

**ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
ÜRETİLEN
NANO YAPILI ZnO İNCE FİMLERİNİN
BAZI FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Ayça KIYAK YILDIRIM
Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Ekim-2015

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayça KIYAK YILDIRIM 'ın “Elektrokimyasal Yöntemle Üretilen Nano Yapılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi ” başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 02.10.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Yard. Doç. Dr. Barış ALTIOKKA
Üye	: Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK
Üye	: Doç. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ
Üye	: Doç. Dr. Metin KUL
Üye	: Yard. Doç. Dr. Salih KÖSE

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ÜRETİLEN NANO YAPILI ZnO İNCE FİMLERİNİN BAZI FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

AYÇA KIYAK YILDIRIM

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Yard. Doç.Dr. Barış ALTIOKKA
2015, 238 sayfa**

Bu çalışmada, ZnO yarıiletken filmleri elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile elde edilmiştir. Filmlerin üretimi dört ana grup altında gerçekleştirilmiştir. Birinci grupta, çözelti pH'nın ve oksijenin film üzerindeki etkileri araştırılmıştır. İkinci grupta, deneyler farklı değerdeki değişken manyetik alan altında gerçekleştirilmiştir ve manyetik alanın etkileri incelenmiştir. Üçüncü grupta, Zn(NO₃)₂.6H₂O elektroliti kullanılarak elde edilen filmler üzerinde oksijenin ve sabit değerdeki manyetik alanın etkileri araştırılmıştır. Dördüncü grupta, ZnCl₂ elektroliti kullanılarak elde edilen filmler üzerinde oksijenin ve sabit değerdeki manyetik alanın etkileri ele alınmıştır. Elde edilen bütün filmlerin optik özellikleri, UV-VIS cihazı kullanılarak dalga boyuna karşı absorbans ölçümlerinden elde edilmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri XRD cihazı ile belirlenmiştir. Filmlerin morfolojik ve elementsel analizleri SEM-EDX cihazı ile araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: ZnO, pH, O₂, değişken manyetik alan, XRD, UV, SEM-EDX

ABSTRACT

PhD Dissertation

THE DETERMINATION OF SOME PHYSICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF NANO STRUCTURED ZnO THIN FILMS OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION

AYÇA KIYAK YILDIRIM

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

**Supervisor: Ass. Prof.Dr. Barış ALTIOKKA
2015, 238 pages**

In this study, ZnO semiconductor films were obtained by electrodeposition method. Depositions of films were carried out in four main sets. In first set, effects of oxygen and pHs of solutions on films were represented. In second set, the experiments carried out under constant value of alternating magnetic field and effects of magnetic field were investigated. In third set, effects of oxygen and constant value of magnetic field on films which were obtained by using $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ electrolyte were researched. In fourth set, effects of oxygen and constant value of magnetic field on films which were obtained by using $ZnCl_2$ electrolyte were considered. The optical properties of obtained all films were determined from absorbance measurements vs wavelength that were obtained by UV-VIS device. The structural properties of the films were determined by using XRD. The morphologic characteristics and elemental analysis of the films were investigated by SEM-EDX device.

Keywords: ZnO, pH, O_2 , alternating magnetic field, XRD, UV, SEM-EDX

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması boyunca beni cesaretlendirerek bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan, bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yararlandığım Hocam Yard.Doç.Dr. Barış ALTIOKKA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneylemin yorumlanması için yardım eden ve tezimin şekillenmesinde yol gösteren Doç.Dr. Ahmet Şenol AYBEK'e teşekkürlerimi sunarım. Tezimin gerçekleşmesi için gerekli olan laboratuvar ve cihazların teminini sağlayan, iş hayatımda her zaman desteklerini gördüğüm Doç.Dr Çağlayan AÇIKGÖZ'e teşekkürlerimi sunarım. Tezimin düzenlenmesinde ve şekillenmesinde fikirlerinden yararlandığım Yard.Doç.Dr. Salih KÖSE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Deneylemin SEM-EDX analizlerinin gerçekleştirilmesinde bana destek olan Dr. Veli ŞİMŞEK ve Dr. Sinan TEMEL'e teşekkürlerimi sunarım. Kimyasal çözeltilerimin hazırlanmasında bana yardımcı olan Tekniker Öznur DURSUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatta attığım her adımda yanımda olduğunu bildiğim, desteklerini benden hiçbir zaman eksik etmeyen, benim bugünlere gelmemi sağlayan canım annem Emine KIYAK'a sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Bu süreçte anlayış sınırlarını sürekli zorladığım ama hiçbir aşamada isyan etmeyen canım oğlum Poyraz Melih YILDIRIM'a, eşim Melih YILDIRIM'a, şükranlarımı sunarım.

Benim bugünlere gelmemi çok görmek istesede, Őu an bu dünyada olmayan ama her an yanımda olduğunu bildiğim benim ben olmamı sağlayan canım babam **Osman Nuri KIYAK** anısına bu tez itaf edilmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER DİZİNİ.....	xxv
1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Amaç	11
2. TEMEL KAVRAMLAR.....	12
2.1. ZnO Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel özellikleri.....	12
2.2. Elektrokimyasal Depozisyon Yöntemi	16
2.2.1. Elektrokimyasal hücreler.....	20
2.2.2. Elektrokimyasal depozisyonda kullanılan elektrotlar ve elektrolitler	22
2.2.3. Elektrokimyasal depozisyon teknikleri	24
2.2.3.1. Devirli voltametri (cycling voltametri)	33
2.2.3.2. Kronoamperometri.....	36
2.2.4. Elektrokimyasal depozisyonu etkileyen parametreler	38

3. MATERYAL VE YÖNTEM 43

3.1. ZnO'nun Elektrokimyasal Oluşum Mekanizması.....	43
3.2. Alt Tabanların Temizlenmesi.....	44
3.3. Çözelti Hazırlama	44
3.4. ZnO Film Üretiminde Kullanılan Cihazlar ve Sistemler	45
3.5. ZnO Filmleri Üretiminde Kullanılan Deneysel Yöntemler	47
3.5.1. pH ve O ₂ gazının etkisinin araştırılması için yapılan çalışmalar (I. grup).....	47
3.5.2. Farklı değerdeki değişken manyetik alanların etkisinin araştırılması için yapılan çalışmalar (II. grup).....	48
3.5.3. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O bileşiği kullanılarak, farklı katodik potansiyellerde üzerine O ₂ gazının ve değişken manyetik alanın etkisinin araştırılması için yapılan çalışmalar (III. grup)	49
3.5.4. ZnCl ₂ bileşiği kullanılarak, farklı katodik potansiyellerde üzerine O ₂ gazının ve değişken manyetik alanın etkisinin araştırılması için yapılan çalışmalar (IV. grup)	50
3.6. Çözeltilerin Elektrokimyasal Davranışlarının Belirlenme Yöntemi	51
3.7. Akım Yoğunlukları ve Film Kalınlıklarının Hesaplanması.....	51
3.8. Üretilen filmlerin X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenme Yöntemleri.....	52
3.9. Üretilen Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenme Yöntemleri.....	55
3.10. Üretilen Filmlerin Morfolojik ve Elementel Analizlerinin Belirlenme Yöntemi	64

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR..... 68

4.1. ZnO Filmleri Üzerinde pH ve O ₂ Gazının Etkisi (I. Grup)	68
4.2. ZnO Filmleri Üzerinde Farklı Değerdeki Değişken Manyetik Alanların Etkisinin İncelenmesi (II. Grup)	103

4.3. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Bileşigi Kullanılarak, Farklı Katodik Potansiyelerde Üretilen Filmler Üzerine O ₂ gazının ve Değişken Manyetik Alanın Etkisinin İncelenmesi (III. Grup).....	125
4.4. ZnCl ₂ Bileşigi Kullanılarak, Farklı Katodik Potansiyelerde Üretilen Filmler Üzerine O ₂ gazının ve Değişken Manyetik Alanın Etkisinin İncelenmesi (IV. Grup).....	175
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	222
KAYNAKLAR.....	228

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Valans elektron sayısını dörde tamamlayan yarıiletken.....	2
Şekil 2.1. ZnO'nun kristal yapıları (a) wurtzite (b) kübik çinko sülfid (c) kübik kayatuzu	14
Şekil 2.2. a ve c örgü sabitlerine sahip olan bir hegzagonal sıkı paket wurtzite ZnO	14
Şekil 2.3. Elektrokimyasal depozisyonun basit şematik gösterimi	18
Şekil 2.4. Faradayik olmayan yük transferinin şematik gösterimi	19
Şekil 2.5. (a) Galvanik hücre ve (b) elektrolitik hücre.....	21
Şekil 2.6. (a) İki-elektrotlu hücre ve farklı elektrotlar için gösterimi (b) Üç-elektrotlu hücre ve farklı elektrotlar için gösterim	22
Şekil 2.7. Çalışma elektroduna pozitif ve negatif potansiyel uygulamasıyla meydana gelen olaylar	23
Şekil 2.8. Galvanostatik elektrokimyasal depozisyonda kullanılan cihazın şematik diyagramı; P, sabit akımlı güç kaynağı, e_1 , çalışma elektrotu; e_2 , referans elektrot ve e_3 , karşıt elektrotu.....	25
Şekil 2.9. Galvanostatik elektrokimyasal depozisyon süresince çalışma elektrotunun potansiyelinin değişimi; E_0 , denge potansiyeli; E_i , sabit akım yoğunluğunda elektrokimyasal depozisyona başlayan çalışma elektrotunun potansiyeli	25
Şekil 2.10. Galvanostatik teknikleri uyarma sinyalleri ve cevap sinyalleri (a) sabit akım kronopotansiyometri (b) doğrusal olarak artan akımlı (programlı akım) kronopotansiyometri (c) akımı tersleyen (ters girişli) kronopotansiyometri (d) devirli kronopotansiyometri	26
Şekil 2.11. Potansiyostatik elektrokimyasal depozisyonda kullanılan cihazın şematik diyagramı; E, kontrol edilen potansiyel, e_1 , çalışma elektrotu; e_2 , referans elektrot ve e_3 , karşıt elektrot.....	27
Şekil 2.12. Potansiyostatik elektrokimyasal depozisyon boyunca akımın zamanla değişimi	27
Şekil 2.13. Devirli voltametri üçgen tarama sinyali	33
Şekil 2.14. Devirli voltogram.....	35

Şekil 2.15. Kronoamperometri tekniği	37
Şekil 2.16. Elektrokimyasal depozisyonla film büyütülmesinde önemli rol oynayan parametreler.....	38
Şekil 2.17. Elektrot reaksiyonun hızına etki eden değişkenler	42
Şekil 3.1.(a) IVIUM VERTEX Potentiostat/Galvanostat sistemi (b) elektrokimyasal depozisyon hücresinin üstten görünüşü.....	46
Şekil 3.2. Değişken Manyetik Alanlı IVIUM VERTEX Potentiostat / Galvanostat sistemi.....	47
Şekil 3.3. Işığın soğurulması.....	57
Şekil 3.4. Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu	59
Şekil 3.5. Bir yarıiletkende direk band geçişi	60
Şekil 3.6. Bir yarıiletkende indirekt band geçişi	62
Şekil 3.7. Elektron mikroskopunun şematik gösterimi.....	65
Şekil 3.8. Film yüzeyine gelen elektronlarla filmin etkileşmesi.....	66
Şekil 4.1. ZnCl ₂ kullanılarak üretilen filmlerin CV grafiği	68
Şekil 4.2. Farklı pH değerlerinde (a) elektrokimyasal depozisyon sırasında O ₂ gazı ile doyruşan (b) elektrokimyasal depozisyondan önce O ₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin zamana karşı akım yoğunlukları.....	70
Şekil 4.3. Farklı pH değerlerinde depozisyon sırasında O ₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin XRD grafikleri.....	73
Şekil 4.4. Depozisyondan önce O ₂ gazı ile doyurularak elde edilen filmlerin XRD grafikleri.....	77
Şekil 4.5. (a) Depozisyon sırasında (b) depozisyondan önce O ₂ gazı ile doyurularak üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbanş değerleri.....	85
Şekil 4.6. (a) Depozisyon sırasında (b) depozisyondan önce O ₂ gazı ile doyurularak üretilen ZnO filmlerinin hv'ye karşı (αhv) ² grafikleri ve yasak enerji aralıkları	88
Şekil 4.7. (a) Depozisyon sırasında (b) depozisyondan önce O ₂ gazı ile doyurularak üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbanş değerleri.....	90

Şekil 4.8. pH (a) 2,97 ve (b) 4,08 değerindeyken depozisyon sırasında O ₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri	92
Şekil 4.9. pH (a) 4,98 ve (b) 6,02 değerindeyken depozisyon sırasında O ₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri	93
Şekil 4.10. pH (a) 7,13 ve (b) 8,15 iken depozisyon sırasında O ₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri	95
Şekil 4.11. pH (a) 4,08 ve (b) 4,98 değerindeyken depozisyonundan önce O ₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri	96
Şekil 4.12. pH (a) 6,02 ve (b) 7,13 değerindeyken depozisyonundan önce O ₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri	97
Şekil 4.13. pH (a) 2,97 (b) 4,08 ve (c) 4,98 değerindeyken depozisyon sırasında O ₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin EDX grafikleri.....	99
Şekil 4.14. pH (a) 6,02 (b) 7,13 ve (c) 8,15 değerindeyken depozisyon sırasında O ₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin EDX grafikleri.....	100
Şekil 4.15. pH (a) 4,08 (b) 4,98 (c) 6,02 ve (d) 7,13 değerindeyken depozisyon sırasında O ₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin EDX grafikleri	102
Şekil 4.16. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O kullanılarak üretilen filmlerin CV grafiği.....	104
Şekil 4.17. Değişken manyetik alan altında Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O kullanılarak üretilen filmlerin CV grafiği	104
Şekil 4.18. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin ölçülen akım yoğunluğuna karşı zaman grafikleri.....	105

Şekil 4.19. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin XRD grafikleri	108
Şekil 4.20. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbans grafikleri.....	114
Şekil 4.21. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin ($h\nu$)'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri	115
Şekil 4.22. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmitans grafikleri.....	116
Şekil 4.23. (a) Set I ve (b) Set II'den elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	118
Şekil 4.24. (a) Set III ve (b) Set IV'ten elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	119
Şekil 4.25. (a) Set V ve (b) Set VI'den elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	120
Şekil 4.26. (a) Set VII ve (b) Set VIII'den elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri	121
Şekil 4.27. SET I, SET II, SET III ve SET IV VE SET V'DEN elde edilen ZnO filmlerinin EDX grafikleri	123
Şekil 4.28. SET VI, SET VII ve SET VIII kullanılarak elde edilen ZnO EDX grafikleri	124
Şekil 4.29. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O kullanılarak ve depozisyon sırasında O ₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin akım yoğunluğuna karşı zaman grafikleri	127
Şekil 4.30. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O kullanılarak ve depozisyondan önce O ₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin akım yoğunluğuna karşı zaman grafikleri	127
Şekil 4.31. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O kullanılarak, depozisyondan önce O ₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin akım yoğunluğuna karşı zaman grafikleri.....	128

Şekil 4.32. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafikleri	130
Şekil 4.33. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafikleri	134
Şekil 4.34. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafikleri.....	138
Şekil 4.35. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbands grafikleri	151
Şekil 4.36. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbands grafikleri	152
Şekil 4.37. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbands grafikleri.....	153
Şekil 4.38. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri	154
Şekil 4.39. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri	155
Şekil 4.40. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında ile üretilen ZnO filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri.....	155
Şekil 4.41. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmitans grafikleri.....	156

- Şekil 4.42.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmittans grafikleri 157
- Şekil 4.43.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyon önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmittans grafikleri 157
- Şekil 4.44.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile **(a)** -0,80 V **(b)** -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri 160
- Şekil 4.45.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile **(a)** -0,99 V **(b)** -1,05 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri 161
- Şekil 4.46.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri 162
- Şekil 4.47.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile **(a)** -0,80 V **(b)** -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri 164
- Şekil 4.48.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile **(a)** -0,99 V **(b)** -1,05 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri 165
- Şekil 4.49.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri 166

- Şekil 4.50.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında (a) -0,80 V (b) -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri..... 167
- Şekil 4.51.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında (a) -0,99 V (b) -1,05 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri..... 168
- Şekil 4.52.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri..... 169
- Şekil 4.53.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan sırasında O_2 gazıyla doyurularak (a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) -1,05 V (e) -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin EDX grafikleri..... 170
- Şekil 4.54.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak (a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) -1,05 V (e) -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin EDX grafikleri..... 172
- Şekil 4.55.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında (a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) -1,05 V (e) -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin EDX grafikleri..... 174
- Şekil 4.56.** Değişken manyetik alan altında $ZnCl_2$ kullanılarak üretilen filmlerin CV grafiği 175

Şekil 4.57. ZnCl ₂ kullanılarak ve depozisyon sırasında O ₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin zamana karşı akım yoğunluğu grafikleri	176
Şekil 4.58. ZnCl ₂ kullanılarak ve depozisyonundan önce O ₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin zamana karşı akım yoğunluğu grafikleri	177
Şekil 4.59. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O ₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin zamana karşı akım yoğunluğu grafikleri.....	177
Şekil 4.60. ZnCl ₂ kullanılarak ve depozisyon sırasında O ₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafikleri	180
Şekil 4.61. ZnCl ₂ kullanılarak ve depozisyonundan önce O ₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafikleri.....	187
Şekil 4.62. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O ₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafikleri.....	190
Şekil 4.63. ZnCl ₂ kullanılarak ve depozisyon esnasında O ₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbands grafikleri	200
Şekil 4.64. ZnCl ₂ kullanılarak ve depozisyonundan önce O ₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbands grafikleri.....	200
Şekil 4.65. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O ₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında ile üretilen ZnO filmlerinin, dalgaboyuna karşı absorbands grafikleri.....	201

Şekil 4.66. ZnCl ₂ kullanılarak ve depozisyon esnasında O ₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin hv 'ye karşı $(\alpha hv)^2$ grafikleri	202
Şekil 4.67. ZnCl ₂ kullanılarak ve depozisyonundan önce O ₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin hv 'ye karşı $(\alpha hv)^2$ grafikleri	202
Şekil 4.68. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O ₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında ile üretilen ZnO filmlerinin hv 'ye karşı $(\alpha hv)^2$ grafikleri	203
Şekil 4.69. ZnCl ₂ kullanılarak ve depozisyon esnasında O ₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmitans grafikleri	204
Şekil 4.70. ZnCl ₂ kullanılarak ve depozisyonundan önce O ₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmitans grafikleri	204
Şekil 4.71. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O ₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT_ değerindeki değişken manyetik alan altında ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmitans grafikleri.....	205
Şekil 4.72. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O kullanılarak ve depozisyon esnasında O ₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile (a) -0,80 V (b) -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	207
Şekil 4.73. ZnCl ₂ kullanılarak ve depozisyon esnasında O ₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile (a) -0,99 V (b) -1,05 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	208
Şekil 4.74. ZnCl ₂ kullanılarak ve depozisyon esnasında O ₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri	209

- Şekil 4.75.** $ZnCl_2$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile **(a)** -0,80 V **(b)** -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri..... 211
- Şekil 4.76.** $ZnCl_2$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile **(a)** -0,99 V **(b)** -1,05 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri..... 212
- Şekil 4.77.** $ZnCl_2$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri..... 213
- Şekil 4.78.** $ZnCl_2$ kullanılarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında **(a)** -0,80 V **(b)** -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri 215
- Şekil 4.79.** $ZnCl_2$ kullanılarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında **(a)** -0,99 V **(b)** -1,05 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri 216
- Şekil 4.80.** $ZnCl_2$ kullanılarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri..... 217
- Şekil 4.81.** $ZnCl_2$ kullanılarak, depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak **(a)** -0,80 V **(b)** -0,90 V **(c)** -0,99 V **(d)** -1,05 V **(e)** -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin EDX grafikleri 219

- Şekil 4.82.** $ZnCl_2$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak
(a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) -1,05 V (e) -1,16 V
değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait
filmlerin EDX grafikleri 220
- Şekil 4.83.** $ZnCl_2$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak
ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında
(a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) 1,05 V (e) -1,16 V
değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait
filmlerin EDX grafikleri 221

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. ZnO yarıiletkeninin 300 K'deki bazı fiziksel özellikleri	13
Çizelge 2.2. Wurtzite ZnO için örgü sabitleri ve u parametresi	15
Çizelge 2.3. Potansiyostatik teknikler	29
Çizelge 3.1. Farklı değerlerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin bazı büyütme parametreleri	49
Çizelge 4.1. Farklı pH değerlerinde film üretilirken elde edilen ortalama akım değerleri ve bu değerlerden elde edilen film kalınlıkları.....	69
Çizelge 4.2. pH=2,97; pH=4,08; pH=4,98 ve pH =6,02 değerlerinde depozisyon sırasında O ₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri	74
Çizelge 4.3. pH=7,13 ve pH =8,15 değerlerinde depozisyon sırasında O ₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri.....	75
Çizelge 4.4. Farklı pH değerlerinde depozisyonundan önce O ₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri.....	78
Çizelge 4.5. Farklı pH değerlerinde ve depozisyon sırasında O ₂ gazı ile doyurularak üretilen ZnO filmlerinin yapısal özellikleri.....	80
Çizelge 4.6. Farklı pH değerleri kullanılarak ve depozisyonundan önce O ₂ gazı ile doyurularak üretilen ZnO filmlerinin yapısal özellikleri.....	82
Çizelge 4.7. Farklı pH değerleri kullanılarak hem depozisyon sırasında hem depozisyonundan önce O ₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin uyum içinde oldukları ASTM kartlarına ait olan standart c/a oranları ve c/a hesaplanan oranları.....	83
Çizelge 4.8. Farklı pH değerlerinde ve depozisyon sırasında O ₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin EDX analizleri.....	98
Çizelge 4.9. Farklı pH değerlerinde ve depozisyonundan önce O ₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin EDX analizleri.....	101

Çizelge 4.10. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerine ait film kalınlıkları	106
Çizelge 4.11. Set I, set II, set III, set IV ve set V kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri	109
Çizelge 4.12. Set VI, set VII ve set VIII kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri	110
Çizelge 4.13. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin XRD sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri	111
Çizelge 4.14. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin uyum içinde oldukları ASTM kartlarına ait olan standart <i>c/a</i> oranları ve ait oldukları kristal sistemleri	112
Çizelge 4.15. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları	122
Çizelge 4.16. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O kullanılarak depozisyon sırasında O ₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama akım ve kalınlık değerleri	126
Çizelge 4.17. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O kullanılarak depozisyonundan önce O ₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama akım ve kalınlık değerleri	126
Çizelge 4.18. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O kullanılarak, depozisyonundan önce O ₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama akım ve kalınlık değerleri.....	126
Çizelge 4.19. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O kullanılarak ve depozisyon sırasında O ₂ gazıyla doyurularak -0,80V; -0,90 V ve -0,99 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri.....	131

Çizelge 4.20. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak -1,05 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri.....	132
Çizelge 4.21. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak -0,80 V ve -0,90 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri.....	135
Çizelge 4.22. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri.....	136
Çizelge 4.23. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında -0,80 V; -0,90 V ve -0,99 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri.....	139
Çizelge 4.24. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında -1,05 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri	140
Çizelge 4.25. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri.....	141
Çizelge 4.26. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri.....	143

- Çizelge 4.27.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri 145
- Çizelge 4.28.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, üç farklı yöntemle üretilen filmlerin uyum içinde oldukları filmlerin uyum içinde oldukları ASTM kartlarına ait olan standart *c/a* oranları ve *c/a* hesaplanan oranları..... 147
- Çizelge 4.29.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan sırasında O_2 gazıyla doyurularak (a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) -1,05 V (e) -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde elde edilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları..... 171
- Çizelge 4.30.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak (a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) -1,05 V (e) -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde elde edilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları..... 171
- Çizelge 4.31.** $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında (a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) -1,05 V (e) -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde elde edilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları 173
- Çizelge 4.32.** $ZnCl_2$ kullanılarak depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama akım ve kalınlık değerleri..... 178
- Çizelge 4.33.** $ZnCl_2$ kullanılarak depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama akım ve kalınlık değerleri..... 178
- Çizelge 4.34.** $ZnCl_2$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama akım ve kalınlık değerleri 178

Çizelge 4.35. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyon sırasında O ₂ gazıyla doyurularak -0,80 V; -0,90 V ve -0,99 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri.....	182
Çizelge 4.36. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyon sırasında O ₂ gazıyla doyurularak -1,05 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri	183
Çizelge 4.37. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyon öncesi O ₂ gazıyla doyurularak -0,80 V; -0,90 V ve -0,99 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri	185
Çizelge 4.38. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyon öncesi O ₂ gazıyla doyurularak -1,05 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri	186
Çizelge 4.39. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyon öncesi O ₂ gazıyla doyurularak 6,50 mT manyetik alan etkisi altında -0,80 V; -0,90 V; -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri	189
Çizelge 4.40. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyon sırasında O ₂ gazıyla doyurulan çözeltiler ile yapılan üretilere ait filmlerinin x-ışını kırınım sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri.....	192
Çizelge 4.41. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyon öncesi O ₂ gazıyla doyurulan çözeltiler ile yapılan üretilere ait filmlerinin x-ışını kırınım sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri.....	193
Çizelge 4.42. ZnCl ₂ kullanılarak depozisyon öncesi, O ₂ gazıyla doyurulan ve 6,50 mT manyetik alan etkisi altındaki çözeltiler ile yapılan üretilere ait filmlerinin x-ışını kırınım sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri.....	194

Çizelge 4.43. ZnCl ₂ kullanılarak, üç farklı yöntemle üretilen filmlerin uyum içinde oldukları filmlerin uyum içinde oldukları ASTM kartlarına ait olan standart <i>c/a</i> oranları ve <i>c/a</i> hesaplanan oranları.....	196
Çizelge 4.44. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyon sırasında O ₂ gazıyla doyurularak ve farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları.....	218
Çizelge 4.45. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyondan önce O ₂ gazıyla doyurularak ve farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları.....	218
Çizelge 4.46. ZnCl ₂ kullanılarak, depozisyondan önce O ₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik bölgesel altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları.....	218

SİMGELER DİZİNİ

A	: Elektrot yüzey alanı
A'	: Filmlerin yüzey alanı
B	: Manyetik alan
C	: Konsantrasyon yoğunluğu
C'	: Konsantrasyon yoğunluğu
D	: Tane büyüklüğü
D_o	: Difüzyon katsayısı
E_{fn}	: Fononun enerjisi
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_{ilk}	: İlk durum enerji seviyesi
E_p	: Pik potansiyeli
E_{pa}	: Anodik pik potansiyeli
E_{pk}	: Katodik pik potansiyeli
E_{son}	: Son durum enerji seviyesi
E_i	: Denge potansiyeli
E_{mak}	: Makro strain
E_{mik}	: Mikro strain
E_o	: Başlangıç potansiyeli
E_q	: Depozit olan elementin eşdeğer ağırlığı
E_{son}	: Uygulanan potansiyelin bitişi
F'	: İç etkileşim parametresi
F	: Faraday sabiti
I	: Bobinden geçen akım
$I_{(hkl)}$: Difraksiyona uğramış ışının şiddeti
$I_{0(hkl)}$: Filime gelen ışının şiddeti
K	: Dislokasyon dağılımına bağlı olan sabit
L	: Bobin uzunluğu
M	: Birim hacim başına düşen mol
M_A	: Molekül ağırlığı

N	: Difraksiyon sayısı
N'	: Sarım sayısı
Q	: Elektrik yükü
R	: İdeal gaz sabiti
T	: Mutlak sıcaklık
T_o	: Tansmitansr
T_C	: Yapılanma katsayısı
V	: Hacim
W	: Depozit olan maddenin ağırlığı
a	: Örgü parametresi
b	: Burger vektörü
c'	: Işık hızı
c	: Örgü parametresi
c_o	: Serbest deformasyon örgü parametresi
d_{hkl}	: Düzlemler arası mesafe
h	: Planck sabiti
i	: Akım
i_d	: Sınırlandırılmış difüzyon akımı
i_p	: Pik akımı.
i_{pa}	: Anodik pik akımı
i_{pk}	: Katodik pik akımı
k_B	: Boltzman sabiti
n	: Aktarılan elektron sayısı
n''	: Elektrot reaksiyonunda tüketilen elektronun sitokiyometrik numarası
n'''	: Yansıma mertebesi
n_1	: Taneciğin her iki yüzeyindeki dislokasyonların sayısı
n_o	: Metalin değeriği
m	: Kütle
m_h^*	: Holün etkin kütlesi
m_e^*	: Elektronun etkin kütlesi
n_o	: Kırılma indisi
t	: Zaman

- x : Film kalınlığı
 v : Tarama hızı
 z : Yarı iletken malzemenin kalınlığı
 ΔE_p : Katodik pik akımı arasındaki fark
 Δi : Puls akımları arasındaki fark
 α : Absorbsiyon katsayısı
 α' : Simetri katsayısı
 β : Yarı maksimumundaki pik genişliği
 η : Depozisyon faktörü
 θ_B : Bragg yansıma açısı
 θ : Düzleme gelen ve düzlemde yansıyan ışınların açısı
 λ : Gelen x ışınının dalga boyu
 λ_B : Kırınımında kullanılan x-ışınının dalgaboyu
 μ_0 : Manyetik geçirgenlik
 ρ : Dislokasyon yoğunluğu
 ρ_o : Depozit yoğunluğu
 σ : Stres
 ϑ_o : Temel absorpsiyon sınırı

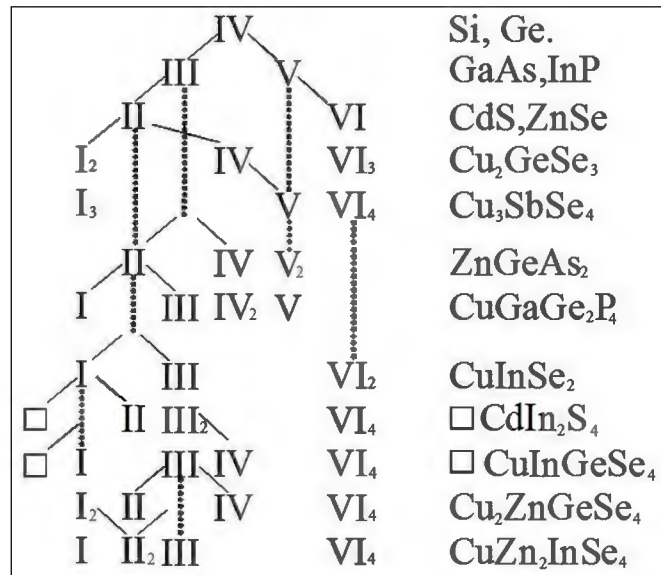
1. GİRİŞ ve AMAÇ

1.1.Giriş

İnce film üretiminin tarihi oldukça eskiye dayanmaktadır. 1835'te Liebig kimyasal çöktürme tekniğini kullanarak gümüş kaplamayı başarmıştır. Bundan üç yıl sonra 1838'de araştırmacılar kimyasal reaksiyon ve ısıtarak uzaklaştırıp püskürtme tekniğini (glow discharges sputtering) kullanarak ince metalik filmler oluşturmuşlardır. Bunsen ve Grove (1852)'de ilk defa vakum sistemi kullanarak ince metalik filmler elde etmiştir. 1857'ye gelindiğinde, Faraday bir telden yüksek akım geçirerek termal buharlaştırma ile ince metalik film kaplamayı başarmıştır. İlk yarıiletken kristal üretimi ise Czochralski, Bridgman ve Floatzone teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Günümüzde ince film üretme teknikleri, evaporative (vakumda buharlaştırma), glow-discharge (kızartarak uzaklaştırma), gaz-phase chemical process (gaz haline getirip buharlaştırma), liquid-phase chemical (çözeltilerden elde etme), plasma (plazma), thermal forming (ısı ile işleme) ve mechanical pyrolysis (mekanik çöktürme) teknikleri biçiminde sıralanan ana başlıklar altında toplanabilir (Wasa 2001; Hodes 2003; Sundaram ve ark. 2004; Steiner 2004; Aliofkhaezrai 2015).

Maddeler elektriksel iletkenliklerine göre iletken, yarıiletken ve yalıtkan olmak üzere üç sınıfta gruplanabilir. İletkenlerin yasak bant aralığı bulunmamaktadır. Yarıiletkenlerin yasak bant aralığı $0 \leq E_g \leq 4$ eV arasında yer alır. Yalıtkanların ise yasak bant aralığı 4 eV'den daha büyüktür (De 2010). Valans elektron sayısı dört olan, IV. grup elementlerinden silisyum ve germanyum saf yarıiletkenlerdir. Bunun dışında yine valans elektron sayısını dörde tamamlayarak yarıiletken olan bileşiklerde mevcuttur. Bu bileşikler Matsushita ve Katsui (2001) tarafından Şekil 1.1'de verilmiştir. ZnO (Çinko Oksit) bu grafikte II-VI grubuna giren bir yarıiletkendir. ZnO literatürde birçok farklı teknikle üretilmektedir. Bunlar, metal organic chemical vapour deposition (metal organik buhar birikimi), RF magnetron sputtering (radyo frekansı magnetron saçılma), pulsed laser deposition (darbeli lazer depozisyonu), molecular beam epitaxy (moleküler demet epitaksi), chemical spray pyrolysis (kimyasal püskürtme), sol-gel, electrochemical

deposition (elektrokimyasal depozisyon), chemical bath deposition (kimyasal biriktirme yöntemi), radio frequency plasma (radyo frekans plazma) ve thermal oxidation (termal oksidasyon) biçiminde sıralanmaktadır (Rhee ve ark. 2009). Bu teknikler arasında bulunan elektrokimyasal depozisyonun diğerlerine göre birçok avantajları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları, film kalınlığının oldukça kolay ayarlanabilmesi, film morfolojisinin istenildiği gibi yapılabilmesi (Li ve ark. 2012), basit olması, az cihaza ihtiyaç duyması, ucuz olması ve geniş yüzeyleri kaplayabilmeye izin vermesi (Shao ve ark. 2012), 373 K'den (100°C) daha düşük sıcaklıklarda film elde edilebilmesi, kompleks yapıdaki malzemeler üzerinde homojen filmler elde edilebilmesi, büyütme hücresi atmosfere açık olduğu için büyütme esnasında katkılama yapılabilmesi olarak sıralanmaktadır (Gu ve ark. 1997; Gu ve Fahidy 1999; Ishizaki ve ark. 2002; Izaki ve Omi 1996; Izaki ve Omi 1997; Izaki 1999).



Şekil 1.1. Valans elektron sayısını dörde tamamlayan yarıiletken grupları (Matsushita ve Katsui 2001)

Elektrokimyasal depozisyon tekniği ile ZnO üretimi ilk defa 1996'da iki farklı grup tarafından gerçekleştirilmiştir. Peulon and Lincot O₂ kaynağı olarak suda çözülmüş O₂ gazını kullanırken, Izaki ve Omi oksijen kaynağı olarak NO₃⁻ (nitrat) kullanarak ZnO filmleri elde etmişlerdir (Ding ve ark. 2012; Enculescu ve Matei 2011). Günümüzde halen ZnO üretilirken suda çözülmüş O₂

gazı veya NO_3^- kullanılmaktadır. Bu ilk çalışmalardan sonra elektrokimyasal depozisyon yöntemiyle ZnO üretimi, pH, depozisyon sıcaklığı, katodik potansiyel, depozisyon süresi, depozisyon teknikleri, çözelti ve destekleyici elektrolit konsantrasyonu gibi çeşitli faktörler değiştirilerek devam ettirilmektedir.

Literatürde çözelti pH'nın etkileri birçok çalışmada incelenmiştir. Bu çalışmaların iki tanesinde pH 6 ile 7 arasında üretimler gerçekleştirilmiştir. 0,005 M $ZnCl_2$ (Çinko klorür) ve 0,1 M KCl (Potasyum klorür) kullanılarak $65^\circ C$ 'deki elektrokimyasal olarak ZnO filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH değeri 6'ya ayarlandığında, gözenekli wafer silikon alt taban yüzeyini, aralarında boşluklar bulunan ZnO nano tabakaların yoğun bir biçimde kapladığı görülmüştür. Söz konusu olan bu nano tabakaların oldukça ince olduğu, yaklaşık olarak 10 nm kalınlığa ve birkaç mikrometre genişliğe sahip olduğu görülmüştür. Çözelti pH değeri 6,5 değerine arttırıldığı zaman film yüzeyinde, ZnO nano tabakalar ile ZnO nano çubukların bir arada oluştukları görülmüştür. Çözelti pH değeri daha fazla arttırılarak 7'ye çıkarıldığında ZnO filmlerin çok dallı ağaç yapısında olduğu (dentritik) bulunmuştur. Sonuç olarak OH^- iyonunun varlığının ZnO morfolojisinde önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir (Kumar ve ark. 2015). Yapılan çalışmalar sonucunda pH değeri 6,5 iken üretilen ZnO filmlerin XRD (X ışınları kırınım) analizleri incelendiğinde, diğer filmlerden daha yüksek pik şiddetleri verdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada yasak enerji aralığının pH değerinden etkilenmediği bulunmuştur (Yan ve ark. 2014). Başka bir çalışmada HCl asit kullanılarak pH 6,8'den 5,4 ve 5,0'a kontrollü olarak azaltılmıştır. Bu çalışma yapılırken $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Çinko asetat iki hidrat) bileşiği $NH_2CH_2CH_2OH$ (Mono etanol amin) ve $CH_3OCH_2CH_2OH$ (Dietilen glikol metil eter) karışımından oluşan çözücü içerisinde, Zn^{+2} iyonlarının konsantrasyonu $0,0005 M/dm^3$ olacak biçimde çözelti hazırlanmıştır. Belirlenen pH değerleri kullanılarak -1,0 V katodik potansiyel değerinde, $70^\circ C$ depozisyon sıcaklığında ve 1 saat depozisyon süresinde ZnO filmler üretilmiştir. Üretilen filmlerin, SEM (Taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri incelendiğinde, üretim sırasında kullanılan çözelti pH değeri 5'e kadar azaltıldığında, oluşan nano çubukların ortalama çaplarının arttığı görülmüştür (Guo ve ark. 2008).

