D. Bulut and M. Yükselici, "A structural study of the growth of  $\text{ZnO}_x$  thin films by thermal evaporation in vacuum followed by heat treatment in air," *Materials Research Express*, vol. 6, no. 5, p. 056408, 2019.

## Bildiri

1. D. Bulut and M. Yükselici, "Optical and structural characterization of  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  thin films deposited by thermal evaporation" Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF 2016), Sayfa 125, 2016.

## Proje

1. Bulut D, M. H. Yükselici, "İnce yaygı  $\text{ZnO}$ 'ın ısı buharlaştırma yöntemi ile büyütülmesi ve optik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi", 2014-01-01-DOP01, Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar projeleri Koordinatörlüğü, 2019.