T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİZMUT KATKILI ZnO İNCE FİLMLERİN X-IŞINI YANSIMA YÖNTEMİYLE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet AFYONCUOĞLU

FİZİK ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1.İnce Film Teknolojisi 1
1.2.Çinko Oksit Bileşiği 2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 4
2.1. İnce Film Hazırlama Yöntemleri 5
2.1.1. Fiziksel yöntemler 6
2.1.1.1. Buharlaştırma yöntemi 6
2.1.1.2. Magnetron püskürtme yöntemi 6
2.1.1.3. Pulsed lazer yöntemi 7
2.1.2. Kimyasal yöntemler 8
2.1.2.1. Sol-jel yöntemi 8
2.1.2.2. Spray pyrolsis 9
2.1.2.3. Kimyasal banyo yöntemi 10
2.2. İnce Filmlerin Optiksel Özelliklerini ve X-ışını Yansıma (XRR) Yöntemi 10
2.2.1. X-ışını yansıma yöntemi (XRR) 10
2.2.1.1. Film yoğunluğu 12
2.2.1.2. Film kalınlığı 14
2.2.1.3. Yüzey pürüzlülüğü 15
2.3. İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri 15
2.3.1. Geçirgenlik ve absorbans 15
2.3.2. Absorpsiyon katsayısı 16
2.3.3. Yasak bant enerjisi 17
2.3.4. Kırılma indisi ve zayıflama katsayısı 17
2.3.5. Dielektrik sabiti 18
3. MATERYAL ve YÖNTEM 20
3.1. Materyal 20
3.1.1. Çözeltinin hazırlanması 20
3.1.2. Kaplama işlemi ve film oluşturulması 21
3.2. Yöntem 23
3.2.1. Filmlerin karekterizasyonu 23
3.2.1.1. X-ışını kırınım analizi (XRD) 23
3.2.1.2. UV-vis spektrometresi ölçümleri 24
3.2.1.3. X-ışını yansıma (XRR) ölçümleri 24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 25
4.1. Yapısal Özellikler 25
4.1.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi 25
4.1.2. X-ışını yansıma (XRR) analizi 26
4.2. Optiksel Özellikler 33
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 39
KAYNAKLAR 41
ÖZGEÇMİŞ.....43

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİZMUT KATKILI ZnO İNCE FİLMLERİN X-IŞINI YANSIMA YÖNTEMİYLE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet AFYONCUOĞLU

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat ASLAN
Yıl:2022, Sayfa: 43

İnce film malzemeler nano teknolojinin önemli bir parçası olmuş durumdadırlar. Esnek ve sert alttaşlara kolayca uygulanabilmektedirler. İnce filmler karasal ve uzaysal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar. Özellikle güneş hücrelerinin yapısında ince filmler önemli rol oynamaktadır. Bu yapıların, yoğunluğu ve kalınlığı belirlenmesi gereken önemli parametrelerdendir. Örneğin kalınlığa bağlı olarak filmlerin elektriksel özdirençleri değişmektedir. O yüzden bahsi geçen bu iki parametrenin ince filmlerde hassas bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. X-ışını yansıma (XRR) yöntemi çok katmanlı ince filmlerin kalınlık, yoğunluk ve yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu yöntemle birkaç Angström hassasiyetle filmlerin bu özellikleri kolayca belirlenebilmektedir. Bu tez çalışmasının amacı bizmut katkılı çinko oksit ince filmlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesidir. Kimyasal yöntemle hazırlanmış olan bizmut katkılı ve katkısız çinko oksit filmler cam altlıklar üzerine üretilmiştir. Çözeltilerdeki Bi/Zn molar oranları sırasıyla %1, %2, %3, %4 ve %10 olarak belirlenmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) analizi sonuçlarına göre katkısız çinko oksitlerin 34.8^{o} derecede (002) Miller indisli pikleri ortaya çıkmıştır. Bizmut katkılı filmlerde ise XRD pikleri kaybolmuştur. Optiksel ölçümler, bizmut katkılı filmlerin katkısız filmlere göre tamamen farklı optiksel geçirgenlik, kırılma indisi, yansıma değerleri sergilediğini göstermektedir. X-ışını yansıma (XRR) ölçümleri ise bizmut katılması ile kritik açının genel olarak azaldığını ve buna bağlı olarak filmlerin yoğunluklarının da azaldığını göstermektedir. XRR ölçümü ile elde edilen sonuçlara göre filmlerin kalınlıkları 8 nm ile 24 nm arasında değişmektedir.

ANAHTAR KELİMELER: İnce film, ZnO, XRR, kalınlık, yoğunluk

ABSTRACT

MSc Thesis

INVENTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTICES OF BISMUTH DOPED ZnO THIN FILMS BY X-RAY REFLECTION

Ahmet AFYONCUOĞLU

Harran University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department Of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Ferhat ASLAN
Year:2022, Page: 43

Thin-film materials have become an important part of nanotechnology. They can be easily applied to flexible and hard substrates. Thin film sare frequently used in terrestrial and spatial applications. Thin films play an important role in the structure of solar cells. Density and thickness of these structures are important parameters to be determined. For example, the electrical resistivity of the films changes depending on the thickness. Therefore, these two parameters must be determined precisely in thin films. X-ray reflection (XRR) method is used to determine the thickness, density and surface roughness of multilayer thin films. With this method, these properties of films can be easily determined with a sensitivity of a few Angstroms. Theaim of this thesis is to determine the physical properties of bismuth doped ZnO thin films. Bismuth added and undoped zinc oxide films prepared by chemical method were produced on glass substrates. Bi/Zn molarratios in the solutions were determined as 1%, 2%, 3%, 4% and 10%, respectively. According to the results XRD analysis, Miller indexpeaks of pure zinc oxide were observed at 34.8^{o} (002). On the other hand, XRD peak sdisappeared in bismuth added films. Optical measurements show that bismuth doped films exhibit completely different optical transmittance, refractive index and reflectance values comparedto undoped films. X-ray reflection (XRR) measurements show that the critical angle generally decreases with the addition of bismuth, andaccordingly, thedensities of the films also decrease. According to the results obtained by XRR measurement, the thickness of the films varies between 8 nmand 24 nm.

KEYWORDS: Thin film, ZnO, XRR, thickness, density

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın yürütülmesi süresince bilimsel olarak katkı sağlayıp tecrübesi ile yol gösterici olan ve çalışma boyunca her türlü desteği sağlayan saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Ferhat ASLAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Yüksek Lisans eğitimim süresince ders aldığım tüm değerli hocalarımın bana kattıkları bilgi ve tecrübelerden dolayı hepsine teşekkürlerimi sunarım. Yaşantımın her döneminde, bugünlere gelmemi sağlayan, her türlü başarımın arkasında emekleri olan çok değerli anneme, babama ve Yüksek Lisans çalışmam boyunca yanımda olan çok kıymetli eşime teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. İnce film hazırlama yöntemleri 6
Şekil 2.2. Magnetron püskürtme yöntemi 7
Şekil 2.3. Sol-jel aşamaları 9
Şekil 2.4. X-ışını yansıma yöntemi 11
Şekil 2.5. XRR ölçümleri 13
Şekil 2.6. Geçirgenlik ve absorbans 16
Şekil 3.1. ZnO çözeltisin hazırlanma şeması 21
Şekil 3.2. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi 22
Şekil 3.3. RigakuUltima III difraktometresi 23
Şekil 3.4. Perkin Elmer 45 UV-VIS Spektrometresi 24
Şekil 4.1. Tüm numunelerin XRR analizi 25
Şekil 4.2. Katkısız ZnO'nun XRR analizi 26
Şekil 4.3. %1 Bi katkılı ZnO'nun XRR analizi 27
Şekil 4.4. %2 Bi katkılı ZnO'nun XRR analizi 28
Şekil 4.5. %3 Bi katkılı ZnO'nun XRR analizi 29
Şekil 4.6. %4 Bi katkılı ZnO'nun XRR analizi 30
Şekil 4.7. %10 Bi katkılı ZnO'nun XRR analizi 31
Şekil 4.8. Filmlerin XRR ölçümleri 32
Şekil 4.9. Katkılı ve katkısız ince filmlerin UV-Vis spektrometre ölçümleri 33
Şekil 4.10. Filmlerin optiksel iletkenlik ve yasak bant aralığı grafikleri 35
Şekil 4.11. Filmlerin bazı optik parametrelerinin grafikleri 37

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. ZnO çözeltilerinin başlangıç kimyasalları 20

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
A	Atom ağırlığı
AFM	Atomik Cihaz Mikroskobu
Al	Alüminyum
Bi	Bizmut
CdO	Kadmiyum Oksit
Cu	Bakır
Eg	Yasak bant aralığı
h	Planck sabiti
K	Zayıflama katsayısı
Mg	Magnezyum
Na	Sodyum
N_A	Avogadro sayısı
n_e	Elektron yoğunluğu
OD	Optik yoğunluk
r_0	Bohr yarıçapı
SAM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Sb	Antimon
T	Geçirgenlik
TiO_2	Titanyum dioksit
UV-Vis	Ultra Viole-görünür dalga bölgesi
WO_x	Tungsten oksit
XRD	X-ışını kırınımı
XRR	X-ışını yansıma
Z	Atom başına elektron sayısı
μm	Mikro metre
α	Absorpsiyon katsayısı
β	Apsorspsiyon
δ	Dağılım
θ	Gelme açıcı
θ_c	Kritik açı
λ	Dalga boyu
ε	Dielektrik sabiti
$\rho v,h$	Fresnel yansıma sabiti

1. GİRİŞ

1.1.İnce Film Teknolojisi

Teknoloji ve bilimsel çalışmalardaki birçok gelişme ince film üretimine de yenilikler kazandırmıştır. Kalınlığı birkaç μm'den, birkaç Å'a kadar olan tabakalara ince film denir. İlk çalışmaları 1950 yılına dayanan ince filmler günümüze kadar çeşitli yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Elektroliz yöntemi ince film elde etmek için kullanılan ilk tekniktir. Püskürtme tekniği (sprey-pyrolsis), kimyasal buharlaştırma tekniği (chemical vapour deposition), vakumlu buharlaştırma tekniği (vacuum evaporation) ve sıçratma tekniği (sputtering) bunlardan bazılarıdır (Rossnagel ve ark., 1990).

İnce film teknolojisi uygulamalarında filmin kalınlığının belirlenmesi gerekir. Bunun nedeni, ince filmlerin fiziksel ve kimyasal birçok özelliğinin kalınlığa bağlı olmasıdır. Bu nedenle, film kalınlığının yüksek hassasiyetle belirlenmesi çok önemlidir. İnce film kalınlık ölçümü; X-ışını Yansıma Yöntemi, Taramalı Elektron Mikroskobu ve Elipsometre gibi yöntemlerle ölçülmektedir.

İnce film malzemeler nano teknolojinin önemli bir parçası olmuş durumdadırlar. Esnek ve sert alttaşlara kolayca uygulanabilmektedirler. İnce filmler karasal ve uzaysal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar. Özellikle güneş hücrelerinin yapısında çok katmanlı ince filmler önemli rol oynamaktadır. İnce film malzemelerin üst üste kaplanması ile çok katmanlı yapılar elde edilmektedir. Bu yapıların, yüzey pürüzlülüğü, yoğunluğu ve kalınlığı belirlenmesi gereken önemli parametrelerdendir. Örneğin kalınlığa bağlı olarak filmlerin elektriksel özdirençleri değişmektedir. Yüzey pürüzlülüğü optiksel özellikleri etkilemektedir. O yüzden bahsi geçen bu üç parametrenin çok katmanlı ince filmlerde hassas bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. X-ışını yansıma (XRR) yöntemi çok katmanlı ince filmlerin kalınlık, yoğunluk ve yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu yöntemle birkaç Angström hassasiyetle filmlerin bu özellikleri kolayca belirlenebilmektedir.

1.2. Çinko Oksit Bileşiği

Alman kimyager Cramer Cadmia 18. yüzyılda metal çinko ile yaptığı çalışmasında metal çinkonun yansımasından ışık ve ısı yayan oksitlenme elde edildiğini keşfetmiştir. Beyaz çinko 1781 yılında Fransa'da üretilmiş, ancak 1840'a kadar sanayide kullanılmamıştır. Çinko oksit, toksik madde içermemekte sülfür gazından etkilenmemesi yani siyahlaşmaması nedeniyle kurşun oksit yerine kullanılmıştır (Encylopedia Of Chemicaltechnology, 1998).

Farklı bilimsel alanlarda ve çalışmalarda kullanılan çinko oksit metali bir çok fonksiyona sahip bir materyaldir. Son yıllarda çinko oksit kullanılarak üretilmiş ince filmlerin solar panellerde kullanımı yaygınlaşmaktadır (Göktaş ve ark., 2017). Filmler çinko oksit ile hazırlandığında yüksek bir elektriksel iletkenliğe ve geçirgenliğe sahiptir. Ayrıca görünür bölgedeki yansımaları çinko oksidi en çok tercih edilen metal oksit yarı iletkenlerden biri yapmıştır.

Çinko oksit ince filmler, n-tipi yarı iletkenlerdir. Farklı elementlerin çinko oksit ile katkılandırılmasıyla (Bi, Al ve Mg gibi) elektriksel ve geçirgenlik özelliklerinde iyileştirilmeler sağlanabilmektedir. Poli-kristalik yapıda bulunan çinko oksit ile hazırlanmış ince filmler düşük sıcaklıklarda üretilebilinmektedir. (Tanaka ve ark., 2009).

Katkılı çinko oksit ince filmler üretebilmek için birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Sol-jel, püskürtme (sprey-pyrolsis), ve sıçratma (sputtering) gibi yöntemler bunlardan bazılarıdır (Göktaş ve ark., 2013).

Çinko oksidin bazı özellikleri bizmut gibi farklı elementlerle katkılanarak değiştirilebilir. Katkısız ve bizmut katkılı filmler bir çok teknik ile kaplanabilir. Bu yöntemler arasında sol-jel yöntemi düşük maliyeti ve kullanışlılığıyla tercih edilen bir yöntemdir.

Bu tez çalışmasının amacı bizmut katkılı çinko oksit ince filmlerin kalınlık, yoğunluk ve yüzey pürüzlülüğü gibi fiziksel özelliklerinin XRR yöntemiyle

belirlenmesidir. Ayrıca hazırlanacak filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri incelenecektir.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Saydam oksit malzemelerden ilki sıçratma tekniğiyle (sputtering) kadminyum metalinden ince film oluşturulmasıyla elde edilmiştir. Kadmiyum ince filmin açık havada ısıtılarak oksitlenmesi sağlanmış ve saydam kadmiyum oksit (CdO) film oluşturulmuştur (Badeker, 1907).

Çinko oksit geniş band aralığına sahiptir. Bu özelliği sayesinde opto-elektronik uygulamalara elverişli bir malzeme türüdür. Bant aralığı (3,35 eV ile 60 meV) olan ZnO yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahiptir. Katkılı bir ZnO yüksek miktarda iletkenlik gösterebilmektedir. Görünür ışığa maruz kaldığında saydamlığını değiştirebilecek bir yarı iletkendir. Tüm bunlar ZnO malzemeyi yarı iletken teknolojisinde önemli bir noktaya getirmektedir. (Zhang ve ark., 2002).