Elektrokimyasal depozisyon işlemi ile katodik potansiyel arasındaki ilişkiyi araştırmak amacıyla pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ (Çinko nitrat) bileşiği ile 0,1 M KNO_3 (Potasyum nitrat) destekleyici elektroliti ve DI (De iyonize) sudan oluşan çözelti kullanılarak -1,1 V; -1,2 V; -1,3 V; -1,4 V ve -1,5 V katodik potansiyel değerlerinde ZnO filmler üretilmiştir (Azizi ve ark. 2013). Çözelti pH değeri 6 olarak ayarlanmıştır. Depozisyon sıcaklığı 65°C'de sabit tutulmuştur. Filmlerin XRD analizleri incelendiğinde üretilen filmlerin polikristal ve hegzagonal wurtzite yapıya sahip oldukları görülmüştür. Uygulanan katodik potansiyel değeri -1,3 V iken tercihli yönelimin (002) düzlemine sahip olduğu ancak -1,4 V ve -1,5 V'da tercihli yönelimin (101) düzlemine değiştiği belirlenmiştir. Aynı filmlerin SEM görüntülerinden elde edilen morfolojik özellikleri incelendiğinde -1,2 V'daki katodik potansiyel değerinde üretilen filmin üçgen benzeri kümelerden oluştuğu tespit edilmiştir. Katodik potansiyel değeri -1,3 V'da arttırıldığında film yüzeyini kaplayacak bir biçimde düzgün dağılmış nanoduvalların (nanowall) oluşumu görülmüştür. Bu yapıların literatürdeki (Taleatu ve ark. 2011; Pradhan ve ark. 2011) görüntülere benzer olduğu görülmüştür. Katodik potansiyel değeri -1,4 V'ye çıkarıldığında film yüzeyi boyunca düzgün dağılmış pullu (flake) yapının varlığı belirlenmiştir. (101) tercihli yönelimi için hesaplanan tane büyüklüğünün 50 nm ile 100 nm arasında değiştiği görülmüştür. Sonuç olarak, ZnO nanoyapıların tane büyüklüğü ve şeklinin uygulanan katodik potansiyel değerine bağlı olarak değiştiği XRD ve SEM analizlerinden açıkça görülmüştür (Azizi ve ark. 2013). Başka bir çalışmada ise, üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ bileşiği depozisyon sıcaklığı 65°C ayarlanarak, depozisyon süresi 5 dk olarak belirlenerek sırasıyla -0,70 V; -0,90 V; -1,0 V; -1,1 V ve -1,2 V katodik potansiyel değerlerinde elektrokimyasal depozisyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Katodik potansiyel değeri -0,90 V ve -1,0 V olan filmlerin yüzeyinin daha kompakt ve homojen olduğu Lincot ve ark. (2000) tarafından rapor edilmiştir. Ayrıca üretilen filmlerin transmitans eğrileri incelenmiştir. Yaklaşık -0,90 V ve -1,0 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmlerin 500 nm dalga boyunda yüksek transmitans değerlerine sahip olduğu görülmüştür. -0,90 V ve -1,0 V'de üretilen filmler -0,7 V'de üretilen filmle kıyaslandıklarında dalga boyu 300 nm doğru küçüldükçe

daha yüksek transmitans değerlerine sahip oldukları Wheng ve ark. (2004) tarafından rapor edilmiştir. Bu durumun -0,7 V'de üretilen filmin direkt olarak morfolojik yapısıyla ilişkili olduğu belirtilmiştir. Düşük katodik potansiyelde üretilen filmlerin yüzeyinin tamamen ZnO ile kaplanmamasının, filmin ışığı geçirmesi ve filmin kompakt olmayan doğasıyla ilişkili olabileceği Lincot ve ark. (2000) tarafından rapor edilmiştir.

Depozisyon sıcaklığının elektrokimyasal depozisyon işlemi üzerine etkilerini incelemek amacıyla literatürde farklı çalışmalar yer almaktadır. Bu çalışmalardan birinde, 25 mM ZnCl₂ ile destekleyici elektrolit olarak 50 mM LiCl (Lityum klorür) bileşikleriyle birlikte DMSO (Dimetil sülfoksit) çözücü içerisinde elektrokimyasal depozisyon tekniği ile ZnO ince filmleri elde edilmiştir. ZnO filmlerinin üretildiği depozisyon sıcaklığı 30°C ile 150°C arasında değiştirilmiştir. Ayrıca, çözülmüş O₂ gazı depozisyon boyunca verilerek potansiyostatik teknik kullanılarak, SnO₂-kaplı cam üzerine ve -1,2 V katodik potansiyelde elektrokimyasal depozisyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 150, 100, 60, 30°C'deki depozisyon sıcaklıklarında üretilen ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarının sırasıyla 3,39; 3,48; 3,55 ve 3,60 eV oldukları bulunmuştur. Belirtilen tüm durumlar için bulunan, yasak enerji aralıkları değerlerinin ZnO için normal değerleri içeren 3,2 ve 3,3 eV aralığından daha büyük olduğu ve çözeltideki Zn(OH)₂'nin değişen miktarına bağlı olarak değiştiği Hodes ve Jayakrishnan (2003) tarafından rapor edilmiştir. Farklı bir çalışmada katodik elektrokimyasal depozisyon tekniği kullanılarak 0,01 M ile 0,1 M Zn(NO₃)₂ bileşiği ve 0,1 M ile 0,2 M KNO₃ destekleyici elektrolit içeren çözeltilerle ZnO filmler üretilmiştir. Çözelti pH değeri 5 olarak ayarlanmıştır. -1,30 V katodik potansiyel değerinde depozisyon sıcaklığı 0°C ve 80°C arasında değiştirilmiştir. 0,01 M Zn(NO₃)₂ bileşiği ile 0,1 M KNO₃ destekleyici elektroliti içeren ve 0°C depozisyon sıcaklığında üretilen nanokristal ZnO filmlerin tanecik büyüklüğünün 10 nm ve 15 nm olduğu bulunmuştur. Bu filmlerin (002) tercihli yönelime sahip olduğu ve hexagonal wurtize yapıda olduğu Zhang ve ark. (2005) tarafından belirlenmiştir. Ayrıca bu filmlerin optiksel enerji band aralıkları incelendiğinde 3,37 eV değerinde direkt band geçişine sahip olduğu gözlenmiş ve bu nanokristal ZnO filmlerin optoelektronik cihazlar için uygun olduğu Zhang ve ark. (2005)

tarafından rapor edilmiştir. Başka bir çalışmada, 5 mM ZnCl₂ ile destekleyici elektrolit olarak 0,1 M KCl bileşiği birlikte kullanılarak DI su içerisinde elektrokimyasal depozisyon tekniği ile ZnO ince filmleri üretilmiştir. ZnO filmlerinin üretildiği elektrokimyasal depozisyon sıcaklığı 25°C ile 90°C arasında değiştirilmiştir. O₂ gazı ile doyurulmuş olan çözeltiliye depozisyon boyunca ayrıca O₂ gazı verilerek elektrokimyasal depozisyon işlemi potansiyostatik teknik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Alt taban olarak SnO₂ (kalay oksit) kaplı cam kullanılmıştır ve depozisyon işlemi -1,2 V katodik potansiyelde gerçekleştirilmiştir. Depozisyon sıcaklığının değişimi ile bu çözeltiler ile üretilen filmlerin morfolojilerindeki değişim filmlere ait olan SEM analizleri incelendiğinde Pauport'e ve ark. (2005) tarafından gözlenmiştir. Ayrıca, 34°C 'de üretilen filmin yüzeyinin, yönleri iyi tanımlanamayan taneciklerden oluştuğu ve buna dayanarak gözenekli yapıda olduğu belirlenmiştir. 40°C ile 80°C arasındaki depozisyon sıcaklığında üretilen filmlerin alt taban yüzeyini oldukça pürüzsüz ve yoğun bir biçimde kapladığı bildirilmiştir. Ancak şaşırtıcı bir şekilde 89°C 'deki filmin küçük uzun kristallerden oluştuğu ve pürüzlü bir yapıya sahip olduğu Pauport'e ve ark. (2005) tarafından rapor edilmiştir. Üretilen filmlerin optiksel özelliklerinin güçlü bir biçimde onların morfolojilerindeki değişim ve pürüzsüzlükleri ile ilişkili olduğu Pauport'e ve ark. (2005) tarafından gözlenmiştir. 34°C'de üretilen filmin yasak enerji aralığı 3,56 eV olarak hesaplanmıştır. Daha yüksek depozisyon sıcaklığında üretilen filmlerin 34°C'de üretilen filmde daha yüksek transmittans değerine sahip oldukları Pauport'e ve ark. (2005) tarafından gözlenmiştir. XRD analizi sonuçları incelendiğinde 22°C'de ZnO filmin oluşmadığı görülmüştür. Ancak 34°C gibi düşük bir depozisyon sıcaklığında (100) ve (101) yönelimlerine sahip kristalize olmuş ZnO'nun varlığı Pauport'e ve ark. (2005) tarafından kanıtlanmıştır. Depozisyon sıcaklığı arttırıldıkça difraksiyon çizgilerinin daraldığı, (101) yönelimine sahip olduğu ve ZnO filmlerinin iyi kristalize olduğu Pauport'e ve ark. (2005) tarafından rapor edilmiştir. 50°C'de ve 80°C'de üretilen ZnO filmlerinin (002) tercihli yönelimine sahip olduğu belirlenmiştir. 80°C'de üretilen filmdeki (002) düzlemine ait olan pikin şiddetinin 50°C'de üretilen filmin (002) pikin şiddetinden daha keskin olduğu tespit edilmiştir. Depozisyon sıcaklığındaki değişiminin

üretile filmlerin tane büyüklüğünün de büyümesine neden olduğu Pauport'e ve ark. (2005) tarafından rapor edilmiştir.

ZnO filmlerinin elektrokimyasal olarak üretilmesine, depozisyon süresinin etkisini incelemek amacıyla 0,1 M Zn(NO₃)₂ bileşiği içeren çözelti, depozisyon sıcaklığı 65°C ayarlanarak film üretimi gerçekleştirilmiştir. İlk sette -0,90 V sabit katodik potansiyel değerinde sırasıyla 5 dk, 10 dk ve 20 dk'lık depozisyon sürelerinde üretimler gerçekleştirilmiştir. Bu filmlerin AFM (Atomik kütle mikroskobu) görüntüleri incelendiğinde kümeli ZnO kolonlarının varlığı gözlenmiştir. Depozisyon süresi arttıkça genel olarak tane büyüklüklerinin 180 nm'den 320 nm'ye doğru doğrusal olarak artış gösterdiği ve filmlerin pürüzlü yapıya sahip oldukları Wheng ve ark. (2004) tarafından rapor edilmiştir ZnO filmlerin 500 nm dalga boyuna karşılık gelen transmitans değerleri kıyaslandığında 5 dk ve 20 dk üretilen filmlerin sırasıyla %95 ve %85 transmitans değerine sahip oldukları belirlenmiştir. Bunun nedeni olarak, 5 dk'da üretilen filmin yüzeyinin pürüzsüze benzer yapıda olması ve depozisyon süresi arttıkça filmlerin pürüzsüzlüklerinin artarak transmitans değerlerinin azalması tespit edilmiştir. 5, 10 ve 20 dk'da üretilen filmlerin yasak enerji aralıklarının sırasıyla 3,48; 3,37 ve 3,33 eV olduğu görülmüştür. Kümeli ZnO kolonlarının yaklaşık büyüklükleri incelendiğinde, depozisyon süresinin artmasının yüzey pürüzsüzlüğünün ve tane büyüklüğünün artmasına ve ayrıca yasak enerji aralığının azalmasına neden olduğu Wheng ve ark. (2004) tarafından gözlemlenmiştir.

Literatürde, elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile üretilen ZnO filmleri üzerine depozisyon tekniklerinin etkisini incelemek amacıyla farklı çalışmalar bulunmaktadır. Bir çalışmada galvanostatik teknikte akım yoğunluğu 1 mA/cm² olarak ve potansiyostatik teknikte katodik potansiyel -1,2 V olarak ayarlanarak iki farklı teknikle, elektrokimyasal depozisyon işlemi Hodes ve Jayakrishnan (2003) tarafından gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 25 mM ZnCl₂ ve destekleyici elektrolit olarak 50 mM LiCl bileşikleri birlikte DMSO çözücü içerisinde çözülmüştür. Depozisyon sıcaklığı 150°C seçilmiştir ve çözülmüş O₂ gazı depozisyon boyunca verilerek üretim işlemleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen filmlerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde, galvanostatik teknikte üretilen film (002) ve (101)

yönelimine sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak potansiyostatik teknikle üretilen film ise sadece (002) yönelimine sahip olduğu tespit edilmiştir. Potansiyostatik teknikle üretilen filmin (002) yönelimindeki düzleminin galvanostatik teknikle üretilen filminden daha keskin bir pik şiddetine sahip olduğu Hodes ve Jayakrishnan (2003) tarafından rapor edilmiştir. İkinci olarak aynı şartlar altında 25 mM Zn(ClO₄) (Çinko perklorat) ve 50 mM LiClO₄ (Lityum perklorat) destekleyici elektroliti kullanılarak elektrokimyasal depozisyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Hem galvanostatik teknikle hem de potansiyostatik teknikle üretilen filmlerin polikristal yapısına ve (002) tercihli yönelimine sahip oldukları belirlenmiştir. Özellikle, galvanostatik teknik kullanılarak üretilen filmin (002) yönelimindeki düzleminin potansiyostatik teknikle üretilen filminden daha yüksek bir pik şiddetine sahip olduğu Hodes ve Jayakrishnan (2003) tarafından gözlenmiştir.

Çözelti konsantrasyonunun, kullanılan bileşiklerin ve destekleyici elektrolitlerin, elektrokimyasal depozisyon üzerine etkileri literatürde yapılan araştırmalarda incelenmiştir. Yapılan bir çalışmada, Zn(NO₃)₂ konsantrasyonu değiştirilerek ve darbeli-akım elektrokimyasal depozisyon (PCE, Pulsed Current Electrochemical Deposition) tekniği kullanılarak ZnO koniye benzeyen ZnO nano yapıların elde edilebildiği gözlenmiştir. Ayrıca, Zn(NO₃)₂ artan konsantrasyonu ile konilerin en-boy oranının belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir. Reaksiyon zamanındaki değişimle, ZnO morfolojik dönüşüm sürecinin nanofolükülasyondan dilim benzeri (slice-like) yapıya doğru olduğu bulunmuştur. Sonunda belirtilen bu yapıların koni nano yapılara dönüştüğü Jinbo ve ark. (2014) tarafından tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada tek-adımlı katodik elektrokimyasal depozisyon (one-step cathodic electrochemical deposition) tekniği kullanılarak depozisyon akımı 0,9 mA değerine ayarlanarak, depozisyon süresi 4 saat olarak belirlenerek üretimler gerçekleştirilmiştir. Çözelti hazırlanırken Zn(NO₃)₂ bileşiğinin farklı konsantrasyonları sırasıyla 0,01 M; 0,05 M ve 0,1 M kullanılmış ve hem destekleyici elektrolit olarak 0,05 M SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) kullanılarak hemde kullanılmadan 6 farklı üretim Lin ve ark. (2013) tarafından rapor edilmiştir. Tüm üretimlerde çözücü olarak DI su kullanılmış ve çözelti pH değeri 6 'ya ayarlanmıştır. Üretilen filmlerin FE-SEM analizleri incelenerek aralarındaki

farklılıklar Lin ve ark. (2013) tarafından rapor edilmiştir. 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ bileşiği kullanılarak yapılan üretimde uçları düz nanoçubukların ITO alt taban yüzeyinde büyük alanlı diziler halinde yer aldığı gözlenmiştir. 0,05 M $Zn(NO_3)_2$ ve 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ bileşikleri kullanılarak yapılan üretimde ZnO filmlerin hegzagonal sütunlar ya da tabakalardan oluştuğu belirlenmiştir. 0,01 M; 0,05 M ve 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ bileşikleri ve destekleyici elektrolit olarak 0,05 M SDS kullanılarak yapılan üretimlerin tümünün bükülmüş ve birbirine bağlı olan esnek levha benzeri rastgele büyümüş yapılardan oluştuğu Lin ve ark. (2013) tarafından raporlanmıştır. XRD analizleri incelendiğinde, 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ kullanılarak üretilen filmin (002) düzlemine ait olan tercihli yönelime sahip olduğu görülmüştür. Bu düzleme ait olan pikin keskin ve şiddetinin yüksek olduğu belirlenmiştir. 0,05 M SDS eklenerek üretilen filmler içerisinde 0,05 M ve 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ bileşikleri kullanılarak üretilenlerin XRD analiz sonuçlarının aynı olduğu, filmlerin (101) düzlemine ait olan tercihli yönelime sahip oldukları ve bu analizlerin rastgele yönelime sahip ZnO nano tozlara benzediği Lin ve ark. (2013) tarafından raporlanmıştır. Üretilen filmlerin FE-SEM analizleri ve XRD sonuçları incelendiğinde destekleyici elektrolit, çözelti konsantrasyonunun filmlerin morfolojisi ile kalitesini belirgin bir biçimde etkilediği gösterilmiştir (Lin ve ark. 2013). Bir diğer çalışmada Zn^{+2} konsantrasyonunun film morfolojisi üzerine etkilerini incelenmek amacıyla 65°C depozisyon sıcaklığında, 0,0001 M $ZnCl_2$ ve 0,005 M $ZnCl_2$ kullanılarak film üretimleri ITO alt taban üzerinde yapılmıştır. Bu işlem, galvanostatik teknik ve 1 mA/cm²'lik akım yoğunluğu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen filmleri SEM görüntüleri incelendiğinde daha düşük Zn^{+2} konsantrasyonu sebebiyle sahip olan filmde prizma yerine kolon biçimindeki yapıların oluştuğu belirlenmiştir (Busquets-Mataix ve Cembrero 2009). Literatürdeki bir çalışmada sırasıyla 0,001 M; 0,005 M; 0,01 M ve 0,05 M $Zn(NO_3)_2$ bileşiği ve 0,1 M KCl destekleyici elektroliti kullanılarak filmler üretilmiştir. ZnO filmlerin üretim işlemi katodik elektrokimyasal depoziyon tekniği kullanılarak, -1,0 V katodik potansiyel altında ve 1800 s depozisyon süresinde gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde 0,05 M $Zn(NO_3)_2$ bileşiği ve 0,1 M KCl destekleyici elektroliti kullanılarak üretilen filmin, büyük ZnO nanoçubuklar arasını dolduran çok sayıda ZnO nano parçacıkların bulunduğu

görülmüştür. Bazı bölgelerde nanoçubukların üzerini kaplayan bazı Zn (çinko) yumakların (floc) bulunduğu Jiao ve ark. (2012) tarafından rapor edilmiştir. Nano çubukların en ve boy oranları küçüktür ve 1µm çapa sahip oldukları gözlenmiştir. Zn(NO₃)₂ bileşiğinin konsantrasyonu 0,01 M azaltıldığında daha büyük en-boy oranına sahip tek boyutlu nanoçubukların alt tabana dik olarak film yüzeyinde yer aldığı gözlenmiştir. 0,005 M konsantrasyona sahip Zn(NO₃)₂ bileşiği ile üretilen film yüzeyinde, çapları 380 nm ile 400 nm arasında değişen nanoçubukların yerini, çapları 180 nm ile 200 nm arasında değişen sivri uçlu nanokulelerin (nanotowers) aldığı gözlenmiştir. 0,001 M Zn(NO₃)₂ bileşiği kullanılarak üretilen filmin yüzeyi incelendiğinde nano yapıların çok seyrek ve dağınık bir biçimde yüzeyde yer aldığı belirtilmiştir. Sonuç olarak kademeli olarak Zn(NO₃)₂ bileşiğinin konsantrasyonu değiştirildiğinde, bu duruma bağlı olarak film morfolojisindeki değişimler Jiao ve ark. (2012) tarafından rapor edilmiştir

Literatürde elektrokimyasal depozisyon işlemi için uygun elektrot seçimi ve elektrotların yerleşimi ile ilgili birkaç çalışma mevcut bulunmaktadır. Yapılan bir çalışmada, referans elektrot çalışma elektrotu olarak seçilen FTO (Flor kalay oksit) cam ile 45⁰ açı yapacak biçimde üç elektrotlu elektrokimyasal hücre içerisine yerleştirilmiştir (Wellings ve ark. 2008). ZnNO₃ kullanılarak yapılan bu üretim sonucunda, enerji band aralığı 3,22 eV olan ve nanoçubuklardan oluşan morfolojik yapıya sahip olan ZnO filmler üretilmiştir. Bir diğer çalışmada ise, çalışma elektrotu olarak seçilen FTO kaplı cam ile referans elektrot ve karşıt elektrot arasındaki mesafe yaklaşık olarak 2 cm olarak ayarlanmış ve tüm elektrotlar dikey olarak yerleştirilmiştir (Ellias 2011). ZnCl₂ ve ZnNO₃ kullanılarak yüksek kristalizasyona sahip olan nano gözenekli ZnO filmler elde edilmiştir (Ellias 2011).

Literatürde yapılan bir çalışmada, ZnO alimünyum ile katkılanarak yasak enerji aralığı gaz sensörleri için uygun değere arttırılmıştır. Bu çalışma ile gaz sensörleri için ZnO'nun literatürde belirtilen yasak enerji aralığından daha yüksek bir değere sahip olması gerektiği Dimitrov ve ark. (2008) tarafından vurgulanmıştır. Ayrıca yapılan başka bir çalışmada özellikle ZnO kullanılarak NO₂ algılayan gaz sensörleri tasarımı için, ZnO'nun nanoçubuk morfolojik yapısına sahip olması gerektiği Kumar ve ark. (2015) tarafından rapor edilmiştir. Benzer

biçimde, (dye sentezied) boya sentezli güneş hücrelerinin alt tabanı için gerekli olan ZnO filmlerin morfolojik yapılarının özellikle nanoçubuk ve nanotel yapılardan oluştuğu rapor edilmiştir (Umar ve ark. 2009; Umar 2009; Vazquez ve Berruet. 2010; Zhang ve ark. 2012b).

Manyetik alanın, elektrokimyasal depozisyon kullanılarak ZnO film üretimine etkileri araştırılmıştır. Yapılan bir çalışmada, 0,5 T daimi Nd-Fe-B mıknatıs, FTO alt tabaka yüzeyine paralel ya da dik statik ve uniform manyetik alan oluşmasını sağlamak için kullanılmıştır. Çözelti olarak $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ içeren organik propilen karbonat seçilmiştir. Sulu elektrolit çözeltilerde üretilen ZnO filmlerle kıyaslandığında, organik propilen karbonatta üretilen ZnO filmlerin çok daha ince ve daha uniform morfolojilere sahip olduğu Morisue ve ark. (2007) tarafından bulunmuştur.

1.2. Amaç

Bu tez çalışmasının ilk amacı elektrokimyasal depozisyon yöntemi kullanılarak elde edilen ZnO filmlerinin yasak enerji aralığını hiçbir katkılama yapmadan arttırabilmek ve gas sensörleri için uygun hale getirebilmektir.

İkinci amacımız, elektrokimyasal depozisyon işlemi kullanılarak dye sentezied güneş hücrelerinin alt tabanı için gerekli olan nanotel veya nanoçubuk morfolojik yapıların hangi şartlar altında üretileceğini araştırmaktır.

Literatürde değişken manyetik alan altında ZnO film üretimi ile ilgili bir çalışma mevcut değildir. Üçüncü amacımız ise, değişken manyetik alan uygulaması altında elde edilen filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerinde değişimlerin olup olmadığını incelemektir.

2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1. ZnO Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

ZnO çevre dostu olmasının yanında dielektrik, piezoelektrik, piroelektrik, akusto-optik, fotoelektrokimyasal, elektriksel, optiksel, elektro-optik ve yarıiletken özelliklerine sahiptir. ZnO UV dedektörlerinde, alan emisyonunda, yüksek hassasiyetli gaz sensörlerinde, biosensörlerde, dye sentezied güneş hücrelerinde, fotolüminans malzemelerde, fotokatalitik olarak kirletici maddelerin bozulmalarında, antibakterial tedavilerde, geçirgen iletken olarak elektrik ve optoelektronik aygıtlarda, güneş hücreleri pencerelerinde, piezoelektrik katman olarak yüzey akustik dalga cihazlarında, endüstriyel ve teknik seramik uygulamalarında, kimyasal sensörlerde, pigmentlerde, varistörlerde, tıbbi materyallerde, ultraviyole (UV) elektrolüminans hibrit ışık yayan diyotlarda ve UV nanolazerlerde kullanılan geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir (Sakata ve Natsume 2000; Mahalingam ve ark. 2005; Mahalingam ve ark. 2007; Akhavan 2009; Gusatti ve ark. 2010; Cembrero-Coca 2013). Ayrıca, ZnO'nun düşük sıcaklıklardaki radyasyon altında elektriksel özelliklerinin çok az değiştiğini ve radyasyona diğer yarıiletkenlerden daha fazla dayanıklı olduğu için uzay teknolojisinde kullanılabilceğini (Look ve ark. 1999; Polyakov 2003; Kucheyev ve ark. 2003) yaptıkları çalışmalarda raporlamışlardır. ZnO'nun uzay araştırmaları için uygun olduğunu belirtmişlerdir.

ZnO metal oksit tabanlı (metal-oxide-based) yarıiletkenler grubuna dâhildir ve direk bant yapısına sahip olan bir yarıiletkendir. 3,1-3,4 eV arasında değişen geniş enerji band aralığına sahiptir ve optiksel olarak görünür bölgede geçirgendir. n-tipi özelliğe sahiptir (Sakata ve Natsume 2000; Gao ve ark. 2007; Akhavad 2009). Yapılan çalışmalarda, 300 K'de 3,37 eV yasak enerji aralığına ve 2 K'de 3,43 eV yasak enerji aralığına sahip olduğu bulunmuştur (Look 2001; Gao ve ark. 2007).

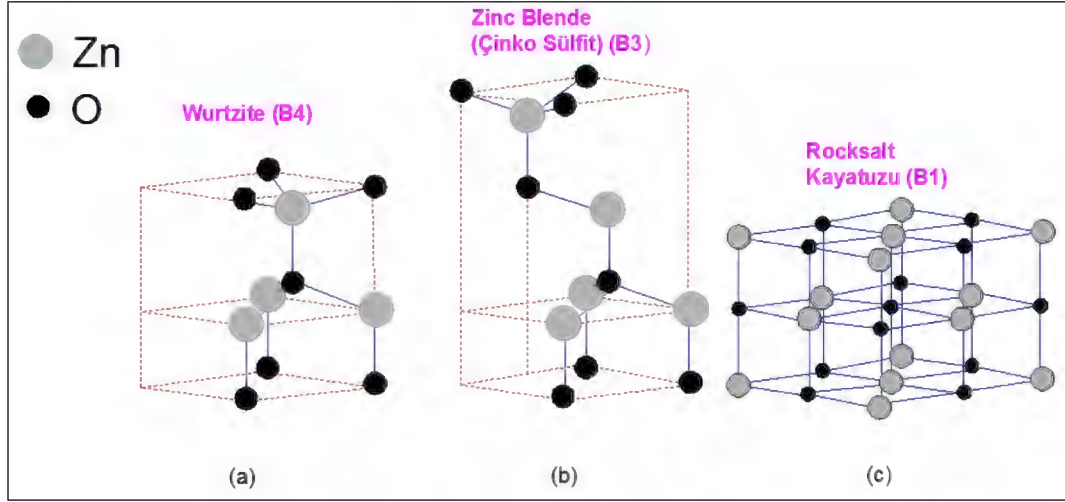
ZnO yarıiletkeninin, serbest eksiton bağlanma enerjisi serbest eksiton bağlanma enerjisi 60 meV değerinde olup diğer bileşik yarıiletkenlerden ZnSe (20 meV) ve GaN (21 meV)'den yaklaşık üç kat daha büyüktür. Ayrıca 27 meV olan oda sıcaklığındaki termal enerji değerinden daha büyüktür (Myoung, 2004; Lin ve

ark. 2009; Gusatti ve ark. 2010b; Lin ve ark. 2013). ZnO'nun büyük eksitonik bağlanma enerjisine sahip olması, oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda şiddetli yakın bant kenarı (near-band-edge) eksitonik yayınına izin verir (Bindu ve ark. 2014). ZnO yarıiletkeninin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1.ZnO yarıiletkeninin 300 K'deki bazı fiziksel özellikleri (Norton ve ark. 2004)

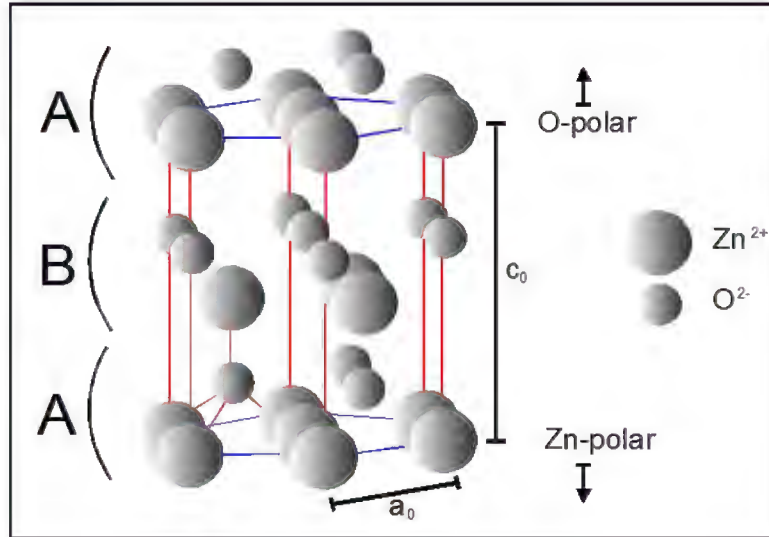
FİZİKSEL ÖZELLİKLER	DEĞERLER
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Erime noktası	1975°C
Termal iletkenlik	0,6,-1-1,2 (ohm cm) ⁻¹
Lineer genleşme katsayısı(1/°C)	a ₀ : 6,5 10 ⁻⁶ , c ₀ : 3,0 10 ⁻⁶
Statik dielektrik sabiti	8,656 F/m
Kırılma indisi	2,008-2,029
Has taşıyıcı konsantrasyonu	< 10 ⁶ cm ⁻³
Elektron etkin kütlesi	0,24 m _e
Elektron Hall mobilitesi (300 K'de düşük n-tipi iletkenlik için)	200 cm ² /Vs
Hol etkin kütlesi	0,59 m _e
Hol Hall mobilitesi (300 K'de düşük p-tipi iletkenlik için)	5-50 cm ² /Vs

Üretim tekniğine bağlı olarak ZnO üç farklı kristal yapıda oluşur. Bunlar Şekil 2.1'de gösterildiği gibi wurtzite (B4), zincblende (çinko sülfür) (B3) ve rocksalt (kaya tuzu) (B1) olarak tanımlanmaktadır. Bu yapılar arasında, wurtzite yapı termodinamik olarak normal şartlar altında daha kararlı fazdadır. Zincblend yapı MnO gibi kübik alt tabanlar üzerine üretildiğinde kararlı olabilmektedir. Bunlar arasında, rock salt yapısı ancak yüksek basınç altında görülmektedir (Rao ve Okada 2014).



Şekil 2.1. ZnO'nun kristal yapıları (a) wurtzite (b) kübik çinko sülfür (c), kübik kayatuzu (Leprince Wang 2015)

Wurtzite yapıdaki ZnO Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, hegzagonal sıkı paket (hcp) Bravais örgüsüne sahiptir. Wurtzite yapıda en yakın komşu sayısı dördür ve her O (veya Zn) iyonu 4 tane Zn (veya O) iyonu tarafından çevrilmiştir. Üstüne üstlük, her iyon 12 adet aynı tip iyondan oluşan sonraki en yakın komşuya sahiptir. O-Zn'nin hegzagonal birim hücrenin *c*-eksenine paralel yöndeki en yakın komşusuna uzaklığı 1,992 Å ve tetrahedral düzendeki diğer üç yöne uzaklığı ise 1,973 Å'dur (Elsahaer 2008).



Şekil 2.2. a ve c örgü sabitlerine sahip olan bir hegzagonal sıkı paket wurtzite ZnO (Elsahaer 2008)

İdeal hcp örgüdeki c/a oranı ($\sqrt{8/3} = 1,633$) olarak tanımlanmaktadır. Pratikte tetrahedral siteleri işgal eden katyonların pozisyonuna bağlı olarak, c/a oranı ideal olan değerden sapabilir. İdeal olan değerden sapma miktarı genellikle u parametresiyle gösterilmektedir. u , c eksenini boyunca yer alan hcp alt örgülerindeki anyon ve katyonları arasındaki bağıl uzaklığa başka bir deyişle c eksenine paralel bağıl uzunluğuna karşılık gelir. u ve c/a oranı arasında

$$u = \left(\frac{a}{c\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{4}\right) \quad (2.1)$$

denklem (2.1)'de gösterildiği gibi bir ilişkinin varlığı (Alenic 2008) tarafından belirtilmiştir.

Literatürde wurtzite yapıda yer alan ZnO'nun örgü parametreleri (a ve c) için çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve bu çalışmalardan bir kısmı Reynolds ve Collins (1969) tarafından rapor edilmiştir. Rapor edilen bu çalışmalar, Çizelge 2.2'de gösterilmiştir. Oda sıcaklığında ZnO'nun örgü sabitlerinin deneysel ve teorik olarak çok iyi uyum gösterdiği Reynolds ve Collins (1969) tarafından bulunmuştur. Ayrıca, a parametresi, 2,475 Å ile 3,2501 Å ve c parametresi 5,2042 Å ile 5,2075 Å aralığında değiştiği gözlenmiştir. Buna ek olarak, c/a oranı ve u parametresinin sırasıyla 1,593 ile 1,6035'e ve 0,3817 ile 0,3856'ya değiştiği Reynolds ve Collins (1969) tarafından belirlenmiştir. Örgü kararlılığına ve iyonikliğine bağlı olarak, ideal wurtzite kristal yapıdan sapmalar olabildiği ve örgü sabitinin değerini, nokta kusurlar ile genişleyen kusurların arttırdığı Reynolds ve Collins (1969) tarafından rapor edilmiştir.

Çizelge 2.2.Wurtzite ZnO için örgü sabitleri ve u parametresi Reynolds ve Collins (1969)

a (Å)	c (Å)	c/a	u	Çalışma Türü	Yazar
3,286	5,241	1,595	0,383	Teorik Çalışma	Catti ve ark. 2003
3,2496	5,2042	1,6018	0,3819	Deneysel Çalışma	Karzel ve ark. 1996
3,2501	5,2071	1,6021	0,3817	Deneysel Çalışma	Kisi ve ark. 1989
3,2498	5,2066	1,6021		Deneysel Çalışma	Desgreniers 1998
3,2475	5,2075	1,6035		Deneysel Çalışma	Gerward ve ark. 1995
3,2497	5,206	1,602		Deneysel Çalışma	Reeber ve ark.1970
		1,593	0,3856		
		1,600	0,383		

ZnO yarıiletkenleri (B, Al, Ga ve In... gibi) III. grup elementleriyle ve (Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf...) IV. grup elementleriyle katkılı olduğunda bu elementler Zn atomlarıyla yer değiştirirler ve ZnO'nun opto elektronik özelliklerinde belirgin değişikliğe yol açarlar. Bu elementlerden Sn (Kalay)'ın Zn'nin alan emisyonu, iletkenlik ve luminans özelliklerini artırdığı bulunmuştur. ZnO ile Sn'nin birleşmesiyle birçift-iyonize donör olarak hizmet vererek, iletkenliği arttırdıkları Mishraa (2014) tarafından rapor edilmiştir. Ancak, Zn atomlarının yerini alan (Cu, Ag, Au... gibi) 1B grubu elementler akseptör gibi davranır. Sonuç olarak, Cu-katkılı ZnO filmler için p tipi davranış rapor edilmiştir. Bundan başka, ZnO örgü anyonlarının yer değiştirmesi iletkenliğin artmasına neden olduğu Cembrero-Coca (2013) tarafından belirtilmiştir. ZnO (F, Cl... gibi) VII. grup elementleriyle katkılı olduğunda bu elementler Oksijen atomlarıyla yer değiştirirler, bu yerdeğiştirme sonucunda ZnO filmler için etkili n tipi katkılama meydana geldiği Cembrero-Coca (2013) tarafından raporlanmıştır.

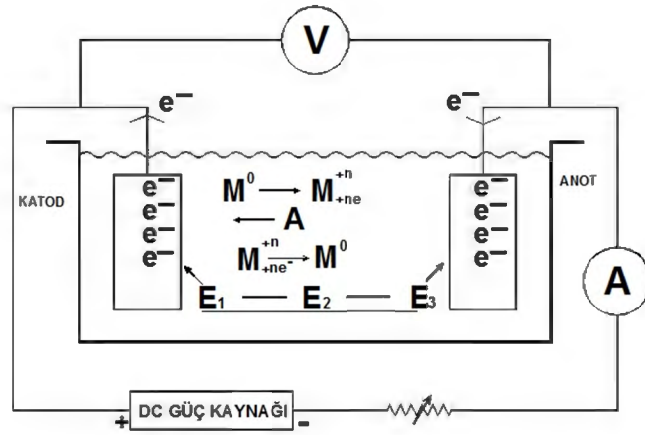
2.2. Elektrokimyasal Depozisyon Yöntemi

Metaloksitlerinin ya da metallerin elektrokimyasal depozisyonu elektrokimya biliminin en eski konularından biridir. Bu konu hakkındaki ilk çalışmalar güç kaynağı olarak galvanik hücrelerin kullanıldığı 19. yüzyılın başlarına dayanmaktadır (Conway 1952; Parsons 1959; Conway 1965; Bockris ve ark. 1970). Son yıllarda süper kapasitörler ya da elektrokimyasal hücreli cihazlar gibi konularda yapılan çalışmalarda dikkate değer bir ilgi artışı görülmüştür (Freitas ve ark. 2007; Chuan-li ve ark. 2009; Wu ve ark. 2011; Zhang ve ark. 2012a; Yousefi ve ark. 2012; Pan ve ark. 2012; Nan ve ark. 2012; Wang ve ark. 2013).

Elektrokimyasal depozisyon tekniği benzersiz prensipleri ve oksit elektrotlarının yapısal ve morfolojik kontrolündeki esneklikten dolayı büyük bir ilgi görmektedir (Garcia ve ark. 2013). Oksit elektrokimyasal depozisyonunun en modern uygulamalarından biri güneş hücreleridir. Çevre dostu olan düşük maliyetli güneş hücreleri ile beraber daha ucuz yarıiletken materyallerin geliştirme araştırmalarının yeşil enerji teknolojisinin geliştirmesi için son derece önemli

olduğu Garcia ve ark. (2013) tarafından belirtilmiştir. Cu_2O , TiO_2 , ZnO ve diğer pek çok oksidin elektrokimyasal depozisyonu, elektrokimyasal depozisyon methodunun ylıksek verimi ve dufşuk maliyetinden dolayı çok prestijli bir araştırma alanıdır. Bundan başka, ayrıca dikkati hak eden iki yeni konu katı oksit yakıt hücresi (SOFC) ve metallerin geri dđnufřümü ile ilgili elektrokimyasal depozisyon uygulamalarıdır. SOFC için, elektrokimyasal depozisyon yđntemi elektriksel ara bağlantı üzerine koruyucu kaplama oluşturma için kullanılmaktadır. Diğer taraftan, metallerin geri dđnufřümünde, elektrokimyasal depozisyon ile metalik elementlerin elde edilmesi daha ucuz ve basit bir yđntemdir (Garcia ve ark. 2013).

Elektrokimyasal depozisyon sisteminin basitleştirilmiş biçimi Şekil 2.3'de gđsterilmektedir. Sistem, DC güç kaynağı ve elektrokimyasal depozisyon hücresinden oluşmaktadır. Sistemin bir ucu ile diğer ucu arasında bir potansiyel fark oluşturulmaya zorlandığında DC güç kaynağı devrenin dış kısmı boyunca tek yđnde akan akım meydana getirir. Akım akışı dış iletkenlerdeki elektronlar sayesinde gerçekleşir. Elektrokimyasal depozisyon hücresi iyonları içeren elektrolit, elektrot ya da depozisyonu yapılacak alt taban ve karşıt elektrottan oluşur. Akım elektrolit boyunca aktığında çözelti içindeki elektriksel transfer mekanizması, iyon olarak adlandırılan elektriksel olarak ylıkli parçacıklar vasıtasıyla gerçekleşir. Potansiyel fark oluşturulduğunda pozitif iyonlar (katyonlar) negatif elektrota (katot) doğru hareket ederler. Negatif iyonlar ise pozitif elektrota doğru hareket ederler ve ylık transfer reaksiyonuna uğradıktan sonra elektrotta birikirler (Schwatz 1994).



Şekil 2.3. Elektrokimyasal depozisyonun basit şematik gösterimi (Schwatz 1994)

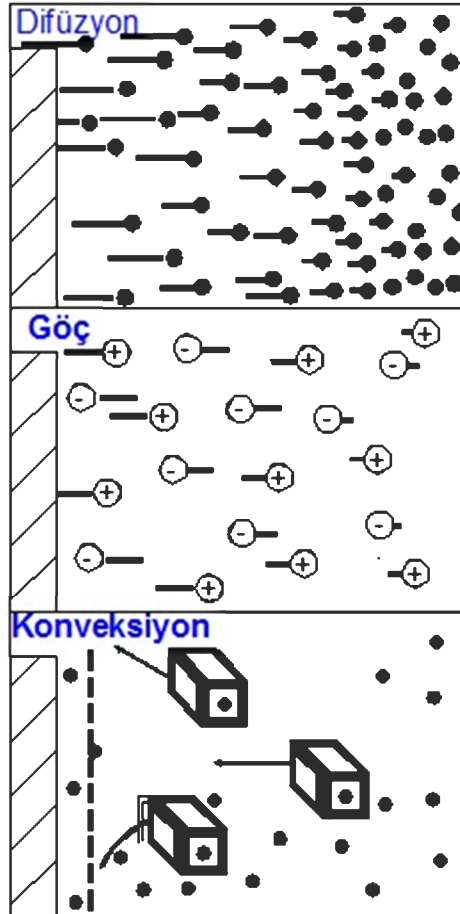
Elektrokimyasal depozisyonda uygulanan potansiyel ve çözelti içinde meydana gelen akım arasında bir ilişki vardır. Başlangıç potansiyeli E_0 (elektrotlar iyonların bulunduğu çözeltiliye daldırıldığında oluşan potansiyel) ve (denge potansiyeli) E_i arasındaki fark üst potansiyel (depozisyon faktörü) (η) olarak adlandırılır. Depozisyon faktörü ve akım ile arasındaki ilişki Denklem (2.2)'deki gibi verilir.

$$i = -F \cdot k' \cdot C \cdot \exp(\alpha' \cdot F \cdot \eta / R \cdot T) \quad (2.2)$$

Burada; F faraday sabiti, k' bir sabit, C çözelti konsantrasyonu, η depozisyon faktörü, R ideal gaz sabiti, α' simetri katsayısı (yaklaşık olarak 0,5) ve T kelvin cinsinden mutlak sıcaklığa karşılık gelmektedir (Garcia ve ark. 2013). Denklem (2.2) incelendiğinde, depozisyon faktörünün akıma eksponansiyel olarak bağımlı olduğu görülmektedir. Açıkça belirtmelidir ki, depozisyon akımı depozisyon faktörünün artmasıyla birlikte madde taşınımı ya da elektriksel iletkenlik gibi diğer süreçler tarafından sınırlandırılmaktadır (Garcia ve ark. 2013).

Elektrokimyasal depozisyon işlemi boyunca elektrotlarda iki tip süreç meydana gelir. Birincisi, elektrot çözelti arayüzeyinde gerçekleşen yük (elektron) transferidir. Yük transferi, yükseltgenme ve indirgenmenin meydana gelmesine sebep olur. Bu yük transferi Faraday yasasına uyduğu için, gerçekleşen reaksiyonlara faradayik süreçler denir. Bir diğeri ise, bazı şartlar altında elektrot

çözelti arayüzeyinde bir potansiyel aralığı görülmesidir. Bu potansiyelin sebebi termodinamik veya kinetik olaylardır. Bunun sonucunda meydana gelen reaksiyonlara faradayik olmayan süreçler denir (Bard ve Faulkner 2001; Leprince-Wang 2015). Faradayik olmayan süreçlere, yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye doğru konsantrasyon etkisi altında kendiliğinden gerçekleşen yük transferi (difüzyon) ve elektrokimyasal hücredeki çözeltinin döndürülmesi veya titreşimi ile meydana gelen yük transferi (konveksiyon) neden olur. Faradayik süreçlere ise, katot ile anot arasına uygulanan, uygulama potansiyelinin etkisi altında katoda doğru göç sonucunda meydana gelen yük transferi neden olur. Bu olay iyon göçü (migrasyon) olarak isimlendirilir (Bard ve Faulkner 2001). Difüzyon, göç ve konveksiyon Şekil 2.4'te gösterilmektedir (Leprince-Wang 2015).



Şekil 2.4. Faradayik olmayan yük transferinin şematik gösterimi (Leprince-Wang 2015)

Faraday yasasına göre, elektrotta meydana gelen kimyasal değişimin miktarı, çöztelden geçen akım ile doğru orantılıdır. Bu ilişki

$$W = \frac{i \cdot t \cdot E_q}{F} \quad (2.3)$$

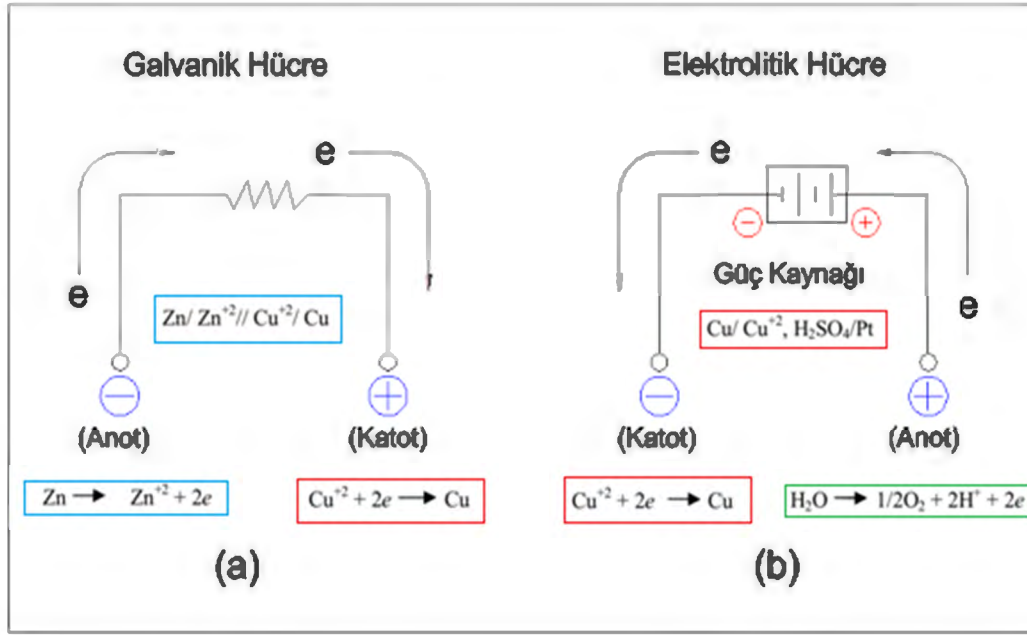
ile verilir. Burada W ; gram cinsinden depozit olan maddenin ağırlığı, i amper cinsinden akım, t ; saniye cinsinden zaman, E_q ; depozit olan elementin eşdeğer ağırlığı ve F ; Faraday sabiti olup değeri 96500 C'dur (Schwartz 1994).

2.2.1. Elektrokimyasal hücreler

İçerisinden faradayik akımlar akan, elektrokimyasal hücreler galvanik ve elektrolitik hücreler olarak gruplandırılmaktadır (Bard ve Faulkner 2001).

Galvanik hücrede, iletkenle dıştan bağlanmış elektrotlarda reaksiyonlar kendiliğinden meydana gelir. Şekil 2.5.(a)'da galvanik hücre gösterilmektedir. Galvanik hücrede katot anoda göre pozitifdir (Bard ve Faulkner 2001).

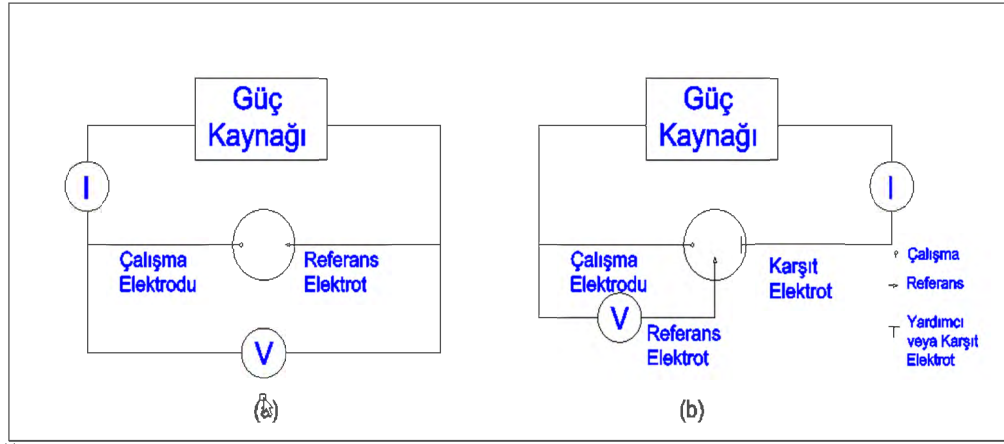
Elektrolitik hücrede, hücrenin açık-devre potansiyelinden daha büyük bir harici potansiyel uygulanmasıyla reaksiyonlar meydana gelir. Şekil 2.5.(b)'de elektrolitik hücre gösterilmektedir. Elektrolitik hücrede, katot anoda göre negatifdir (Bard ve Faulkner 2001).



Şekil 2.5. (a) Galvanik hücre ve (b) elektrolitik hücre Bard ve Faulkner (2001)

Elektrokimyasal bir hücre incelendiğinde, yükseltgenmenin meydana geldiği elektrot anot ve indirgenmenin meydana geldiği elektrotun ise, katot olarak tanımlandığı görülür. Çözeltiden elektrot yüzeyine olan elektron akışı “anodik akım” olarak ve elektrottan çözelti arayüzeyine geçen elektronlarla oluşan akım “katodik akım” olarak adlandırılır (Bard ve Faulkner 2001).

Elektrokimyasal hücreler, elektrot sayısına göre; iki elektrotlu ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücreler olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. İki elektrotlu elektrokimyasal hücrelerde referans elektrot ve çalışma elektrotu yer almaktadır. Akım referans elektrot ve çalışma elektrotu arasında uygulanır ve potansiyel fark ise, belirtilen elektrotlar arasındaki potansiyel farkına eşit olur. Şekil 2.6.(a)'da iki-elektrotlu hücre gösterilmektedir. Üç-elektrotlu elektrokimyasal hücrelerde çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot bulunmaktadır. Potansiyel fark çalışma elektrodu ile referans elektrot arasından akım ise, çalışma elektrotuyla karşıt elektrot arasından ölçülmektedir. Şekil 2.6.(b) 'de üç-elektrotlu hücrenin gösterimi mevcuttur.



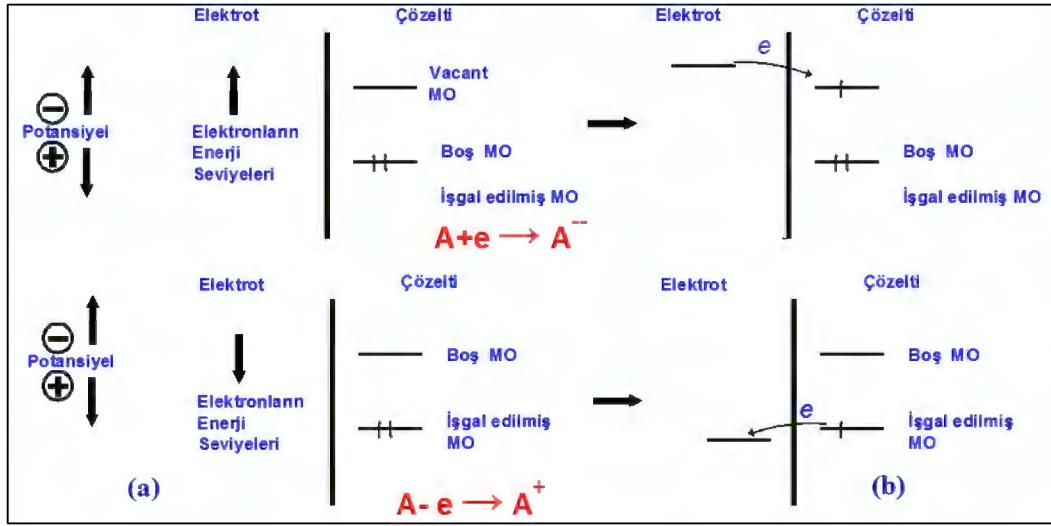
Şekil 2.6. (a) İki-elektrotlu hücre ve farklı elektrotlar için gösterimi (b) Üç-elektrotlu hücre ve farklı elektrotlar için gösterim (Bard ve Faulkner 2001)

2.2.2. Elektrokimyasal depozisyonda kullanılan elektrotlar ve elektrolitler

Üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücrede yer alan çalışma elektrodu indikatör elektrot olarak isimlendirilmektedir. Çalışma elektrodu indirgenme olayı meydana gelirken indirgenme reaksiyonunun olduğu katot materyali olarak görev yaparken oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun meydana geldiği anot materyali olarak görev yapmaktadır (Weinberg 1973). Bu yüzden, anodik ve katodik çalışmalarda çalışma elektrotunun materyalinin seçimi çok önemlidir. Çalışma elektrodu olarak; metaller (Pt, Au, W, Hg, C, ...), yarıiletkenler (SnO₂, ITO, Si, ...), membranlar (cam elektrot, sıvı, kristalin, gaz duyarlı...) ve ISFET (İyon Seçici Alan Etkili Transistörler) kullanılmaktadır (Skoog ve ark. 2003).

Çalışma elektrotuna uygulanmak istenilen potansiyel değerleri, referans elektrotuna göre seçilmektedir. Ayrıca, çalışma elektrotunun potansiyel değeri zamanla analizi yapılacak olan maddenin derişimindeki değişimlerle doğrusal olarak değişmektedir. İdeal bir çalışma elektrodu, zamanla analizi yapılacak olan maddenin iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar vermelidir. Buna ek olarak çalışma elektrotları, potansiyometrik ölçümlerde her zaman katot olarak kullanılmaktadır (Skoog ve ark. 2003). Çalışma elektrotuna negatif bir potansiyel uygulandığı zaman elektronların sahip oldukları enerji miktarı artar. Enerjilerinde artış olan elektronlar belli bir değerden sonra çözelti

içinde bulunan boş elektronik seviyelere geçerler. Böylece, elektrottan çözeltiliye doğru bir elektron akışı meydana gelmesine sebep olurlar. Bu olayın sonucunda oluşan akıma indirgenme akımı (katodik akım) adı verilmektedir. Bu durum Şekil 2.7 (a)'da gösterilmektedir. Bu durumun tersi olarak, çalışma elektrotuna pozitif bir potansiyel uygulandığında ise, elektronların sahip olduğu enerji miktarı azalacaktır. Böylece bu elektronlar daha düşük enerji seviyelerine geçebilmek için Şekil 2.7 (b)'de gösterildiği gibi çalışma elektrotuna doğru hareket edeceklerdir. Bu olayın sonucunda, meydana gelen akıma yükseltgenme akımı (anodik akım) adı verilmektedir (Skoog ve ark. 2003).



Şekil 2.7. Çalışma elektroduna pozitif ve negatif potansiyel uygulamasıyla meydana gelen olaylar (Skoog ve ark. 2003)

Referans elektrot, çalışma elektrodunun potansiyelini ölçmek amacıyla kullanılan bir elektrottur. Referans elektrodun bağlı olduğu potansiyel ölçüm devresinin giriş direnci çok büyük olduğundan bu elektrottan neredeyse hiç akım geçmemektedir. Bütün akım karşı elektrottan çalışma elektroduna doğru akmaktadır. Referans elektrot, standart elektrot potansiyeli sıfır olarak kabul edilen Standart Hidrojen Elektrotu (SHE) ya da Normal Hidrojen Elektrotu (NHE), Ag/AgCl (Gümüş/gümüş klorür) elektrot veya Hg/HgCl₂ (Kalomel) elektrot olarak seçilmektedir (Atkins ve Jones 1998; Paunovic ve Schlesinder 2006; Atkins ve Jones 2010).

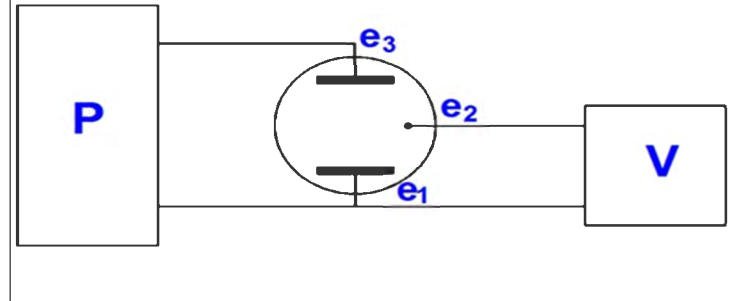
Karşıt elektrodun çalışma elektrodunda meydana gelen reaksiyona etkisi yoktur, görevi çalışma elektrotundaki faradayik süreci dengede tutabilmek amacıyla karşı yönde elektron transferini sağlayarak devreyi tamamlamaktır (Skoog ve ark. 2003). Karşıt elektrotta çözelti içerisinde yer alan elektron ve iyonlardan kaynaklanan küçük bir akım gözlenir fakat bu akım çalışma elektrotunda meydana gelen süreci etkilememektedir. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genellikle; helezon, düz plaka veya sadece tel formunda yapılmış olan altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır.

İyon göçü elektrokimyasal depozisyon işlemi sonucunda elde edilen sonuçların açıklanmasını zorlaştırdığından dolayı, etkisi ihmal edilecek ölçüde küçültülmeye çalışılır. Bu sebepten, çözelti içine destekleyici elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Destekleyici elektrolit, elektrot reaksiyonlarına girmeyen ve onları engellemeyen bir elektrolittir. Destekleyici elektrolit olarak genellikle, yükseltgenmesi veya indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları veya kararlı iyonik bileşikler kullanılmaktadır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar akımı taşıdıkları için, destekleyici elektrolitle kıyaslandıklarında indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilebilir. Böylece, reaksiyon veren iyonun göçü ihmal edilmiş olur. Asidik ortamlarda genellikle destekleyici elektrolit olarak KCl, KNO₃ ve NaClO₄ (Sodyum perklorat) tercih edilirken, bazik ortamlarda genellikle KH₂PO₄ (Mono potasyum fosfat), HNO₃ (Nitrik asit) ve H₂SO₄ (Sülfirik asit) tercih edilmektedir (Collinson ve ark. 2008).

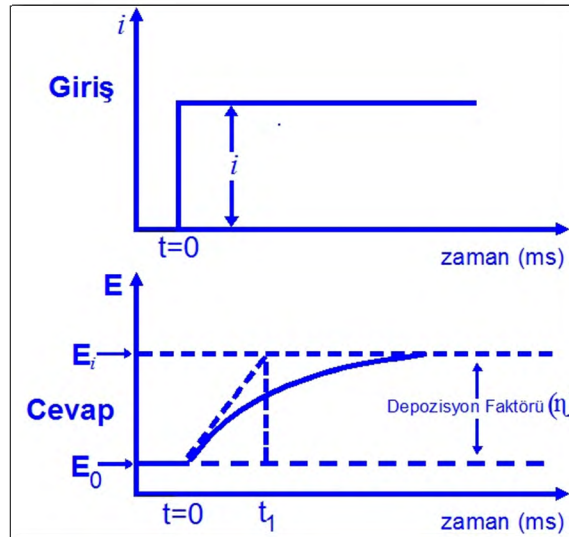
2.2.3. Elektrokimyasal depozisyon teknikleri

Elektrokimyasal depozisyon galvonastatik ve potansiyostatik teknikler olmak üzere iki ana başlıkta toplanmaktadır. Bu teknikler içerisinde galvanostatik teknikte, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akım sabit tutulur. Bu işlem için Şekil 2.8'de gösterilen akım kaynağı olan galvanostat cihazı kullanılır. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenir. Akımın sabit tutulduğu bu teknikte potansiyelin

zamana karşı nasıl değiştiği Şekil 2.9'da verilmiştir (Paunovic ve Schlesinder 2006).

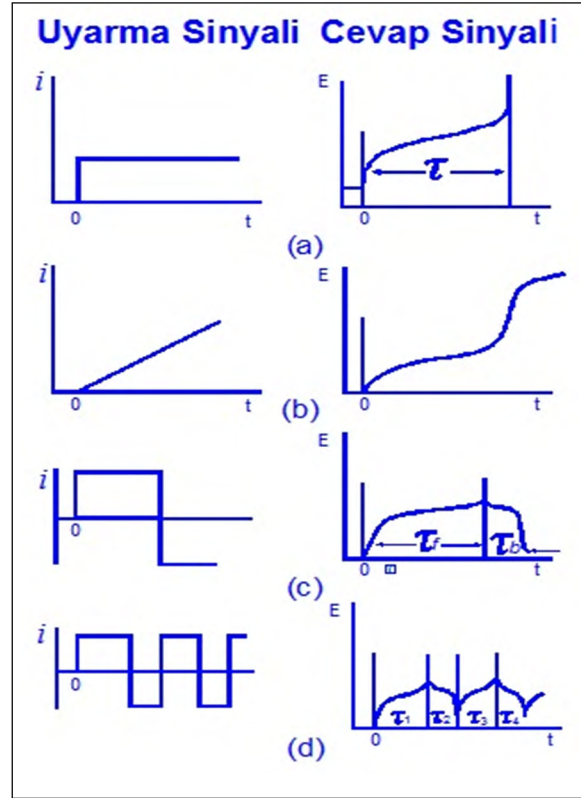


Şekil 2.8. Galvanostatik elektrokimyasal depozisyonda kullanılan cihazın şematik diyagramı; P, sabit akımlı güç kaynağı, e₁, çalışma elektrotu; e₂, referans elektrot ve e₃, karşıt elektrotu (Paunovic ve Schlesinder 2006)



Şekil 2.9. Galvanostatik elektrokimyasal depozisyon süresince çalışma elektrotunun potansiyelinin değişimi; E₀, denge potansiyeli; E_i, sabit akım yoğunluğunda elektrokimyasal depozisyona başlayan çalışma elektrotunun potansiyeli (Paunovic ve Schlesinder 2006)

Galvanostatik teknikler sabit akım teknikleri olarak adlandırılmaktadır. Bu tekniklerin isimleri ve bu teknikler için kullanılan uyarma sinyalleri ile cevap sinyalleri Şekil 2.10'da gösterilmektedir. Galvanostatik teknikler, sabit akım kronopotansiyometri, doğrusal olarak artan akımlı (programlı akım) kronopotansiyometri, akımı tersleyen (ters girişli) kronopotansiyometri ve devirli kronopotansiyometri olarak sıralanmaktadır (Bard ve Faulkner 2001).

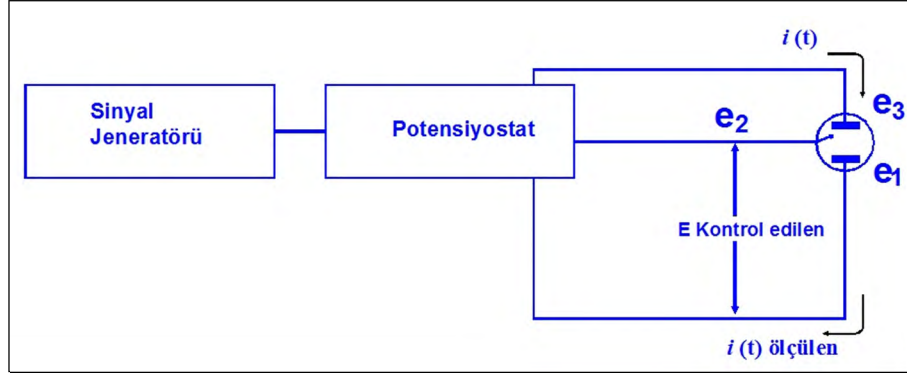


Şekil 2.10. Galvonastatik teknikleri uyarma sinyalleri ve cevap sinyalleri (Bard ve Faulkner 2001)
(a) sabit akım kronopotansiyometri **(b)** doğrusal olarak artan akımlı (programlı akım) kronopotansiyometri **(c)** akımı tersleyen (ters girişli) kronopotansiyometri **(d)** devirli kronopotansiyometri

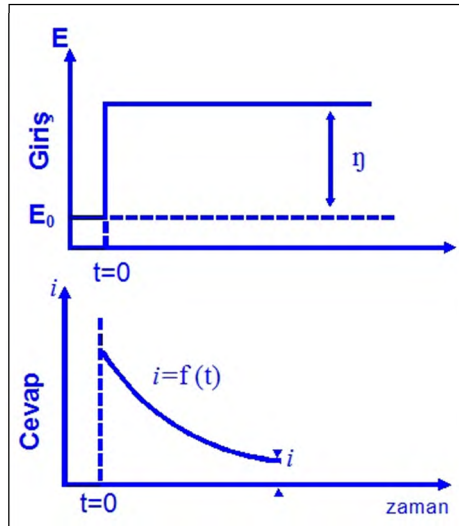
Sabit akım yerine, zamanın fonksiyonu olan rampa akım uygulandığında ise, teknik Şekil 2.10.(b)'de gösterildiği gibi, programlı akım kronopotansiyometrisi adını alır. Bu tekniğin teorik olarak uygulaması biraz zordur, bu yüzden sdaha nadir tercih edilir. Ayrıca akım Şekil 2.10.(c)'de gösterildiği gibi, terslenmiş olabilir ve teknik ters girişli kronopotansiyometri olarak adlandırılır. Ters girişli kronopotansiyometrideki akım sürekli olarak her geçişte terslendiğinde ise oluşan yeni teknik devirli kronopotansiyometri olarak adlandırılır ve Şekil 2.10.(d)'de gösterilmektedir (Bard ve Faulkner 2001).

Potansiyostatik teknikte, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasında potansiyel fark oluşturulur. Potansiyel uygulaması altında, zamanın bir fonksiyonu olarak akımın değişimi kaydedilir. Çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkı Şekil 2.11'de gösterilen potansiyostat cihazı tarafından kontrol edilir. Potansiyostatik teknikte, sabit potansiyele karşı akımın

değişimini gösteren grafik Şekil 2.12’de verilmiştir (Paunovic ve Schlesinder 2006).



Şekil 2.11. Potansiyostatik elektrokimyasal depozisyonda kullanılan cihazın şematik diyagramı; E, kontrol edilen potansiyel, e₁, çalışma elektrotu; e₂, referans elektrot ve e₃, karşıt elektrot (Paunovic ve Schlesinder 2006)



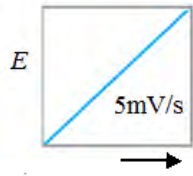
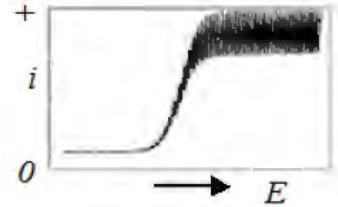
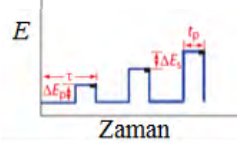
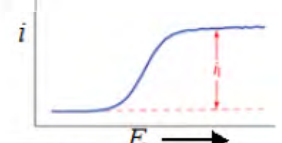
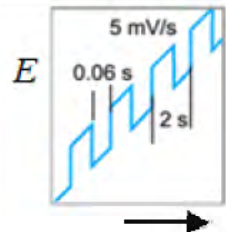
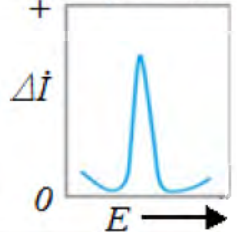
Şekil 2.12. Potansiyostatik elektrokimyasal depozisyon boyunca akımın zamanla değişimi (Paunovic ve Schlesinder 2006)

Potansiyostatik teknikte pek çok farklı metod kullanılarak numune üretimi gerçekleştirilir. Potansiyostatik teknikler sırasıyla, Direkt Akım Polarografi, Normal Darbeli Polarografi, Diferansiyel Darbeli Polarografi, Diferansiyel Darbeli Voltametri, Kare Dalga Polarografi, Alternatif Akım Polarografi, Kronoamperometri, Sıyrılmalı Voltametri, Anodik Sıyrılmalı Voltametri, Katodik Sıyrılmalı Voltametri, Emici Sıyrılmalı Voltametri ve Emici Katalitik Sıyrılmalı Voltametri olarak sıralanmaktadır ve Çizelge 2.3’de verilmiştir.

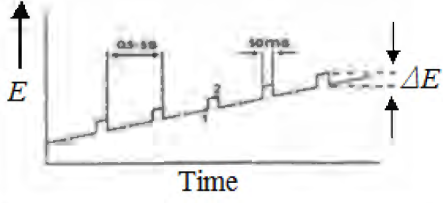
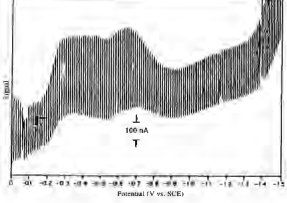
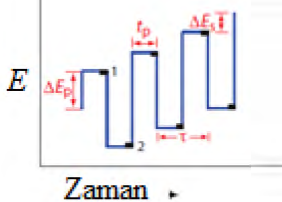
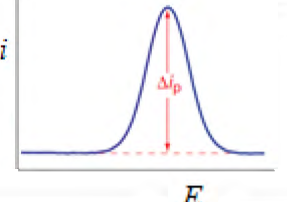
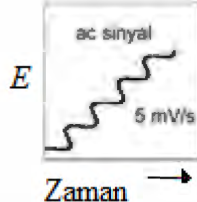
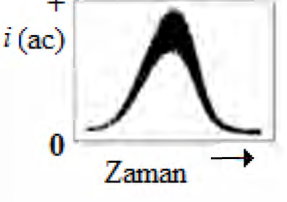
Herhangi bir maddenin polarografik davranışı kendine özgüdür. Bu yüzden, seçiciliğin gerektiği analizlerde polarografik veya voltametik yöntemler çok uygundur. Bu yöntemler genellikle sulu çözeltiler ile yapılır, gerekli olduğu hallerde diğer çözeltilerde kullanılabilir. Bir analizi 1-2 mL, çözelti ile yapmak mümkündür. Bu nedenle miligramdan mikrograma kadar seviyelerdeki maddelerin analizleri kolaylıkla yapılabilir (Skoog 1981).

Akımın özel bir elektrolitik hücreye uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülmesiyle elde edilen akım-voltaj eğrilerine "polarogramlar" veya "voltogramlar" denir. Bu eğriler elektrotların daldırıldığı çözeltinin kalitatif (nitel) ve kantitatif (nicel) bileşimini tanımlarlar (Skoog 1981).


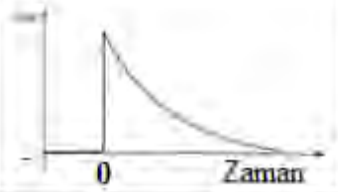
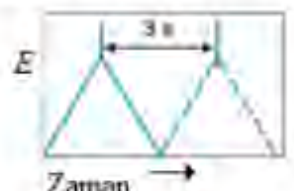
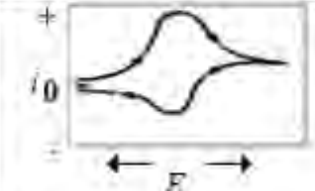
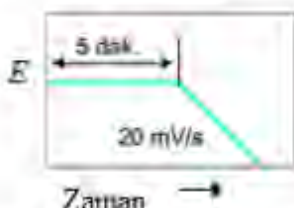
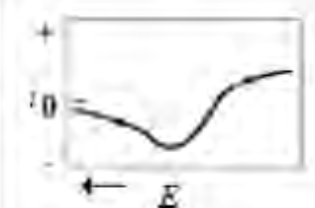
Çizelge 2.3 Potansiyostatik teknikler (Skoog 1981)

Potansiyostatik Teknikler		Çalışma Elektrodu	Tespit Edilen Molar Cinsinden Alt Limit	Potansiyelin Zamana Karşı Değişimi Uyarma Sinyali	Akımın Zamanla Potansiyele Karşı Değişimi Voltogram
Direkt Akım Polarografi	Direct Current Polarography	DME (Damlalı Mercury Elektrot)	10^{-5}		
Normal Plus Polarografi	Normal Pulse Polarography	DME (Damlalı Mercury Elektrot)	5×10^{-7}		
Diferansiyel Plus Polarografi	Differential Pulse Polarography	DME (Damlalı Mercury Elektrot)	10^{-8}		

Çizelge 2.3 Potansiyostatik teknikler (Skoog 1981) (Devam)

Potansiyostatik Teknikler		Çalışma Elektrodu	Tespit Edilen Molar Cinsinden Alt Limit	Potansiyelin Zamana Karşı Değişimi Uyarma Sinyali	Akımın Zamanla Potansiyele Karşı Değişimi Voltogram
Diferansiyel Plus Voltametri	Differential Pulse Voltammetry	Katı	5×10^{-7}		
Kare Dalga Polarografi	Square Wave Polarography	DME (Damlalı Mercury Elektrot)	10^{-8}		
Alternatif Akım Polarografi	Alternative Current Polarography	DME (Damlalı Mercury Elektrot)	5×10^{-7}		

Çizelge 2.3 Potansiyostatik teknikler (Skoog 1981) (Devam)

Potansiyostatik Teknikler		Çalışma Elektrodu	Tespit Edilen Molar Cinsinden Alt Limit	Potansiyelin Zamana Karşı Değişimi Uyarma Sinyali	Akımın Zamanla Potansiyele Karşı Değişimi Voltogram
Kronoamperometri	Chronoamperometry	Sabit	10^{-5}		
Dönüşümlü (Devirli) Voltametri	Cyclic Voltammetry	Sabit	10^{-5}		
Sıyırma Voltametri Anodik Sıyırma Voltametri Katodik Sıyırma Voltametri Emici Sıyırma Voltametri Emici Katalitik Sıyırma Voltametri	Stripping Voltammetry Anodic Stripping Voltammetry Cathodic Stripping Voltammetry Adsorptive Stripping Voltammetry Adsorptive Stripping Voltammetry Adsorptive Catalytic Stripping Voltammetry	HMDE (Asılı Mercury Damlalı Elektrot) MFE (Mercury Film Elektrot) Katı	10^{-10} 10^{-9} 10^{-12}		

Uyarma sinyali direkt akım polografide doğrusal olarak artan rampa potansiyelidir (Skoog 1981).

Normal puls polarografi, genliği artan puls serisinden oluşur. Puls serilerindeki pulsların düşme süreleri birbirine yakın veya eşittir (Wang 2001).

Diferansiyel puls polarografisinde elektrokimyasal depozisyon hücre sine zamanla orantılı olarak artan bir doğru akım potansiyeli uygulanır. Akım ölçümü iki aşamalı olarak yapılabilir. Bunlardan biri dc (doğru akım) pulsdan önce, diğeri dc pulsun sona erdiği noktada bulunur. Her puls için akımdaki fark (Δ_i) doğrusal olarak artan potansiyelin fonksiyonu şeklinde kaydedilir. Böylece, diferansiyel bir akım piki eğrisi elde edilir. Pikin yüksekliği konsantrasyonla doğru orantılıdır (Skoog 1981).

Diferansiyel puls voltametrinde, doğrusal rampa potansiyelinin üzerinde oluşan ayarlanmış büyüklükteki pulsler çalışma elektroduna uygulanır. Pulsler düşme sinyalinin tam önündeki zamanda uygulanır. Akım puls uygulamasından önce ve puls zamanından sonra olmak üzere iki kez örneklenir (Wang 2001).

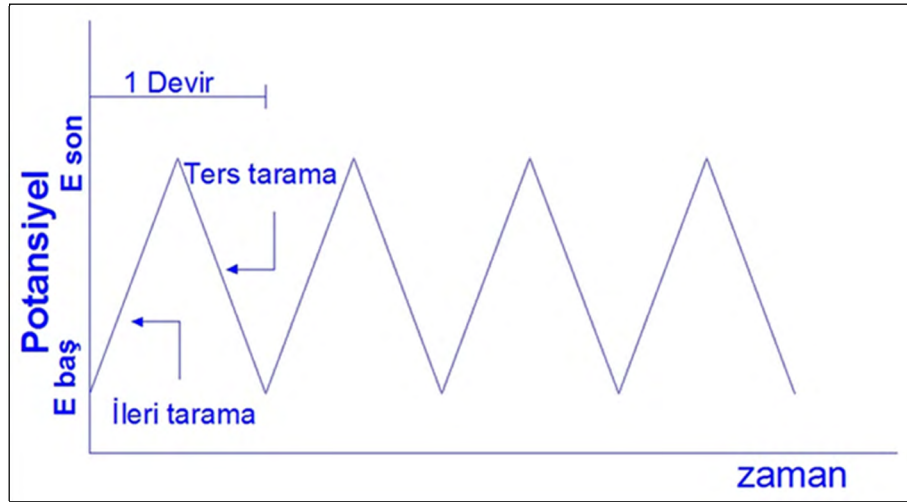
Alternatif akımlı polarografide, doğru akım (DC) potansiyeli üzerine birkaç milivolt alternatif akım (AC) eklenir. Doğru akım potansiyeli belirlenen bir zaman aralığı içinde değiştirilir; ölçülen akım alternatif akımdır (Skoog 1981),

Sinüzoidal dalga yerine, kare dalgalı akım kullanılarak ölçüm yapan AC polarografi de mevcuttur. Bu yeni polarografi kare-dalga polarografi olarak adlandırılır. Kare dalga şeklinin avantajı faradayik olmayan akımın zamanla eksponansiyel olarak azalmasıdır (Skoog 1981).

Sıyırma yöntemleri, iki adımlı tekniklerdir. Bunlardan ilki elektrokimyasal depozisyonudur. Bu adım, çözeltilerdeki iyonların küçük bir kısmının önce bir civa veya katı elektrot üzerinde toplanması ve elektrokimyasal depozisyonu olarak tanımlanır (Wang 2001). İkinci adım elektrokimyasal depozisyonu yapılan maddenin çözülmesini kapsayan sıyırma adımıdır (Wang 2001). Sıyırma yöntemleri; Sıyırma Voltametri, Anodik Sıyırma Voltametri, Katodik Sıyırma Voltametri, Emici Sıyırma Voltametri, Emici Katalitik Sıyırma Voltametri gibi pek çok farklı tekniği içerir. Ancak bunlardan en yaygın kullanılanı anodik sıyırma voltametri yöntemidir (Wang 2001).

2.2.3.1. Devirli voltametri (cycling voltametri)

Devirli voltametri önemli ve yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. Bu teknik sıklıkla yükseltgenme-indirgenme süreçlerinin çalışılması, reaksiyon ortamının anlaşılması ve sistemin elektrokimyasal davranışını belirlemek amacıyla ve reaksiyon ürünlerini belirlemek için kullanılır. Devirli voltametri tekniği, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasından geçen akımın potansiyostat tarafından ölçülmesi sırasında, çalışma elektrotuna ileri ve geri doğrultuda uygulanan potansiyelin değişimine dayanmaktadır. Uygulanan potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Tarama hızı (scan rate) olarak adlandırılır. Çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel bir başlangıç değerinden $E_{baş}$, doğrusal olarak bir bitiş değerine E_{son} , kadar artırılır. Bu işlem gerçekleştirildikten sonra, sabit katodik potansiyel belirli bir tarama hızında başlangıç değerine kadar düşürülür. Şekil 2.13'de gösterildiği gibi, tarama bir üçgen biçiminde gerçekleştirilmektedir. Bir cycle (devir) birkaç milisaniyelik veya birkaç saniyelik zaman diliminde tamamlanır. Uygulanan tarama hızı, saniyede bir kaç milivolt'tan yüz volt'a kadar değişebilmektedir (Skoog 1981; Settle 1997).