Çinko Oksit yarı iletken üretiminde de büyük öneme sahiptir. Çinko oksit biyolojik ve kimyasal sensörlerde kullanılmaktadır (BAPTİSTA ve MANTAS, 2000). Ilıcan ve ark. (2008), "Sb katkılı ZnO Nano Yapıların Hazırlanması ve Özelliklerinden Bazıların İncelenmesi" isimli çalışmasında; Sb katkılandırılmış cam malzeme üzerinde ZnO nano yapısı oluşturmuştur. Oluşturulan bu yapı SEM (taramalı elektron mikroskobu), foto lüminesans ve elektrik transfer ölçümleriyle elektriksel ve optiksel özellikleri saptanmıştır.

Sena Altuncu (2012), yaptığı çalışmasında çinko oksit kaplı ince filmlerin optiksel, elektriksel ve yapısal özelliklerinin tavlama sıcaklığına bağlı olduğunu tespit etmiştir. Band aralığı değerlerinin tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişmediğini tespit etmiştir. AFM (Atomik cihaz mikroskobu) ile yaptığı gözlemlerde belirlenen alanlar incelenmiş ve tavlama sıcaklığındaki her artış miktarı pürüzlülüğü azalttığı görülmüştür (Altuncu S., 2012).

Derya Şahin (2012), Sodyum katkılı çinko oksit ile ince film çalışmasında filmlerin hem soğurma hem de geçirgenlik spektrumu özelliklerinin 500°C sıcaklık değerinde daha kararlı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Na katkılı ZnO ince

filmlerin görünür bölgedeki optik geçirgenliği %85-%95 aralığında gözlemlenirken UV bölgede optik geçirgenliğin düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durumun sebebi ise UV bölgedeki elektromanyetik dalgaların enerjisinin Na katkılı ZnO ince filminin band aralığından yüksek olması sebebiyle iletkenlik-değerlik bandları arasında elektron transferinin dalga enerjilerini soğurmasıdır (Şahin D., 2012).

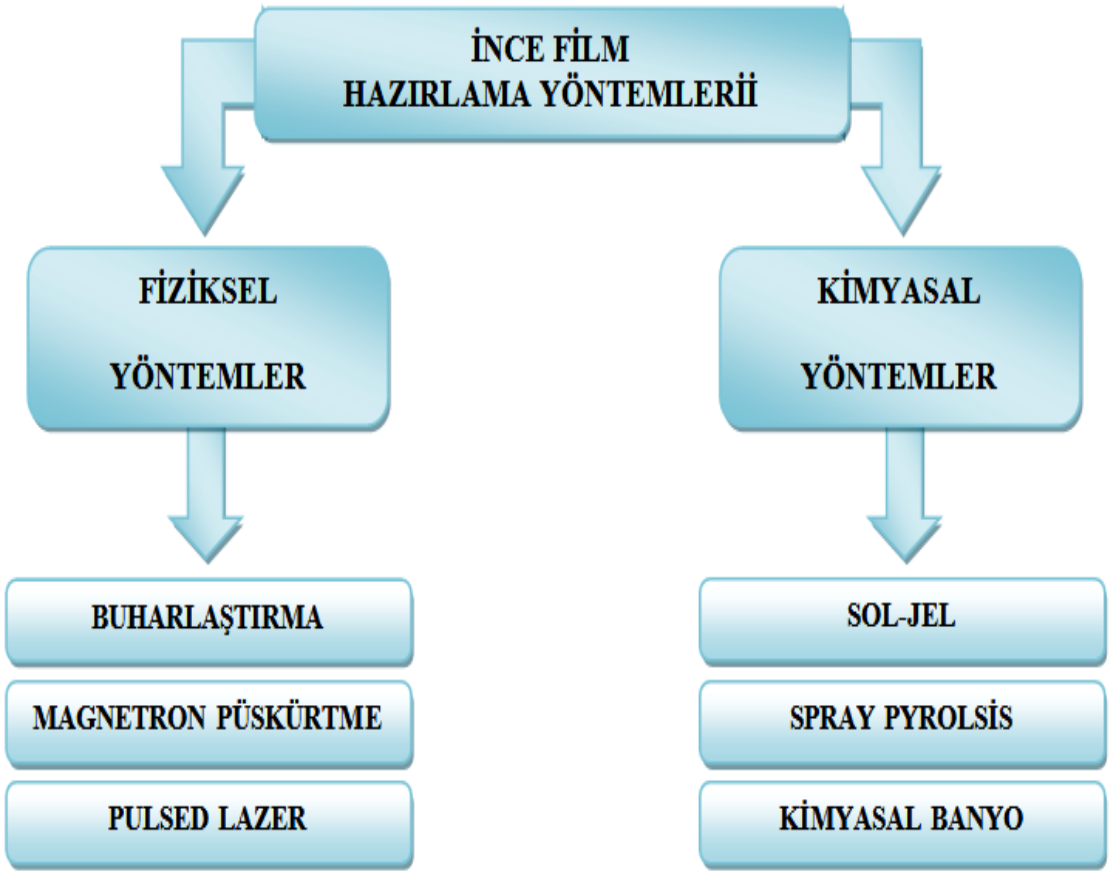
Nalbant ve Okur (2011) molarite miktarındaki artışın ince film kalınlığını arttırdığı sonucuna varmıştır. ZnO materyalinin kristalik boyutları etkilediği tespit edilmiştir. malzemedeki katkı madde oranının artmasıyla birlikte ince filmin kalınlığı da artmış ve ince filmin kalınlığının artmasıyla da tanecikler birbirleri üzerine yapışarak boyutları daha büyük yapılar meydana geldiği tespit etmiştir. Çinko oksit ince film kalınlığının 1,7 μm olması gerektiği sonucuna varmıştır (Nalbant ve Okur, 2011).

Çinko oksit katkılandırılarak yapısında ortaya çıkan değişimleri inceleyebilmek adına bir çok teknik denenmiştir. Çok sayıda araştırmacı çinko oksit ile farklı elementleri katkılandırarak özelliklerindeki değişimleri incelemiştir. Mg, Na, Sb ve Cu gibi atomlar bunlardan bazılarıdır. Çinko oksidin endüstri de geniş bir alanda kullanılıyor olması araştırmacıların oldukça ilgisini çekmiştir.

2.1. İnce Film Hazırlama Yöntemleri

Bir ince film hazırlanırken, malzemenin görülmesi istenilen özelliğine göre farklı şekillerde kaplama işlemi yapılmaktadır. İnce film kaplama yöntemi seçimi oluşması istenilen yapılara göre çeşitlilik göstermektedir. Bu yöntemler ana başlık olarak fiziksel yöntemler ve kimyasal yöntemler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

Termal buharlaştırma yöntemi, magnetron püskürtme yöntemi ve pulsed lazer yöntemi fiziksel yöntemler içerisinde yer alırken; Sol-jel yöntemi, kimyasal banyo yöntemi ve püskürtme yöntemi kimyasal yöntemler içerisinde yer almaktadır.



Şekil 2.1. İnce film hazırlama yöntemleri

2.1.1.Fiziksel Yöntemler

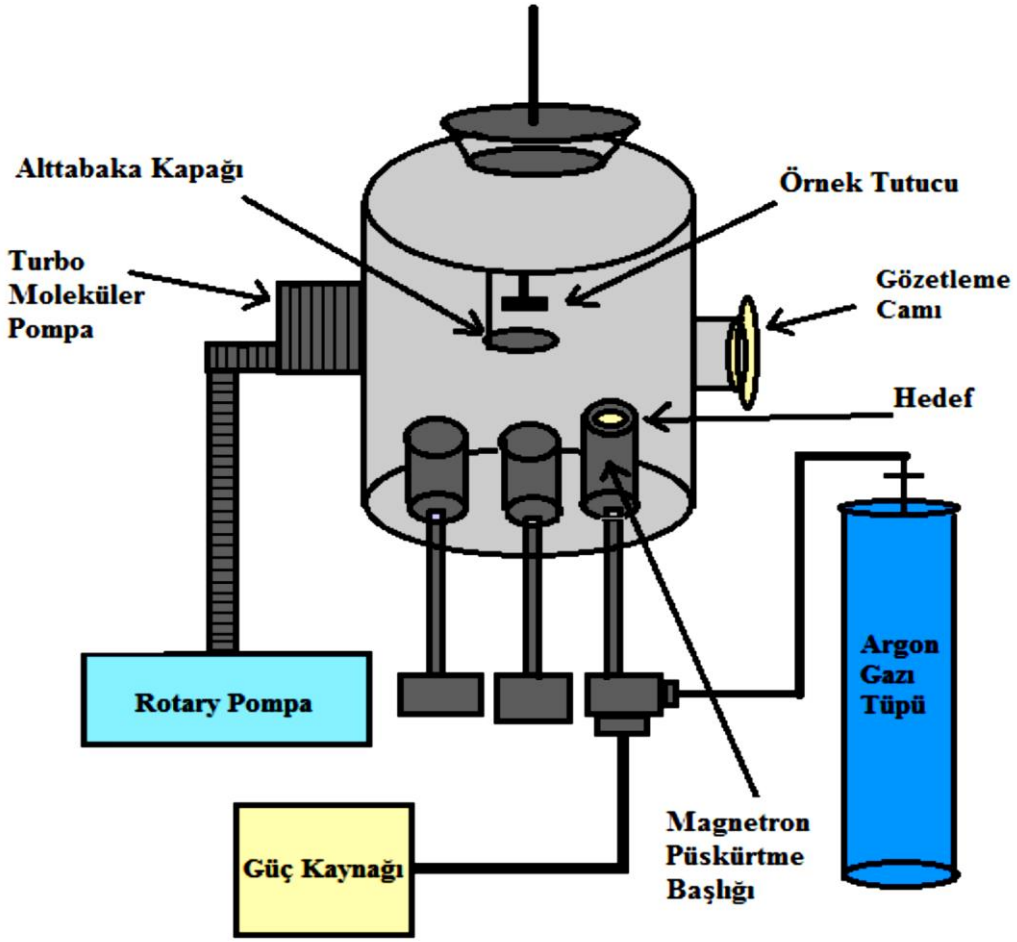
2.1.1.1. Buharlaştırma yöntemi

Buharlaştırma yöntemi, vakumlanan ortamda buharlaştırılmış malzemeyi, kaplama işleminin yapılacağı malzemenin üzerinde ince film katmanı olacak şekilde biriktirme prensibine dayanır. 200°C ile 500°C aralığında elde edilen filmlerin kalınlıkları 1 ile 5 mikron aralığındadır.

2.1.1.2. Magnetron püskürtme yöntemi

Magnetron püskürtme yöntemi bir vakum odası içerisinde alt tabaka tutucu, metal hedef tutucu, vakum odasının dış kısmındaki turbo pompa, argon gazı, magnetronlar, soğutma sistemi ve magnetronları besleyen doğru akım güç kaynağından oluşmaktadır.

Ark etkisi ya da plazmanın oluştuğu ortam elde edebilmek için vakum odasına argon gazı püskürtülür. Birikme sağlanacak malzemeye negatif potansiyel uygulanır. Plazmada oluşan pozitif iyonlar metal hedefe çarparak momentum değişimiyle hedef atomları koparırlar. Püskürtülen iyonlar alt tabaka yüzeyinde birikerek filmi oluştururlar (Eşiyok, 2014)



Şekil 2.2. Magnetron püskürtme yöntemi (Eşiyok, 2014)

2.1.1.3. Pulsed lazer yöntemi

Darbeli Lazer Biriktirme yöntemi olarak da bilinen Pulsed lazer yöntemi, bir vakum odası içerisinde yüksek enerjili lazer ışınlarının hedefe odaklanarak malzemeyi buharlaştırıp plazma haline getirmesi ve alttaş üzerinde biriktirilmesi prensibine göre çalışmaktadır (Uygur, 2019)

2.1.2. Kimyasal yöntemler

2.1.2.1. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yönteminde ilk adım inorganik bileşikler ve çözücüler ile bir karışım oluşturulmasıdır. Bu inorganik bileşikler, oksit, hidroksit, metal alkoksit, ve nitrat gibi bileşikler olabilir. Oda sıcaklığında uygun çözücülerle kimyasal bir reaksiyon elde ederek inorganik bir sentez oluşturulur. Bileşik ve çözücüler oda sıcaklığında karıştırılmasıyla çözelti içerisinde bir takım kimyasal reaksiyonlar dizisi başlar. Sol-jel yönteminde malzeme, çözücü içerisinde çözünerek tepkimeye girer ve solü oluşturur.Çözelti içerisindeki kolloidal katı tanelerin kararlı süspansiyonlarına sol denir. Kolloid taneleri gözümüzle görülmeyecek derecede küçük boyutlardadır (Evcin, 2011). Jelleşme süreci ise genellikle sıvı fazdan jel faza yani sol durumdan jel duruma geçiştir.

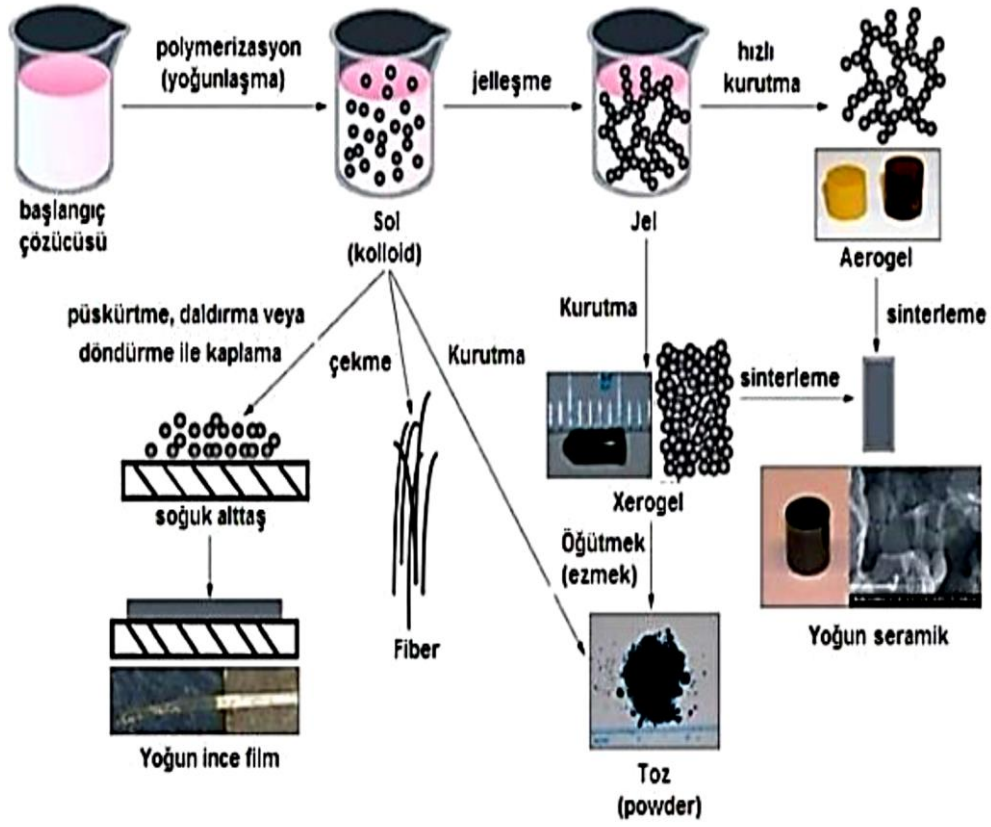
Sol ile farklı şekillerde kaplamalar oluşturulabilir. İnce film kaplamalar ise bir cam altlık ile solü döndürme olabileceği gibi püskürtme ya da daldırma gibi kaplamalarla da ince film üretilebilir. Sol-jel yöntemi ile ince film kaplama aşamaları şekil 3.3' te ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Sol-jel metodunun kullanım avantajları

- Metot için gerekli alet ve malzeme kullanımı kolaydır.
- Film homojen kaplanabilir ve film kalınlığı yüzeyin her noktasında aynıdır.
- Hazırlanan çözelti ortam ve bulunduğu kap ile etkileşime girmez. Bu özelliğiyle optik malzemelerde avantajlı hale gelir.
- Kaplama yapılan filmin kalınlığı ölçülebilir.
- Sol-jel hazırlama sırasında karıştırma işlemi moleküler düzeyde olduğu için üretilen camlar ve seramikler homojen yapıya sahiptir.
- Çeşitli elementler katkılandırılarak yeni türde kaplamalar yapılabilir.