Şekil 2.13. Devirli voltametri için üçgen tarama sinyali (Skoog 1981)

Devirli voltametri reaksiyonlar tersinir, tersinmez ve tersinire benzer (yarı tersinir) olmak üzere üç sınıfta incelenmektedir. Şekil 2.14'de üç tane devirli

voltogram gösterilmektedir. Şekil 2.14'de gösterilen kırmızı eğri tersinir, mavi eğri tersinire benzer ve yeşil eğri tersinmez reaksiyonlara aittir.

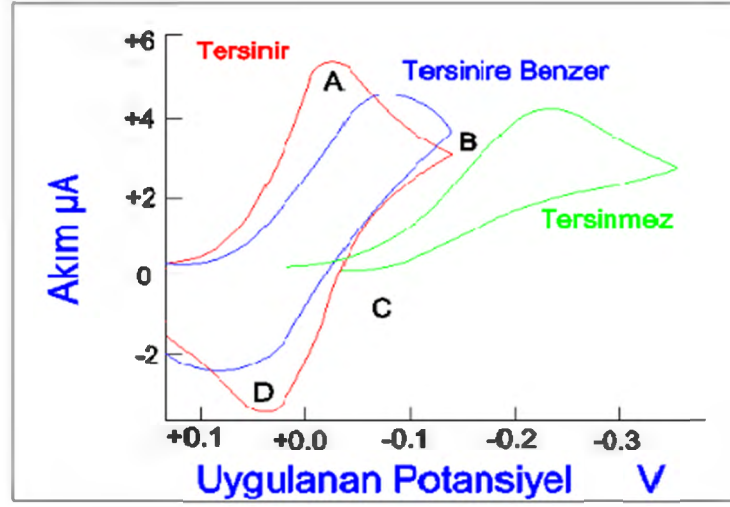
Tersinir sistemlerde ileri tarama boyunca indirgenme meydana gelmişse, ters tarama boyunca yükseltgenme meydana gelir. Tersinir bir reaksiyon için 25°C'de konsantrasyon ile pik akımı ilişkisi Randles-Sevcik eşitliği

$$i_p = 0,04463 \cdot n \cdot F \left(\frac{n \cdot F}{R \cdot T} \right)^{1/2} \cdot C' \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (2.3)$$

ile gösterilir. 25 °C için denklem (2.3)

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C' \cdot v^{1/2} \quad (2.4)$$

biçiminde ifade edilir. Burada i_p ; pik akımı (A), n ; aktarılan elektron sayısı, A ; elektrot yüzey alanı (cm²), D ; difüzyon katsayısı (cm²/s), C' ; derişim (mol/cm³) ve v ; tarama hızı (V/s)'dir. Denklem (2.4)'de görüldüğü gibi pik akımı sırasıyla, tarama hızının karekök değeri ve derişimi ile doğru orantılıdır (Bard and Faulkner 2001). Şekil 2.14 ayrıntılı olarak incelendiğinde 25°C'deki tersinir bir devirli voltogramda A ve D pikleri sırasıyla, anodik ve katodik pikleri göstermektedir. Tersinir bir devirli voltogramda anodik ve katodik pik akımları birbirine eşittir. Ayrıca bu piklerin potansiyelleri E_{pa} ve E_{pk} ile gösterilir. Tersinir bir reaksiyonda Nerst eşitliğine göre, $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk}$ olarak tanımlanır. 25°C'de, n tane elektron için, $\Delta E_p = 2 \cdot 0,0282/n = 0,0592/n$ olarak ifade edilir (Skoog 1981).



Şekil 2.14. Devirli voltogram (Skoog 1981)

Tersinir bir voltogram, bazı özelliklere sahip olmalıdır. Bu özellikler;

1. $i_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır
2. Bütün tarama hızlarında ve 25°C'de, katodik pik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n$ mV olmalıdır
3. E_p , pik potansiyeli tarama hızı (v) ile değişmemelidir
4. Bütün tarama hızları için anodik pik akımının katodik pik akımına oranı $i_{pa}/i_{pk} = 1$ olmalıdır
5. E_p potansiyelinden daha negatif potansiyelerde i_p , $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır ve tarama hızından (v) bağımsız olmalıdır

biçiminde tanımlanır. Şekil 2.14'de gösterilen kırmızı eğri ile uyumludur (Greef ve ark. 2001).

Eğer elektrot potansiyeli daha yavaş olursa ya da daha az devirli olursa potansiyel farkı artar. Eğri, tersinmez olarak adlandırılır ve Şekil 2.14'de gösterilen yeşil eğriye benzer. Tersinmez sistemlerdeki elektron aktarım hızının yeteri kadar büyük olmaması elektrot yüzeyinde Nerst eşitliği kullanılmasına olanak vermez. Bu şartlarda, devirli voltogramın şekli, tersinir duruma göre

farklılık gösterir. Tersinmez sistemlerde tarama çok küçük hızlarda gerçekleştirilirse, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha büyük olur. Bu durumda reaksiyon tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttırılmaya devam ettirildikçe elektron aktarım hızı ile kütle aktarım hızı aynı seviyeye gelir. Buna ek olarak, anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşmaya başladığı görülür. Özellikle belirtmelidir ki, tamamen tersinmez sistemlerde anodik pik gözlenmez. i_{pk} , tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile doğru orantılı olarak değişir. $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 48/(\alpha n)$ mV değerine sahiptir (Greef ve ark. 2001).

Tersinire benzeyen reaksiyonlarda, akım difüzyon hızı ve elektron aktarım hızı ile beraber kontrol edilir. Bu reaksiyonlarda i_p tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile artar ancak doğrusal değildir. E_{pk} , tarama hızı ile değişir. Tarama hızının artmasına bağlı olarak E_{pk} , negatif değerlere doğru kayar. $\alpha = 0,5$ ise; $i_{pa}/i_{pk} = 1$ olmalıdır. $\Delta E_p = E_{pk} - E_{pa}$ farkı düşük tarama hızlarında 58/n mV'dan büyük olmalıdır (Greef ve ark. 2001).

2.2.3.2 Kromoamperometri

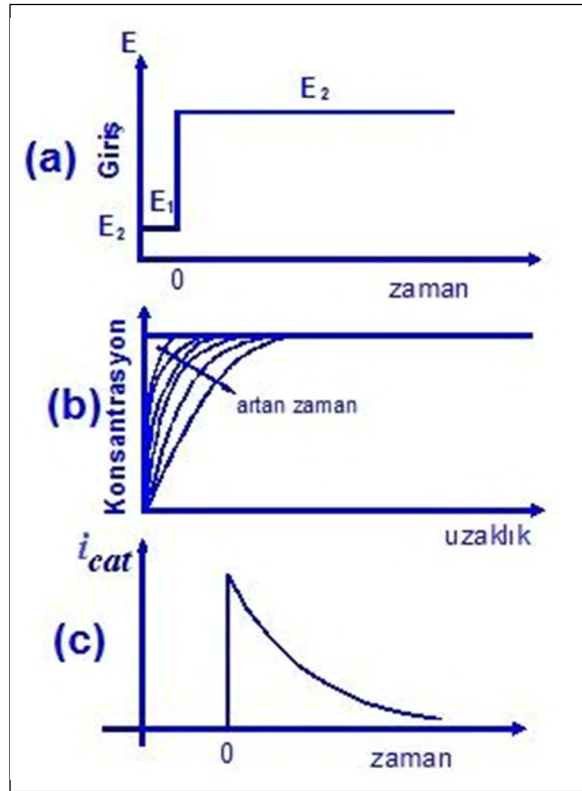
Çalışma elektrodu potansiyelinin yüzey konsantrasyonunun sıfır olduğu ve faraday reaksiyonlarının meydana gelmediği E_1 potansiyeli değerinden elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyel değeri olan E_2 'ye basamaklı olarak atırılmasına "kromoamperometri" (CA) tekniği ismi verilir. Bu durum Şekil 2.15.(a)'da görülmektedir. Sonuç, akımın zamana bağlı olarak değişimi biçiminde gözlenir. E_2 potansiyeli, CV voltogramının pik potansiyelinin ötesinde bir potansiyel değerinde seçilerek sabit tutulur. Bu potansiyel değerinde oluşan akımın zamanla değişimi incelenir. Oluşan akım Şekil 2.15.(c)'de görüldüğü gibi zamanla azalır. Akım, denklem (2.5)'de verilen Cottrell eşitliği

$$i(t) = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot C' \cdot D^{1/2}}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} = k \cdot t^{-1/2} \quad (2.5)$$

yardımıyla hesaplanır. Burada i ; akımı, F ; Faraday sabitini, D ; difüzyon katsayısını, C' ; derişimi ve t ; zamanı belirtmektedir. Cottrell eşitliğinden de görüldüğü gibi akım $t^{-1/2}$ ile doğru orantılı olarak değişir. Akım

değerlerinin $t^{-1/2}$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir. $i(t) \cdot t^{1/2}$ sabiti sıklıkla Cottrell davranış terimi olarak adlandırılır (Wang 2001).

Kütle transferi ise, yalnızca difüzyon ile gerçekleşir. Akım zaman eğrisi yüzey yakınlardaki konsantrasyon değişimini yansıtır. Zamandaki artışa eşlik eden konsantrasyon eğrisindeki eğimde artış meydana gelir. Bu durum Şekil 2.15.(b)'de gösterilmektedir (Wang 2001).

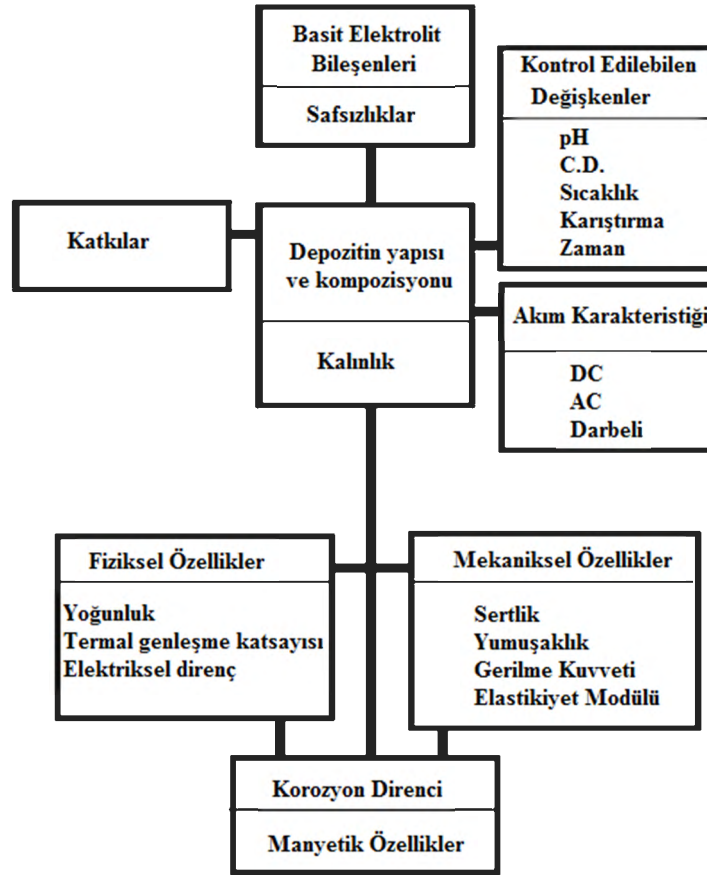


Şekil 2.15. Kronoamperometri tekniği (Wang 2001)

Kronoamperometri tekniğinin güvenilir olması için puls zaman aralığının geniş tutulması gerekir. 100 - 300 ms'lik zaman aralığı yeterlidir. Ancak, pratikte kullanılan zaman aralığı 1 ms – 10 s'dir. 100s'den uzun puls zaman aralığında davranışında sapmalar meydana gelir (Wang 2001).

2.2.4. Elektrokimyasal depozisyonu etkileyen parametreler

Elektrokimyasal depozisyonla film üretilmesinde önemli rol oynayan parametreler Şekil 2.16'da verilmiştir. Bu parametreler; elektrolit bileşenleri, safsızlıklar, kontrol edilebilen depozisyon özellikleri, katkılar, akım karakteristikleri, depozitin yapısı ve kompozisyonu, fiziksel özellikler, mekaniksel özellikler ve manyetik özellikler olarak sıralanmaktadır (Schwartz 1994).



Şekil 2.16. Elektrokimyasal depozisyonla film büyütülmesinde önemli rol oynayan parametreler (Schwartz 1994)

Elektrolit bileşenleri, elektrolit içinde depozit olacak iyonların konsantrasyonunu ve destekleyici iyonlara kaynak olan bileşikler içerir. Destekleyici iyonlar ya da bileşikler elektroliti kararlı hale getirmek, çözeltinin iletkenliğini arttırmak, aşırı polarizasyonu önlemek ve arzu edilen depozisyon

şartlarına uygunluğu sağlamak için kullanılırlar. Ayrıca destekleyici iyonlar ve iletken tuzlar iyonlar ya da bileşikler tarafından paylaşılan akımı düşürürler (Schwartz 1994).

Safsızlıklar, elektrokimyasal depozisyonu etkileyen parametrelerden biridir. Pratikte çözeltiyi safsızlıklardan arındırmak imkânsızdır. Bu nedenle elektrokimyasal depozisyon işlemi sırasında safsızlıkların oluşma nedenlerine dikkat edilmelidir. Bu nedenler,

1. Temizlik ve cihaz bakımı için kullanılan kimyasallar
2. Saf olmayan anotlar
3. Yanlış temizlenmiş anotlar, anot kapları ve filitreler
4. Lastik veya plastik contalar ve hortumlar
5. Genel olarak temizliğe önem vermemek
6. Eklenen ajanların (katkılarının) ayrışması
7. Bir önceki adımdan depozisyona bulaştırılan kalıntılar veya hatalı çalkalama sonucu oluşan kalıntılar
8. Depozisyon sırasında biriken çözünmemiş parçalar
9. Çözelti üzerinde kullanılan elektrik terminali çubuklarının korozyonu
10. Depozisyondan önce hazırlanan parçaların yanlış veya yetersiz temizliği
11. Havadan kir ya da yağ parçalarının çözeltiliye düşmesi
12. Yeniden dolun işlemi sırasında suyun sertliğini değiştiren kimyasallar

olarak sıralanabilir (Schwartz 1994).

Diğer önemli parametreler ise, depozisyon potansiyeli, elektrolit pH'ı, çözelti sıcaklığı, karıştırma, depozisyon sıcaklığı ve depozisyon süresinden oluşan kontrol edilebilen depozisyon özellikleridir (Schwartz 1994).

Elektrolit pH'ı çözelti içindeki hidrojen iyonlarının ölçüsüdür ve $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ eşitliği ile ifade edilmektedir. Elektrolit pH'ı değişince hidrojen elektrot potansiyeli değişir ve bununla bağlantılı olarak hidrojen ve iyon depozisyonunun bağıl oranları değişmektedir (Greef ve ark. 2001).

Genellikle çözeltileri karıştırmak için manyetik karıştırıcılar kullanılmaktadır. Bu durum, çözeltinin polarizasyonunu etkiler, difüzyon tabakasını ve depozisyonun özelliklerini etkiler. Yapılan bir çalışmada düşük frekanslı titreşimlerin (16-30 kHz) daha uniform sonuçlar sağladığı raporlanmıştır (Rich 1955). Başka bir çalışmada, 0,3-0,5 watt/cm² güç yoğunluğu aralığında ve 20-50 kHz frekans aralığında yapılan elektrokimyasal depozisyonların sonuçlarının en iyi olduğu bulunmuştur (Roll 1957). Elektrokimyasal depozisyon işlemi yapılırken ultrasonik karıştırıcı kullanmanın avantajları ise, (Schwatz 1994) tarafından;

1. Daha yüksek akım yoğunluğunu ve daha yüksek oranda elektrokimyasal depozisyonu sağlaması
2. Elektrokimyasal depozisyon işlemi lehine hidrojen çıkışının bastırılması
3. Yapışmayı iyileştirmesi
4. Gözenekli yapının azalması
5. Stresin azalması
6. Parlaklığın artması
7. Sertliğin artması

olarak sıralanmıştır.

Katkılar genellikle ek ajanlar (A.A) olarak adlandırılırlar. Arzu edilen elektrokimyasal depozisyon özelliğini ayarlamak için çözeltilere eklenirler. Genellikle katkılar organik bileşikler ya da colloidal olmasına karşın bazen çözülebilir inorganik bileşiklerdir (Schwatz 1994). Literatürde katkı malzemelerinin (özellikle borik asit B(OH)₃) film pürüzsüzlüğünü etkilediği bulunmuştur (Wolf 1962, Brenner 1963).

Elektrokimyasal depozisyon işlemi sırasında DC ya da AC akım kullanılmaktadır. Akım kaynağı olarak, motorlu jeneratörler veya AC akımı DC akıma dönüştürmek amaçlı kullanılan doğrultucular kullanılmaktadır. Akım dalgasının, sürekli ya da puls şeklinde uygulanıp uygulanmadığı akımın verimliliğini etkiler. Puls şeklindeki uygulamalarda kullanılan anahtarlama ya da tetikleme elemanının duty cycle değeri akım verimliliğini etkileyen faktörlerden

biridir. Ayrıca akım kaynağı olarak kullanılan cihazlardan kaynaklanan akım sinyalindeki parazitlenmelerde akım verimliliğini etkileyen faktörler arasında yer almaktadır (Schwartz 1994). Akım yoğunluğu elektrot yüzeyinin birim alanı başına geçen akım olarak tanımlanır. Bu özellik yüzey morfolojisini ve filmin kristal yapısını etkiler. Kaliteli ince film üretmek için düşük akım yoğunlukları tercih edilir (Greef ve ark. 2001).

Literatürde elektrokimyasal depozisyonun hızına etki eden faktörler elektrot değişkenleri, harici değişkenler, elektriksel değişkenler, çözelti değişkenleri ve kütle transfer değişkenleri olarak sıralanmıştır ve Şekil 2.17’de gösterilmiştir. Elektrokimyasal depozisyon hızı ile faradayik akım arasında direkt ilişki

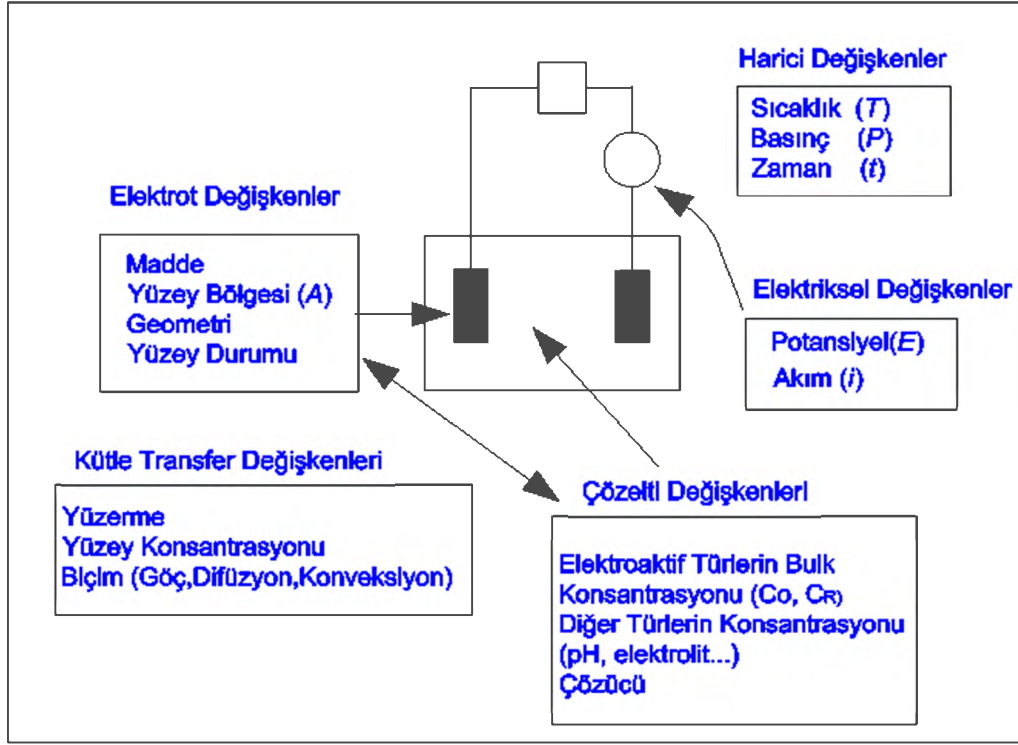
$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (2.11)$$

$$\frac{Q}{n'' \cdot F} = N \quad (2.12)$$

olarak gösterilmiştir. Burada, n'' ; elektrot reaksiyonunda tüketilen elektronun stokiometrik numarası ve Q yüküdür. Elektrokimyasal depozisyon hızı ise,

$$\text{Elektrodepozisyon Hızı} = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{n'' \cdot F} \quad (2.13)$$

biçiminde tanımlanmıştır. Kütle transferi, elektrot yüzeyindeki elektron transferi, elektron transferinden önce veya sonra meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, adsorpsiyon, desorpsiyon ve kristalizasyon gibi başka yüzey reaksiyonları gibi parametreler elektrokimyasal depozisyon hızını doğrudan etkileyen parametrelerdir (Bard ve Faulkne 2001).

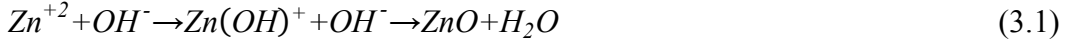


Şekil 2.17. Elektrot reaksiyonunun hızına etki eden değişkenler Bard ve Faulkner (2001)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. ZnO'nun Elektrokimyasal Oluşum Mekanizması

ZnO'nun elektrokimyasal olarak üretimesinde $Zn(OH)^+$ iyonunun ZnO 'ya dönüşmesi temel reaksiyondur. Bu reaksiyon denklem (3.1) ile verilmektedir (Elias 2011).



Denklem (3.1)'den görüldüğü gibi reaksiyonun gerçekleşmesi için ortamda Zn^{+2} iyonlarının bulunması gerekmektedir. Zn^{+2} iyonları $ZnCl_2$, $Zn(ClO_4)$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $ZnNO_3$ ve $ZnSO_4$ gibi farklı iletken tuzlardan elde edilmektedir. Denklem (3.1) incelendiğinde ZnO'nun oluşması için OH^- iyonlarına ihtiyaç olduğu sonucuna ulaşılır. Ortamda bulunan OH^- iyonları aynı zamanda elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki pH değerini yerel (local) olarak artırmaktadır. Birçok öncü (precursor) literatürdeki çalışmalarda bu amaçla kullanılmıştır. Özellikle moleküler O_2 , NO_3^- iyonları ya da H_2O_2 (hidrojen peroksit) bu öncüler arasında en çok tercih edilenlerdir (Enculescu ve Matei 2011; Ding ve ark. 2012) OH^- iyonlarının eldesi için farklı öncüler kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar denklem (3.2), denklem (3.3) ve denklem (3.4)'de gösterilmektedir (Leprince-Wang 2015).



Öncü olarak NO_3^- iyonları kullanılması NO_2^- (nitritleri) içeren türevlerin oluşumunda sıkıntılara yol açar, nitritlerin elektrokimyasal depozisyon boyunca hücre içinde birikebilirler ve daha az ZnO 'nun elektrokimyasal depozisyonuna yol

açarlar. Moleküler O_2 , ideal öncüdür. Fakat O_2 gazının sudaki çözünürlüğü düşüktür. O_2 gazı kullanıldığı zaman O_2 gazının konsantrasyon limitlerinin kontrolü zordur. Öncü olarak H_2O_2 kullanımı kolay ve uygundur. Çünkü sulu ortamda yüksek çözünürlüğe sahiptir. Üstelik kimyasal reaksiyonun ürünleri nötrdür. Bu özellikleri ZnO elektrokimyasal depozisyonunun gerçekleştirilmesi için neden sıklıkla H_2O_2 'nin seçildiğinin ana sebebidir. Böyle bir durumda OH^- iyonları, elektrot yüzeyinde H_2O_2 'nin indirgenmesiyle oluşturulmaktadır ve daha sonra elektrot/elektrolit ara yüzeyinde konsantrasyon gradyenti oluşturmak amacıyla ortama doğru diffüz etmektedirler (Leprince-Wang 2015)

3.2. Alt Tabanların Temizlenmesi

ZnO yarıiletken filmlerin elde etmek için optik olarak geçirgen $1,65 \text{ cm}^2$ yüzey alanına, $25 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ dirence ve 80 nm kalınlığa sahip ITO kaplı camlar kullanılmıştır. ITO kaplı camlar izopropil alkol çözeltisinde 10 dk bekletildikten sonra DI suda durulanmıştır. Durulanan ITO kaplı camlar 25°C 'de 1800 s kadar yüzeyinde nem kalmaması için kurutulmaya bırakılmıştır.

3.3. Çözelti Hazırlama

Zn kaynağı olarak $ZnCl_2$ ve $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşikleri kullanılmıştır. Destekleyici elektrolit olarak (KCl) kullanılmıştır. Literatürdeki çalışmalar incelendikten sonra çözelti molaritelerinin sırasıyla, $ZnCl_2$ için $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, KCl için $0,1 \text{ M}$ (Pauport'e ve ark. 2005; Busquet- Matix ve Cembrero 2009) ve $Zn(NO_3)_2$ için ise $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ (Weng ve ark. 2005; Jiao ve ark. 2012; Li ve ark. 2012; Lin ve ark. 2013; Lin ve ark. 2014) değerlerinde olmasının amaçlarımız doğrultusunda film üretimi için ideal olduğu belirlenmiştir.

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiğinin molekül ağırlığı $297,483 \text{ g/mol}$, $ZnCl_2$ bileşiğinin molekül ağırlığı $136,2884 \text{ g/mol}$ ve KCl bileşiğinin molekül ağırlığı $74,5515 \text{ g/mol}$ olarak belirlenmiştir. Belirlenen molekül ağırlıkları denklem (3.5)'de yerine konularak

$$m = M \times M_A \times V \quad (3.5)$$

istenilen molaritede çözelti hazırlamak için kullanılması gereken kütleler hesaplanmıştır. Denklem (3.5)'de m ; kütle, M ; birim hacim başına düşen mol miktarı, M_A ; molekül ağırlığı ve V ; hacimdir.

Film üretimlerinde, çözücü madde olarak DI su kullanılmıştır. pH farklılığı oluşmaması amacıyla çözeltiler önce 3 L olarak hazırlanmış ve içlerinden 100'er mL alınarak üretimler gerçekleştirilmiştir.

5×10^{-3} M $ZnCl_2$ sulu çözeltisi hazırlamak için 3 L DI su bir kaba boşaltılmıştır. 3 L DI su içine 2,0443 g $ZnCl_2$ bileşiği konulmuştur. Destekleyici elektroit olarak KCl kullanılmıştır. 0,1 M KCl konsantrasyonu elde etmek için bu çözeltinin içine 22,3650 g KCl eklenmiştir. Bu bileşikler eklendikten sonra manyetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılmıştır.

10^{-2} M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sulu çözeltisi hazırlamak için 3L DI su bir kaba boşaltılmıştır. Bu suyun içine 8,9244 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiği eklenmiştir. Daha sonra manyetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılmıştır.

Film üretimlerinde, kullanılan çözeltilerin pH değerlerini azaltmak için yarım litre DI suya 1 mL HCl (Hidroklorik asit) konulmuştur ve damlalık kullanılarak çözeltilerin pH değerleri azaltılmıştır. Çözelti pH değerlerini arttırmak için, 0,1 g NaOH 100 mL DI su içerisinde çözülmüştür ve damlalık yardımıyla çözelti pH'ları arttırılmıştır. Kütle ölçümü için KERN marka ABJ 220-4m modeli ve 0,1 mg hasasiyetli maksimum 220 g tartabilen hassas terazi kullanılmıştır. pH ölçümü için Hanna marka HI9025 modeli mikro bilgisayarlı pH metre kullanılmıştır.

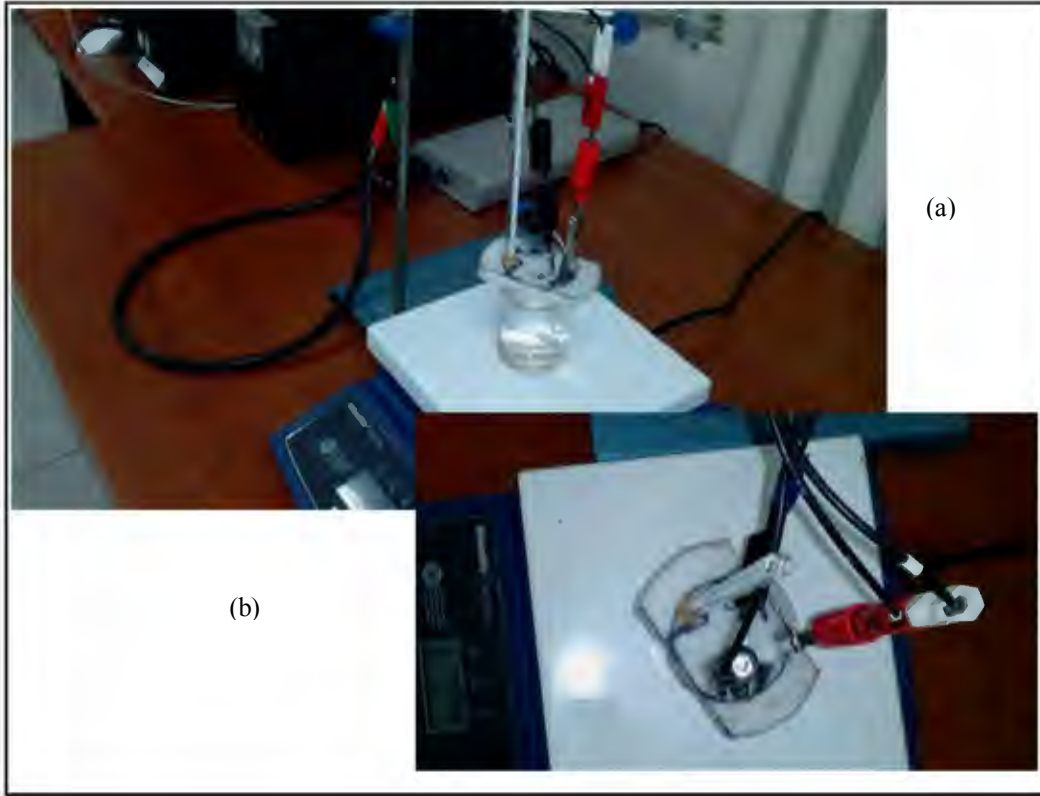
3.4. ZnO Film Üretiminde Kullanılan Cihazlar ve Sistemler

Elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile ZnO filmlerin üretimi, Şekil 3.1'de gösterilen üç elektrotlu IVIUM VERTEX Potentiostat/Galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan üretimlerin bir kısmı ise, cihazın hücresi Şekil 3.2'de sistemi gösterilen değişken manyetik alan içine yerleştirilerek yapılmıştır. Elektrokimyasal depozisyon işleminin gerçekleştirilmesi için çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrodu içeren üç elektrotlu elektrokimyasal hücreli

potansiyostatik teknik kullanılmıştır. Devirli voltametri kullanılarak çözeltilerin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Kronoamperometri yöntemiyle bütün filmler için üretimler gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal depozisyon işlemi gerçekleştirilirken Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Seçilen referans elektrodun standart potansiyeli 25°C'de 0,222 V'dur ve $\text{AgCl(k)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(k)} + \text{Cl}^-$ yarı tepkime reaksiyonuna sahiptir.

Karşıt elektrot olarak platin düz tel kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak hazırlanan ITO kaplı cam alt tabanlar kullanılmıştır. Film üretimleri sırasında çözeltileri karıştırmak ve ısıtmak için WiseStir marka MSH-20D modeli elektronik manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.1.(a) IVIUM VERTEX Potentiostat/Galvanostat sistemi **(b)** elektrokimyasal depozisyon hücresinin üstten görünüşü



Şekil 3.2. Değişken Manyetik Alanlı IVIUM VERTEX Potentiostat/Galvanostat sistemi

3.5. ZnO Filmleri Üretiminde Kullanılan Deneysel Yöntemler

3.5.1. pH ve O₂ gazının etkisinin araştırılması için yapılan çalışmalar (I. grup)

Çalışmanın bu kısmında, ZnO filmleri elde etmek için ZnCl₂ tuzu ve destekleyici elektrolit olarak KCl kullanılmıştır. ZnCl₂ ve KCl'nin konsantrasyonları sırası ile 0,005 M ve 0,1 M olacak biçimde aynı beher içinde hazırlanmıştır. Üretimler 100'er mL'lik çözeltiler içinde gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 600 rpm'e ayarlanarak döndürülmüştür. Bu gruptaki bütün üretimler için katodik potansiyel değeri ZnCl₂ için literatürde belirtilen kritik potansiyel değeri olan -0,99 V olarak belirlenmiştir. Bu gruptaki bütün üretimlerde depozisyon sıcaklığı 72±2°C ve depozisyon süresi 1800 s olarak ayarlanmıştır. Bu çalışmada üretimler iki alt gruba ayrılmıştır. İlk alt grupta, O₂ gazı sadece depozisyon süresince çözeltinin içine hortum yardımıyla verilmiştir. Dolayısı ile çözelti depozisyon süresince O₂ gazı ile doyurulmuştur. Literatürde bu işlem bubling olarak tanımlanmaktadır. İkinci alt grupta ise, depozisyondan önce çözeltiler 1800 s süreyle O₂ gazı ile doyurulmuştur, fakat depozisyon süresince çözeltilere tekrar O₂ gazı verilmemiştir, literatürde bu işlem

saturated olarak tanımlanmaktadır. Her iki alt grup için O₂ gazının hızı, VF-DK800 gaz flow metresi kullanılarak 3 cm³/s değerine ayarlanmıştır. Ayrıca O₂ gazının etkileri farklı pH değerlerinde araştırılmıştır. Her iki alt grupta da pH değeri damla damla HCl sulu çözeltisi kullanılarak azaltılmış ve damla damla NaOH sulu çözeltisi kullanılarak arttırılmıştır. pH değerleri asidikten bazığe doğru sırasıyla 2,97; 4,08; 4,98; 6,02; 7,13 ve 8,15 olacak biçimde pH metre kullanılarak ayarlanmıştır.

3.5.2. Farklı değerlerdeki değişken manyetik alanların etkisinin araştırılması için yapılan çalışmalar (II. grup)

Çalışmanın bu kısmında, ZnO filmleri üretilirken depozisyon hücresi iki bobin arasına yerleştirilmiştir. Bobinler sarım sayısı 2350 olacak ve kalınlığı 5 cm olacak biçimde sarılmıştır. Bobinler alternatif akım kaynağına bağlanmıştır. Depozisyon boyunca bobinlerden Çizelge 3.1’de verilen akım değerleri geçirilmiştir. Bobinli üretim sistemi Şekil 3.2’de gösterilmiştir. İki bobin arasındaki eksen boyunca sürekli yön değiştiren manyetik alan değerleri denklem (3.6)’dan elde edilmiştir.

$$B = \frac{\mu_0 \cdot N \cdot I}{L} \quad (3.6)$$

Burada μ_0 manyetik geçirgenlik olup değeri $4\pi 10^{-7}$ Tm/A, N sarım sayısı, I akım ve L bobinin uzunluğudur (Bueche 2000). Bu grupta yapılan çalışmalarda ZnO sekiz farklı alt grup altında üretilmiştir. Bu parametreler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Tüm üretimlerde kronoamperometri metodu kullanılmıştır. ZnO filmleri elde etmek için Zn(NO₃)₂.6H₂O tuzu kullanılmıştır. Destekleyici elektrolit kullanılmamıştır. Üretimler Zn(NO₃)₂.6H₂O konsantrasyonu 0,01 M olacak biçimde hazırlanan ve depozisyonundan önce 1800 s O₂ gazı verilerek doyurulmuş 100’er mL’lik çözeltiler içinde gerçekleştirilmiştir.

Tüm alt gruptaki üretimler için katodik potansiyel değeri Zn(NO₃)₂.6H₂O için literatürde belirtilen kritik potansiyel değeri olan -0,90 V olarak ayarlanmıştır. Tüm alt gruptaki üretimler için depozisyon sıcaklığı 70±2°C olarak ve

depozisyon süresi 1800 s olarak belirlenmiştir. Ayrıca tüm çözeltilerin pH değeri 5,33 olarak ölçülmüş ve manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 600 rpm’de döndürülmüştür.

Çizelge 3.1. Farklı değerlerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin bazı büyütme parametreleri

Set	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Manyetik Alan (mT)	0	0	3,25	3,25	3,25	6,50	6,50	6,50
Devre Akımı (mA)	-	-	60	60	60	120	120	120
Devre Frekansı (Hz)	-	-	50	125	250	50	125	250
Zaman (s)	1800	900	1800	1800	1800	1800	1800	1800

3.5.3. Zn(NO₃)₂.6H₂O bileşiği kullanılarak, farklı katodik potansiyellerde üzerine O₂ gazının ve değişken manyetik alanın etkisinin araştırılması için yapılan çalışmalar (III. grup)

Bu gruptaki çalışmalarda, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’deki voltogramlar incelenerek belirlenen -0,80 V; -0,90 V; -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde ve kronoamperometri metodu kullanılarak film üretimleri gerçekleştirilmiştir. ZnO filmleri elde etmek için Zn(NO₃)₂.6H₂O tuzu kullanılmıştır. Destekleyici elektrolit kullanılmamıştır. Üretimler Zn(NO₃)₂.6H₂O konsantrasyonu 0,01 M olacak biçimde hazırlanan 100’er mL’lik çözeltiler içinde gerçekleştirilmiştir. Tüm alt gruptaki üretimler için, depozisyon sıcaklığı 72±2°C ve çözelti pH değeri 6,59 olarak belirlenmiştir. Bu alt gruptaki çözeltiler, üretimler esnasında manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 600 rpm’de döndürülmüştür. Tüm alt gruptaki üretimler 1800 s depozisyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Üretim esnasında üç farklı yöntem izlenmiştir. İlk yöntemde, O₂ gazının akış hızı 3cm³/s ayarlanıp depozisyon sırasında 1800 s boyunca çözeltiler O₂ gazıyla doyurulmuştur ve belirlenen katodik potansiyel değerleri için üretimler

gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde ise, O₂ gazının akış hızı 3 cm³/s ayarlanarak depozisyondan önce 1800 s boyunca çözelti O₂ gazıyla doyurulmuş ve bu işlemden sonra belirlenen katodik potansiyel değerlerinde üretimler gerçekleştirilmiştir. Üçüncü yöntemde, O₂ gazının akış hızı 3 cm³/s ayarlanarak depozisyondan önce 1800 s boyunca çözelti O₂ gazıyla doyurulduktan sonra Potentiostat/Galvanostat cihazının hücresi Şekil 3.2'deki bobinlerin arasına yerleştirilmiştir. 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında devre akımı 120 mA ve devre frekansı 250 Hz seçilerek üretimler gerçekleştirilmiştir.