Sol-jel metodunun kullanım dezavantajları

- Malzeme maliyeti yüksek olduğundan uygulaması bazı seramik ve kaplama üretimi ile sınırlıdır.
- Kaplama işlemi sırasında malzeme kaybı yüksektir.
- Sağlığa zararlı kimyasal malzemeler olduğundan ekstra koruyucu tedbirlere gerek vardır. Bu durumda maliyeti arttırmaktadır.
- İşlem süresi uzun olduğundan üretim kısıtlıdır.
- İnce filmlerde karbon çökeltisi kalabilmektedir.



Şekil 2.3. Sol-jel aşamaları (Şahin, 2012)

2.1.2.2. Spray pyrolsis

Spray pyrolsis yani püskürterek kaplama metodu, hazırlanan çözeltinin hava veya azot gazı yardımıyla sıcak tabaka üzerine püskürtülmesi ilkesi ile çalışmaktadır.

Bu yöntem ince film kaplama yöntemleri arasında maliyeti en düşük ve uygulaması en kolay yöntemdir. Püskürterek kaplama yönteminin seçimi için oldukça avantajlı gerekçeler vardır. Bu gerekçeler kaplama yönteminin oldukça basit yapıda olmasıdır. Ayrıca bu yöntemde ince film üretim aşamasında bir vakum ortamına ihtiyaç duyulmaz. Üretim aşamasının tüm kısımları takip edilebilir. N-tipi ve p-tipi katkılama yine püskürtme yöntemiyle elde edilebilir. Altlık taban sıcaklığı, püskürtülen oran ve film kalınlığı gibi bazı parametrelerle filmin kalitesi değişebilir. Kaliteli bir film elde edebilmek için püskürtme başlığının çapı, püskürtme başlığının altlıkla arasındaki mesafe ve saf suyun oranı önemlidir. Bununla birlikte püskürtülen çözeltinin damlacıklarının büyüklüğü film kalitesi için oldukça önemlidir.

2.1.2.3. Kimyasal banyo

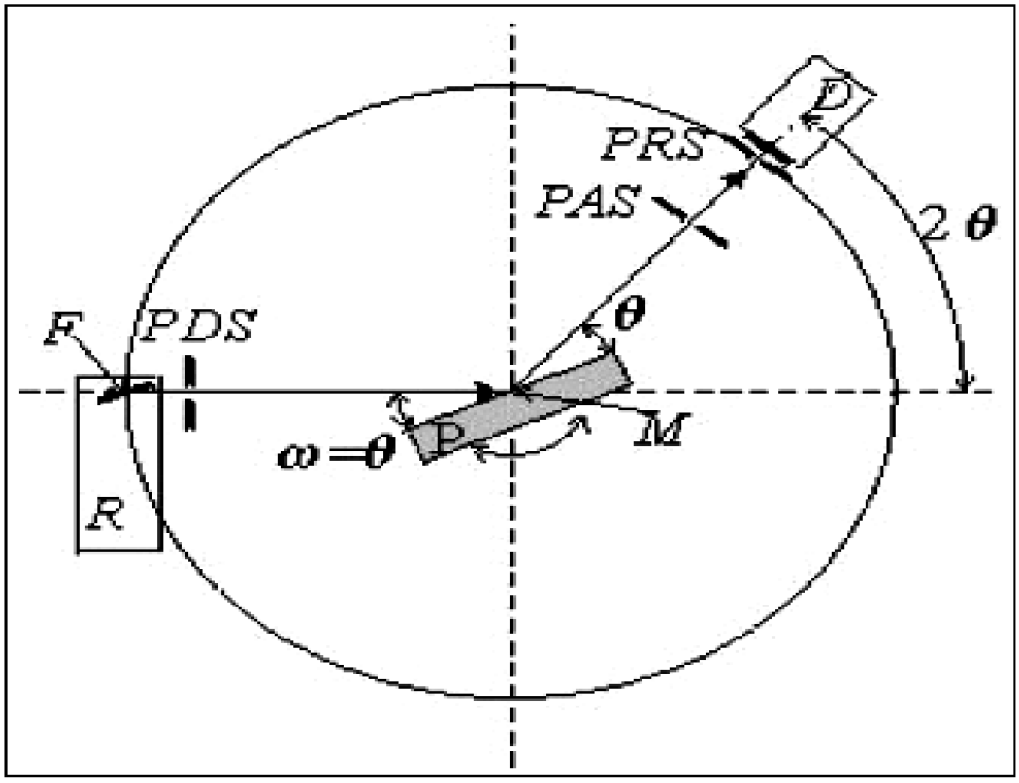
Kimyasal banyo biriktirme yönteminde elde edilecek film için gereken iyonlar tuzların karışmasıyla çözeltinin içinde oluşurlar. Filmin oluşumu alt tabakanın çözelti içerisine daldırılmasıyla tamamlanır. Altlık olarak cam dışında titanyum ve çelik gibi maddelerde kullanılabilinmektedir. Bu metot ile düşük maliyetle, kristal kusurları düşük, homojen ve basit bir şekilde film üretilebilir. Filmlerin kalınlıkları değişken çökelme süreleriyle istenilen seviyede oluşturulabilir. Kimyasal banyo biriktirme yöntemi aslında iyon reaksiyonunu yavaşlatma prensibiyle çalışır. Reaksiyonların yavaşlatılması, büyük parçacıklarının çökmelerinin engellenmesiyle mümkündür (Metin, 2002).

2.2. İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri ve X-ışını Yansıma (XRR) Yöntemi

2.2.1. X-ışını yansıma yöntemi (XRR)

XRR, ince filmlerin kalınlık tespiti için tahribatsız ve temas gerektirmeyen bir yöntemdir. Bu yöntemle yaklaşık olarak 1Å ile 3Å arasında bir hassasiyetle 2nm ile 200nm aralığında kalınlık ölçmek mümkün olabilmektedir. Ayrıca bu yöntemle film kalınlığı dışında, yüksek hassasiyette filmlerin yoğunluğu ve pürüzlülüğü belirlenebilmektedir.

XRR yöntemi, bir x-ışınının yüzeyle yaptığı açının yansıyan şiddetinin izlenmesini içerir. Bu yöntemde λ dalga boylu tek renk bir x-ışını demeti bir w = θ açısında örneğe gelir ve 2θ açısında yansıyan ışının şiddeti bir detektör tarafından kaydedilir.



Şekil 2.4. X-ışını yansıma yöntemi

Yukarıdaki şekil, w = 2θ/2 için aynasal yansımanın gerçekleştiğini göstermektedir. Bu yüzden operasyon modu, gelme açısının kırınım açısının yarısı olduğu θ /2θ şeklindedir. Yüzeydeki ve ara yüzeylerdeki yansımanın nedeni katmanların farklı elektron yoğunluğuna bağlıdır ki buda klasik optikte farklı kırılma indislerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Gelme açısı θ, kritik açı θ_c ' den küçük ise tam yansıma gerçekleşir. Çoğu malzeme için kritik açı 0.3° ten azdır. Malzemenin yoğunluğu kritik açıdan belirlenir. Kritik açıdan (θ_c) büyük açılarda meydana gelen yansımalarda farklı yüzeylerden yansıyan ışınlar girişim saçaklarına neden olur. Girişim saçaklarının periyodu ve şiddetindeki azalmalar filmin kalınlığı ve yüzey

pürüzlülüğü ile alakalıdır. Yansıma klasik teori (Fresnel denklemi) ile analiz edilebilir. Bu ölçümler için tipik ölçüm aralığı 0^o ile 5^o derece aralığındadır (θ açısı).

2.2.1.1. Film yoğunluğu

X-ışını bölgesindeki kompleks kırılma indisi 1'den biraz daha azdır ve aşağıda (2.1) bağıntısı ile verilmektedir (Gayer ve ark., 2013).

$$\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta \qquad (2.1)$$

burada δ ve β sırasıyla dağılım ve absorpsiyonu temsil eder. Atomun rezonans frekanslarından büyük frekans değerleri için δ aşağıda (2.2) denklemi gibi verilebilir.

$$\delta = \frac{e^2 n_e}{2\varepsilon_0 m(2\pi c)^2}\lambda^2 = \frac{r\lambda^2}{2\pi}n_e \qquad (2.2)$$

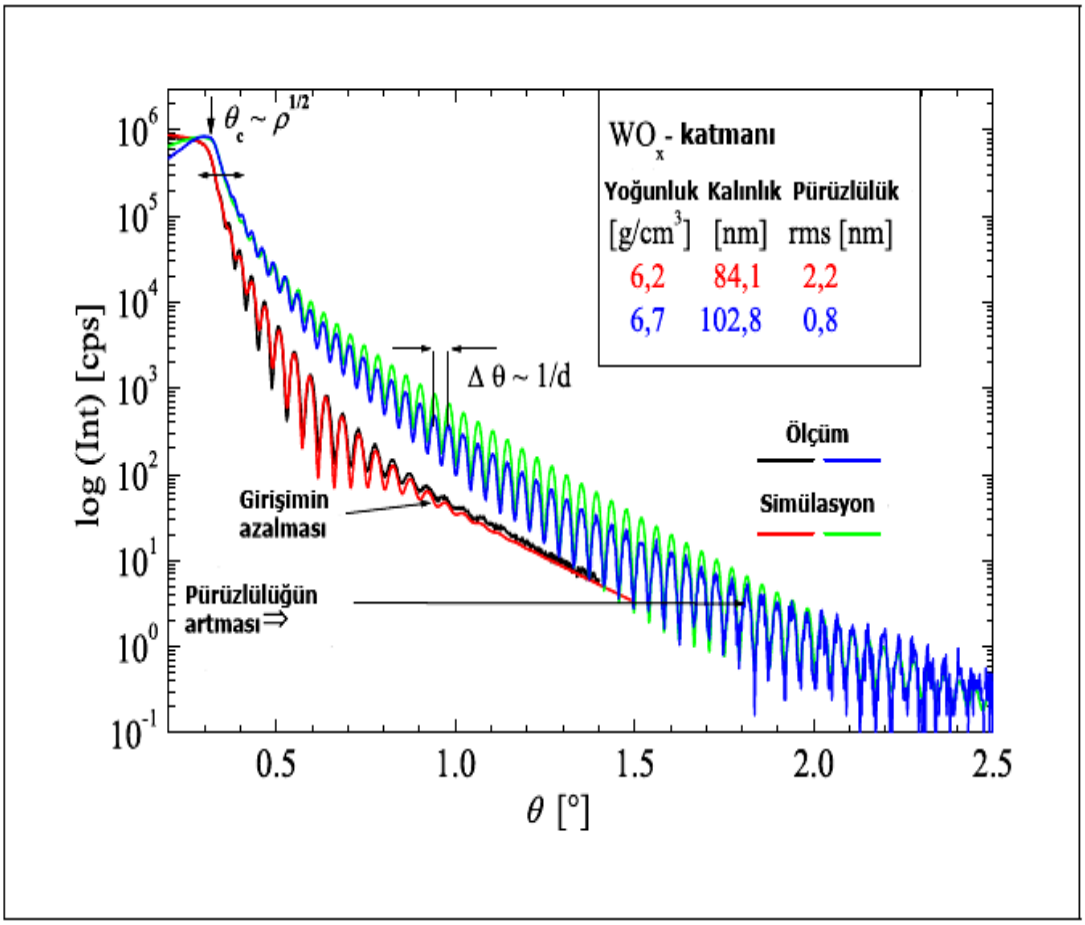
Burada r_o Bohr atomik yarıçapı ve n_e elektron yoğunluğudur. Elektron yoğunluğu, $n_e = Z.n_{atom}$ ile verilir; Z ise atom başına elektron sayısıdır. Daha kesin bir δ ifadesi için Z genellikle bir kompleks atomik form faktörü $\tilde{f} = f_0 + f'_{+i}f' = z + f' + if''$ ile değiştirilir. $f' + if''$ terimi dispersiyon ve absorbsiyon ile alakalıdır ve x-ışını absorbsiyon kenarını açıklar. Kompleks atom form faktörü hesaba katılarak aşağıdaki (2.3) denklemleri elde edilir (Yasaka, 2010).

$$\delta = \frac{r_0\lambda^2}{2\pi}\cdot\left(z + f'\right)\cdot n_{atom} \qquad \beta = \frac{r_0\lambda^2}{2\pi}\cdot f''\cdot n_{atom} \qquad (2.3)$$

δ ve β' nin büyüklükleri sırasıyla 10^{-5} ve 10^{-6} mertebesindedir. Diğer taraftan atomik konsantrasyon aşağıdaki (2.4) bağıntısı ile verildiğinden,

$$n_{atom} = \frac{N_A}{A}\cdot\rho \qquad (2.4)$$

malzemenin yoğunluğunun δ ve β değerlerden tespit edilebileceği açıktır. Burada N_A, Avogadro sayısı ve A atom ağırlığıdır. Stokiyometrisi bilinen bir bileşik malzemesinin yoğunluğu da δ ve β ifadelerinin değiştirilmesiyle belirlenebilir (Salamon ve ark., 2013).



Şekil 2.5. XRR ölçümleri [cam üzerine kaplanmış tungsten oksit (WO_x) filmin simülasyonu] (Yasaka, 2010).

İnce filmler farklı kaplama parametreleri kullanılarak hazırlanmıştır. Filmlerin farklı yoğunluklarından dolayı tam yansıma kenarındaki kayma açıkça görülmektedir. Düşük yoğunluklu örnek (düşük yansıma kenarlı) yüksek yoğunluklu örneğe göre daha kısa girişim saçakları vermektedir. Bu, düşük yoğunluğa sahip numunenin pürüzlülüğünün, daha yüksek yoğunluklu numunenin pürüzlülüğünden daha yüksek olduğunu gösterir. Numunelerin kalınlığı salınım periyodundan elde edilir.

Örnek olması açısından tek bir katmandan oluşan bir film için (WO_x filmi) XRR dataları kullanılarak yukarıdaki şekilde bahsi geçen parametreler belirlenmiştir. Nitel bir tartışma için, absorpsiyon içermeyen bir film ($\beta = 0$) düşünmek yeterlidir. Bu ölçümde yansımanın hava ile malzeme (film) arasında

olduğunu varsayalım. Havanın kırılma indisi n_{air} =1 ve filmin kırılma indisi $n_1 = 1 - \delta$ olmuş olsun. Kiritik açıdan daha küçük açılarda gelen ışın için ($\theta < \theta_c$) tam yansıma meydana gelecektir. Snell yasası ve küçük açı yaklaşımı uygulanarak, kritik açı olan θ_c aşağıda (2.5), (2.6), (2.7) ve (2.8) denklem sırası ile yazılabilir (Yasaka, 2010).

$$1 - \delta = \cos\theta_c \tag{2.5}$$

$$\approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2} \tag{2.6}$$

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta} \tag{2.7}$$

$$x = \sqrt{\frac{r_0\lambda^2}{\pi} N_A \frac{(z+f')}{A} \cdot \rho} \tag{2.8}$$

Tam yansıma açısının (kritik açı) yansıyan ışının şiddetindeki ani bir düşüşle gözlenebildiği ölçüm Şekil 2.5' de açıkça görülmektedir (Yasaka, 2010).

2.2.1.2.Film Kalınlığı

Kritik açıdan büyük açılarda ($\theta > \theta_c$) gelen x-ışını, filmin içine girer. film. Bu nedenle yansıma filmin üst ve alt yüzeylerinde meydana gelir. Alt ve üst yüzeylerden yansıyan ışınlar bir girişime neden olur ve bu girişim açıya bağlıdır. Maksimum yol farkı m inci girişim $\Delta = m\lambda$ olarak verilir. Yol farkı filmin kalınlığı cinsinden aşağıdaki (2.9), (2.10), (2.11) ve (2.12) denklem sırası gibi ifade edilebilir (Yasaka, 2010).

$$m\lambda = \Delta = 2d\tilde{N}_{x,1}(\theta_m) \tag{2.9}$$

$$= 2d\sqrt{\theta_m^2 - 2\delta} \tag{2.10}$$

$$\theta_m^2 \approx m^2 \frac{\lambda^2}{4d^2} + 2\delta \tag{2.11}$$

$$= m^2 \frac{\lambda}{4d^2} + \theta_c^2 \tag{2.12}$$

Girişim desenindeki iki komşu maksimum ve minimum (m+1 ve m) arasındaki fark ve filmin kalınlığı aşağıdaki (2.13) ve (2.14) denklemler ile bulunabilir (Yasaka, 2010).

$$d \approx \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{\theta_{m+1}^2 - \theta_C^2} - \sqrt{\theta_m^2 - \theta_C^2}} \quad (2.13)$$

$$d \approx \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\theta_{m+1} - \theta_m}, \qquad f'ur \;\; \theta_m >> \theta_C \quad (2.14)$$

Yüksek açısal aralıklardaki ölçümlerde filmin kalınlığı 1 Å'dan daha iyi bir hassasiyetle belirlenebilmektedir. Kalınlığın etkisi Şekil 2.5' de görülmektedir (Yasaka, 2010).

2.2.1.3.Yüzey pürüzlülüğü

XRR ölçümlerinden belirlenen bir başka önemli özellikte yüzey ve arayüzey-pürüzlülüğüdür. Pürüzlülük, dağınık olarak saçılmaya ve dolayısıyla daha düşük şiddetli aynasal yansımaya neden olur. Yüzey pürüzlülüğünün Fresnel yansıma sabiti $\rho_{v,h}$ 'a etkisi olmaktadır. Fresnel yansıma sabiti, standart sapma $\rho_{v,h}$ ve kalınlık d göz önünde bulundurularak aşağıdaki (2.15) denklemi gibi ifade edilmektedir (Yasaka, 2010).

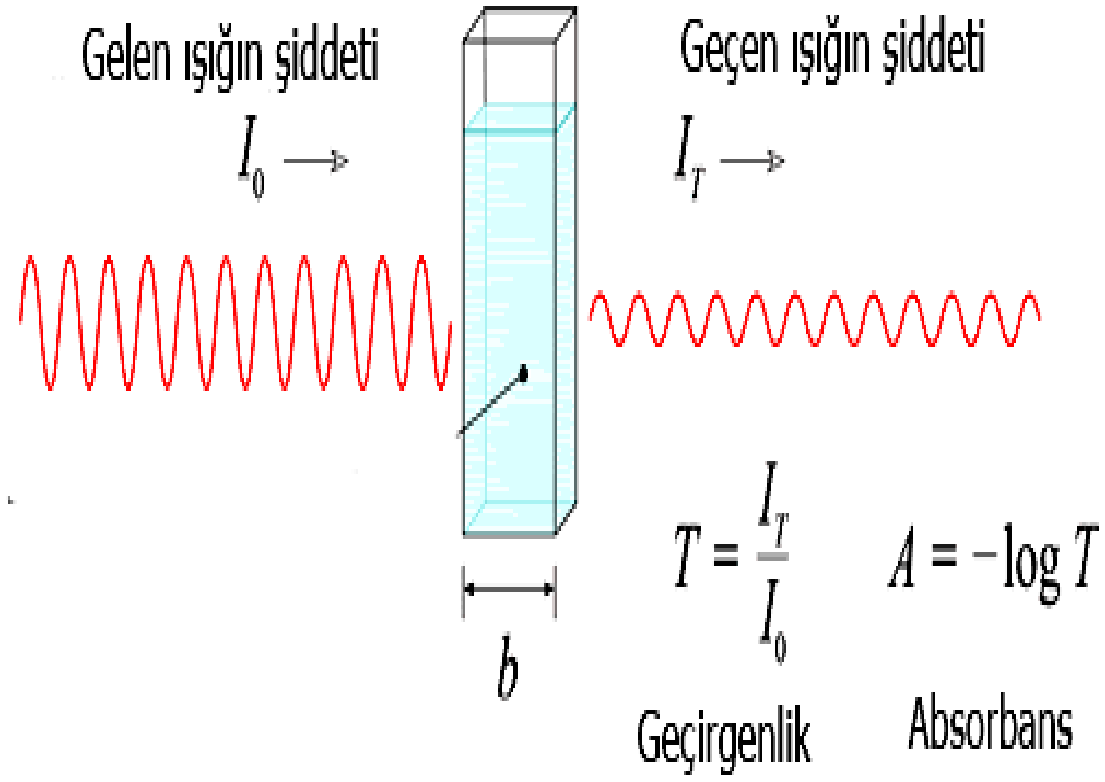
$$\delta_{v,h} \cdot \exp\left(-\frac{d}{2\sigma^2}\right) \quad (2.15)$$

Pürüzlülüğün etkisi Şekil 2.5'de açıkça görülmektedir.

2.3. İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri

2.3.1. Geçirgenlik ve absorbans

Optik yoğunluk (OD) olarak da bilinen Absorbans (A), bir malzeme tarafından emilen ışığın miktarıdır. Geçirgenlik (T) ise, bir malzemeden geçen ışığın miktarıdır. Absorbans ve %T geçirgenlik genellikle spektrofotometri de kullanılır ve aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:



Şekil 2.6. Geçirgenlik ve absorbans (Ingle ve Crouch, 1988).

Geçen ışığın yüzdelik oranı ise aşağıdaki (2.16) denklemi ile verilir (Ingle ve Crouch, 1988).

$$T(\%) = 100(I_T/I_o) \quad (2.16)$$

Beer-lambert kanunu, bir madde içerisindeki ışığın geçirgenliğini ifade eden **T** ile soğurulma katsayısını ifade eden α ve ışığın madde içinde kat ettiği uzaklığı ifade eden (optik yol mesafesi) *d* 'nın çarpımı arasında logaritmik ilişki olduğunu ifade eden formül aşağıda (2.17) ile verilmiştir. (Ingle ve Crouch, 1988).

$$I = I_o e^{-\alpha d} \quad (2.17)$$

2.3.2. Absorpsiyon katsayısı (α)

Absorpsiyon katsayısı (α), belirli bir dalga boyundaki bir malzeme ışığının absorbe edilmeden önce ne kadar uzağa nüfuz edebileceğini belirler. Düşük

absorpsiyon katsayısına sahip bir materyalde, ışık sadece zayıf bir şekilde emilir ve materyal yeterince inceyse, o dalga boyuna karşı şeffaf görünecektir. Absorpsiyon katsayısı malzemeye ve ayrıca absorbe edilen ışığın dalga boyuna bağlıdır. Absorpsiyon katsayısı aşağıdaki (2.18) bağıntısı ile verilir (Mahjabin ve ark, 2021).

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.18)$$

2.3.3. Yasak bant enerjisi

Amorf yarı iletkenlerin optik bant aralığını veya Tauc bant aralığını belirlemek için bir Tauc grafiği kullanılır.Tauc metodunda kullanılan bağıntı aşağıdaki (2.19) denklemi gibidir (Tauc, 1974).

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.19)$$

burada h Planck sabiti, α absorpsiyon katsayısı, ν frekans, E_g yasak bant aralığı ve A bir sabittir. Doğrudan izin verilen geçişler için bu formülde n, 1/2' ye eşittir (Aslan ve ark., 2013).

"Bu metotla UV-Visible Spektroskopisi kullanılarak elde edilen absorbsiyon spektrumu ile yasak enerji aralığı hesaplanabilmektedir. Elde edilen filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenebilmesi için $(\alpha h\upsilon)^2$ ' nin hυ'ye göre değişim grafikleri çizdirilir. Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultusunun hυ eksenini, $(\alpha h\upsilon)^2 = 0$' da kestiği noktanın enerji değerleri, filmlerin yasak enerji aralıkları olarak belirlenir. Bu metot Tauc Metodu olarak bilinir" (Tauc, 1974).

2.3.4. Kırılma indisi (n) ve zayıflama katsayısı (K)

Bir maddenin kırılma indisi demek o madde içerisinde yol alan ışığın veya diğer elektromanyetik dalgaların boşlukta yol alan ışığa kıyasla ne kadar yavaş ilerlediğini gösteren katsayı demektir. Bu katsayı *n* sembolü ile gösterilir ve (2.20) bağıntısı ile elde edilir (Aslan ve ark., 2013).

$$n = c/v \quad (2.20)$$

Denklem (2.20)' de *c* sembolü ışığın boşluktaki hızını, *v* sembolü ise madde içindeki hızını temsil eder. Kompleks kırılma indisi ise aşağıdaki (2.21) bağıntısı ile elde edilebilmektedir.

$$n^* = n + iK \tag{2.21}$$

Burada K zayıflama katsayısıdır. Zayıflama katsayısı, kırılma indisinin imajiner kısmını temsil eder ve saçılma ve soğurmadan kaynaklanan toplam optiksel kayıp ile ilgilidir. Zayıflama katsayısı aşağıdaki (2.22) bağıntısı ile verilir.

$$K = \frac{\lambda_\alpha}{4\pi} \tag{2.22}$$

Burada λ dalgaboyudur. Zayıflama katsayısı (K), reflaktans (R) ve kırılma indisi (n) arasında ise (2.23) deki gibi bir bağıntı vardır (Goktas, 2017).

$$n = \frac{1+n}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2} \tag{2.23}$$

2.3.5. Dielektrik sabiti

Dielektrik sabiti, bir malzemenin harici olarak uygulanan bir elektrik alanı tarafından elektriksel olarak nasıl polarize edildiğinin bir ölçüsüdür. Kompleks dielektrik sabiti aşağıdaki (2.24) bağıntısı ile verilir (Mahjabin ve ark, 2021).

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \tag{2.24}$$

Burada ε_r ve ε_i sırasıyla reel ve imajinerdielektrik sabitleridir. Reel ve imajine rdielektrik sabitleri aşağıdaki (2.25) ve (2.26) bağıntılarıyla belirlenebilmektedir (Mahjabin ve ark, 2021).

$$\varepsilon_r = n^2 - K^2 \tag{2.25}$$

$$\varepsilon_i = 2nK \tag{2.26}$$

Dielektrik sabitinin imajiner kısmı malzemenin dielektrik kayıpları ile ilgili bir parametredir. Reel dielektrik sabiti ise malzemenin uygulanan bir dış elektrik alan altında kutuplanabilirliğinin bir ölçüsüdür.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

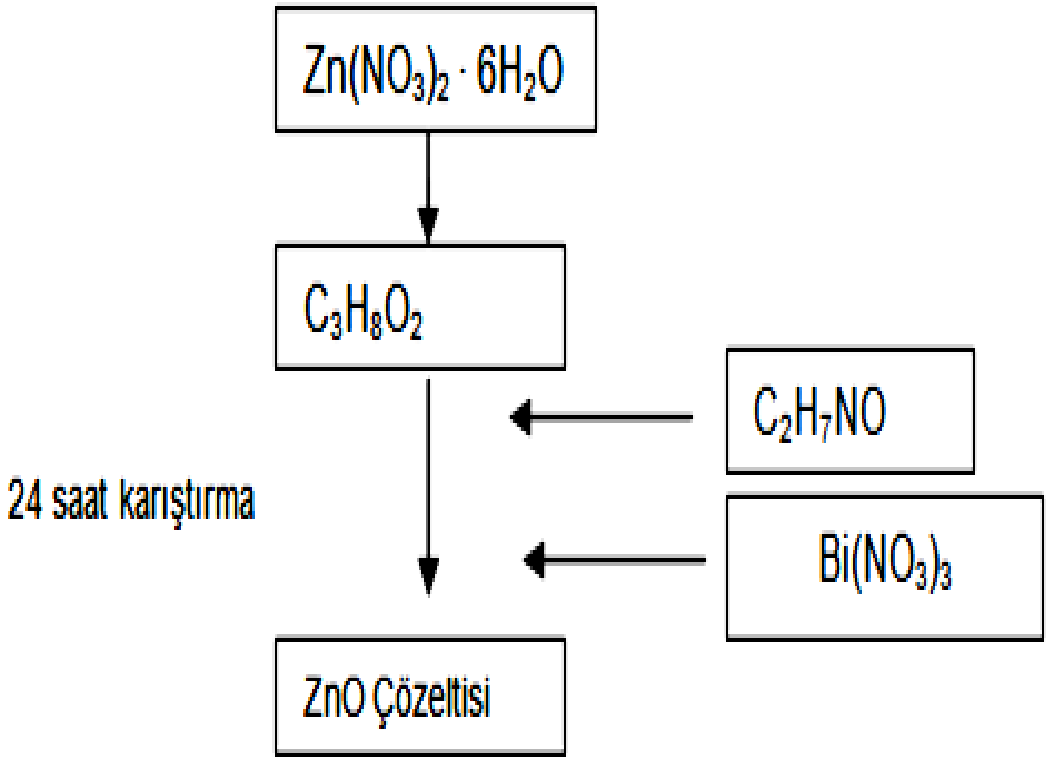
3.1.1. Çözeltinin hazırlanması

ZnO çözeltisinin hazırlanmasında kullanılacak başlıca kimyasalların listesi Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. ZnO çözeltilerinin başlangıç kimyasalları

Kimyasal Bileşik	Formülü
Çinko asetat dihidtrat	$z_n(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
2-metoksietanol	$C_3H_8O_2$
Etanolamin	C_2H_7NO
Bizmut nitrat	$B_i(NO_3)_3$

Çinko kimyasalı 2-metoksietanol ve etanolamin karışımında manyetik karıştırıcı ile çözüldükten sonra aynı çözeltiye bizmut prekürsör eklenmiştir. Çinko asetat dihidtrat kimyasalından 1.646 gr, 2-metoksietanol kimyasalından 36 ml, etanolamin kimyasalından 0.25 ml kullanılmıştır. Bizmut nitrat kimyasalı ise, Bi/Zn molar oranları sırasıyla %1, %2, %3, %4 ve %10 olacak şekilde çözülmüş olan ZnO çözeltisine eklenmiştir. Bu şekilde %1, %2, %3, %4 ve %10 Bizmut katkılı ZnO çözeltiler elde edilmiştir. ZnO çözeltisinin hazırlanma şeması Şekil 1' de gösterilmiştir.