3.5.4. ZnCl₂ bileşiği kullanılarak, farklı katodik potansiyellerde üzerine O₂ gazının ve değişken manyetik alanın etkisinin araştırılması için yapılan çalışmalar (IV. grup)

Bu gruptaki çalışmalarda, Zn kaynağı olarak 5×10^{-3} M ZnCl₂ ve destekleyici elektrolit olarak 0,1 M KCl kullanılmıştır. Üretimler için 100'er mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Tüm film üretimleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.4'deki voltogramlar incelenerek belirlenen -0,80 V; -0,90 V; -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde kronoamperometri metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu üretimler için, depozisyon sıcaklığı 72±2°C, çözelti pH değeri 6,28 olarak belirlenmiştir. Tüm alt gruptaki üretimler 1800 s depozisyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, üretimler esnasında hazırlanan çözeltiler manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 600 rpm'de döndürülmüştür ve gaz flow metresi kullanılarak O₂ gazının akış hızı 3cm³/s'ye ayarlanmıştır. Film üretimleri gerçekleştirilirken üç farklı yöntem izlenmiştir. İlk yöntemde, çözeltiler depozisyon sırasında 1800 s boyunca O₂ gazıyla doyurulmuştur ve belirlenen katodik potansiyel değerleri için üretimler gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde ise, depozisyondan önce 1800 s boyunca çözeltile O₂ gazıyla doyurulmuş ve bu işlemden sonra aynı katodik potansiyel değerlerinde üretimler gerçekleştirilmiştir. Üçüncü yöntemde, depozisyondan önce 1800 s boyunca çözelti O₂ gazıyla doyurulduktan sonra depozisyon hücresi Şekil 3.2'deki bobinlerin arasına yerleştirilmiştir. 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan uygulaması altında

devre akımı 120 mA ve devre frekansı 250 Hz seçilerek aynı katodik potansiyel değerlerinde üretimler gerçekleştirilmiştir.

3.6. Çözeltilerin Elektrokimyasal Davranışlarının Belirlenme Yöntemi

ZnO filmleri üretilmeden önce, devirli voltametri tekniği kullanılarak ve tarama katot yönünde 0 V'tan -2,0 V'ye kadar olacak biçimde ayarlanarak 0,1 V/s tarama hızı ile voltogramların elde edilme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla $ZnCl_2$ ve $Zn(NO_3)_2$ bileşiklerini içeren çözeltiler için devirli voltametri tekniği ile CV grafikleri ve aynı çözeltiler için manyetik alan altında CV grafikleri elde edilmiştir.

3.7. Akım Yoğunlukları ve Film Kalınlıklarının Hesaplanması

Filmler üretilirken, zamana karşı çözelti içinden geçen akım potansiyostat/galvonostat cihazı yardımıyla bilgisayara kaydedilmiştir. 0,2 s aralıklarla akım değeri alınmıştır. ITO'ların kaplanan yüzey alanları $1,65 \text{ cm}^2$ olduğundan geçen akım bu yüzey alanına bölünerek akım yoğunlukları hesaplanmıştır. Hesaplanan akım yoğunluklarının zamana karşı grafikleri çizilmiştir. Denklem (2.2)'deki Faraday eşitliğinde, kütle yüzey alanına ve ZnO'nun yoğunluğuna bölünerek, elde edilen filmlerin kalınlıkları denklem (3.7)'den bulunmuştur.

$$x = \frac{E_q \cdot I \cdot t}{A' \cdot \rho_o \cdot F \cdot n_o} \quad (3.7)$$

Burada ZnO bileşiği için, ρ_o depozit yoğunluğu (ZnO için 5.606 g/cm^3), n_o metalin değeri (ZnO'nun elektrokimyasal depozisyonu için 2'dir), A' filmlerin yüzey alanı ($1,65 \text{ cm}^2$), E_q depozit olan molekülün kütlesi (ZnO için $83,38 \text{ g/mol}$), I ölçülen akım ve t depozisyon süresidir (Vazquez ve Berruet. 2010),

3.8. Üretilen filmlerin X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenme Yöntemleri

XRD tekniği ile maddenin kristal yapısı, tane (kristalit) büyüklüğü, tercihli yönelimi, deformasyonu (strain) ve birim yüzeye etki eden kuvvet gerilimi (stres) gibi özellikleri belirlenebilir. Kristal yüzeyine gönderilen X-ışınlarının, kırınım desenlerindeki piklerin şiddeti ve yarı pik genişlikleri filmlerin kristalleşmesi hakkında bilgi verir. Pikler, keskin ve şiddetli ise kristalleşmenin iyi olduğu, geniş ve şiddetleri düşük ise kristalleşmenin iyi olmadığı sonucuna varılır (Dyson, 2004). Kristal yapıyı oluşturan atomlar, gelen X-ışını demetini bütün yönlerde saçar. Bu saçılma sırasında sadece belli yönlerdeki ışıklardan bazıları birbirini yok ederken (yıkıcı girişim) bazı ışıklar ise birbirini kuvvetlendirerek yapıcı girişim (difraksiyon) oluştururlar. Difraksiyon yalnızca denklem (3.9)'da verilen Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında meydana gelir (Cullity 2001).

$$n'''' \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (3.9)$$

Burada; d_{hkl} düzlemler arası mesafe; θ düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açı; λ gelen X-ışınının dalgaboyu ve n'''' yansıma mertebesidir. $n'''' = 0$ değerini alırsa herhangi bir yansıma gözlenmez, n'''' değişkeninin en küçük değeri 1 olmalıdır ve 1, 2, 3... değerlerini alır. X-ışınlarının kırınım deseninde maksimum piklere karşılık gelen açı değerleri kullanarak, Bragg yasası formülünden düzlemler arası mesafe d_{hkl} , bulunabilir. Bir hegzagonal kristal yapıdaki malzeme için örgü parametreleri a ve c denklem (3.9)'da iki tane pikin (hkl) değerleri yerine konularak hesaplanabilir (Cullity 2001). Bu çalışmada elde edilen filmlerin c/a oranları denklem (3.10)'dan elde edilmiştir.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.10)$$

X-ışınlarının kırınım deseninden yararlanarak tane büyüklüğü hesaplanabilir. Tane büyüklüğü arttıkça, elde edilen kırınım deseninde yansıyan ışınların şiddetini gösteren piklerin de daraldığı görülür. Tane büyüklüğü kristal yapı tayini için çok önemlidir Denklem (3.11)'de verilen Scherrer formülü ile hesaplanır (Saleem 2012). Bu çalışmada elde edilen filmlerin tane büyüklüğü bu formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda_B}{\beta \cdot \cos \theta_B} \quad (3.8)$$

Burada D tane büyüklüğü, λ_B kırınımında kullanılan X-ışınının dalga boyu, β dikkate alınan pikin yarı maksimumundaki genişliği (FWHM), θ_B dikkate alınan pikin Bragg yansıma açısıdır (Saleem 2012).

Polikristal filmlerin tanelerin yöneliminin baskın olduğu doğrultular tercihli yönelim olarak adlandırılırlar. Polikristal filmlerin kristalografik yönelimleri X-ışını kırınımı sonuçlarından yararlanılarak bulunabilir. Filmlerin tercihli yönelimini belirlenmesi amacıyla yapılanma katsayısı *TC* (Texture coefficient) kullanılmaktadır. Yapılanma katsayısı, üretilen filmin yansıma şiddetinin, bu filmdeki bağıl değeri olarak tanımlanır. Herhangi bir (*hkl*) yansıma düzlemi için denklem (3.12)'den hesaplanmaktadır.

$$T_C = \frac{I^{(hkl)}/I_o(hkl)}{\left(\frac{1}{N} \right) \left[\sum_N I^{(hkl)}/I_o(hkl) \right]} \quad (3.12)$$

Burada; $I^{(hkl)}/I_o(hkl)$, difraksiyona uğramış ışın ile filme gelen ışının şiddetlerinin oranını N, difraksiyon sayısını ifade etmektedir. Yapılanma katsayısı değerinin 1'den büyük olması bu katsayının ait olduğu yansıma düzlemin tercihli yönelime sahip olduğunun göstergesidir. Eğer yapılanma katsayısı değeri 1'den büyük bir den fazla yansıma düzlemi mevcut ise, tek bir tercihli yönelimden

bahsedilemez (Nair ve ark. 1998; Park ve ark. 2000; Manoj ve ark. 2006; Márquez ve ark. 2011).

Üretilen bir film için hesaplanan örgü sabiti değerleri ile ASTM kartındaki örgü sabiti değerleri ile kıyaslandığında eğer bir uyumsuzluk gözlenirse, bu durum sözü edilen filmde bir deformasyon olduğunu göstermektedir. Birim yüzeye etki eden kuvvet gerilim (stres), birim yüzeyde meydana gelen şekil değişimi deformasyon (strain) olarak tanımlanmaktadır. Strain kusurlardan veya amorf taban tarafından oluşturulan gerilmelerden kaynaklanabilir (Vigil ve ark. 2000).

Strain mikro, makro ve ortalama olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Mikro strain çekme ve sıkışma kuvvetlerinin dağılımı ile meydana gelir. RMS mikro strain $E_{mik} = \langle e^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\Delta d}{d_o}\right)$ olarak ifade edilir ve XRD sonuçlarından hesaplanmaktadır. XRD kırınım piklerinde genişlemeye neden olur (Mahalingam ve ark. 2005). Eğer strain düzgün ise makro strain olarak adlandırılır. Makro strain (residual strain) $E_{Mak} = (c - c_o)/c_o$ olup (Heideman 1995) alt taban yüzeyine dik c eksenindeki film deformasyonunu ifade eder ve X-ışını kırınım sonuçlarından hesaplanabilmektedir. Burada c filmin örgü parametresi, c_o ise serbest deformasyon örgü parametresi olarak adlandırılır. ITO üzerine üretilen ZnO için değeri 0,5205 nm'dir (Özdemir 2006). Makro strain örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalara neden olur. Ortalama strain ise, $E_{Ort} = \beta/4\tan\theta$ olarak Stokes–Wilson denklemi ile verilmektedir (Mundher 2012).

Hegzagonal örgü için geçerli stres, yüzeye paralel gerilim olarak tanımlanır ve denklem (3.10) ile verilmektedir (Myoung ve ark. 2004).

$$\sigma = \frac{2 \cdot c_{13}^2 - c_{13} \cdot (c_{11} + c_{12})}{2 \cdot c_{13}} \cdot E_{Mak} \quad (3.13)$$

Burada c_{11} , c_{33} , c_{12} , c_{13} değerleri kristalin esneklik sabitleri olarak adlandırılır. ITO alt taban üzerine depolanan wurtzite ZnO için bu esneklik sabitleri sırasıyla $c_{11} = 208,8$ GPa; $c_{33} = 213,8$ GPa; $c_{12} = 119,7$ GPa; $c_{13} = 104,2$ GPa ve $c_o = 0,5205$ nm değerlerini alır (Özdemir 2006). Bu değerler denklem (3.13)'de yerlerine yazılarak denklem (3.14) elde edilir.

$$\sigma = -233 \cdot \frac{(c-c_0)}{c_0} \quad (3.14)$$

Dislokasyon yoğunluğu, kristalin her birim hacminin dislokasyon çizgilerinin uzunluğu olan film kusurlarının miktarı olarak tanımlanmaktadır. Dislokasyon yoğunluğu kristalleşme hakkında bilgi vermektedir.. Farklı yaklaşımlar yapılarak hesaplanabilmektedir. Gaussian strain profiline göre denklem (3.15) ile verilir.

$$\rho = \frac{(3 \cdot n_1 \cdot K / F')^{1/2} \cdot \langle e^2 \rangle^{1/2}}{b \cdot D} \quad (3.15)$$

Burada taneciğin her iki yüzündeki dislokasyonların sayısı n_1 ile gösterilir, K dislokasyon dağılımına bağlı olan sabittir, F' iç etkileşim parametresidir, b ; Burger vektörüdür, D ; tane büyüklüğüdür. K 'nın değeri Cauchy strain profili için yaklaşık olarak 25'dir fakat Gaussian strain profili için 4 olarak kabul edilmektedir. Çoklügenleşmenin (Polygonization) yokluğunda dislokasyon yoğunluğu $n_1 \approx F'$, $b = d_{hkl}$, düzlemler arası mesafe ve $K = 4$ varsayılarak denklem (3.15)'de yerine yazılarak ve denklem (3.16) elde edilebilir (Mahalingam ve ark. 2005).

$$\rho = \frac{\sqrt{12} \cdot \langle e^2 \rangle^{1/2}}{d_{hkl} \cdot D} \quad (3.16)$$

Bu çalışmada üretilen tüm filmlerin yapılanma katsayısı, mikro strain değerleri, makro strain değerleri, ortalama strain değerleri, stres değerleri ve dislokasyon yoğunlukları belirtilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

3.9. Üretilen Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenme Yöntemleri

Üretilen filmlerin optik absorpsiyon spektrumunu ölçerek bu filmlerin yasak enerji aralıkları belirlenmesi için sıklıkla kullanılan methodlardan biri olarak literatürde yer alır. Absorpsiyon methodunda enerjisi bilinen bir foton bir

elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Böylece bir monokromatörün çıkışına yarıiletken yerleştirildiğinde yarıiletkenden geçen ışının incelenebilir. Bunun sonucunda bir elektronun mümkün olan bütün geçişleri belirlenebilmektedir (Dawar ve ark. 1987).

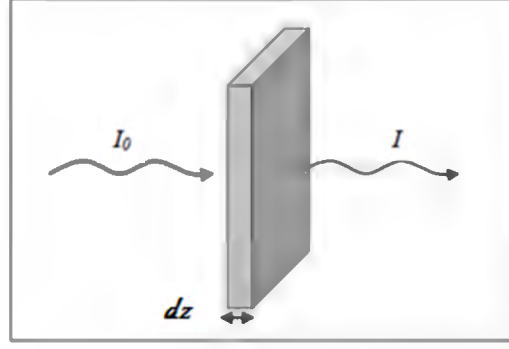
Yarıiletkenin örgüsündeki kristal kusurlarını dikkate alınmadığında, ışığın absorplanmasının nedenlerini

1. İzinli bantlardaki elektron ve hollerin uyarılması (uyarılmalar yasak enerji aralığından daha küçük enerjiye sahip olabilir)
2. Kristalde titreşimlerin olması
3. Yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması
4. Eksiton oluşturulması
5. Valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılması

olarak sıralanabilir (Mott ve Davis 1971; Revathi ve ark. 2003).

Tabaka kalınlığı z olan bir saydam ortam üzerine Şekil 3.3'de gösterildiği gibi, dik doğrultuda I_0 şiddetli bir ışık düşürüldüğünde, ortam tarafından ışığın bir kısmı absorplanır. Geçen ışığın şiddeti ise azalır ve I olarak isimlendirilir. Sonsuz küçük bir dz kalınlığı göz önüne alındığında, ışık şiddetinin zayıflaması (dI) olur. Denklem (3.17)'de ifade edildiği gibi absorplayıcı tabaka kalınlığı dz ve tabaka üzerine gelen ışığın şiddeti (I) ile doğru orantılı değişir (Bube 1960).

$$dI = -\alpha \cdot I_0 \cdot dz \quad (3.17)$$



Şekil 3.3. Işığın soğurulması

Toplam z kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak amacıyla denklem (3.18) $z=0$ da I_0 ve $z=z$ 'de I olmak üzere integre edildiği zaman ışık şiddeti denklem (3.20)'de

$$\int_0^z \frac{dI}{I_0} = -\alpha \cdot \int_0^z dz \quad (3.18)$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha \cdot z \quad (3.19)$$

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha z} \quad (3.20)$$

belirtildiği gibi olacaktır. Bu denklem Beer-Lambert yasası tarafından geliştirilmiştir. Absorpsiyon yasası olarak bilinir (Bube 1960). α , absorpsiyon katsayısı olarak adlandırılır. Absorpsiyon katsayısının ve/veya kalınlığın artması materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini azaltacaktır. Denklem (3.20) tekrar düzenlendiğinde yeni ifade

$$\alpha = 2,303 \cdot \frac{\log(1/T_0)}{z} \quad (3.21)$$

biçiminde yazılabilir. Burada T_0 , transmittansı (geçirgenliği) z , yarıiletken malzemenin kalınlığını ifade etmektedir (Natsume ve Sakata 2002).

Yarıiletkenlerin bant yapılarından dolayı ışığın absorblanması olayı,

1. Temel soğurma olayı
2. Eksitonların soğurulması
3. Serbest taşıyıcıların soğurulması
4. Katkı (impurity) atomlarının soğurulması
5. Sıcak elektron (hot electron) yardımıyla soğurma
6. Eş elektronik tuzaklara (isoelectronic trap) bağlı soğurma
7. Akseptör-donör arası geçişler
8. Bant içi (intraband) geçişler
9. Örgü soğurulması

farklı şekillerde meydana gelmektedir. Belirtilen absorpsiyon olaylarından bazıları bir yarıiletkende aynı anda gerçekleşebilir.

Foton tarafından uyarılan bir elektronun valans bandında bir hol bırakarak iletim bandına geçmesiyle oluşan absorpsiyon olayına temel absorpsiyon olayı adı verilmektedir. Elektronların valans bandından iletim bandına geçebilmeleri için yarıiletken üzerine düşen fotonun enerjisinin en az yasak enerji aralığına eşit veya yasak enerji aralığından daha büyük olması gerekir. Bu durumda, gelen fotonun frekansı

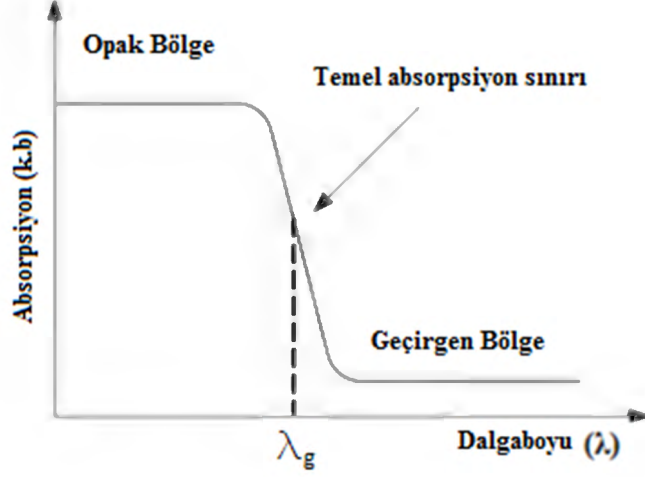
$$h\vartheta \geq E_g \quad (3.22)$$

$$\vartheta = \frac{c'}{\lambda_g} \geq \frac{E_g}{h} \quad (3.23)$$

biçiminde tanımlanır. Burada; E_g , yasak enerji aralığı h , Planck sabiti ve c' , ışık hızıdır. $\vartheta_o = E_g/h$ frekansına ise temel absorpsiyon sınırı adı verilir. Şekil

3.4'deki temel absorpsiyon spektrumunda görüldüğü gibi λ_g ($\lambda_g = h \cdot c'/E_g$) dalgaboyuna yakın olan dalgaboylarından itibaren absorpsiyon değeri sürekli artar ve λ_g 'den sonra ise absorpsiyon denge değerine ulaşır. Şekil 3.4 incelendiğinde, yarıiletken λ_g dalgaboyundan küçük dalgaboylarında kuvvetli absorplayıcı, daha

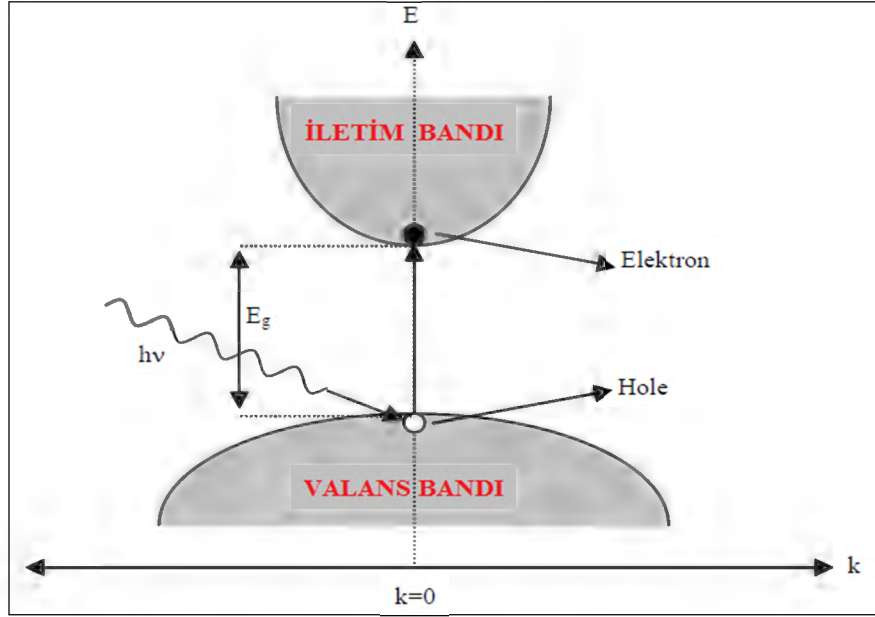
büyük dalgalarda ise hemen hemen geçirgen özellik gösterdiği söylenebilir (Lee 2003).



Şekil 3.4. Bir yarıiletkenin temel absorpsiyon spektrumu (Lee 2003)

Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt geçiş olmak üzere iki geçiş meydana gelmektedir.

Direk band geçişinde valans bandında bulunan bir elektron, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük enerjiye ($h \cdot \nu \geq E_g$) sahip bir fotonu soğurarak iletim bandına geçer. Bunun sonucunda valans bandında bir boşluk meydana gelir. Bu geçiş esnasında elektronun dalga vektöründe veya momentumunda bir değişiklik söz konusu olmaz. Şekil 3.5'de iletim bandından valans bandına direkt band geçişi gösterilmektedir (Lee 2003; Revathi ve ark. 2009).



Şekil 3.5. Bir yarıiletkenkte direk band geçişi

İlk durum enerji seviyesi E_{ilk} olarak ve son durum enerji seviyesi E_{son} olarak tanımlandığı zaman E_{son} ,

$$E_{son} = h \cdot \vartheta - E_{ilk} \quad (3.24)$$

olarak ifade edilir. Elektronlar için parabolik ilk enerji seviyesi

$$E_{ilk} = E_{son} - E_g = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2 \cdot m_e^*} \quad (3.25)$$

denklem (3.25) ile gösterilirken holler için ise,

$$E_{ilk} = E_{son} - E_g = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2 \cdot m_h^*} \quad (3.26)$$

denklem (3.26)'da gösterildiği gibi ifade edilmektedir. Burada m_e^* elektronun etkin kütlesi, m_h^* holün etkin kütlesidir. Denklem (3.25) ve denklem (3.26) sırasıyla denklem (3.24)'de yerine yazıldığında,

$$h\vartheta - E_g = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3.27)$$

denklem (3.27) elde edilir. Eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmadığı takdirde direkt geçişler için absorpsiyon katsayısı α 'nın gelen fotonun enerjisine bağımlılığı

$$\alpha(h \cdot \vartheta) = A^*(h \cdot \vartheta - E_g)^{n^*} \quad (3.28)$$

denklemleri ile verilebilir. Burada, A^*

$$A^* = \frac{q^2 \cdot \left(2 \cdot \frac{m_h^* \cdot m_e^*}{m_h^* + m_e^*}\right)^{3/2}}{n_o \cdot c \cdot h^2 \cdot m_e^*} \quad (3.29)$$

ifadesiyle verilen bir sabit olarak tanımlanır. Direkt band geçişinde absorpsiyon katsayısı ile foton enerjisi arasındaki bağıntı,

$$n_o \cdot \alpha(h \cdot \vartheta) \approx (h \cdot \vartheta - E_g)^{n^*} \quad (3.30)$$

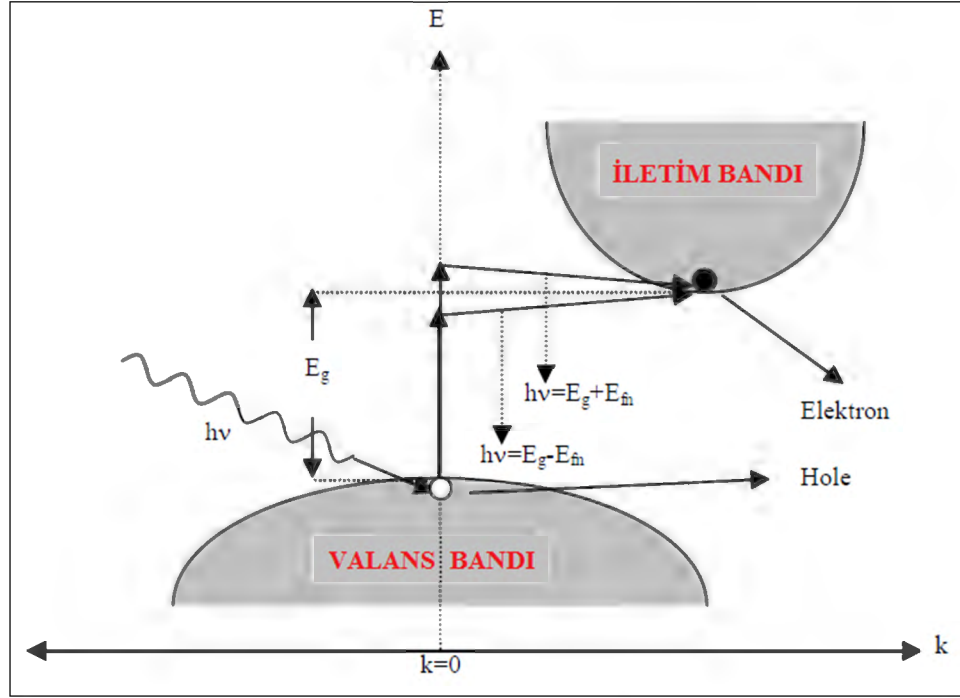
ile verilir. Burada n_o kırılma indisidir. n^* bir sabittir ve izinli direkt geçişler için 1/2, izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alabilir (Pankove 1971; Nair 1998; Lee 2003; Revathi ve ark. 2009).

İndirekt geçiş esnasında elektron valans bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına direkt geçiş yapamaz. Bu geçişlerde enerji korunur, ancak momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir. Fonon emisyonu denklem (3.31) ve fonon absorpsiyonu ise denklem (3.32) ile ifade edilmektedir.

$$h \cdot \vartheta_{em} = E_{son} - E_{ilk} + E_{fn} \quad (3.31)$$

$$h \cdot \vartheta_{abs} = E_{son} - E_{ilk} - E_{fn} \quad (3.32)$$

Burada, E_{fn} , fononun enerjisidir. Şekil 3.6'da indirekt band geçişi gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Bir yarıiletkeninde indirekt band geçişi

Fonon emisyonlu geçişler $h \cdot \vartheta > E_g + E_{fn}$ için absorpsiyon katsayısı

$$\alpha_e(h \cdot \vartheta) = \frac{A \cdot (h \cdot \vartheta - E_g + E_{fn})^{n^*}}{1 - \exp\left(-\frac{E_{fn}}{k_B \cdot T}\right)} \quad (3.33)$$

Fonon absorpsiyonlu geçişler $h \cdot \vartheta > E_g - E_{fn}$ için absorpsiyon katsayısı

$$\alpha_a(h \cdot \vartheta) = \frac{A \cdot (h \cdot \vartheta - E_g - E_{fn})^{n^*}}{\exp\left(\frac{E_{fn}}{k_B \cdot T}\right) - 1} \quad (3.34)$$

ile ifade edilir ve burada Burada n^* ; izinli indirekt geçişler için 2, izinsiz indirekt geçişler için 3 değerlerini alan bir sabittir (Gaffar ve ark. 2003). Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonun olması durumunda absorpsiyon katsayısı ile frekans arasındaki bağıntı,

$$n_o \cdot \alpha \cdot (h \cdot \vartheta) \approx \frac{A \cdot (h \cdot \vartheta - E_g - E_{fn})^{n^*}}{\exp\left(\frac{E_{fn}}{k_B T}\right) - 1} + \frac{A \cdot (h \cdot \vartheta - E_g + E_{fn})^{n^*}}{1 - \exp\left(-\frac{E_{fn}}{k_B T}\right)} \quad (3.35)$$

denklem (3.35) ile tanımlanır (Lee 2003; Savaloni 2007; Bouderbala, 2008).

ZnO filmlerin optiksel yasak enerji aralığının diğer ismiyle Tauc aralığının belirlenmesinde Tauc grafik çizimleri ve denklem (3.33)'de verilen Tauc teoremi kullanılmıştır.

$$(\alpha \cdot h \cdot \vartheta)^{1/n^*} = A \cdot (h \cdot \vartheta - E_g) \quad (3.36)$$

Elde edilen grafiklerde değişimin doğrusal olduğu kısma karşılık gelen doğrunun $h \cdot \vartheta$ eksenini kestiği noktanın $(\alpha \cdot h \cdot \vartheta)^{1/n^*} = 0$ enerji değeri üretilen numunenin yasak enerji aralığını belirlenmesini sağlar. Burada, n izinli direk geçişlere sahip olan ZnO için 1/2 değerini alır (Butler 1977; Orhan ve ark. 2012).

Her hangi bir numune üzerine gönderilen fotonun enerjisi elektronun iletim bandına geçmesini sağlayamayacak kadar azsa numune fotonu absorblayamaz. Numune sözü edilen foton için saydam bir ortam gibi davranır. Bu durum ışını geçirme olarak ya da transmitans olarak adlandırılır. Bir fotonun absorblanması veya geçirilmesi fotonun enerjisine, atomların ya da molekül gruplarının dizilişine ve numunenin yasak enerji aralığına bağlıdır. Transmitans numuneyi geçen ışının şiddetinin numuneye gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanmaktadır ve denklem (3.37) ile verilir. Transmitans ve absorbans arasındaki ilişki ise denklem (3.38) ile tanımlanır (Skoog ve ark. 2003).

$$T = \frac{I}{I_o} \quad (3.37)$$

$$A = -\log T \quad (3.38)$$

Bu çalışmada JASCOV-530F UV-VIS çift yönlü spektrometre kullanılarak elde edilen sonuçlarla ZnO filmlere ait optik absorpsiyon spektrumları, $(h\nu)$ 'ye

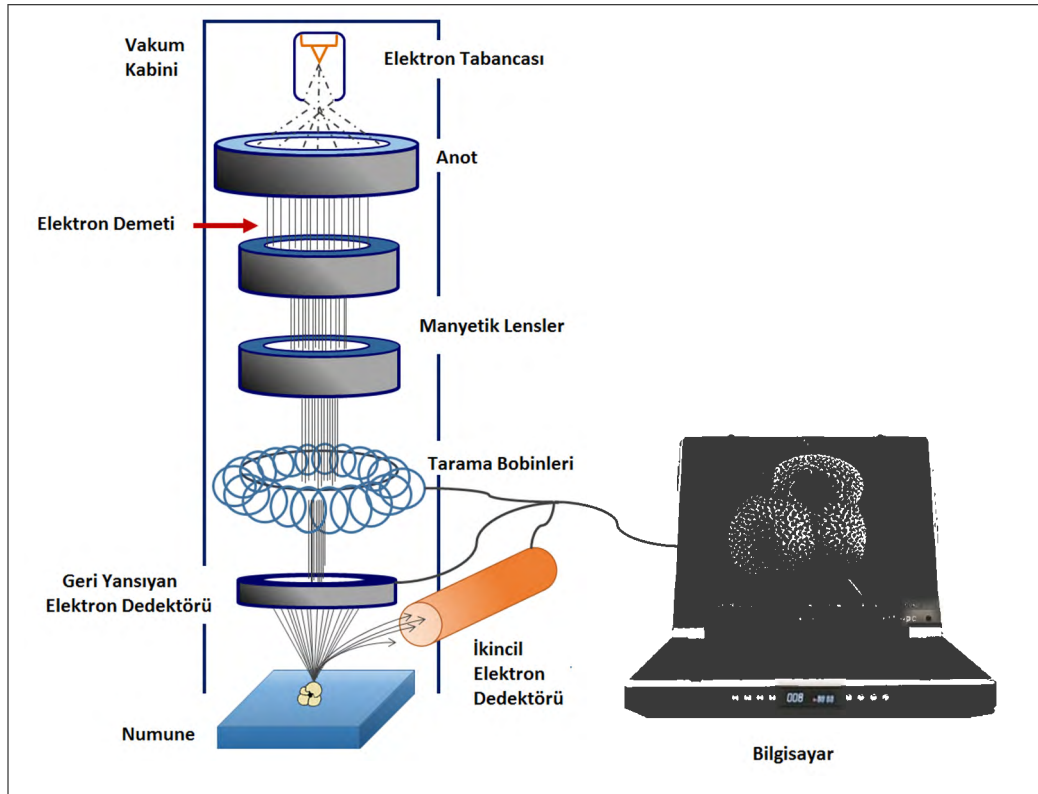
karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri, transmitans spektrumları ve filmlerin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir.

3.10. Üretilen Filmlerin Morfolojik ve Elementel Analizlerinin Belirlenme Yöntemi

SEM (scanning electron microscope) (taramalı elektron mikroskobu) üretilen filmlerin morfolojik özelliklerini belirlemek için kullanılan mikroskoplardan birisidir ve şematik gösterimi Şekil 3.7'de gösterilmektedir. SEM detaylı üç boyutlu bir görüntü vermesinin yanında yüksek çözünürlükte görüntü verebildiği için genellikle tercih edilmektedir. Çalışma voltaj aralığı 1 kV ile 40 kV'dır. SEM'de ölçülecek olan film kalınlığı önemli değildir. SEM'e yerleştirilecek olan herhangi bir iletken olmayan filmin üzerinde aşırı yük birikimini önlemek için iletken metallerle kaplanması gerekmektedir (Reimer 1985).

SEM cihazını oluşturan temel parçalar optik kolon, numune haznesi ve görüntüleme sistemi olarak sıralanabilir. SEM cihazındaki optik kolon yüksek vakum altında tutulur. Elektron kaynağı olarak 1 kV ile 40 kV arasındaki enerjilere sahip elektronlar üretebilen bir elektron tabancası, tungsten saç tokası filament, lantanum hegzabor kristali (LaB_6) ve field emission kaynağı (FEG) kullanılmaktadır. SEM cihazında kullanılan özellikle tungsten saç tokasıdır. Çünkü tungsten saç tokası diğerlerinden daha az basınca ihtiyaç duyar. Ancak parlaklığı diğerlerinden düşüktür. Elektron kaynağındaki elektronlar yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası yardımıyla hızlandırılıp hedefe gönderilirler. SEM cihazının içinde iki veya daha fazla lens bulunur. Elektromanyetik lensler mikroskobun çevresi boyunca bir bobine sarılarak eksen boyunca manyetik alan meydana getirirler. Elektron demeti boyunca hareket eden elektronlar meydana gelen manyetik alandan etkilenmeden geçerler. Elektron demeti çapını sınırlandırmak için optik kolonda açıklıklar kullanılmıştır. Ancak elektron demeti boyunca hareket etmeyen elektronlar spiral biçiminde hareket ederler. Odaklanmış elektron demetinin film yüzeyini bir baştan bir başa taraması için tarama bobinleri kullanılmaktadır. Objektif lensler kullanılarak tarama bobinlerinden sonra

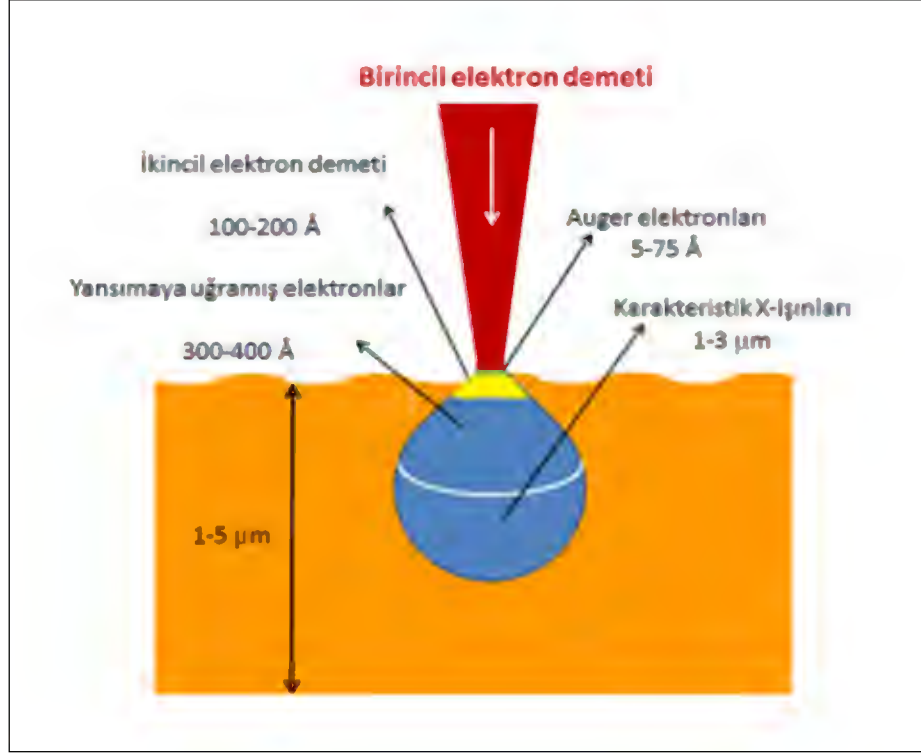
elektronların odaklanması sağlanır. Elektron demeti film üzerine çarptığında etkileşir. Bu etkileşimin sonuçları, geri yansıyan elektron demeti ve ikincil elektron demeti kullanılarak görüntüye çevrilebilirler. Bu görüntüler filmlerin yüzeysel özellikleri, homojenliği, yüzey kusurları ve yüzey pürüzlülüğü gibi fiziksel nitelikleri hakkında bilgi sahibi olunmasını sağlar (Smith 1995; Reimer 1998; Smith 1999; Goldstein 2012; Bilgin 2003).



Şekil 3.7. Elektron mikroskobunun şematik gösterimi
(<https://geologelizabeth.files.wordpress.com/2014/03/sem.png>)

SEM mikroskobunda elektron demeti ve filmin etkileşmesi Şekil 3.8’de şematik olarak verilmiştir. Şekil 3.8 incelendiğinde, geri saçılan küçük açılı elektronların yüzeydeki girinti ve çıkıntılarda girişime uğradığı görülür. Böylece, ikincil geri saçılma elektronlarını meydana getirirler. İkincil elektronlar elektron sinyallerini oluştururlar. İkincil elektronlar sayesinde oluşan görüntüde çukur bölgelerden elektron gelemediği için bu bölgeler karanlık görülür. Filmden gelen elektron sayısı ne kadar çok olursa görüntünün parlaklığı bu durumla bağlantılı olarak fazla olacaktır. Ayrıca, elektron demetinin filmi oluşturan atomların dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili auger

elektronları meydana gelir. Auger elektronları film yüzeyi hakkında bilgi edinilmesi amacıyla kullanılır (Reimer 1985; Smith 1990; Goldstein 1992; Bilgin 2003).