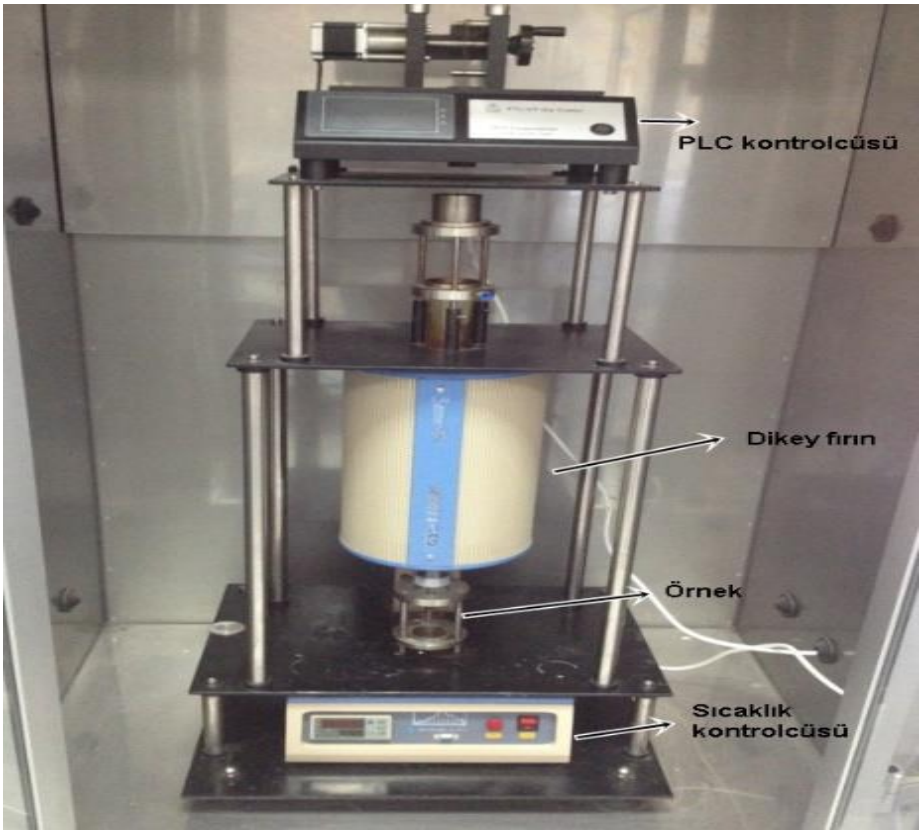


Şekil 3.1. ZnO çözeltisinin hazırlanma şeması

3.1.2. Kaplama işlemi ve film oluşturulması

Kaplama işlemi yapılmadan önce cam altlıklar 1cm x 5 cm ebatlarında kesilmiştir. Daha sonra ultrasonik banyoda izopropanol ve saf su ile temizlenmiştir. Ön temizleme işleminden geçen cam altlıklar oksijen plazma sisteminde 50 W güç altında 3 dk süre ile yüzey temizliği yapılmıştır. Bu şekilde yüzeydeki karbon kalıntılarının uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Çözeltiler ve altlıklar hazırlandıktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Kullanılan sistemin görüntüsü Şekil 3.2'deki gibidir.



Şekil 3.2. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi

Bu sistemi oluşturan kısımlar sırasıyla bilgisayar (1), adım motoru bağlantı kablosu (2), adım motoru kontrol devresi (3), kontrol edilebilir adım motoru (4), rezistans sarım (5), sıcaklık kontrol ünitesi (6) , numune (7) ve çözelti (8).

Cam altlıklar çözeltiye daldırıldıktan sonra 20 cm /dk hızla yukarı doğru çekilmiştir. Dikey fırın sıcaklığı 300 ^{o}C olarak ayarlanmıştır. Cam yüzeye yapışan çözeltiler dikey fırında kurutma işlemi sonucu ince filmlere dönüşmüştür. Bu şekilde çözeltideki organik bileşikler uzaklaştırılarak, metal oksit tabakanın oluşması sağlanmıştır. Kaplama işlemi tüm örnekler için 15 kez tekrarlanmıştır.

Kaplama işleminden sonra elde edilen filmler henüz amorf yapıda olduklarından, kristal yapının oluşabilmesi için uygun sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmaları gerekir. Tavlama ortamının filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerine etkisini inceleyebilmek için filmler kül fırında 500 ^{o}C sıcaklıkta 45 dk süre ile tavlanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Filmlerin karakterizasyonu

3.2.1.1. X-ışını kırınımı analizi (XRD)

X-ışını kırınımı kristallerin yapı tayininde kullanılan bir yöntemdir. Sol-jel yöntemiyle hazırladığımız filmlerin kristalik yapılarını inceleyebilmek için x-ışını kırınım analizi, RigakuUltima III difraktometresinde $CuK_\alpha(\lambda = 1{,}5418Å)$ ışınımı kullanılarak 40 kV, 30 mA altında yapılmıştır. Ölçümler, oda sıcaklığında, $10^o \leq 2\theta \leq 60^o$ aralığında 0,02º' lik adımlarla elde edilmiştir.



Şekil 3.3. RigakuUltima III difraktometresi

3.2.1.2. UV-vis spektrometresi ölçümleri

Hazırlanan filmlerin optiksel parametrelerinin belirlenmesi için UV-Vis spektrometresi ile 200 -1100 nm dalgaboyları aralığında geçirgenlik (T) ve absorbans (A) grafikleri elde edilmiştir. Şekil 3.4'de kullanılan UV-Vis spektrometresinin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.4 Perkin Elmer 45 UV-VIS Spektrometresi

3.2.1.3. X-ışını yansıma (XRR) ölçümleri

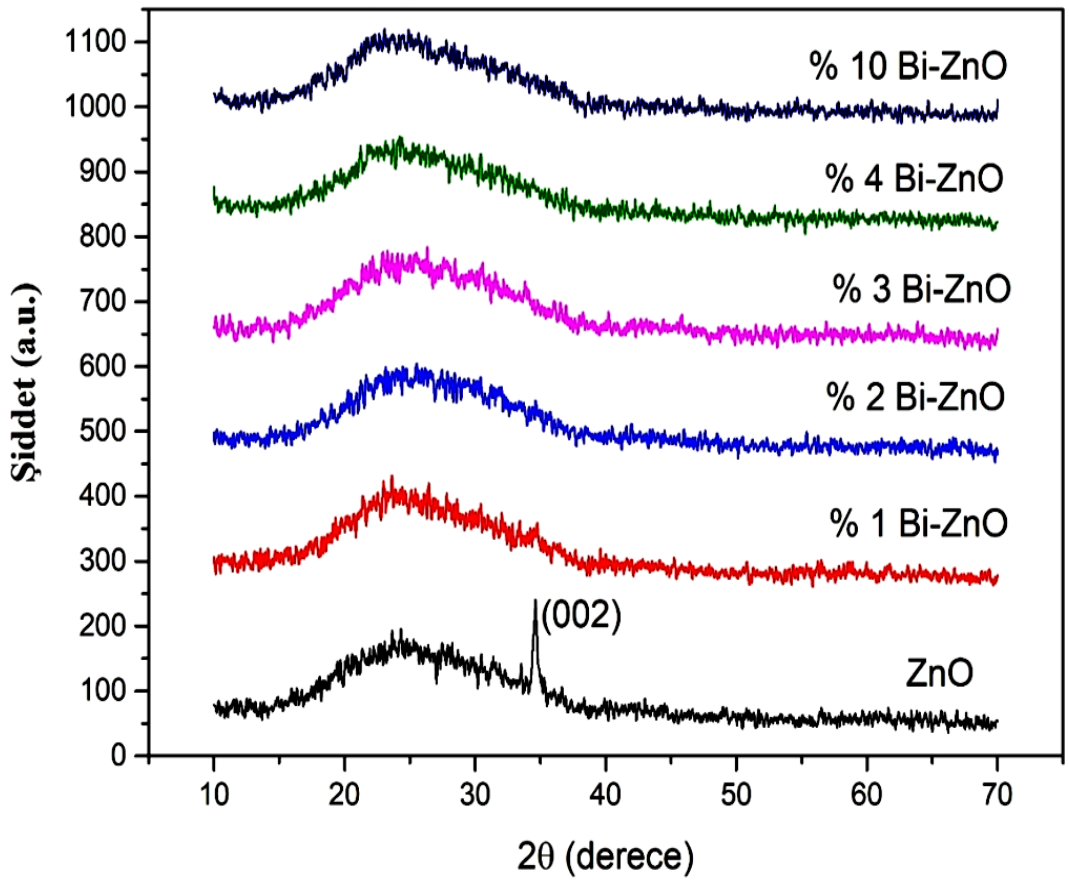
XRR ölçümleri CuK_α (λ = 1,5418 Å) ışınımı kullanılarak $2\theta = 0$ ile 10^o aralığında 0.01 derece adımlarla oda sıcaklığında alınmıştır. Ölçüm hızı 0.67^o /dk' dır. Sistemin çalışma parametreleri 40 kV ve 30 mA olarak ayarlanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Yapısal Özellikler

4.1.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Şekil 4.1 de hazırlanan örneklerin 2θ = 10° ile 20° aralığında 0.02° adımlarla alınan XRD sonuçları verilmiştir.



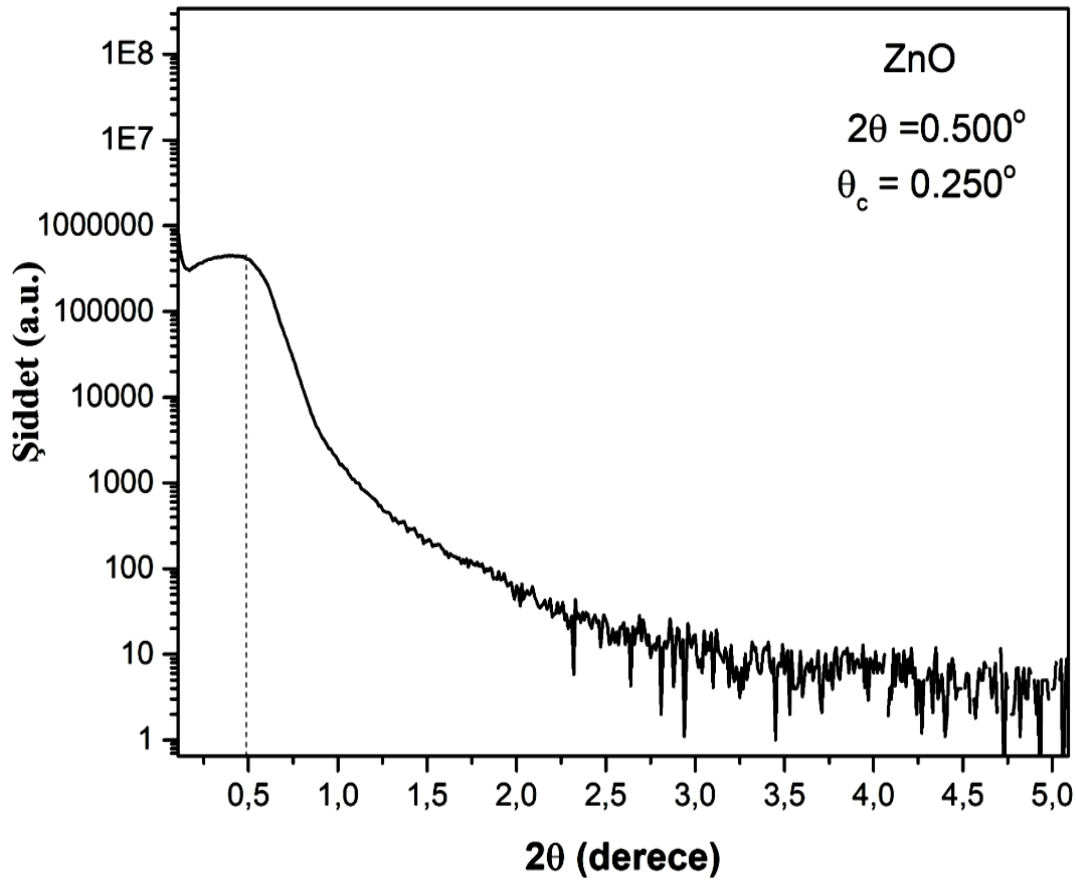
Şekil 4.1 Tüm numunelerin XRR analizi

Şekil 4.1 deki grafikte katkısız ZnO ince filmler için 2θ =34.8° de çıkan pik (002) Miller indisli hekzagonal kristal yapılı çinko okside aittir. Bu sonuç literatürle uyumludur (Keşkenler ve ark., 2014; Tumbul ve ark., 2018). Örneklere sırasıyla %1, %2, %3, %4ve %10 Bi/Zn molar oranlarında bizmut katıldığında (002) Miller indisli pik ortadan kaybolmaktadır. Bunun nedeni bizmutun atom numarasının (83)

çinkonun atom numarasından (30) büyük oluşudur. Büyük atom numaralı bir element, daha küçük atom numaralı elementlerle oluşmuş bir kristal içerisine girdiğinde, kristal örgü kafesinde düzensizliğe neden olmuş ve kristalik düzen bozulduğu için yansıyan x-ışınlarının yıkıcı girişim yapmalarına sağlamıştır. Bu sonuç literatürle uyum içerisindedir. Keşkenler ve ark. (2014), bizmut katkılı ZnO ince filmlerle ilgili yapmış oldukları çalışmada, %3 ve üzerindeki molar oranlarda bizmut katıldıktan sonra XRD piklerinde azalma meydana geldiğini ve yok olduğunu gözlemişlerdir (Keşkenler ve ark., 2014).

4.1.2. X-ışını yansıma (XRR) analizi

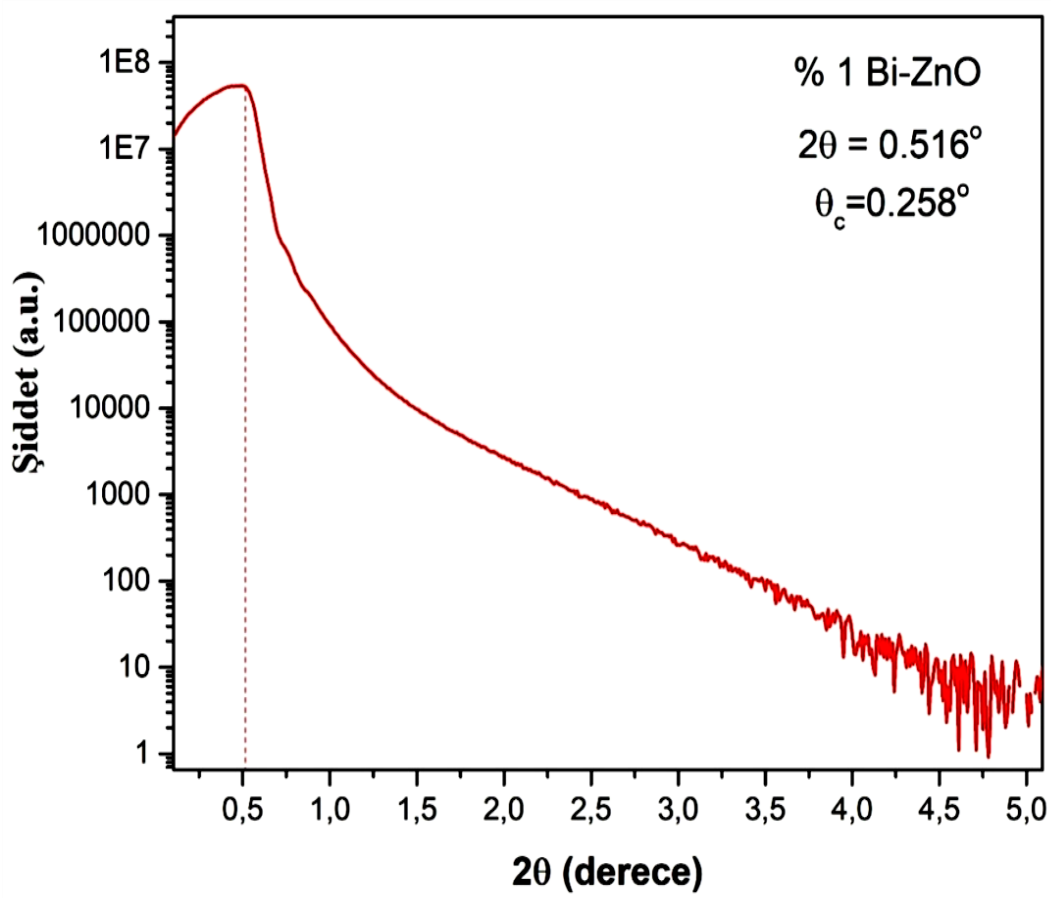
Hazırlanan örneklerin x-ışını yansıma analizi 2θ =0.01° ile 10° aralığında 0.01° adımlarla yapılmıştır. Şekil 4.2' de katkısız ZnO ince filmlerin XRR grafiği verilmiştir.



Şekil 4.2. Katkısız ZnO'nun XRR analizi

Şekil 4.2' ye göre 2θ = 0.500° iken yansıyan x-ışınlarının şiddeti azalmaya başlamıştır. Girişim yapan X-ışınlarının şiddetindeki bu azalma gelen x-ışının normalle yaptığı açı kritik açıya eşit olduğu zaman meydana gelir. Grafikteki 2θ açısının yarısı kritik açıya eşittir. Kritik açı katkısız ZnO filmler için 0.250° olarak belirlenmiştir.

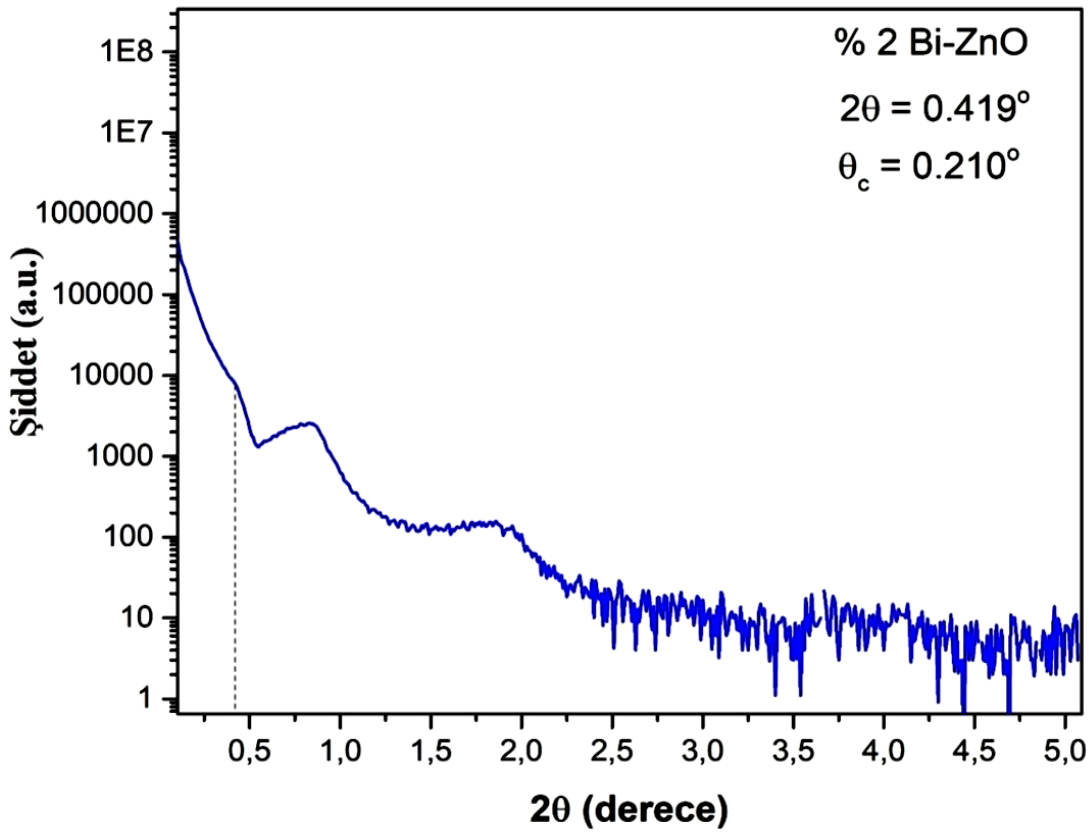
Şekil 4.3' de %1 Bi-ZnO katkılı ince filmlerin XRR grafiği verilmiştir.



Şekil 4.3. %1 Bi katkılı ZnO'nun XRR analizi

Şekil 4.3'e göre %1 molar oranda bizmut katkılı filmlerin kritik açıları 0.258° olarak belirlenmiştir. Katkısız filmlere göre 0.008° derecelik bir fark oluşmaktadır. Bu fark filmin yoğunluğunda da değişmeye neden olacaktır. Çünkü önceki çalışmalar kısmında da belirtildiği gibi filmlerin yoğunluğu kritik açı ile doğrudan ilişkilidir.

Şekil 4.4' de ise %2 bizmut katkılı örneklerin XRR grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.4. %2 Bi katkılı ZnO'nun XRR analizi

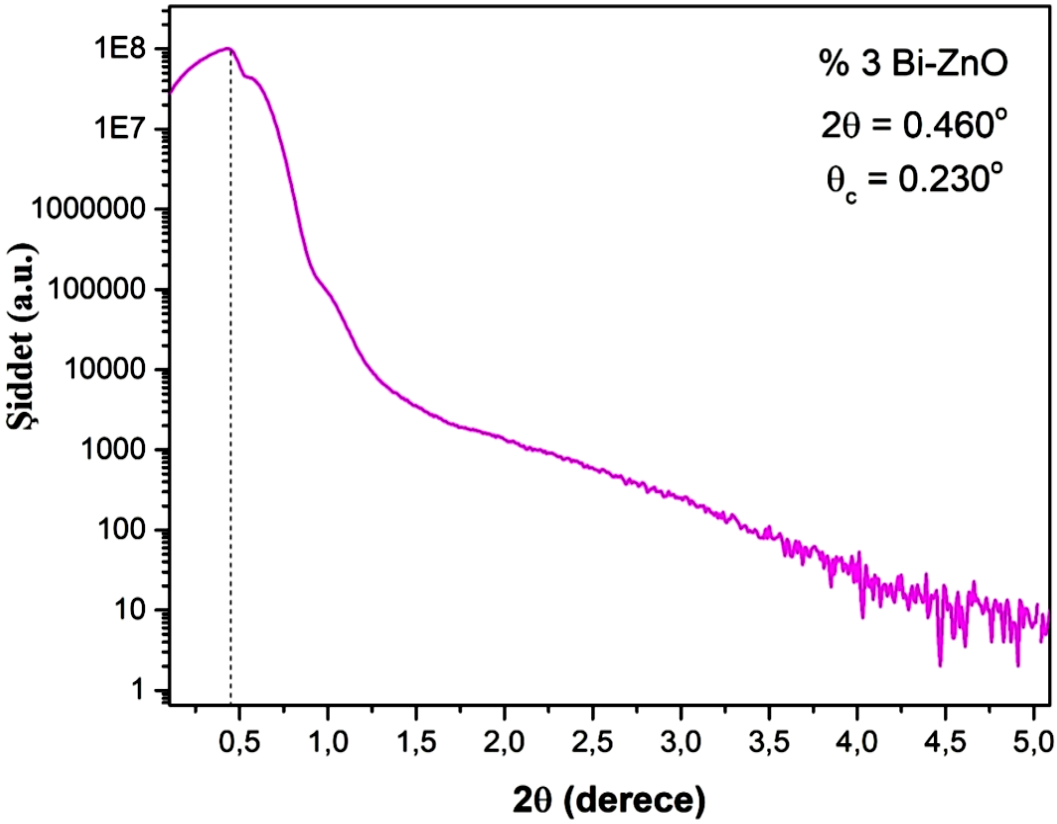
Şekil 4.4'deki sonuca göre kritik açıda, katkısız örneklere göre 0.040°lik bir azalma söz konusudur. Ayrıca grafikte de görüldüğü gibi girişim desenleri oluşmaktadır. Grafikteki tepe ve çukur notlarının oluşması film kalınlıkları ile ilgilidir. Daha önceden de belirtildiği gibi iki tepe noktası arasındaki açı farkı filmin kalınlığı ile ilişkilidir. Denklem (2.14) belirtildiği gibi XRR yöntemiyle ince filmlerin kalınlığı aşağıdaki formülle belirlenebilir.

$$d \approx \frac{\lambda}{2}\frac{1}{\theta_{m+1}-\theta_m} \qquad (2.14)$$

Burada θ_{m+1} ve θ_m açıları XRR grafiğindeki ardışık iki tepeye karşılık gelen açıların radyan cinsinden değerleridir. Şekil 4.4' deki iki tepe için açılar sırasıyla 0.835° ve 1.890° olarak belirlenmiştir. Bu açılar 2θ açılarına karşılık geldiği için

ikiye bölünmelidir. Bu durumda açıların yarısı sırasıyla 0.418º ve 0.945º olarak belirlenmiştir. Bu açılarında radyan değerleri sırasıyla 0.0072954762733 ve 0.016493361431olmaktadır. Bu radyan değerler ve λ=0.154 nm değeri formülde yerine yazıldığında %2 Bi katkılı filmlerin kalınlıkları ~8.3 nm olarak hesaplanmıştır.

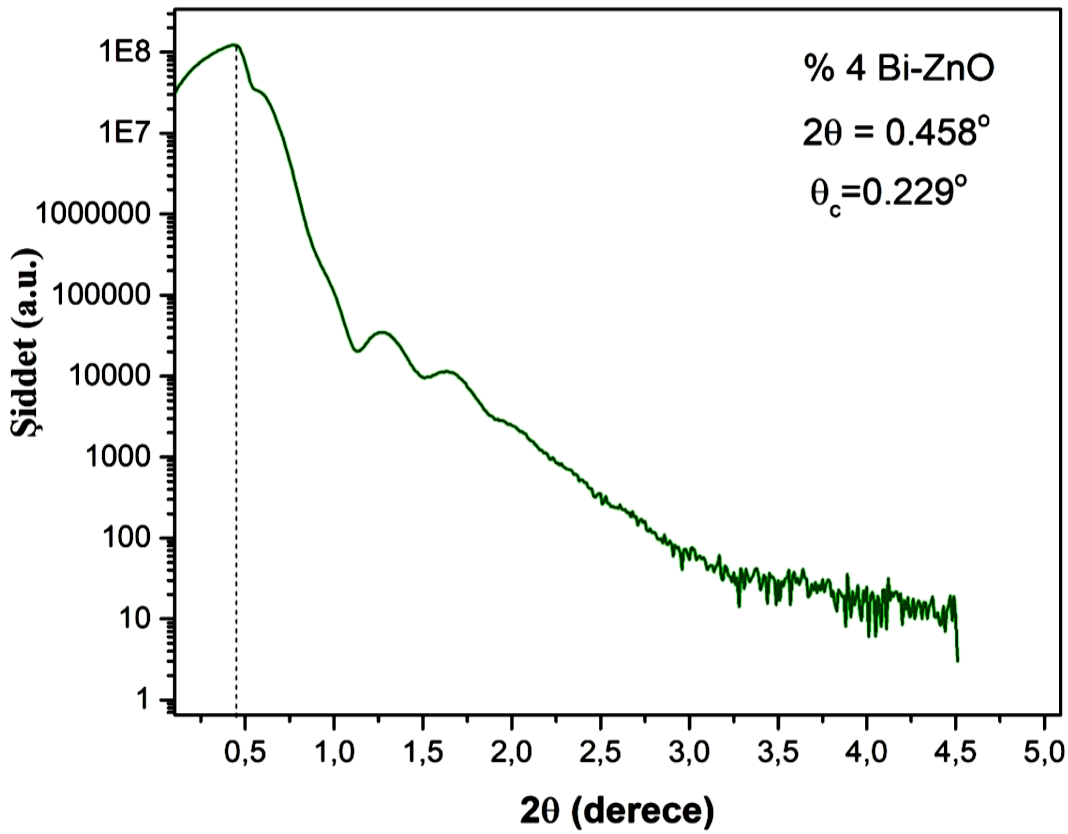
Şekil 4.5'de %3 bizmut katkılı örnekler için alınan XRR'ı verilmiştir.



Şekil 4.5. %3 Bi katkılı ZnO'nun XRR analizi

%3 bizmut katkılı örnekler de de katkısız örneklere göre kritik açıda azalma olmaktadır. Bu örneklerdeki azalma 0.020º kadardır. Ayrıca %3 Bi katkılı örneklere göre tepe ve çukur sayılarında azalma meydana gelmiştir.