Şekil 3.8. Film yüzeyine gelen elektronlarla filmin etkileşmesi
(<https://merlab.metu.edu.tr/sites/merlab.metu.edu.tr/files/dokuman/EML2014.pdf>)

EDX, filmin kimyasal karakterizasyonunu sağlamak ve kompozisyonunu belirlemek için SEM ile birlikte kullanılan bir analizdir. SEM'deki yüksek enerjili elektron demetinin filmi oluşturan atomlarındaki elektronları uyarması sonucunda elektronlar daha üst enerji seviyelerine çıkarlar. Böylece, üst yörüngelerdeki elektronlar oluşan boşlukları doldurarak karakteristik X-ışınları yayınlanmasına sebep olurlar. Filmden yayınlanan karakteristik X-ışınlarının enerjisi, enerji dağılımlı spektrometresi tarafından ölçülür. Ölçülen bu enerji X-ışınlarının, iki yörünge arasındaki enerji farkının ve elementin atomik yapısının bir karakteristiğidir. Bu durumdan yararlanılarak, elementel kompozisyonunun elde edilmesi sağlanır (Schroder, 1990).

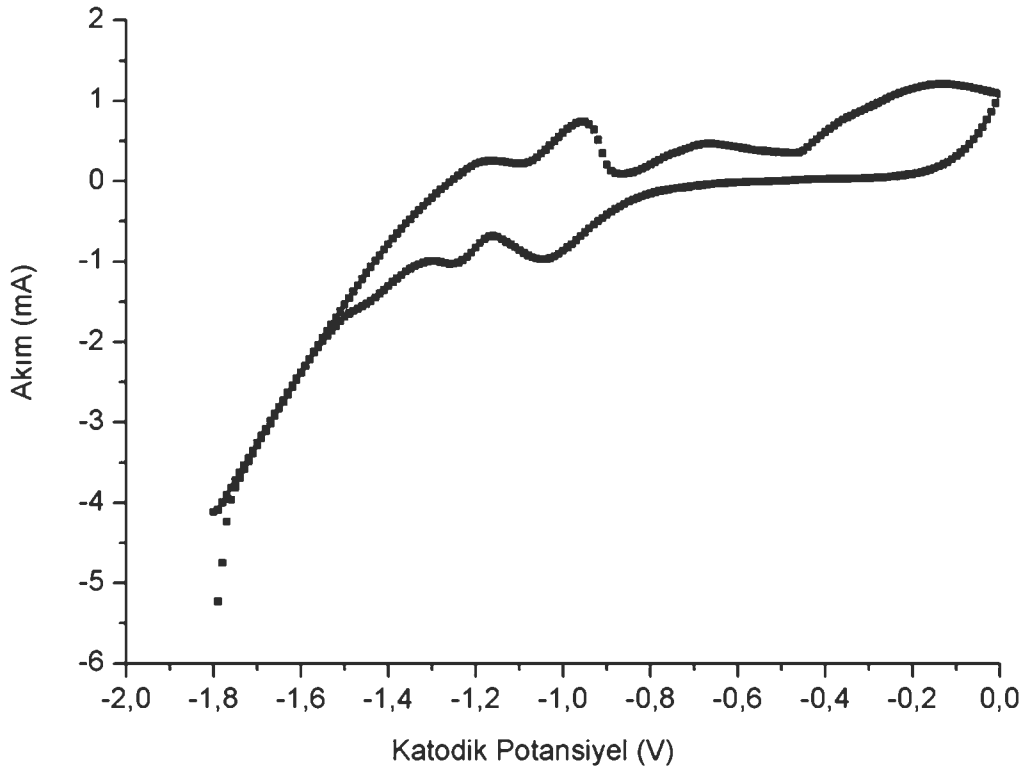
Üretilen tüm ZnO filmlerinin yüzey morfolojileri ve Zn/O oranları Bilecik Şeyh Edebalı üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan ZEISS

SUPRA 40 VP marka elektron mikroskobu ile incelenmiştir. SEM ve EDX analizleri yapılmadan önce filmlerin yüzeyleri platin ile kaplanmıştır. Çünkü SEM cihazında Schottky-emitter alan emisyonlu elektron kaynağı bulunmaktadır ve fillerin iletken yüzeye sahip olması gerekmektedir. Böylelikle şarjlanma engellenmiş olur ve elektron demeti ile film arasındaki iletim sağlanmış olur.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

4.1 ZnO Filmleri Üzerinde pH ve O₂ Gazının Etkisi (I. Grup)

ZnCl₂ bileşimini içeren çözelti için devirli voltametri tekniği kullanılarak elde edilen CV grafiği Şekil 4.1'de verilmektedir. Şekil 4.1'deki CV grafiği incelendiğinde anodik yönde, -1,10 V'tan -0,90 V'a kadar uzayan anodik bir pikin varlığı görülmektedir. Bu pik alt taban üzerinde metalik çinkonun oksidasyonu ile ilişkilidir (Mohamad ve ark. 2011; Garcia-Gaboldon ve ark. 2011), Ters yöndeki katodik tarama boyunca -0,80 V'tan -1,16 V'a kadar uzayan katodik pikin varlığı ise O₂ gazının indirgenmesiyle ilgilidir Reddy ve ark. (2011), Sonuç olarak, yapılan kimyasal karakterizasyonlar neticesinde ZnCl₂ kullanılarak yapılan elektrokimyasal depozisyon işlemleri için en uygun katodik potansiyel aralığının -0,8 V ile -1,16 V olduğu belirlenmiştir.



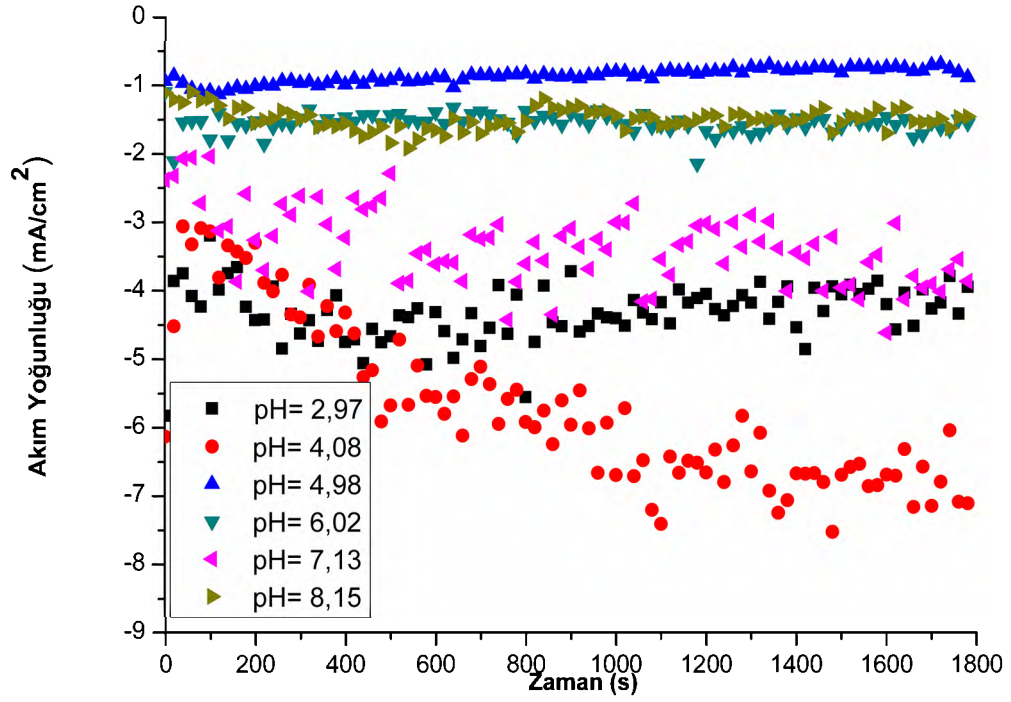
Şekil 4.1. ZnCl₂ kullanılarak üretilen filmlerin CV grafiği

Elektrokimyasal depozisyon işlemi süresince zamana karşı ölçülen akım değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen bu akım değerlerinden zamana karşı ölçülen akım yoğunlukları hesaplanmış ve Şekil 4.2’de grafikler halinde verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde, pH değeri ile ölçülen akım yoğunluğu arasında belirgin bir orantı olmadığı görülmüştür. Sadece pH değeri 4,08 iken, ölçülen akım yoğunluğu değerleri her iki grafikte de diğer pH değerlerine karşılık gelen değerlere göre daha yüksek çıkmıştır.

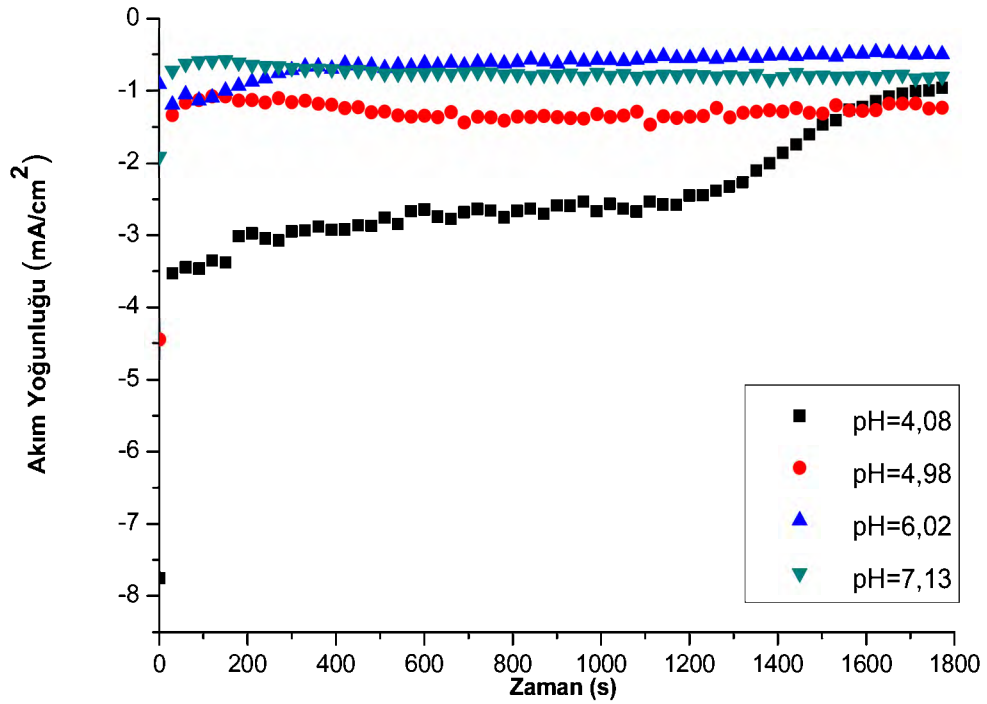
Ölçülen akım yoğunlukları film kalınlıklarının hesaplanmasında kullanılmıştır. Akım yoğunlukları değerleri denklem (3.7) ile verilen Faraday eşitliğinde yerine konularak film kalınlıkları hesaplanmıştır. Elde edilen film kalınlıkları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde film kalınlıklarının genel olarak 1 μm ’den daha yüksek değere sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca pH 4,98 değerinde elde edilen film hariç, depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen filmlerin kalınlıkları depozisyondan önce O_2 gazı ile doyurularak üretilen film kalınlıklarından daha yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.1. Farklı pH değerlerinde film üretilirken elde edilen ortalama akım değerleri ve bu değerlerden elde edilen film kalınlıkları

pH	Depozisyon Sırasında O_2 gazı ile Doyurulan		Depozisyondan Önce O_2 gazı ile Doyurulan	
	Ortalama Akım (mA)	Film Kalınlığı (nm)	Ortalama Akım (mA)	Film Kalınlığı (nm)
2,97	-7,0	6037		
4,08	-9,3	7960	-3,9	3382
4,98	-1,4	1182	-2,1	1780
6,02	-2,5	2123	-1,0	892
7,13	-5,3	4591	-1,2	1050
8,15	-2,4	2072		



(a)



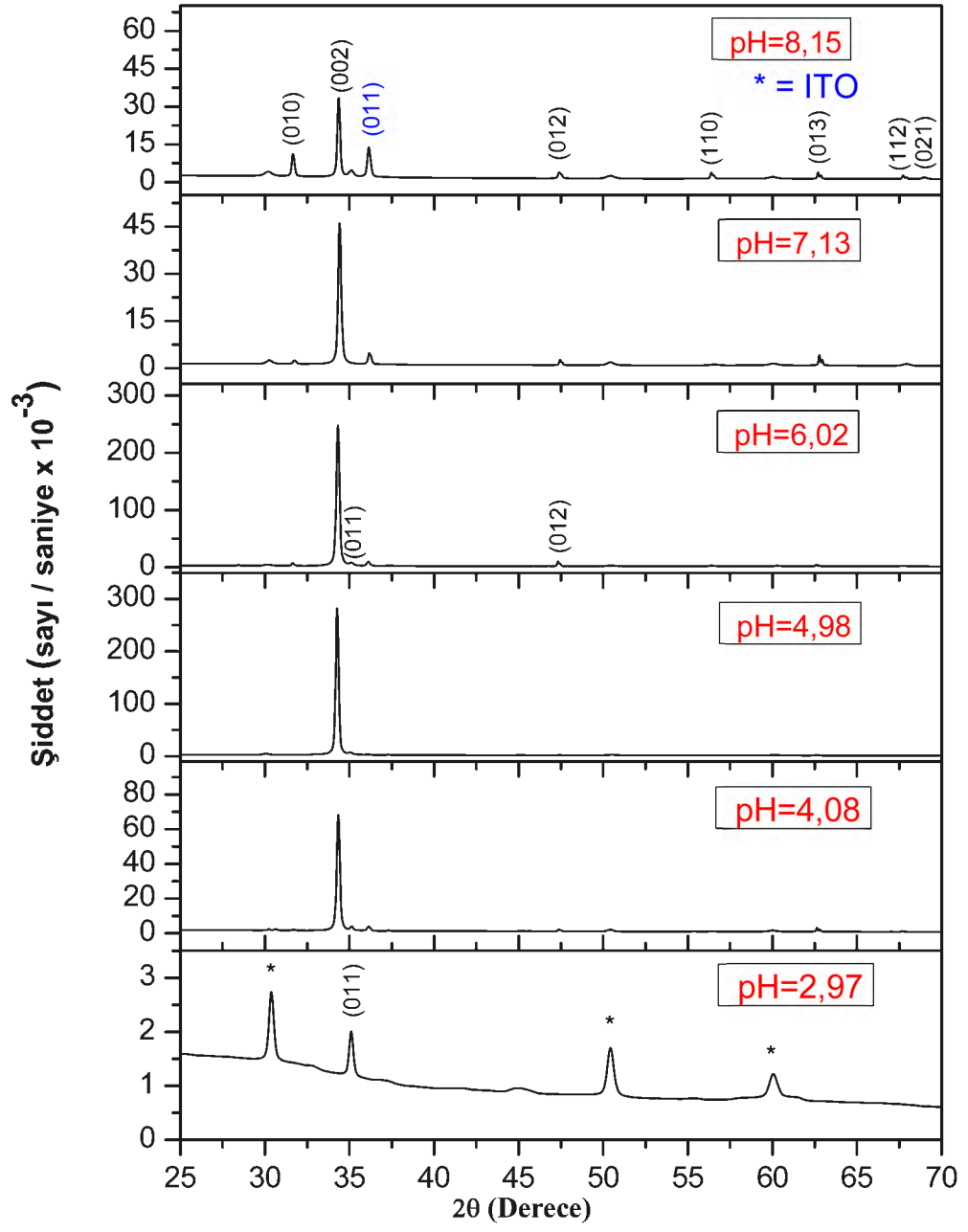
(b)

Şekil 4.2. Farklı pH değerlerinde (a) elektrokimyasal depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyrulan (b) elektrokimyasal depozisyonundan önce O₂ gazı ile doyrularak üretilen filmlerin zamana karşı akım yoğunlukları

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.2 incelendiğinde, ölçülen ortalama akım yoğunluğu ve hesaplanan film kalınlıklarındaki düzensizlik açıkça görülmektedir. Film kalınlıkları hesaplanırken %100 akım verimliliği kabulü yapılmıştır. Ancak, akım verimliliği gerçekte %100 değildir. Buna dayanarak, elektrokimyasal depozisyon akımının hepsinin ZnO çökmesine neden olmadığı düşünülmektedir. Ayrıca, elektrokimyasal depozisyon işlemi sırasında ortamda Zn ve O iyonları dışında pH ayarlamasında kullanılan NaOH ve HCl bileşiklerinden gelen iyonlar bulunmaktadır. Bu iyonlar Na^+ , OH^- , H^+ ve Cl^- olarak sıralanabilir. Bu iyonların depozisyon akımının artmasına neden olabilecekleri fakat ZnO'nun çökmesine neden olmayabilecekleri düşünülmektedir. Bu yüzden, hesaplanan kalınlık değeri ile gerçek kalınlık değerlerinin aynı olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Farklı pH değerlerinde depozisyon sırasında O_2 gazı ile doyurularak elde edilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet, yapılanma katsayısı değerleri Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de verilmiştir. X-ışını kırınım grafikleri ise Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Şekil 4.2'deki grafikler incelendiğinde, üretilen filmlerin hekzagonal ZnO yapısına ait olan (010), (002), (011), (012), (013), (110), (021) ve (112) yansıma düzlemlerine karşılık gelen farklı açı değerlerinde 8 adet pike sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu pikler incelendiğinde pH 2,97; 4,08; 4,98; 6,02; 7,13 ve 8,15 değerleri kullanılarak üretilen filmlerin sırasıyla (98-003-1060), (98-006-5121), (98-005-2362), (98-006-5121), (98-006-7848) ve (98-006-5122) numaralı ASTM kartları ile uyumlu oldukları belirlenmiştir. Ayrıca bu filmler içerisinde pH 4,08; 4,98; 6,02 ve 8,15 değerleri kullanılarak üretilen filmlerin XRD grafiklerinden görülen yaklaşık 35° lik açıda görülen (011) pikinin (98-003-1060) numaralı ASTM kartına uyduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, pH 4,98 ve 6,02 değerleri kullanılarak üretilen filmlerin XRD grafiklerinden görülen yaklaşık 37° , 32° lik açıdaki (011) pikinin uygun olduğu ASTM kart numarasının (98-016-3380) olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde, pH 2,97 değerinde üretilen filmin sadece (011) yansıma düzlemine ait tek bir piki bulunduğu dikkati çekmektedir. Pik şiddeti ise, diğer pH değerlerinde elde edilen tüm filmlerin pik şiddetinden oldukça küçüktür. pH=8,15 değerinde üretilen filmin, 3 farklı yansıma düzlemine ait olan 3 tane 1'den büyük yapılanma

katsayısının bulunduğu Çizelge 4.3'den görülmektedir. Buna dayanarak, bu film için tercihli yönelmenin rastgele olduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3 incelendiğinde, pH 2,97'de ve pH 8,15 değerlerinde üretilen filmler hariç, elde edilen diğer tüm filmlerin yapılanma katsayılarının 1'den büyük olduğu tek bir yansıma düzlemi olduğu görülmüştür. Buna dayanarak, belirtilen pH değerlerinde üretilen filmlerin (002) yansıma düzleminde tercihli yönelime sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. pH 4,98 ve 6,02 değerlerinde üretilen filmlerin keskin piklere ve yüksek pik şiddetlerine sahip olduğu Şekil 4.3 ve Çizelge 4.2'den görülmektedir. Bu durum, bu pH değerlerinde üretilen filmlerin aynı şartlar altında diğer pH değerlerinde üretilen filmlere göre daha yüksek kristallenmeye sahip olduklarını göstermektedir. Özellikle belirtmelidir ki, bu filmlerin film kalınlıkları diğerlerinden daha küçük olmasına rağmen aynı şartlar altında üretilen diğer filmlerden daha yüksek pik şiddetleri göstermişlerdir.



Şekil 4.3. Farklı pH değerlerinde deposizyon sırasında O₂ gazı ile doyrularak üretilen filmlerin XRD grafikleri

Çizelge 4.2. pH=2,97; pH=4,08; pH=4,98 ve pH =6,02 değerlerinde depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyrularak üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

pH=2,97	2θ	ŞİDDET (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
		35,068	1973	100	1,00
pH=4,08	2θ	ŞİDDET (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	30,596	2387	3,49	0,23	(010)
	31,688	2076	3,04	0,20	(010)
	34,340	68311	100	6,49	(002)
	36,108	3956	5,79	0,38	(011)
	47,366	2164	3,17	0,21	(012)
	56,414	1075	1,57	0,10	(110)
	62,628	3143	4,60	0,30	(013)
	67,672	1151	1,69	0,11	(112)
pH=4,98	2θ	ŞİDDET (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	34,261	281699	100	2,89	(002)
	35,041	7781	2,76	0,08	(011)
	37,277	3289	1,17	0,03	(011)
pH=6,02	2θ	ŞİDDET (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	31,635	7050	2,85	0,19	(010)
	34,313	247279	100	6,75	(002)
	35,093	8108	3,28	0,22	(011)
	36,107	9781	3,96	0,27	(011)
	37,329	3210	1,30	0,09	(011)
	47,339	10344	4,18	0,28	(012)
	56,387	2886	1,17	0,08	(110)
	62,601	4571	1,85	0,12	(013)

Çizelge 4.3. pH=7,13 ve pH =8,15 değerlerinde depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyrularak üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

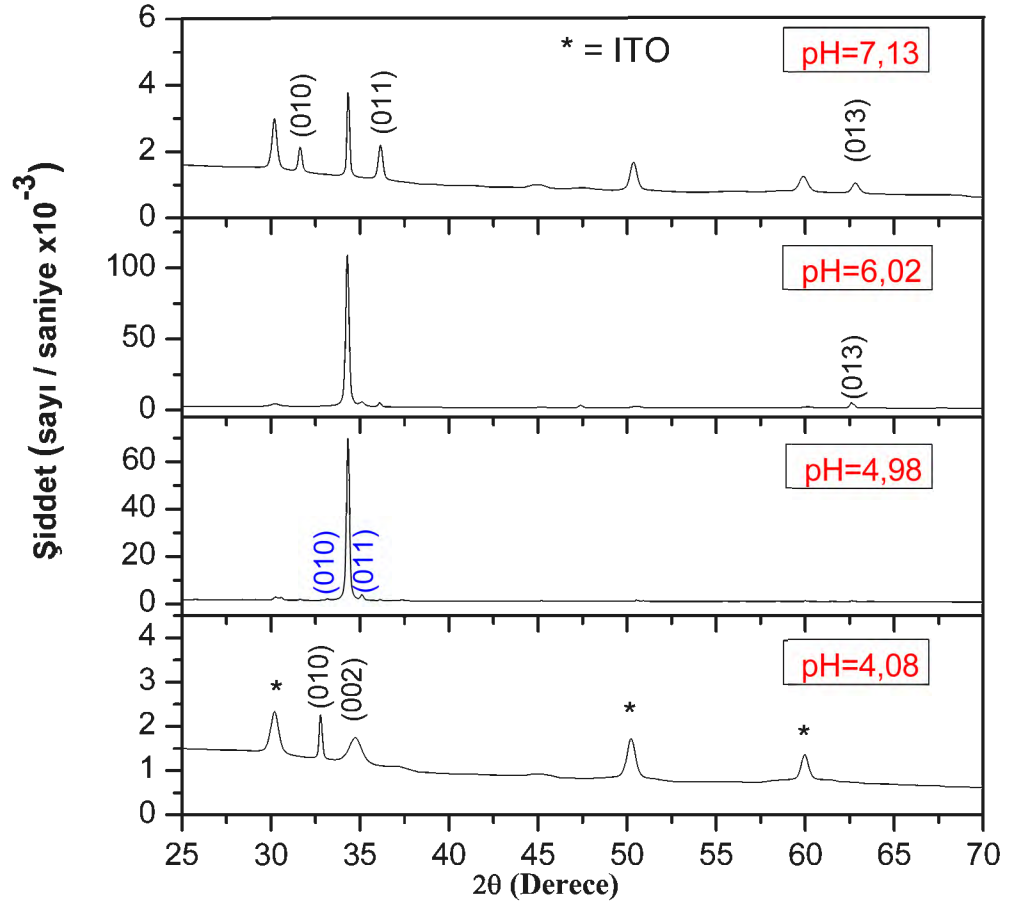
	2θ	ŞİDDET (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	pH=7,13	31,740	2467	5,36	0,28
34,418		46004	100	5,16	(002)
36,160		4670	10,15	0,52	(011)
47,444		2661	5,78	0,30	(012)
56,544		1188	2,58	0,13	(110)
62,784		4109	8,93	0,46	(013)
67,854		1322	2,87	0,15	(112)
pH=8,15		2θ	ŞİDDET (sayı/saniye)	I/I₀	TC
	31,635	10479	31,43	1,21	(010)
	34,365	33344	100	3,86	(002)
	35,093	4682	14,04	0,54	(011)
	36,107	13211	39,62	1,53	(011)
	47,391	3907	11,72	0,45	(012)
	56,387	3775	11,32	0,44	(110)
	62,705	3915	11,74	0,45	(013)
	67,723	2656	7,97	0,31	(112)
	68,945	1844	5,53	0,21	(021)

Depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak farklı pH değerlerinde üretilen filmlere ait, yapılanma katsayısı değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Bu filmlere ait olan XRD grafikleri ise, Şekil 4.4'de gösterilmektedir. Bu grafikler incelendiğinde, pH değeri 2,97 ve 8,15 değerindeyken film oluşmadığı belirlenmiştir. Çünkü XRD grafiğinde sadece ITO'ya ait olan pikler görülmüştür.

Depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak farklı pH değerlerinde üretilen filmler (010), (002), (011), (012) ve (013) yansıma düzlemlerine karşılık gelen farklı açı değerlerinde 5 adet pike sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu pikler incelenerek pH 4,08; 4,98; 6,02 ve 7,13 değerleri kullanılarak üretilen filmlerin sırasıyla (98-016-3380), (98-006-5122), (98-006-5122) ve (98-005-2362) numaralı ASTM kartları ile uyumlu oldukları belirlenmiştir. Ayrıca bu filmler içerisinde pH 4,98 değeri kullanılarak üretilen filmin XRD grafiğinden görülen yaklaşık 30,50°'lik açıdaki (010) pikinin uygun olduğu ASTM kart numarasının (98-003-1060) olduğu ve 33,18°'lik açıdaki (010) pikinin uygun olduğu ASTM kart numarasının ise (98-016-3380) olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, pH 6,02 değeri kullanılarak üretilen filmin XRD grafiğinden görülen 35,08°'lik açıdaki (011) pikinin uygun olduğu ASTM kart numarasının (98-003-1060) olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 4.4 incelendiğinde, pH 4,08 değerinde üretilen filmin (010) yansıma düzlemine ait olan pikinin (002) yansıma düzlemine ait olan pikinden daha yüksek şiddete sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca üretilen bu filmin 2 farklı yansıma düzlemine ait olan 2 tane 1'den büyük yapılanma katsayısının bulunduğu Çizelge 4.4'ten görülmektedir. Bu yüzden, bu film için tercihli yönelmenin rastgele olduğu düşünülmektedir. Bu durumdan farklı olarak, aynı şartlar altında üretilen diğer filmlerin yapılanma katsayılarının 1'den büyük olduğu tek bir yansıma düzlemine sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak elde edilen filmlerde olduğu gibi, depozisyondan önce O₂ gazı ile doyurularak pH 4,98 ve 6,02 değerlerinde üretilen filmlerin pik şiddetlerinin aynı şartlar altında diğer pH değerlerinde üretilen filmlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu duruma dayanarak, bu filmlerde kristallenmenin yüksek olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 kıyaslandığında depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak elde edilen filmlerin pik şiddetlerinin, depozisyondan önce

O₂ gazıyla doyurularak elde edilen filmlerin pik şiddetlerinden yüksek oldukları belirgin bir biçimde görülmektedir.



Şekil 4.4. Depozisyondan önce O₂ gazı ile doyurularak elde edilen filmlerin XRD grafikleri

Çizelge 4.4. Farklı pH değerlerinde depozisyonundan önce O₂ gazı ile doyularak üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

pH=4,08	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
		32,754	2197	100	2,79
	34,704	1741	79,26	2,21	(002)
pH=4,98	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	30,544	2715	3,88	0,20	(010)
	31,662	1908	2,73	0,14	(010)
	33,196	2121	3,03	0,16	(010)
	34,314	69908	100	5,11	(002)
	35,094	3965	5,67	0,29	(011)
	62,628	1422	2,03	0,10	(013)
pH=6,02	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	34,287	109110	100	2,79	(002)
	35,093	5725	5,25	0,15	(011)
	36,081	5126	4,70	0,13	(011)
	47,365	3272	3,00	0,08	(012)
	62,575	5039	4,62	0,13	(013)
pH=7,13	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	31,610	2121	55,97	0,93	(010)
	34,314	3789	100	1,66	(002)
	36,108	2149	56,71	0,94	(011)
	62,784	1053	27,79	0,46	(013)

Depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak elde edilen filmlerin X-ışını kırınım sonuçları kullanılarak yapısal özellikleri belirlenmiştir ve Çizelge 4.5'te verilmiştir. Çizelge 4.5 incelendiğinde pH 2,97 ve 4,08'de üretilen filmin tane büyüklüklerinin aynı şartlar altında diğer pH değerlerinde üretilen filmlerin tane büyüklüğünden belirgin biçimde daha küçük olduğu belirlenmiştir. Buna dayanarak bu film için tane sayısının ve tane sınırlarının arttığı düşünülmektedir. Aynı şartlar altında pH 8,15 değerinde üretilen film için ise, tane büyüklüğü 62 nm olarak bulunmuştur. Bu filmin tane büyüklüğünün aynı şartlar altında diğer pH değerlerinde üretilen filmlerden belirgin biçimde daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu bilgilere dayanarak, tane sayısının ve tane sınırlarının ise azaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

pH 4,08; 6,02; ve 7,13 değerlerinde üretilen filmlerin (002) yönelimi için mikro strain değerlerinin yaklaşık aynı olduğu Çizelge 4.5'de gösterilmektedir. Benzer duruma, pH 4,98 ve 8,15 değerlerinde üretilen filmlerde sahiptir. Bu durumda, aynı şartlar altında pH 4,08; 6,02; ve 7,13 değerlerinde üretilen filmlerin için XRD piklerindeki genişleme miktarının aynı olduğu belirlenmiştir. Aynı sonuçlara, mikro strain değerleri birbiriyle eşit olan pH 4,98 ve 8,15 değerlerinde üretilen filmler içinde ulaşılmıştır.

Bunun yanı sıra, pH 2,97'de üretilen filmin dislokasyon yoğunluğu ve mikro strain değerleri diğer pH değerlerinde üretilen filmlerinkinden daha büyüktür. Dislokasyon yoğunluğunun yüksek olması, pik genişliğinin geniş ve pik şiddetinin az olması, bu filmdeki kristalleşmenin daha az olduğunu göstermektedir. XRD piklerindeki genişleme miktarının daha yüksek olması burkulma gerilmesinin daha yüksek olduğunu ve XRD piklerinde daha yüksek miktarda kayma meydana geldiğini göstermektedir. Özellikle bu pH değerinde üretilen filmin makro strain değeri baskın bir biçimde aynı şartlar altında, diğer pH değerlerinde üretilen filmlerden büyük olduğu hesaplanmıştır. Bu durum, bu filmin XRD pikinde belirgin bir kayma meydana geldiğini göstermektedir.

Çizelge 4.5. Farklı pH değerlerinde ve depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak üretilen ZnO filmlerinin yapısal özellikleri

	pH=2,97	pH=4,08	pH=4,98	pH=6,02	pH=7,13	pH=8,15
<i>d</i> (Å)	2,558	2,614	2,619	2,615	2,608	2,612
<i>a</i> (Å)	—	3,265	3,391	3,267	3,261	3,265
<i>c</i> (Å)	—	5,227	5,237	5,230	5,215	5,224
FWHM(°)	0,256	0,262	0,216	0,198	0,175	0,154
Tane Büyüklüğü Hesaplanan (nm)	32	36	44	48	54	62
RMS Strain Mikro Strain $\langle e^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	3,38	2,33	1,95	2,34	2,33	1,95
Residual Strain Makro Strain $E_{MAK} \times 10^{-3}$	12,49	6,30	7,57	4,88	1,06	8,89
Ortalama Strain $E_{STR} \times 10^{-5}$	3,18	3,33	2,75	2,52	2,22	1,95
Dislokasyon Yoğunluğu $\delta \times 10^{+16}$ (Çizgi/m²)	2,13	1,78	1,33	1,33	1,19	0,94
Stres ρ GPa	—	-2,91	-1,47	-1,76	-2,46	-2,07

Çizelge 4.5’de gösterilen ve depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak elde edilen filmlerin stres değeri incelendiğinde, pH 4,08’de üretilen filmin aynı şartlar altında üretilen filmlerden daha yüksek stres değerine sahip olduğu bulunmuştur. Böylece, bu filmin yüzey gerilmesinin diğer filmlerden daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Depozisyondan önce O₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin yapısal özellikleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Çizelge 4.6 incelendiğinde pH 4,08; 4,98 ve 7,13 değerlerinde üretilen filmlerin (002) yönelimi için tane büyüklükleri yaklaşık aynı olarak hesaplanmıştır. pH 4,08; 4,98 ve 7,13 değerlerinde üretilen filmlerin tane sayısı ve tane sınırlarının aynı olduğu söylenebilir. Aynı şartlar altında pH 6,02 değerinde üretilen filmin ise tane büyüklüğü 43 nm olarak belirlenmiştir. pH

6,02 değerinde üretilen filmin tane sayısının ve tane sınırlarının azaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

Sonuç olarak, hem depozisyon sırasında hem de depozisyondan önce O₂ gazı ile doyularak üretilen filmlerin tane büyüklükleri kıyaslandığında, ikinci yöntem kullanıldığında üretilen filmlerin tane büyüklüklerinin belirgin biçimde azaldığı belirlenmiştir. Ancak pH 4,08 değerinde üretilen film için bu durumun geçerli olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.6 incelendiğinde pH değeri 4,08 değerinde üretilen filmde negatif makro strain görülmüştür. Pozitif makro strain pik açısının düşük değerlere kaymasıdır ve bu genellikle görülen bir durumdur. Negatif makro strain ise sık görülmeyen bir durumdur. Makro strain değerinin negatif çıkmasının pik merkezinin yüksek açılara kaydığının bir göstergesi olduğu düşünülmektedir. Bu filmin bu duruma bağlı olarak stres değeri pozitifdir ve aynı şartlar altında diğer pH değerlerinde üretilen filmlerden daha yüksek değere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle bu filmin yüzeyinde sıkışma meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.6'da yer alan pH 4,08 değerinde üretilen film haricinde, mikro strain, makro strain ve stres değerleri karşılaştırılmaya devam edildiğinde, pH 6,02 değerlerinde üretilen filmin belirtilen yapısal özellikler için en yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.6'da yer alan dislokasyon yoğunluğu değerleri kıyaslandığında pH 4,08 ve 4,98 değerinde üretilen filmlerin aynı şartlar altında üretilen filmlerden daha büyük dislokasyon yoğunluğu değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı pH değerleri kullanılarak ve depozisyonundan önce O₂ gazı ile doyurularak üretilen ZnO filmlerinin yapısal özellikleri

	pH=4,08	pH=4,98	pH=6,02	pH=7,13
d (Å)	2,733	2,614	2,617	2,614
a (Å)	3,156	3,386	3,385	3,265
c (Å)	5,169	5,229	5,235	5,227
FWHM(°)	0,247	0,253	0,218	0,264
Tane Büyüklüğü Hesaplanan (nm)	38	37	43	36
RMS Strain Mikro Strain $\langle e^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	2,05	1,95	2,34	1,55
Residual Strain Makro Strain $E_{MAK} \times 10^{-3}$	-6,83	4,53	5,76	4,25
Ortalama Strain $E_{STR} \times 10^{-5}$	3,29	3,22	2,77	3,36
Dislokasyon Yoğunluğu $\delta \times 10^{+16}$ (Çizgi/m ²)	1,60	1,58	1,49	1,49
Stres ρ GPa	1,59	-1,05	-1,34	-0,99

Her iki yöntem kullanılarak, üretilen filmlere ait olan deneysel olarak bulunan örgü sabitleri ile hesaplanan c/a oranları ve üretilen filmlerin, uyum içinde oldukları ASTM kartlarına ait olan standart c/a oranları Çizelge 4.7’de gösterilmektedir.

Depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin, standart c/a oranı ile hesaplanan c/a oranları kıyaslandığında pH 4,98 ve pH 2,97 değerlerinde üretilen filmle haricinde bu oranların uyum içinde oldukları görülmüştür. Ayrıca Çizelge 4.7’de verilen hesaplanan u değerleri ile Çizelge 2.2’de verilen literatürdeki u değerleri kıyaslanmıştır. Bunun sonucunda, pH 4,98 değerinde üretilen film haricinde aynı şartlar altında üretilen diğer filmlerin uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu filmlerin hekzagonal yapıda oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

Depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlere ait olan standart *c/a* oranı ile hesaplanan *c/a* oranları kıyaslandığında ise pH 7,13 değerinde üretilen film haricinde aynı şartlar altında üretilen diğer filmlerin standart *c/a* oranı ile hesaplanan *c/a* oranlarının uyumsuz olduğu belirlenmiştir. Bu filmlerin hesaplanan *u* değerleri ile literatürdeki *u* değerlerinin ise uyum içinde olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, pH 7,13 değerinde üretilen filmin hegzagonal yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı pH değerleri kullanılarak hem depozisyon sırasında hem depozisyondan önce O₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin uyum içinde oldukları ASTM kartlarına ait olan standart *c/a* oranları ve *c/a* hesaplanan oranları

Depozisyon Sırasında O₂ Gazıyla Doymularak Üretilen ZnO Filmleri					
pH	Hesaplanan <i>c/a</i>	<i>u</i>	ASTM Kartı	ASTM Kartlarına Ait Olan Standart <i>c/a</i> Oranı	Kristal Sistemi
2,97	–	–	(98-003-1060)	1,559	Hekzagonal
4,08	1,600	0,380	(98-006-5121)	1,600	Hekzagonal
4,98	1,544	0,390	(98-005-2362)	1,609	Hekzagonal
6,02	1,601	0,380	(98-006-5121)	1,600	Hekzagonal
7,13	1,599	0,380	(98-006-7848)	1,602	Hekzagonal
8,15	1,600	0,380	(98-006-5121)	1,600	Hekzagonal
Depozisyondan Önce O₂ Gazıyla Doymularak Üretilen ZnO Filmleri					
pH	Hesaplanan <i>c/a</i>	<i>u</i>	ASTM Kartı	ASTM Kartlarına Ait Olan Standart <i>c/a</i> Oranı	Kristal Sistemi
4,08	1,638	0,374	(98-016-3380)	1,619	Hekzagonal
4,98	1,544	0,380	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
6,02	1,546	0,389	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
7,13	1,601	0,380	(98-005-2362)	1,609	Hekzagonal

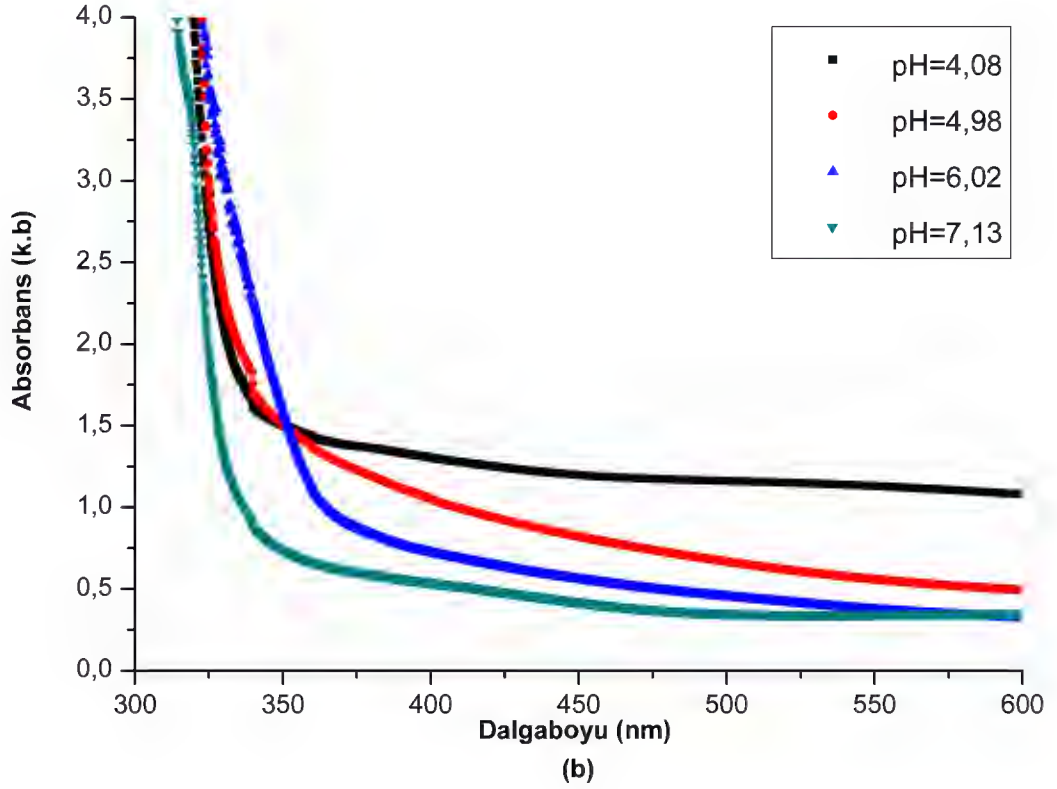
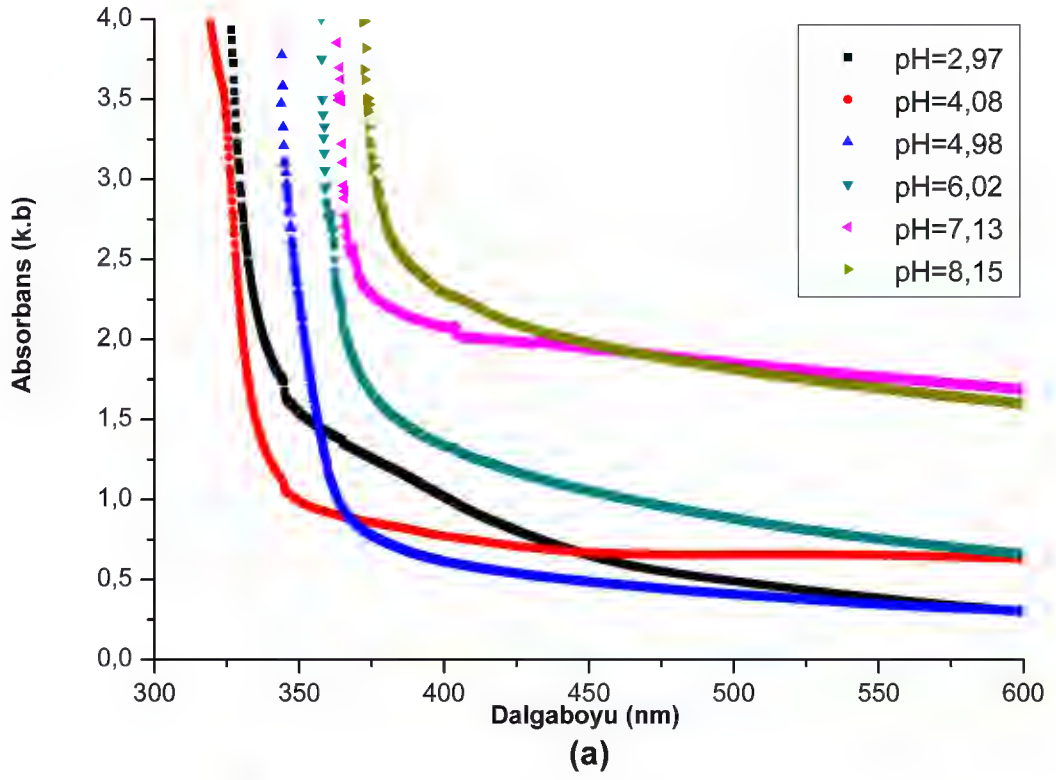
Elde edilen ZnO filmlerin dalgaboyuna karşı absorptans değerleri UV-VIS cihazı ile ölçülmüştür. Absorptans verileri filmin transmittansını ve yasak enerji aralığını hesaplamada kullanılmıştır. Farklı pH değerlerinde, depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyularak üretilen ve depozisyondan önce O₂ gazı ile doyurularak üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorptans grafikleri Şekil 4.5(a) ve Şekil 4.5(b)'de verilmektedir.

Şekil 4.5(a) incelendiğinde, depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak pH 2,97 değerinde üretilen filmin absorptans değerlerinin 600 nm dalgaboyundan başlayarak 325 nm dalgaboyuna doğru hızlı bir artış gösterdiği belirlenmiştir. Böylece, 325 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında bu filmin kuvvetli absorptlayıcı özelliğe sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

pH değeri 4,08 değerlerinde üretilen filmin 600 nm ile 349 nm arasındaki dalgaboylarında yaklaşık olarak aynı absorptans gösterdiği Şekil 4.5(a)'dan görülmektedir. Bu filmin absorptans değeri 349 nm dalgaboyundan başlayarak 319 nm dalgaboyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir. Buna dayanarak, 319 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında ise, bu filmin kuvvetli absorptlayıcı özelliğe sahip olduğu düşünölmektedir.

pH değeri 4,98 değerlerinde üretilen filmin ise, 600 nm ile 386 nm arasındaki dalgaboylarında yaklaşık olarak aynı absorptans değerine sahip olduğu fakat absorptans değerinin 386 nm dalgaboyundan 360 nm dalgaboyuna kadar hızlı bir artış göstermiş olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu filmin 360 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında kuvvetli absorptlayıcı özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

pH değeri 6,02 değerine çıktığında, üretilen filmin absorptans değerleri 364 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. 364 nm dalgaboyundan daha küçük değerlerde filmin kuvvetli absorptlayıcı özelliğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.5. (a) Depozisyon sırasında (b) depozisyonadan önce O₂ gazı ile doyurularak üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbands değerleri

Şekil 4.5(a)'daki pH 7,13 değerinde üretilen filmin ise, 600 nm ile 404 nm arasındaki dalgaboylarında yaklaşık olarak aynı absorbans değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu filmin absorbans değerinin 363 nm dalgaboyuna kadar hızlı olarak arttığı belirlenmiştir. Dolayısıyla bu filmin 363 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboylarında kuvvetli yansıtıcı özellik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Aynı şartlar altında pH 8,15 değerinde üretilen filmde ise, 372 nm dalgaboyuna kadar absorbans değerlerinin keskin bir biçimde arttığı bulunmuştur. Bu filmin 372 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında kuvvetli absorblayıcı özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.5(b) incelendiğinde depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak pH 4,08 değerinde üretilen filmin absorbans değerlerinin 600 nm dalgaboyundan itibaren 343 nm dalgaboyuna kadar değişmediği ve 343 nm dalgaboyundan sonra hızlı bir artış göstermiş olduğu tespit edilmiştir. Bu artışın 320 nm dalgaboyunda durduğu belirlenmiştir. Buna dayanarak bu filmin, 320 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboylarında görece olarak yüksek yansıtıcılığa sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Şekil 4.5(b)'de verilen depozisyondan önce, O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlere ait olan absorbans grafikleri incelendiğinde ise, pH 4,98 değerinde üretilen filmde, 600 nm ile 320 nm dalgaboyu arasında absorbans değerlerinin keskin olarak arttığı belirlenmiştir. Böylece, 320 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında bu filmin kuvvetli absorblayıcı özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

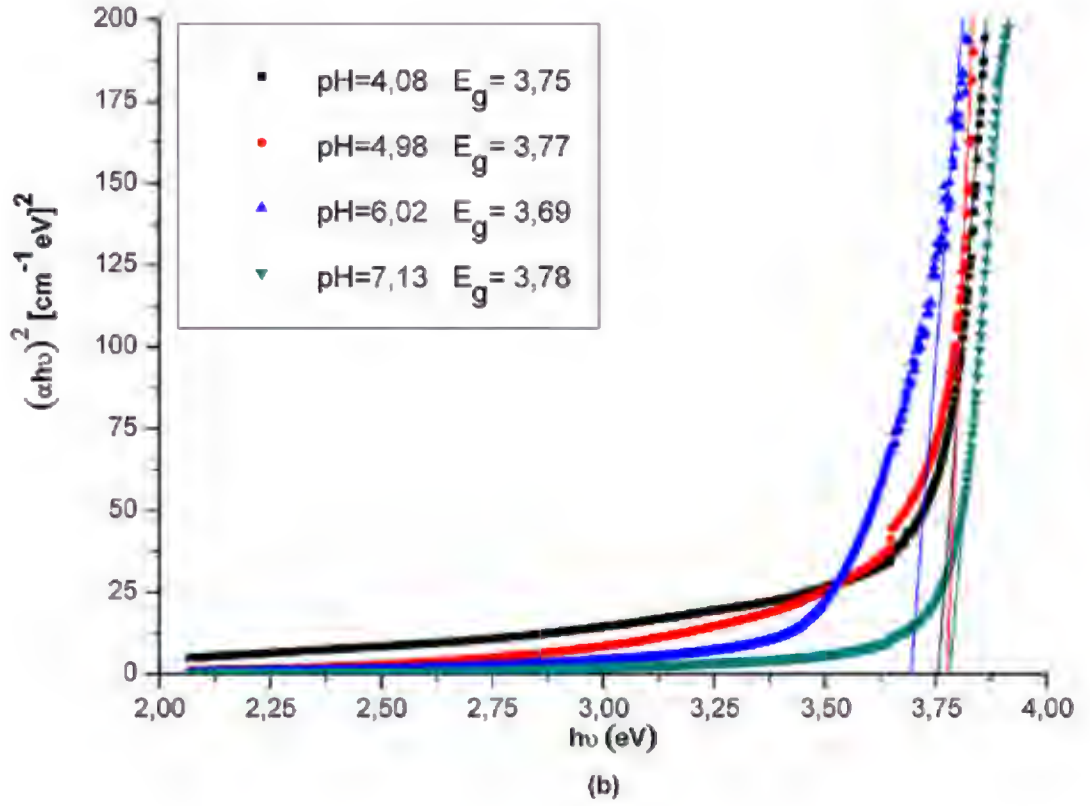
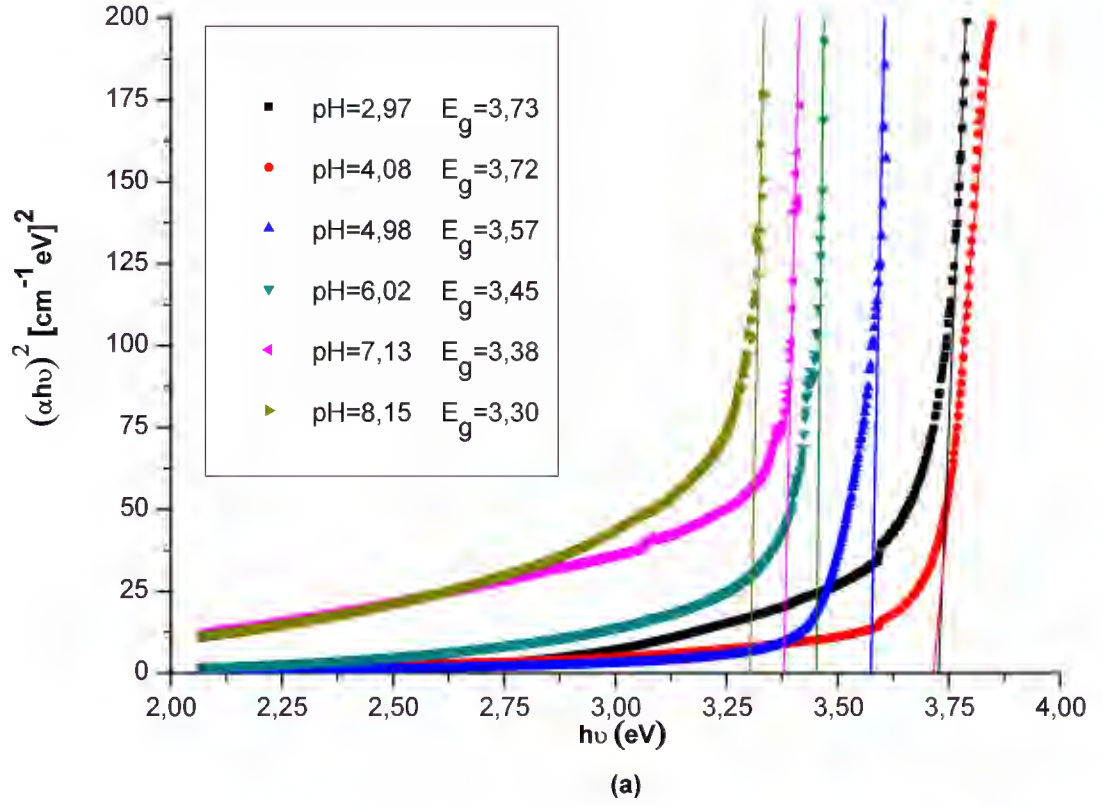
pH değeri 6,02 değerlerinde üretilen filmin ise, 600 nm ile 410 nm arasındaki dalgaboylarında yaklaşık olarak aynı absorbans değerine sahip olduğu fakat absorbans değerinin 352 nm dalgaboyundan 322 nm dalgaboyuna kadar keskin bir biçimde arttığı görülmüştür. Bu nedenle, bu filmin 322 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında kuvvetli absorblayıcı özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.5(b) tekrar incelendiğinde depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak pH 7,13 değerinde üretilen filmin absorbans değerlerinin 600 nm dalgaboyundan itibaren 362 nm dalgaboyuna kadar değişmediği ve 362 nm dalgaboyundan sonra keskin bir artış göstermiş olduğu tespit edilmiştir. Bu artışın

313 nm dalgaboyuna kadar devam ettiği belirlenmiştir. Buna dayanarak bu filmin, 313 nm dalgaboyundan daha kk dalgaboylarında kuvvetli absorblayıcı özelliğe sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyrularak üretilen filmlerin yasak enerji aralıkları Şekil 4.6 (a)'da verilmiştir. Yasak enerji aralığı değerleri incelendiğinde ise, pH değerleri 2,97; 4,08; 4,98; 6,02; 7,13 ve 8,15 doğru arttıka yasak enerji aralığının sırasıyla 3,73; 3,72; 3,57, 3,45; 3,38 ve 3,30 eV'a kadar dştğu tespit edilmiştir. Böylece, bu çalışmayla depozisyon sırasında O₂ gazı verilerek ve pH değerleri değiştirilerek istenilen yasak enerji aralığına sahip filmlerin yaklaşık olarak üretilbileceği gösterilmiştir.

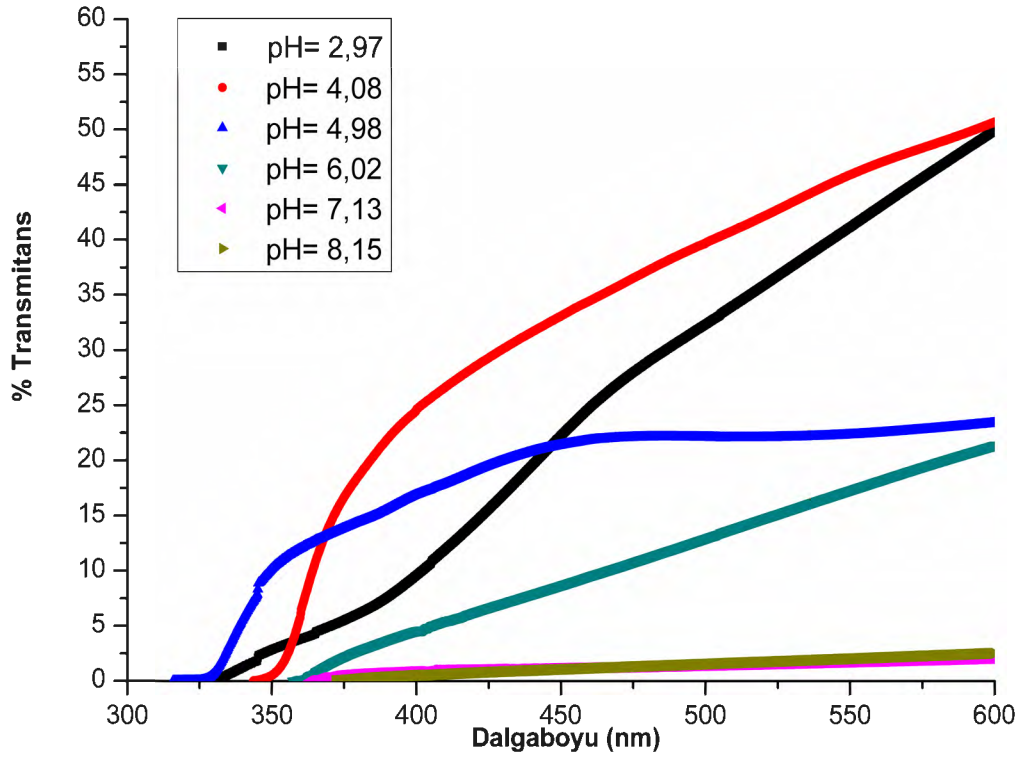
Depozisyondan nce O₂ gazı ile doyrularak üretilen filmlerin yasak enerji aralıkları Şekil 4.6(b)'de verilmiştir. Şekil 4.6(b) incelendiğinde ise, pH değerleri ile yasak enerji aralığı arasında bir ilişki kurulamamıştır. Buna karşın, üretilen ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarının, ZnO'nun literatürdeki yasak enerji aralığından daha yüksek değere sahip oldukları görülmüştür.



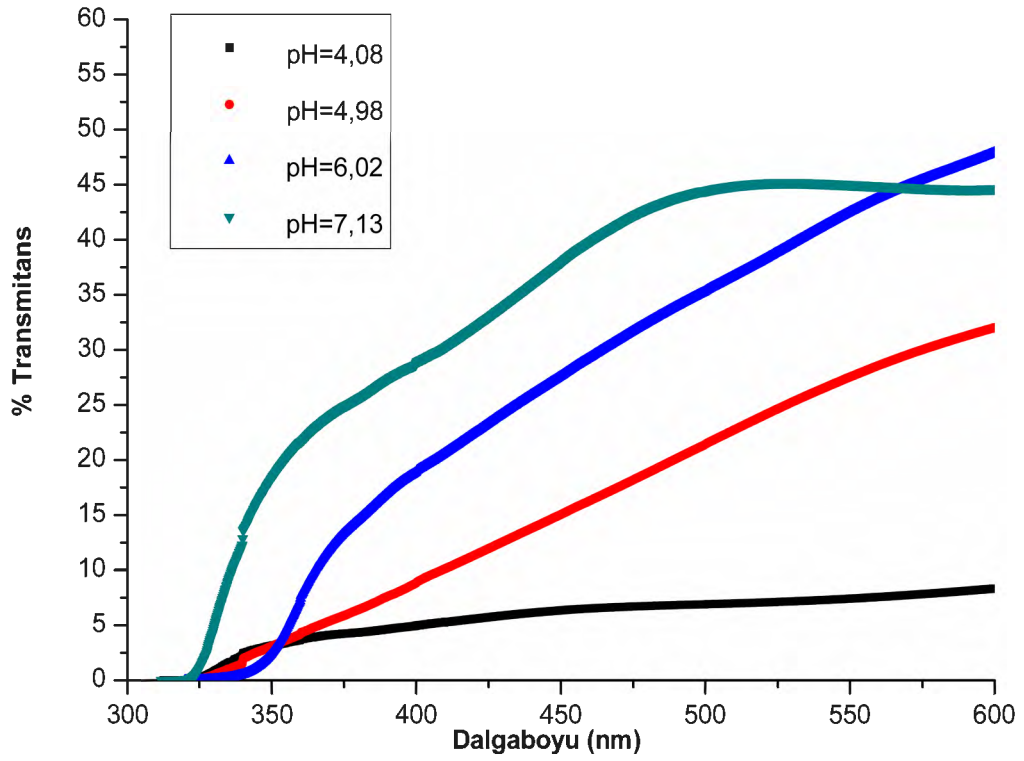
Şekil 4.6. (a) Depozisyon sırasında (b) depozisyonundan önce O_2 gazı ile doyurularak üretilen ZnO filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri ve yasak enerji aralıkları

ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmitans değerleri ise, Şekil 4.7'de verilmektedir. Şekil 4.7(a)'daki depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin transmitans değerleri incelendiğinde pH değeri 7,13 ve 8,15 değerlerinde üretilen filmlerin 350 nm dalgaboyunun üstünde %2 civarında transmitans gösterdiği görölmüştür. Buna karşın, Şekil 4.7(b)'de depozisyondan önce O₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerde ise, pH değeri 4,08 değerinde üretilen filmde en düşük transmitans değerinin gözlendiği ve bu değerin %5 civarında olduğu görölmektedir.

Tüm grafikler incelendiğinde, pH 4,98; 6,02 ve 7,13 değerlerinde depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra üretilen filmlerin transmitans değerlerinin belirgin bir biçimde depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerden daha büyük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Literatürde yapılan çalışmaların birinde film kalınlığı arttıkça absorpsiyon sınırının büyük dalgaboylarına doğru kaydığı rapor edilmiştir ve bu durum tane büyüklüğünün değişimine dayandırılmıştır (Liu 2005). Sonuç olarak, depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak elde edilen filmlerin pH 4,98 değerinde üretilen film hariç film kalınlıklarının küçük olmasına dayanarak daha büyük transmitans gösterdiği düşünölmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.7. (a) Depozisyon sırasında (b) depozisyon öncesi O₂ gazı ile doyularak üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorpsiyon değerleri

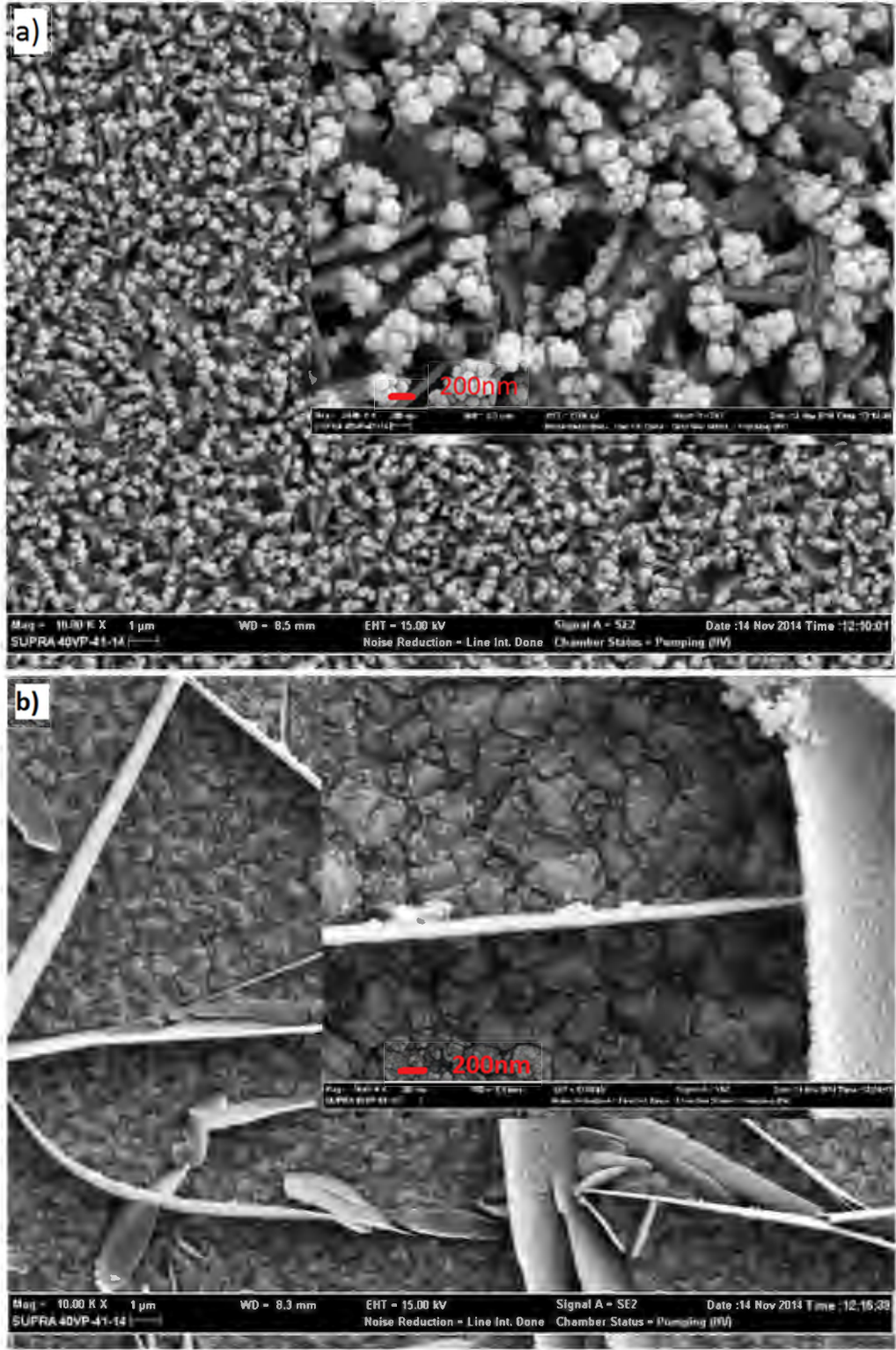
SEM görüntülerinin üzerlerinde birer skala bulunmaktadır. Boyut analizi yapılırken bu skalanın boyu ölçülmüş daha sonra boyu belirlenecek taneciğin boyu ile karşılaştırılarak boyut analizleri yapılmıştır.

Depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlere ait olan 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmektedir.

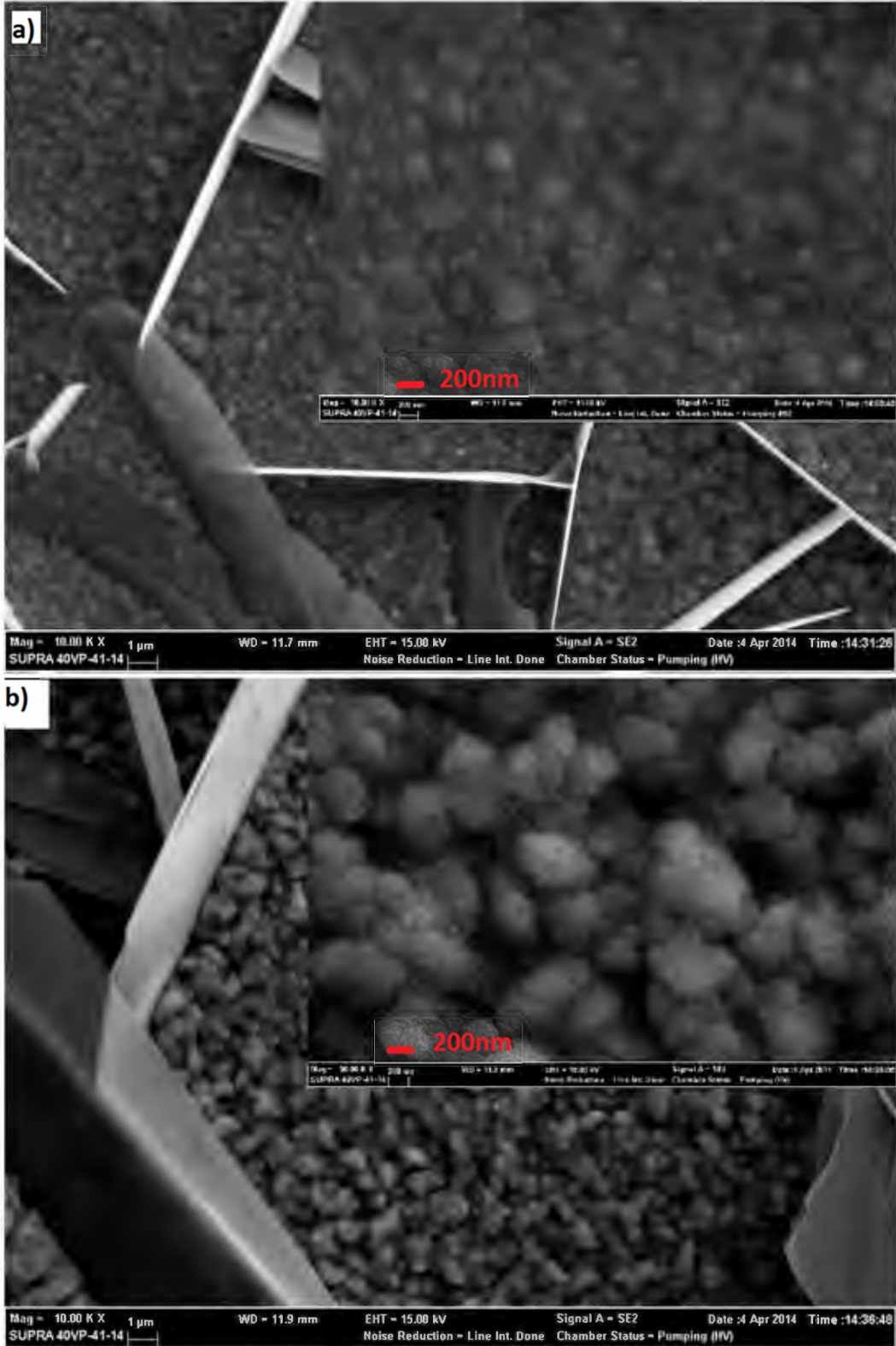
Şekil 4.8 (a) ve (b)'de sırasıyla pH 2,97 ve 4,08 iken depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.8 (a)'da görüldüğü gibi zeminde plakalar ve bunların uçlarında çiçek (flower) biçiminde kümelenmiş ZnO tanecikler bulunmaktadır. Bu kümelerin ortalama çapları 454 nm ve bu kümeleri oluşturan alt kümelerin ortalama çapları 103 nm'dir. Çiçeksiz kümelerin üzerinde durdukları plakaların ise ortalama kalınlıkları 151 nm'dir.

Şekil 4.8(b) incelendiğinde filmin morfolojik yapısının pH değerinin 2,97'den 4,08 çıkmasıyla değiştiği görülmektedir. Film, yüzeye paralel pullu (lamellar) yapılardan oluşmuştur. Bu pullu yapıların üzerinde ince uzun plakalar seyrekte olsa yer almaktadır. Tabanda görülen pulların ortalama çapları 470 nm civarındadır. Plakaların boyu ise SEM görüntülerinin dışına çıktığı için belirlenememiştir. Fakat kalınlıkları 67 nm olarak ölçülmüştür.

Depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak ve pH değeri 4,08 ve 6,02 değerindeyken üretilen filmlerin SEM görüntüleri sırası ile Şekil 4.9(a) ve Şekil 4.9(b)'de verilmektedir. Şekil 4.9(a) ve Şekil 4.9(b) incelendiğinde SEM görüntülerindeki yapıların birbirlerine benzer oldukları görülmüştür. Şekil 4.9(a)'da pullu yapılar tabanı tamamen kaplarken Şekil 4.9(b)'deki pullu yapılar kümeli yığınlar oluşturmuşlardır. Şekil 4.9(a)'da görülen pullu yapıların ortalama çapları 166 nm ve Şekil 4.9(b)'de görülen pullardan oluşan kümeli yığınların ortalama çapları ise 780 nm olarak ölçülmüştür. Her iki film yüzeyinde de ince plakalar bulunmaktadır. Bu plakaların boyları SEM görüntülerinden belirlenememiştir. Plakaların enleri ise 326 nm olarak ölçülmüştür.



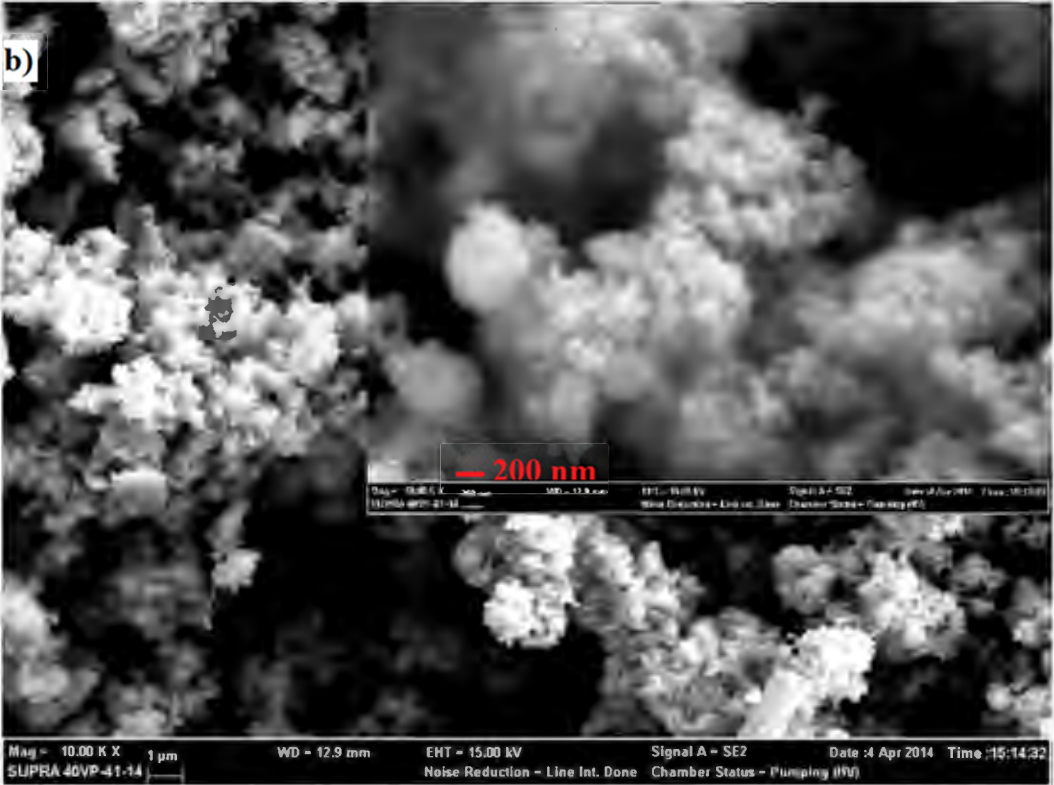
Şekil 4.8. pH (a) 2,97 ve (b) 4,08 değerindeyken depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyularak elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



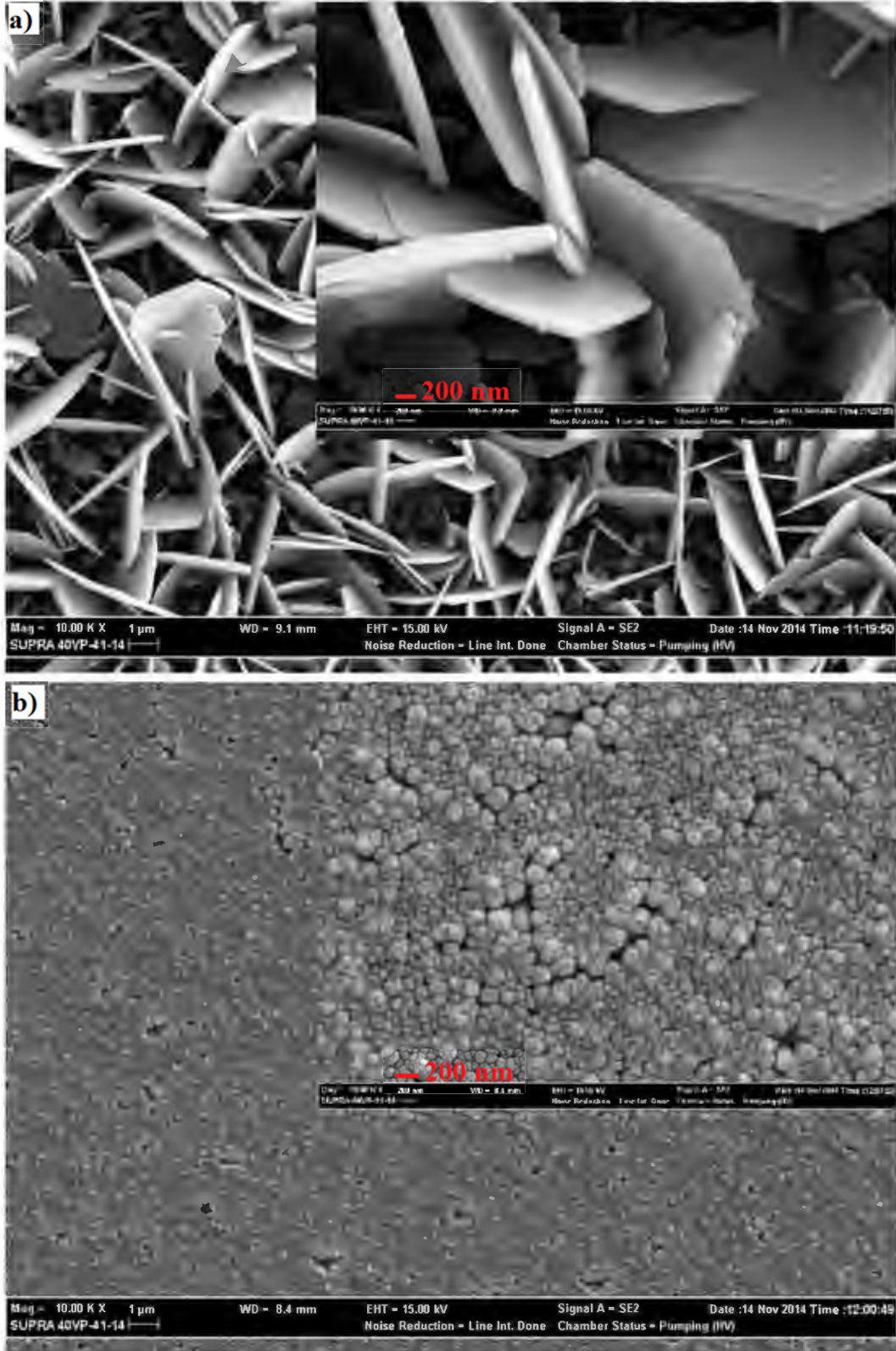
Şekil 4.9. pH (a) 4,98 ve (b) 6,02 değerindeyken depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyrularak, pH değeri 7,13 ve 8,15 değerinde iken üretilen filmlere ait olan SEM görüntüleri Şekil 4.10(a) ve Şekil 4.10(b)'de verilmektedir. Şekil 4.10(a)'daki yüzey görüntüsü incelendiğinde, tabanda çapları 2388 nm ile 1518 nm arasında değişen kümeli karnibahar (cauliflower) Şeklindeki yapıların yer aldığı görülmektedir. Karnibahara benzeyen kümelerin her birinin 61 nm ortalama çaplı taneciklerden oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca yapıda, dağılmış kırık plakalar tespit edilmiştir. Şekil 4.10(b)'deki yüzey görüntüsü incelendiğinde ise, dikdörtgenler prizması biçiminde ZnO kristallerden oluşan bulutsu yapı belirlenmiştir. Bu prizmaların ortalama kenar uzunlukları 123 nm olarak ölçülmüştür.