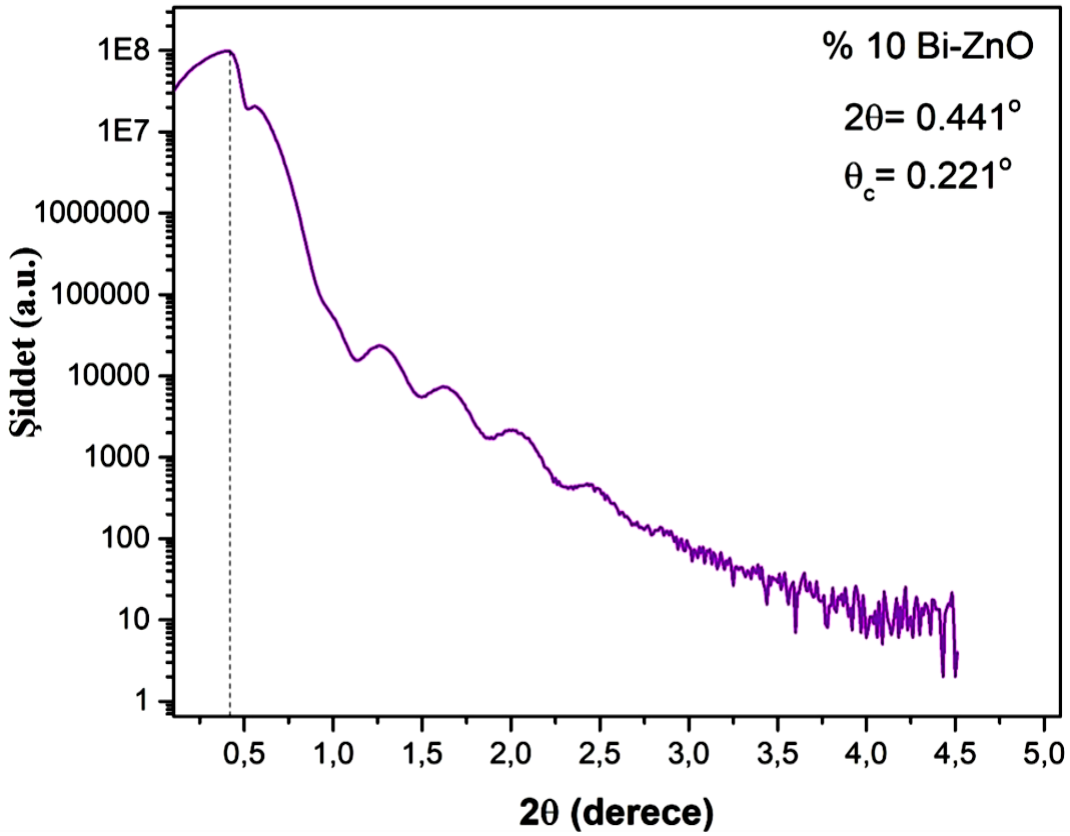
Şekil 4.6'de %4 bizmut katkılı örneklerin XRR analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.6. %4 Bi katkılı ZnO'nun XRR analizi

Şekil 4.6'daki sonuca göre %4 bizmut katkılı filmlerin kritik açıları 0.229º olmaktadır. Bu değer katkısız örneklere göre 0.021º derece kadar azdır. Bu grafikte de en az iki ardışık tepe gözlenebildiği için 4.13 verilen denklem kullanılarak filmlerin kalınlığı hesaplanmıştır. %4 Bi katkılı filmlerin kalınlıkları yaklaşık olarak 22 nm' dir.

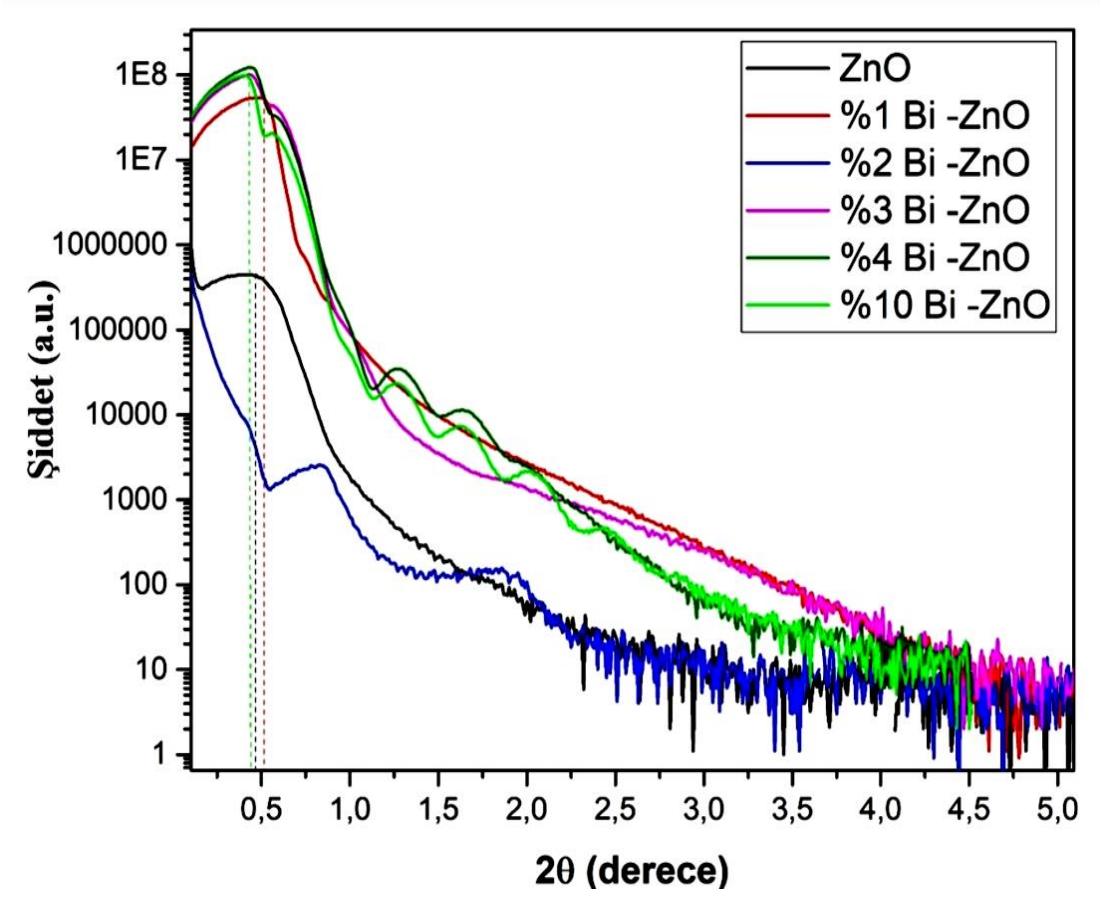
Şekil 4.7'de ise %10 bizmut katkılı örneklerin XRR grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.7. %10 Bi katkılı ZnO'nun XRR analizi

Şekil 4.7' de %10 bizmut katkılı örneklerin ise kritik açısı 0.221° olarak belirlenmiştir. Bu değer katkısız örneklerin kritik açılarına göre 0.029° kadar azdır. Genel olarak filmlere bizmut katıldığında kritik açıda azalma olduğu söylenebilir. Bu da bizmut katılması ile filmlerin yoğunluğunun azaldığı anlamına gelir. %10 Bi katkılı ZnO filmlerin kalınlıkları ise XRR yöntemine göre yaklaşık olarak 24 nm' dir.

Şekil 4.8'deki grafikte ise tüm filmlerin XRR grafikleri birlikte çizilmiştir.

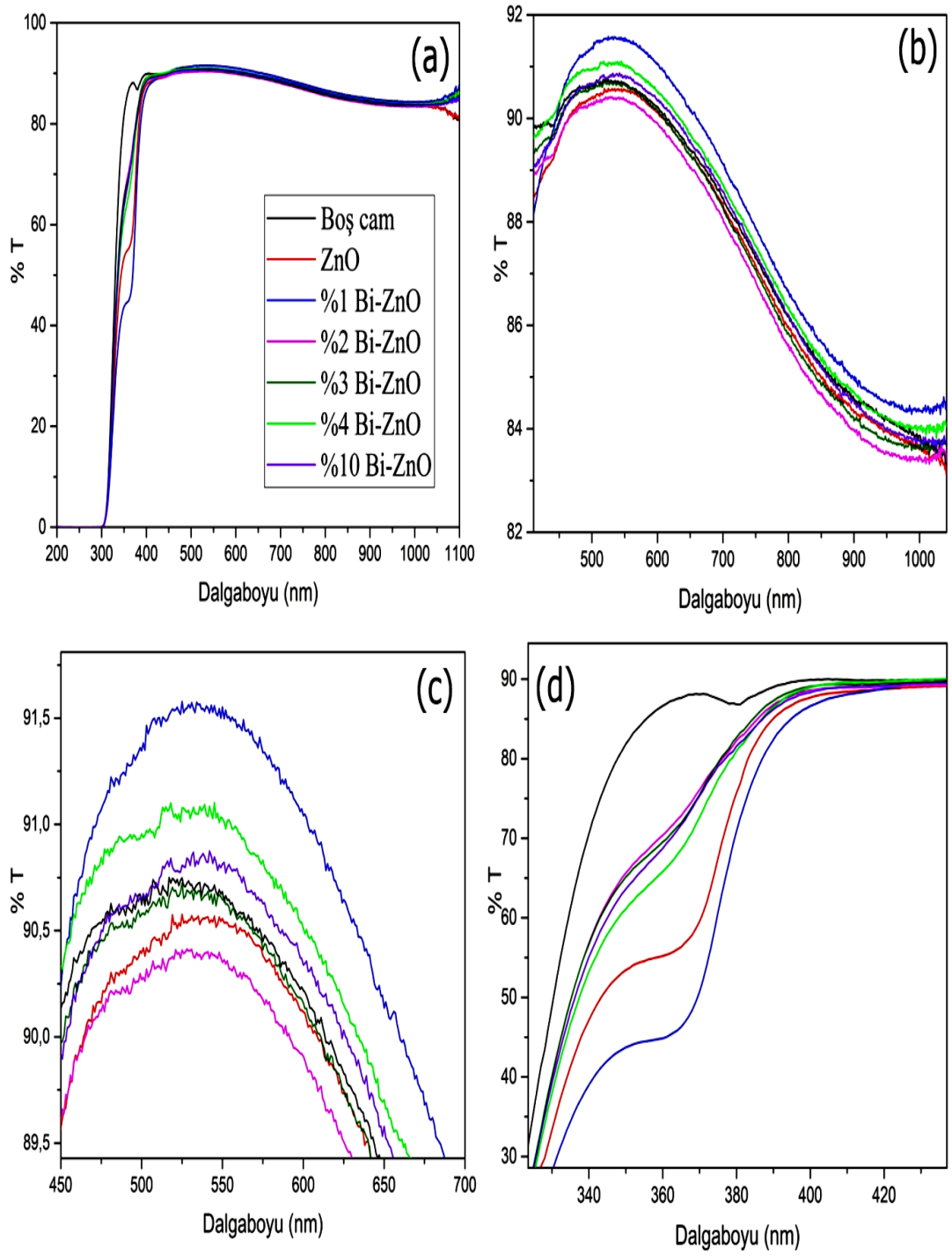


Şekil 4.8. Filmlerin XRR ölçümleri

Şekil 4.8'deki grafikten de görüleceği gibi kritik açı katkılı filmlerde sola doğru kaymaktadır, yani katkısız örneklere göre azalmaktadır.

4.2. Optiksel özellikler

Hazırlanan örneklerin UV-Vis spektrometre ölçümleri 200 nm ile 1100 nm aralığında alınmıştır. Kıyaslama yapmak için boş camın (film kaplı olmayan) da optiksel geçirgenliği alınmıştır.

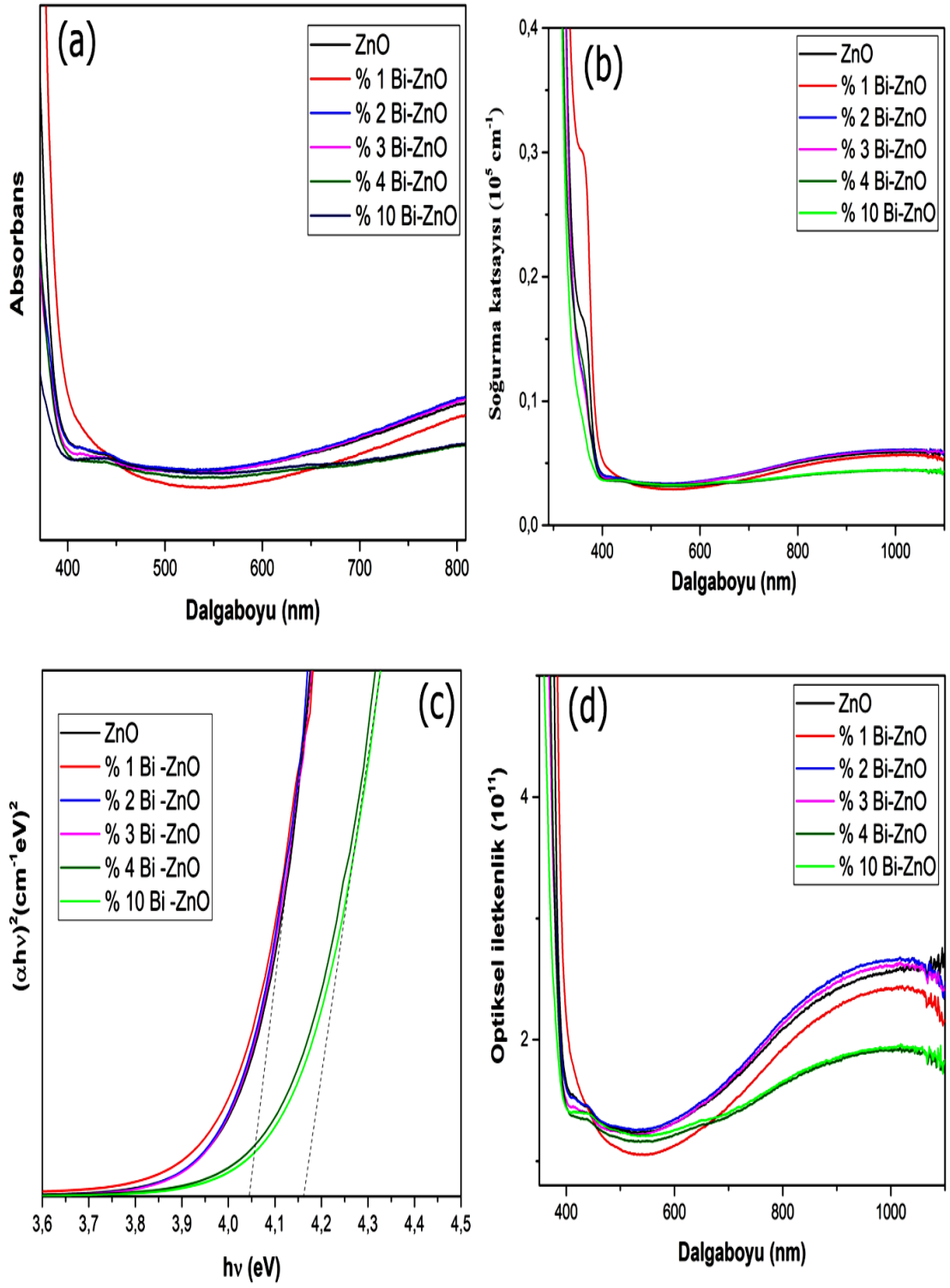


Şekil 4.9. Katkılı ve katkısız ince filmlerin UV-Vis spektrometre ölçümleri

Şekil 4.9.b ve Şekil 4.9.c' ye bakıldığında %1, %4 ve %10 bizmut katkılı filmlerin (mavi, yeşil ve mor çizgili grafikler) optiksel geçirgenlikleri kaplı olmayan camlara (siyah çizgili grafik) göre artmaktadır. Genellikle bir cama bir film kaplandığı zaman camın geçirgenliği azalmaktadır. Fakat, buradaki camın geçirgenliğindeki artışın nedeni %1, %4 ve %10 Bi katkılı filmlerin anti-reflektif özellik göstermeleridir. Bilindiği gibi gelen ışının dalga boyu, camın kırılma indisi, filmin kırılma indisi ve filmin kalınlığı ayarlandığında gelen ışığın bir kısmının yansıması önlenerek tekrar camdan geçmesi sağlanabilmektedir. Bu özel durumda camın optiksel geçirgenliği de artabilmektedir. Ayrıca Şekil 4.9.b ve Şekil 4.9.c'ye tekrar bakıldığında katkısız ZnO kaplı camların geçirgenlikleri kaplı olmayan cama göre daha düşüktür. Buradan çıkarılacak sonuç şudur; örneklere bizmut katıldığında filmlerin kırılma indisleri değişmekte ve filmlere anti reflektif özellik katmaktadır.

Şekil 4.9.d' de ise 400 nm' nin altındaki bölgede optiksel geçirgenlikler kaplı olmayan cama göre daha azdır. Bunun açıklaması ise kırılma indisinin dalga boyuna bağlı bir nicelik olmasıdır. Malzemelerin kırılma indisleri her dalga boyuna göre farklı bir değer verdiği için görünür bölgedeki anti reflektif özellik görülmesi için gerekli şartlar oluşmamıştır denebilir.

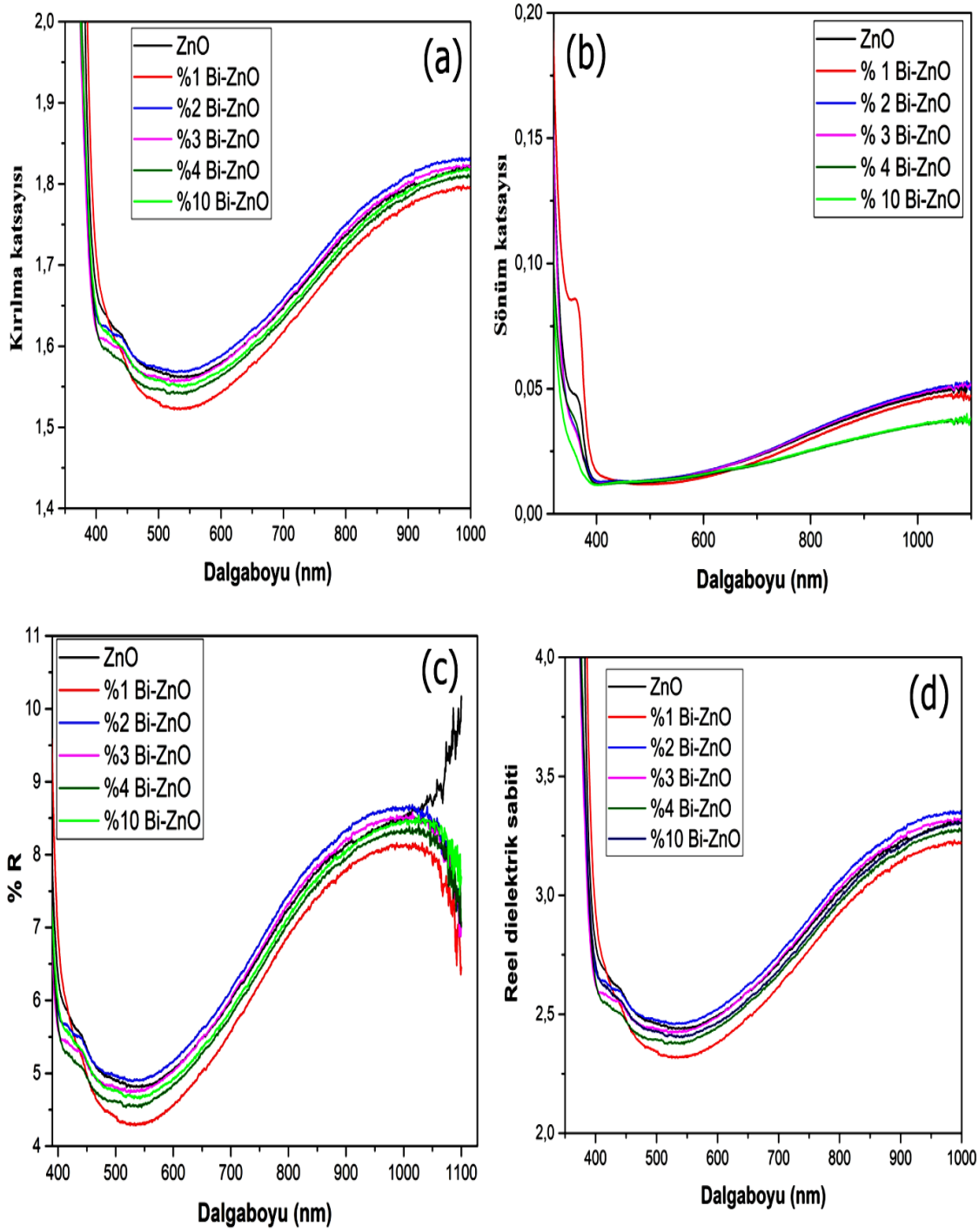
Şekil 4.10'da hazırlanan örneklerin soğurma, soğurma katsayısı, optiksel iletkenlik ve optik yasak bant aralığı grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.10. Filmlerin optiksel iletkenlik ve yasak bant aralığı grafikleri

Şekil 4.10.a' ya bakıldığında %1 bizmut katkılı filmlerin 450 nm ile 650 nm aralığında ışığı soğurma özelliği diğer örneklere göre daha azdır. Bu sonuç geçirgenlik grafiği ile uyumludur. Bu örneklerin 450 nm' den aşağıdaki dalga boylarında ise soğurganlıkları diğer örneklere göre daha yüksektir. Daha önce bahsedilen Tauc metoduna göre ince filmlerin optik yasak bant aralıkları soğurma katsayılarından ve gelen ışığın enerjisinden hesaplanabilmektedir. Burada $(\alpha h\nu)^2$'nin $h\nu$' ye göre grafiği çizildiğinde, grafiğin eğimi fotonların malzeme tarafından soğrulmaya başlandığı enerji değerini vermektedir. Bu enerji değeri, incelenen malzemenin yasak bant aralığına karşılık gelmektedir. Şekil 4.10.c' ye göre katkısız, %1, %2 ve %3 bizmut katkılı filmlerin yasak bant aralığı 4.05 eV civarındadır. Bununla birlikte %4 ve %10 bizmut katkılı örnekler için bu değer 4.15 eV olmaktadır. Katkılı ve katkısız ZnO filmlerin yasak bant aralığındaki bu yüksek değerler, filmlerin kalınlığı ile ilgili olabilir. Genellikle katkısız ZnO ince filmlerin yasak bant aralığı 3.4 eV civarındadır. Bilindiği gibi ince filmlerde kalınlık azaldıkça yasak bant aralığı artmaktadır. Örneğin Shi ve ark. (2017), TiO_2 ince filmlerle ilgili yapmış oldukları çalışmada yasak bant aralığının kalınlık azaldıkça 3.4 eV' den 3.7 eV' ye çıktığını gözlemlemişlerdir (Shi ve ark., 2017). Malzemelerin bu özelliğine kuantum sınırlama (quantum confinement) etkisi denmektedir (Xu ve ark., 2013).

Şekil 4.11'de hazırlanan ince filmlerin kırılma indisi, sönüm katsayısı, reflektans ve reel dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna göre değişim grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.11. Filmlerin bazı optik parametrelerinin grafikleri

Şekil 4.11.a'daki kırılma indisi grafiğine göre daha öncede belirtildiği gibi %1 bizmut katkılı filmlerin kırılma indisleri görünür bölgede diğer örneklere göre daha düşüktür. Benzer sonuçlar %4 ve %10 katkılı örnekler içinde gözlenmiştir. Şekil4.11.b' deki sönüm katsayısı grafiğine göre %4 ve %10 bizmut katkılı örneklerin sönüm katsayıları 600 nm' den yukarıdaki dalga boylarında diğer örneklerden daha yüksek olmaktadır. Şekil 4.11.c' ye göre ise %1 bizmut katkılı örneklerin reflektans (yansıma) değerleri 450 nm dalga boyundan itibaren neredeyse tüm dalga boylarında daha düşüktür. Yansıma değerlerinin düşük olması özellikle bu malzemenin anti reflektif özelliğine bir işarettir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sol-jel kimyasal yöntemi kullanılarak cam altlıklar üzerine katkısız ve %1, %2, %3, %4 ve %10 Bi/Zn molar oranlarında ince filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm örneklerin 2θ = 10 ila 70 derece aralığında x-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. 2θ =0.01 ile 10 derece aralığında ise örneklerin x-ışını yansıma (XRR) ölçümleri alınmıştır. Ayrıca örneklerin optiksel özelliklerinin incelenmesi için UV-Vis spektrometresi ile 200 nm- 1100 nm aralığında dalga boyuna göre geçirgenlik ve soğurma grafikleri alınmıştır.

XRD sonuçlarına göre katkısız filmlerin hekzagonal yapıda kristalleşmektedir. Bu filmlerin XRD grafiklerinde (002) Miller indisli karakteristik pik gözlenmiştir. Örneklere bizmut katıldığında XRD piki ortadan kaybolmaktadır. Bunun nedeni bizmut ve çinkonun atomik çaplarının veya diğer anlamda atom numaralarının önemli bir şekilde birbirinden farklı olmasıdır. Farklı iyonik çaplı atomların kristal yapıyı bozduğu bilinmektedir. Kristal yapıdaki bu düzensizlik ise doğal olarak yansıyan x-ışınlarının girişim desenlerini etkileyecektir.

XRR ölçümü ise ince filmlerin kritik açılarında değişim olduğunu göstermektedir. Genel olarak örneklere bizmut katıldığında XRR grafiğindeki kritik açı azalmaktadır. Kritik açı filmlerin yoğunluğu ile doğru orantılı olduğu için, kritik açıdaki azalma bizmut katkılı filmlerde yoğunluğun azaldığını göstermektedir.

UV-Vis spektrometresi ile yapılan ölçümlerde görünür bölgede %1, %4 ve %10 bizmut katkılı filmlerde kaplı olmayan cama göre bile yüksek geçirgenlik olmaktadır. Bunun nedeni bu filmlerde yansımanın azalmasıdır ki bu yansıma grafiğinden belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu filmlerin kalınlıkları, kırılma indisleri ve gelen ışığın dalga boyu belirli değerlerde olduğunda anti-reflektif özellik göstermektedirler.

Filmlerin yasak bant aralığı hesaplandığında literatürden oldukça yüksek değerler hesaplanmıştır. Bunun nedeni de filmlerin oldukça ince olmasıdır. XRR

yöntemiyle yapılan ölçümlere göre filmlerin kalınlıkları 8 ila 24nm aralığında değişmektedir. Filmlerin kalınlığının çok az olması kuantum kısıtlama özelliğini ortaya çıkartmakta ve buna bağlı olarak da yasak bant aralığı artmaktadır.

KAYNAKLAR

ALTUNCU, S., 2012. Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Üretilen ZnO Yarı iletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 152s

ASLAN, F., ZARBALİ, M. Z., YESİLATA, B. and MUTLU, I. H., 2013. Effects of Cu/In ratio and annealing temperature on physical properties of dip-coated CuInS2 thin films. Materials science in semiconductor processing, 16(1): 138-142.

BADEKER, K., 1907. Cadmiumoxide (Cdo) Thin film sgrown by the thermal Oxidation Of Sputtered cadmium. Annals Of Physisc, 22: 749-766.

BAPTİSTA, J. L. and MANTAS, P. Q., 2000. High temperature characterization of electrical barriers in ZnO varistors. Journal of electroceramics, 4(1): 215-224.

ENCYLOPEDIA OF CHEMICALTECHNOLOGY<**a**<, (1998).

EŞİYOK, M., 2014. FeCl/Cu süperörgülerin DC püskürtme metoduyla hazırlanması, manyetik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi. Master's thesis, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 80s

EVCİN, A., 2011 "Sol-jel sunumları", www.kimmuh.com/evcin

GAYER, C. W., HEMMERS, D., STELZMANN, C. and PRETZLER, G., 2013. Direct measurement of the x-ray refractive index by Fresnel diffraction at a transparent edge. Optics letters, 38(9): 1563-1565.

GOKTAS, A., ASLAN, F., TUMBUL, A. and GUNDUZ, S. H., 2017. Tuning of structural, optical and dielectric constants by various transition metal doping in ZnO: TM (TM= Mn, Co, Fe) nanostructured thin films: a comparative study. Ceramics International, 43(1): 704-713.

GOKTAS, A., MUTLU, I. H. and YAMADA, Y., 2013. Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method. Superlattices and Microstructures, 57: 139-149.

ILICAN, S., CAGLAR, Y., CAGLAR, M., YAKUPHANOGLU, F., and CUİ, J. 2008. Preparation of Sb-doped ZnO nanostructures and studies on some of their properties. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 41(1): 96-100.

INGLE JR, J. D. and CROUCH, S. R., 1988. Spectrochemical analysis.

KEŞKENLER, E. F., AYDIN, S., TURGUT, G. and DOĞAN, S., 2014. Optical and structural properties of bismuth doped ZnO thin films by sol-gel method: Urbach rule as a function of crystal defects.

MAHJABİN, S., HAQUE, M. M., KHAN, S., SELVANATHAN, V., JAMAL, M. S., BASHAR, M. S., ... and AKHTARUZZAMAN, M. 2021. Effects of oxygen concentration variation on the structural and optical properties of reactive sputtered WOx thin film. Solar Energy, 222: 202-211.

METİN, H., 2002. Çok Tabanlı Yarı iletken İnce Film Aygıtların Üretimi ve Modellemesi. Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 146s

NALBANT A. ve OKUR İ., 2011. Farklı Molariteli ZnO İnce Filmlerin Optik Özellikleri. Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 54187, Sakarya.

ROSSNAGEL, S.M., CUOMO, J.J. and WESTWOOD, W. D., 1990. Handbook Of Plasma Processingtechnology, Noyespublications.

SALAMON, K., MİLAT, O., RADİĆ, N., DUBČEK, P., JERČİNOVİĆ, M. and BERNSTORFF, S., 2013. Structure and morphology of magnetron sputtered W films studied by x-ray methods. Journal of Physics D: Applied Physics, 46(9): 095304.

SHİ, Y. J., ZHANG, R. J., ZHENG, H., Lİ, D. H., WEİ, W., CHEN, X., ... and CHEN, L. Y. 2017. Optical constants and band gap evolution with phase transition in sub-20-nm-thick TiO 2 films prepared by ALD. Nanoscale research letters, 12(1): 1-9.

ŞAHİN D., 2012. Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Na Katkılı Zno İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Tokat, 103s

TANAKA, K., MİNEMOTO, T. and TAKAKURA, H., 2009. Analysis of heterointerface recombination by Zn1− xMgxO for window layer of Cu (In, Ga) Se2 solar cells. Solar Energy, 83(4): 477-479.

TAUC, J., 1974. Amorphous and Liquid Semiconductors. Plenium Press, New York, 441s

TUMBUL, A., ASLAN, F., DEMİROZU, S., GOKTAS, A., KİLİC, A., DURGUN, M. and ZARBALİ, M. Z., 2018. Solution processed boron doped ZnO thin films: influence of different boron complexes. Materials Research Express, 6(3): 035903.

UYGUR, 2019. Darbeli Lazer Biriktirme (Pld) Yöntemi İle Silisyum Alttaş Üzerine Bakır Oksit İnce Filmlerin Büyütülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı, Erzurum, 79s

XU, Z. J., ZHANG, F., ZHANG, R. J., YU, X., ZHANG, D. X., WANG, Z. Y., ... and CHEN, L. Y., 2013. Thickness dependent optical properties of titanium oxide thin films. Applied Physics A, 113(3): 557-562.

YASAKA, M., 2010. X-ray thin-film measurement techniques. The Rigaku Journal, 26(2): 1-9.

ZHANG, C., HU, Y., LU, W., CAO, M. and ZHOU, D., 2002. Influence of TiO2/Sb2O3 ratio on ZnO varistor ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 22(1): 61-65.