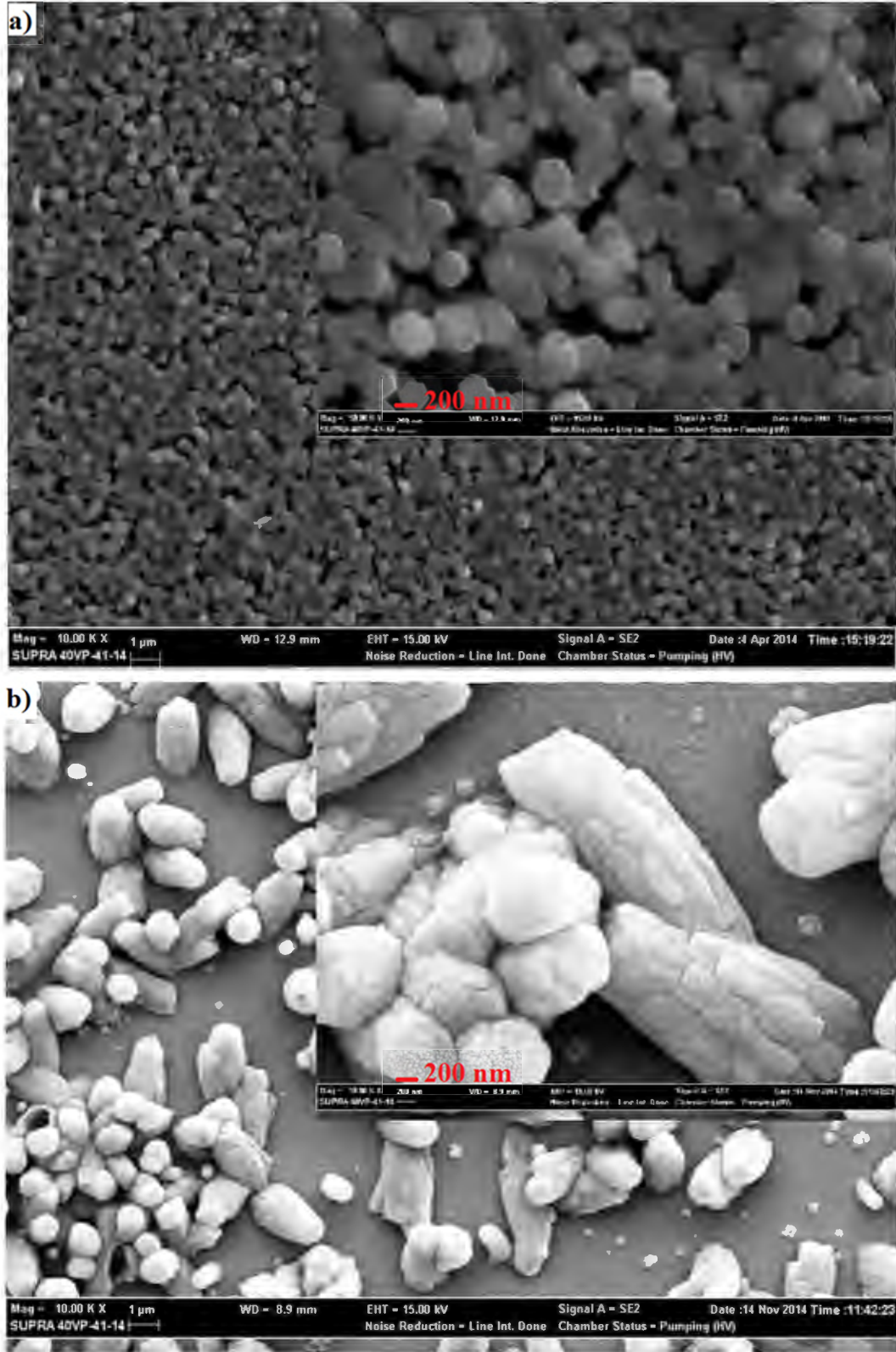
Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de depozisyondan önce O₂ gazı ile doyrularak üretilen filmlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.11(a)'da pH 4,08 iken üretilen filmin görüntüsü incelendiğinde, tabanda dilim (slice) Őeklini almıŐ ZnO plakalar görülmüştür. Bu dilimlerin ortalama eni 180 nm ve ortalama boyu 5650 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.11(b) ve Şekil 4.12(a)'da verilen ve sırasıyla pH 4,98 ve 6,02 değerlerinde üretilen filmlere ait yüzey görüntüleri kıyaslandığında, her iki filmin taban yüzeyine göre dik yönelmiş farklı çaplarda çubukların (rod) filmlerin taban yüzeyini doldurduğu belirlenmiştir. Özellikle, Şekil 4.11(b)'deki yüzey görüntüsünde, çubukların fiber yapıya benzeyen bir yapıya sahip oldukları ve Şekil 4.12(a)'daki yapıya göre daha sıkı yerleŐmiŐ oldukları tespit edilmiştir. Bu iki görüntüdeki çubukların ortalama çaplarının Şekil 4.11(b) için 158 nm ve Şekil 4.12(a) için ise 313 nm olduğu ölçülmüştür. Son olarak, pH 7,13 iken üretilen filmin yüzey görüntüsü Şekil 4.12(b)'de verilmiştir. Taban yüzeyine dik ve farklı açılarda yerleŐmiŐ farklı çaplardaki çubukların çok seyrek ve dağılmış bir biçimde bulunduğu görülmektedir. Bu ubukların uçlarının yuvarlak olduğu ve ortalama çaplarının 1222 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.10. pH (a) 7,13 ve (b) 8,15 iken depozisyon sırasında O_2 gazı ile doyularak elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.11. pH (a) 4,08 ve (b) 4,98 değerindeyken deposizyondan önce O₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



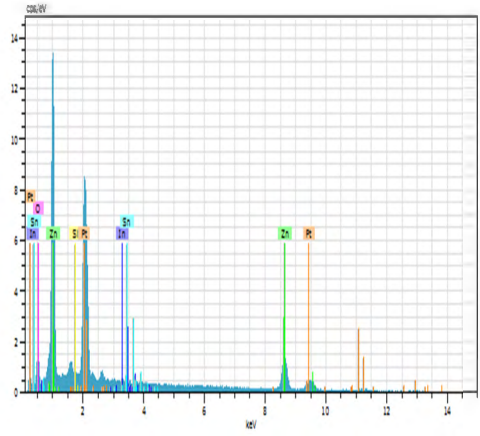
Şekil 4.12. pH (a) 6,02 ve (b) 7,13 değerindeyken deposizyondan önce O₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Farklı pH değerlerinde, depozisyon sırasında ve depozisyonundan önce O₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin SEM görüntüleri alınırken, her bir film için EDX analizleride yapılmıştır. Bu analizlerin alındığı yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de verilmiştir. Analiz sonuçlarından, her bir film için Zn ve O yüzdeleri Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’da gösterilmiştir.

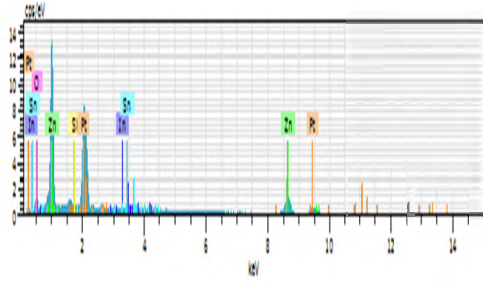
Çizelge 4.8 incelendiğinde, pH 2,97 iken üretilen filmin bölgesel EDX analizinden Zn oranının O oranından %21 daha fazla olduğu dikkat çekmektedir. Benzer durum, pH 4,08 iken üretilen filmin bölgesel EDX analizi içinde geçerlidir. Diğer pH değerlerinde aynı şartlar altında üretilen filmlerin bölgesel EDX analizleri incelendiğinde Zn/O oranı pH 7,13 değerindeyken üretilen filmde yaklaşık olarak 1 olduğu görülmektedir. Bu ideal bir durumdur. Ancak diğer pH değerlerinde üretilen filmlerde ise O oranı Zn oranından yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.8.Farklı pH değerlerinde ve depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin EDX analizleri

Element	pH=2,97		pH=4,08		pH=4,98	
	Bölgesel	Noktasal	Bölgesel	Noktasal	Bölgesel	Noktasal
Zn (%)	54	44	63	19	42	26
O (%)	33	45	22	65	54	69
Element	pH=6,02		pH=7,13		pH=8,15	
	Bölgesel	Noktasal	Bölgesel	Noktasal	Bölgesel	
Zn (%)	41	43	45	54	46	
O (%)	56	50	45	33	52	

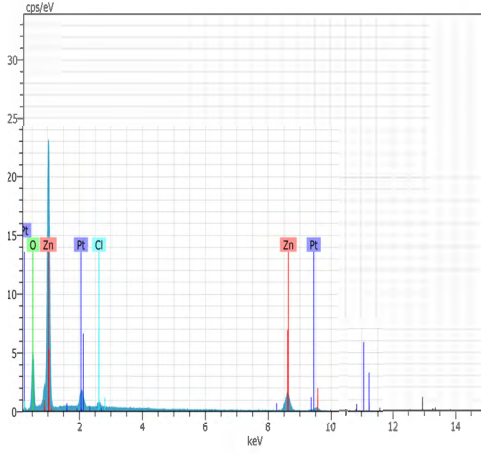


Bölgesel

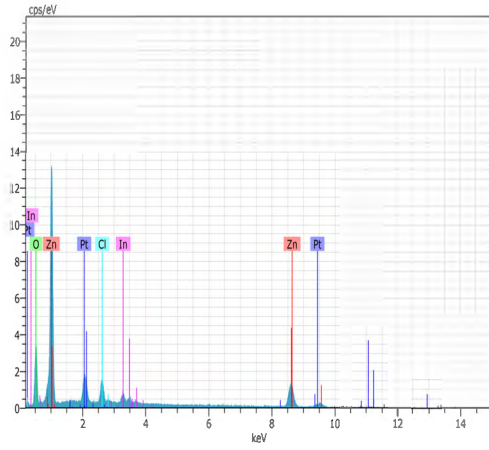


Noktasal

a

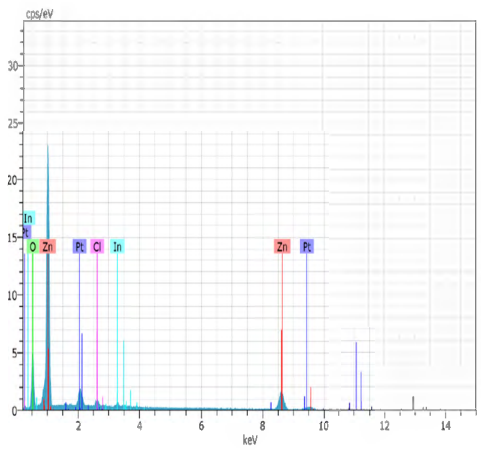


Bölgesel

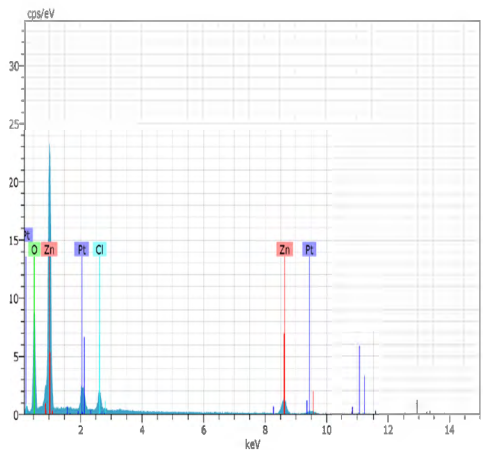


Noktasal

b



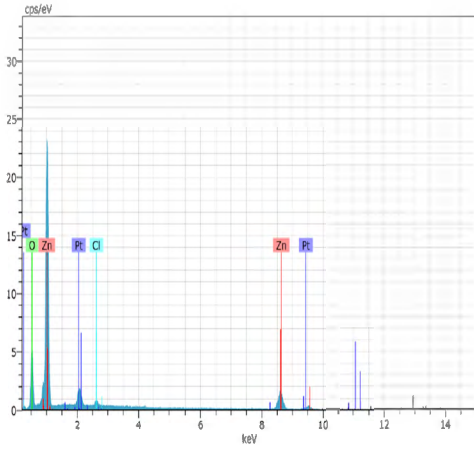
Bölgesel



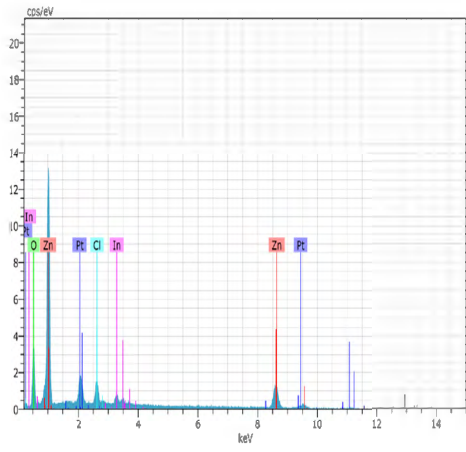
Noktasal

c

Şekil 4.13. pH (a) 2,97 (b) 4,08 ve (c) 4,98 değerindeyken deposisyon sırasında O₂ gazı ile doyularak elde edilen ZnO filmlerinin EDX grafikleri

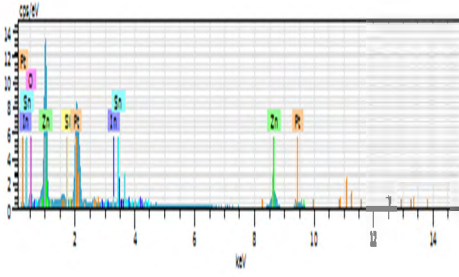


Bölgesel

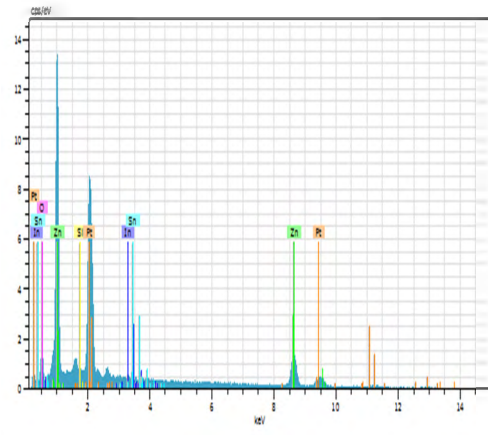


Noktasal

a

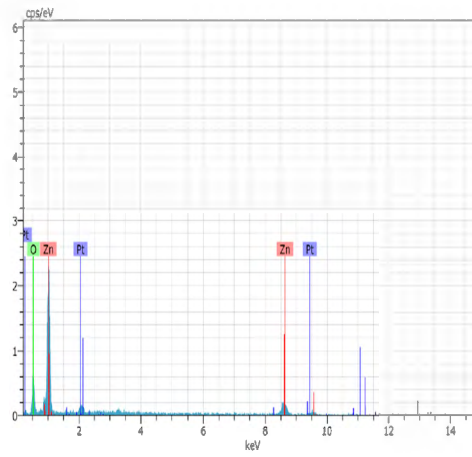


Bölgesel



Noktasal

b



Bölgesel

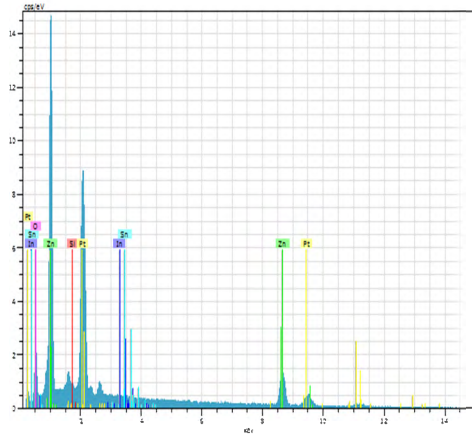
c

Şekil 4.14. pH (a) 6,02 (b) 7,13 ve (c) 8,15 değerindeyken depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyularak elde edilen ZnO filmlerinin EDX grafikleri

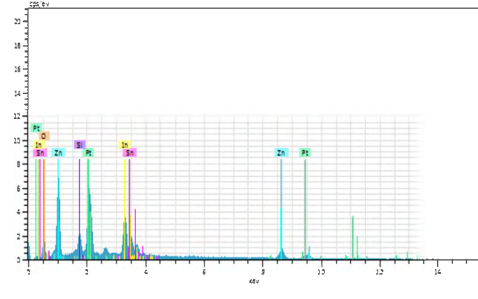
Çizelge 4.9’da verilen, pH=4,08 iken depozisyon önce O₂ gazı ile doyurularak üretilen filmin bölgesel EDX analizleri incelendiğinde Zn/O oranının yaklaşık olarak 1 olduğu görülmektedir. Fakat, bu pH değerinde üretilen filmin yüzey görüntüsünde yer alan plakaların O oranı Zn oranından yaklaşık %5 fazla çıkmıştır. pH 4,98 değerinde üretilen filmde ise, Zn oranı O oranından daha yüksek çıkmıştır. Bu durumun tam tersi, pH 6,02 ve 7,13 değerinde üretilen filmlerde görülmüştür.

Çizelge 4.9. Farklı pH değerlerinde ve depozisyon önce O₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin EDX analizleri

Element	pH=4,08		pH=4,98	pH=6,02	pH=7,13	
	Bölgesel	Noktasal	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel	Noktasal
Zn (%)	47	30	54	44	36	19
O (%)	40	43	33	54	36	43

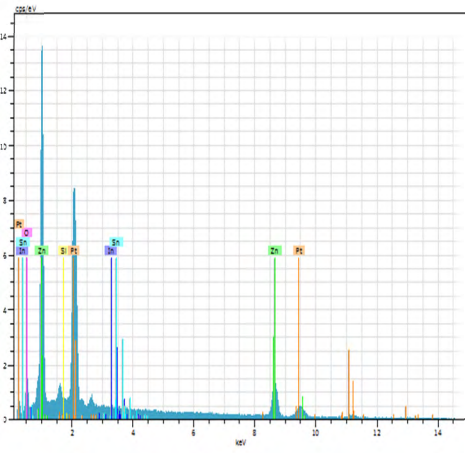


Bölgesel



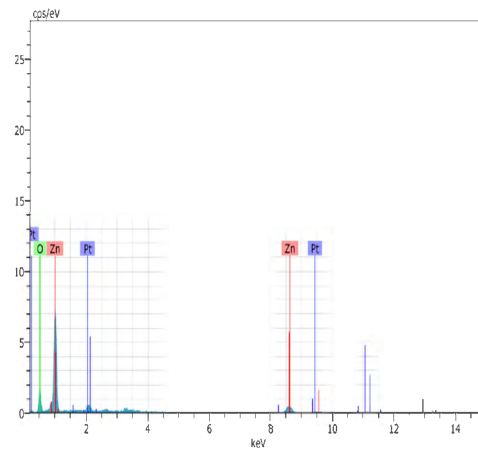
Noktasal

a



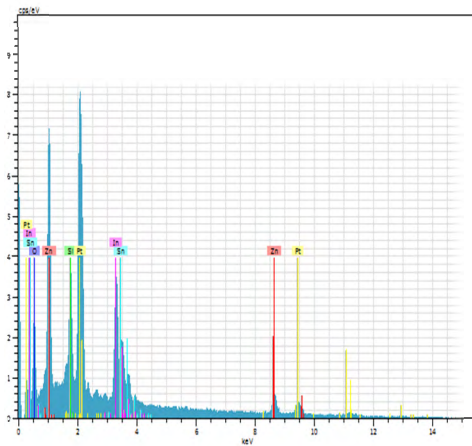
Bölgesel

b

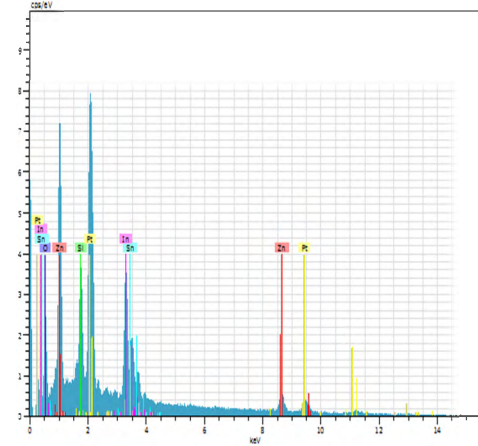


Bölgesel

c



Bölgesel



Noktasal

d

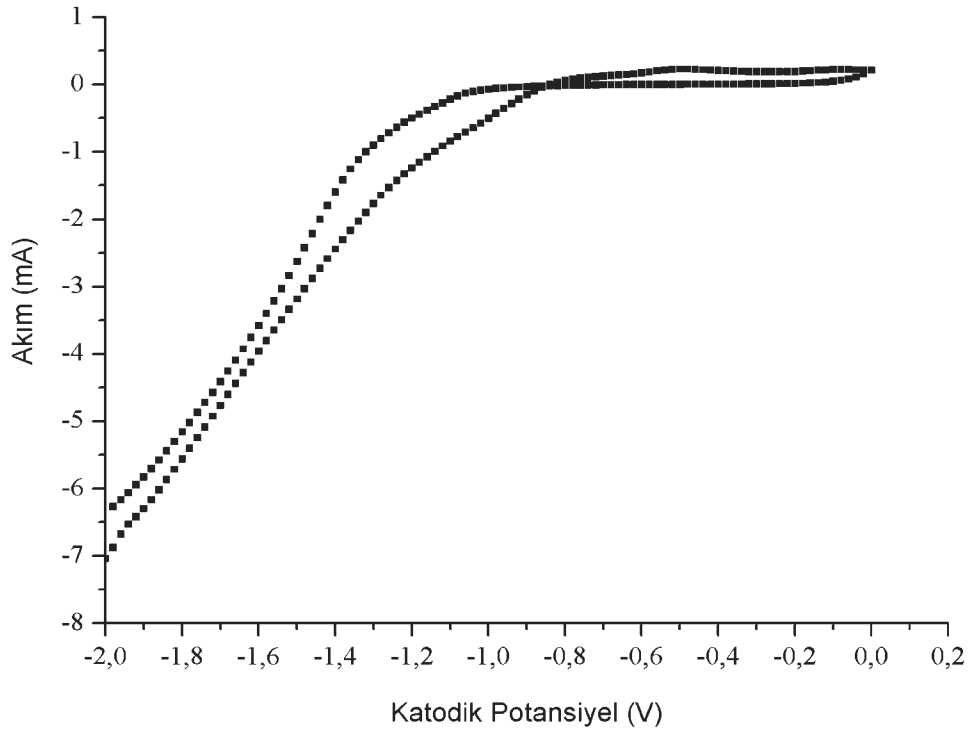
Şekil 4.15. pH (a) 4,08 (b) 4,98 (c) 6,02 ve (d) 7,13 değerindeyken deposizyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak elde edilen ZnO filmlerinin EDX grafikleri

4.2. ZnO Filmleri Üzerinde Farklı Değerdeki Değişken Manyetik Alanların Etkisinin İncelenmesi (II. Grup)

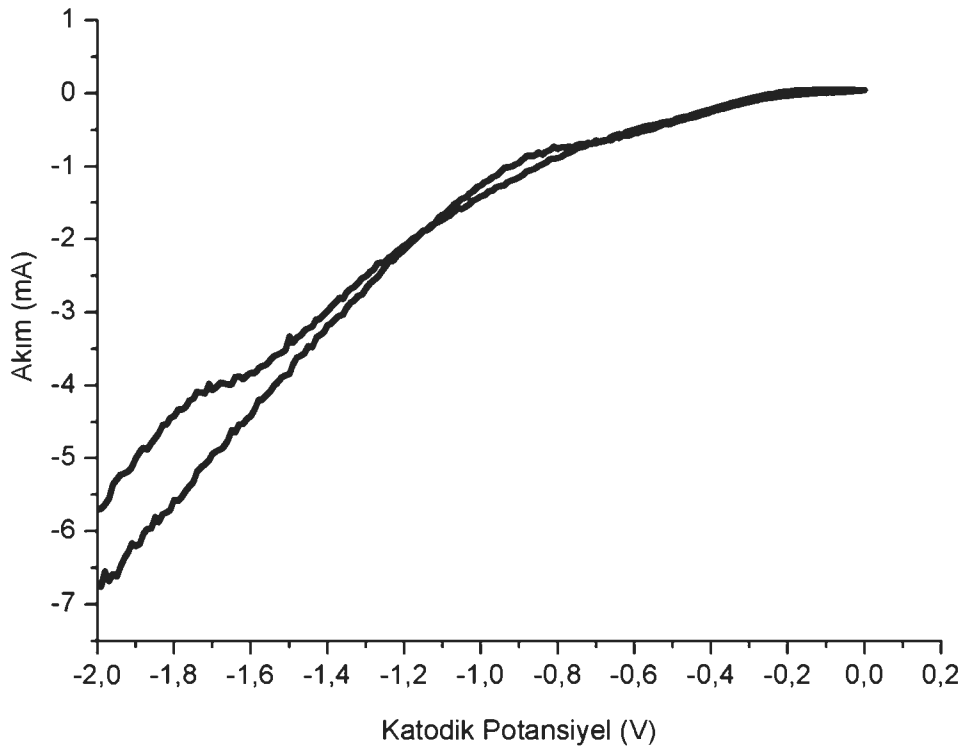
Zn(NO₃)₂.6H₂O bileşimini içeren çözelti için devirli voltametri tekniği kullanılarak ve manyetik alan uygulamadan elde edilen CV grafiği Şekil 4.16'da gösterilmektedir. Zn(NO₃)₂ ile manyetik alan altında yapılan CV grafiği ise, Şekil 4.17'de verilmiştir.

Şekil 4.16'daki CV grafiği incelendiğinde anodik yönde, -1,40 V'den -0,80 V'ye kadar uzayan anodik bir pikin varlığı görülmektedir, ters yöndeki katodik tarama boyunca -0,85 V'tan -1,16 V'ye kadar uzayan katodik pikin varlığı gözlenmektedir. Sonuç olarak, yapılan kimyasal karakterizasyonlar neticesinde Zn(NO₃)₂ kullanılarak yapılan film üretimleri için en uygun katodik potansiyel aralığının -0,80 V ile -1,16 V olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.17'de ise -0,70 V 'den -1,16 V'ye kadar anodik pik görülmüştür, fakat katodik pik belirgin olmadığı için aralıklar belirlenemmiştir. Bu durumda manyetik alanın etkileri altında ve manyetik alan olmadan elde edilen filmleri karşılaştırabilmek için, manyetik alan olmadan elde edilen CV grafiklerine bakılarak, film üretimleri -0,80 V ile -1,16 V arasındaki katodik potansiyel değerleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

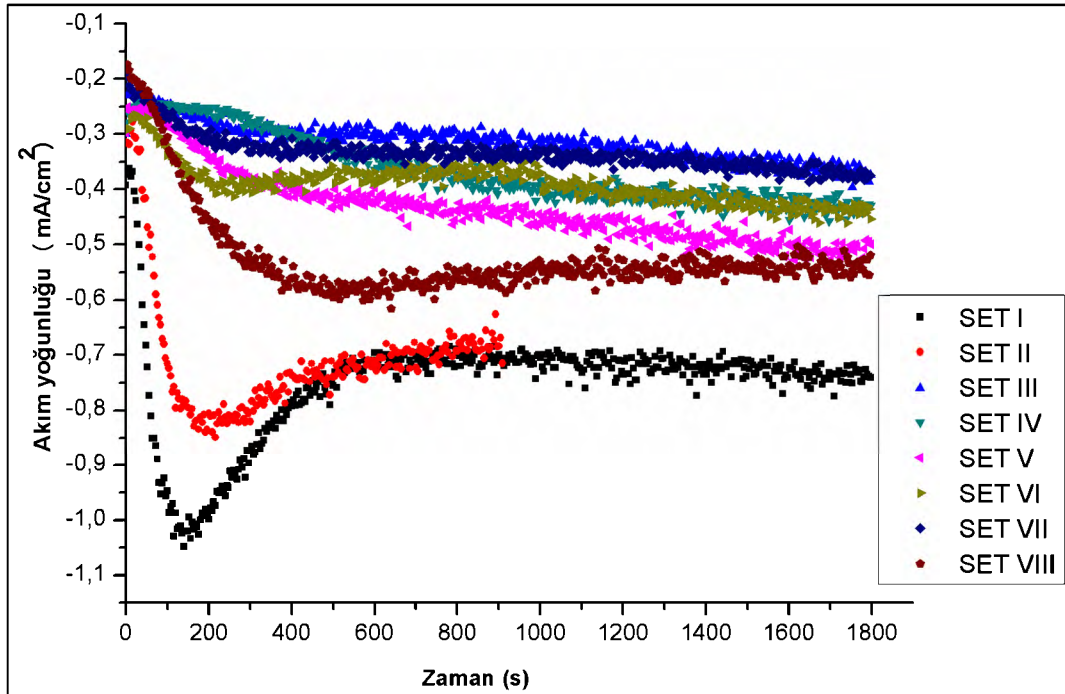


Şekil 4.16. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak üretilen filmlerin CV grafiği



Şekil 4.17. Değişken manyetik alan altında $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak üretilen filmlerin CV grafiği

Şekil 4.18 ve Çizelge 4.10’da verilen, zamana karşı ölçülen akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde manyetik alan kullanılmadan yapılan film üretimlerinde devreden daha fazla akım çekildiği görülmektedir. Manyetik alanın iyonları saptırdığı ve reaksiyon hızını yavaşlattığı, bundan dolayı filmlerin üretim sırasında daha düşük akım çektikleri düşünülmektedir. Ölçülen akım yoğunlukları kullanılarak hesaplanan film kalınlıkları Çizelge 4.10’da verilmiştir. Manyetik alan etkisi altında yapılan üretimlerden elde edilen filmlerin kalınlıklarının, aynı sürede manyetik alansız üretilen filmlerden set V kullanılarak yapılan üretim hariç, yaklaşık olarak 2 kat daha küçük olduğu açıkça görülmektedir.



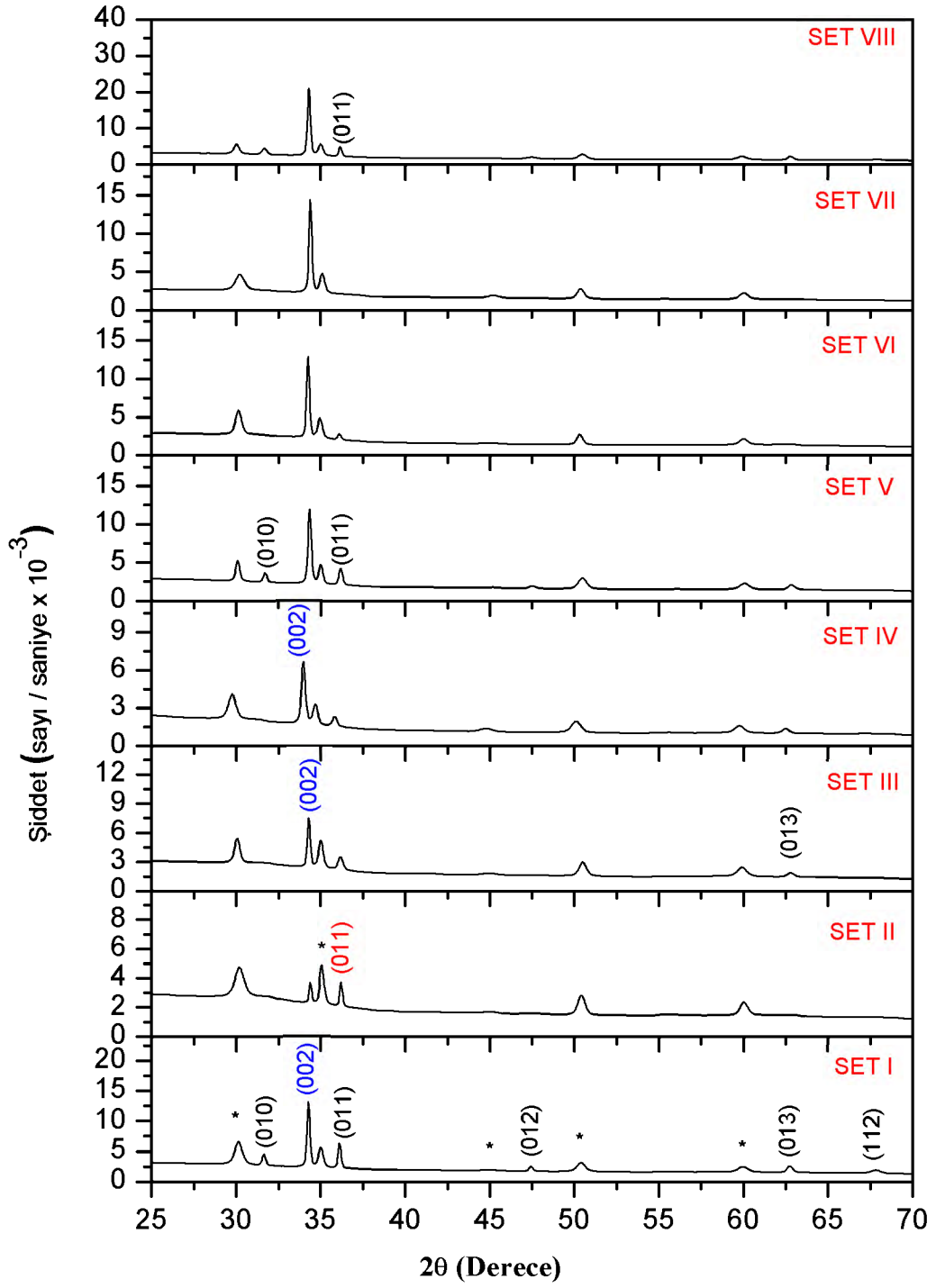
Şekil 4.18. Farklı değerlerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin ölçülen akım yoğunluğuna karşı zaman grafikleri

Çizelge 4.10. Farklı değerlerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerine ait film kalınlıkları

	Ortalama Akım (mA)	Film Kalınlığı (nm)
SET I	-1,21	1043
SET II	-1,14	497
SET III	-0,63	539
SET IV	-0,54	462
SET V	-0,85	725
SET VI	-0,51	436
SET VII	-0,57	503
SET VIII	-0,70	599

Set I'den Set VIII'e kadar üretilen filmlerin XRD grafikleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet, yapılanma katsayısı değerleri sırasıyla Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'de verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde, farklı açı değerlerinde 6 adet pike sahip oldukları belirlenmiştir. Belirlenen piklerin, hekzagonal ZnO yapısına ait olduğu (010), (002), (011), (012), (013) ve (112) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir. Set I'den Set VIII'e kadar üretilen filmlerin sırasıyla (98-006-5122), (98-006-5121), (98-006-5122), (98-002-9272), (98-006-5121), (98-006-5122), (98-006-5122) ve (98-006-5121) numaralı ASTM kartları ile uyumlu oldukları belirlenmiştir. Ayrıca bu filmler içerisinde set IV kullanılarak üretilen filmin XRD grafiklerinden görülen yaklaşık 33,95°'lik açıda görülen (002) pikinin (98-005-2362) numaralı ASTM kartına uygun olduğu tespit edilmiştir. 1800 s büyütmeye süresinde üretilen filmler arasında set V, set VI, set VII ve set VIII kullanılarak üretilen filmlerin görece olarak yüksek pik şiddetlerine sahip olduğu Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'den görülmektedir. Bu filmler içerisinde set III ve set IV kullanılarak üretilen filmlerin düşük pik şiddetlerine sahip olduğu belirlenmiştir. 6,50 mT değişken manyetik alan altında üretilen filmlerin XRD pik şiddetlerinin artan devre frekansı ile arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Set I'den üretilen film için yapılanma katsayısı 1'den büyük 2 adet yansıma düzlemi mevcuttur, bu nedenle tercihli yönelmenin rastgele olduğu düşünülmektedir. Üretilen diğer tüm filmler için yapılanma katsayısı 1'den büyük 1 adet yansıma düzlemi mevcut olduğu Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'den açıkça görülmektedir. Bu yüzden bu filmlerin tercihli yönelimlerin (002) yansıma düzlemine sahip olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12 incelendiğinde, filmler arasında en yüksek pik şiddetine set VIII'den elde edilen filmin sahip olduğu görülmüştür. Hâlbuki bu filmin kalınlığı manyetik alansız 1800 s'de üretilen filmde belirgin biçimde daha küçüktür. Ayrıca manyetik alan altında üretilen diğer filmlerin pik şiddetlerinin de yaklaşık aynı kalınlıkta olan manyetik alansız üretilen filmin pik şiddetinden minimum 1,4 kat ve maksimum 4,3 kat daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu dayanarak, manyetik alanın reaksiyon hızını azalttığı ve kristalleşmeyi arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Çünkü reaksiyon hızının tane boyutu ve kristalleşme üzerine oldukça etkili olduğu daha önceki çalışmada Altıokka (2015) tarafından raporlanmıştır.



Şekil 4.19. Farklı değerlerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin XRD grafikleri

Çizelge 4.11. Set I, set II, set III, set IV ve set V kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I_0	TC	(hkl)
SET I	31,622	4474	33,84	0,86	(010)
	34,274	13221	100	2,55	(002)
	36,094	6376	48,23	1,23	(011)
	47,404	2514	19,02	0,49	(012)
	62,692	2588	19,58	0,50	(013)
	67,762	1883	14,25	0,36	(112)
	SET II	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I_0	TC
34,378		3698	100	1,31	(002)
37,186		1955	52,87	0,69	(011)
SET III	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I_0	TC	(hkl)
	34,300	7580	100	1,75	(002)
	36,146	3522	46,47	0,81	(011)
	62,744	1881	24,81	0,43	(013)
SET IV	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I_0	TC	(hkl)
	33,962	6707	100	1,94	(002)
	35,808	2308	34,40	0,67	(011)
	62,458	1363	20,31	0,39	(013)
SET V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I_0	TC	(hkl)
	31,674	3613	30,18	0,76	(010)
	34,352	11971	100	2,52	(002)
	36,146	4116	34,38	0,87	(011)
	47,482	1970	16,45	0,42	(012)
	62,796	2054	17,16	0,43	(013)

Çizelge 4.12. Set VI, set VII ve set VIII kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I_0	TC	(hkl)
SET VI	34,248	12913	100	1,65	(002)
	36,068	2781	21,54	0,35	(011)
SET VII	34,378	14446	100	1,50	(002)
SET VIII	34,300	21101	100	3,46	(002)
	31,648	4460	21,14	0,73	(010)
	36,146	4918	23,31	0,81	(011)
	47,430	2172	10,29	0,36	(012)
	62,718	2280	10,81	0,37	(013)
	67,866	1659	7,86	0,27	(112)

Tüm alt gruplarda üretilen filmler için, XRD verilerinden elde edilen yapısal özellikler sırasıyla Çizelge 4.13’de verilmiştir. Çizelge 4.13 incelendiğinde, farklı depozisyon süresine sahip olan set I ve set II’den üretilen filmlerin yaklaşık olarak aynı tane büyüklüğüne sahip oldukları hesaplanmıştır. Bu filmler için tane sayısı ve tane sınırlarının aynı olduğu söylenebilir. Manyetik alan etkisi altında ve depozisyon süresi aynı kaldığında ise tane büyüklüğün belirgin biçimde azaldığı bulunmuştur. Sonuç olarak, manyetik alan etkisiyle tane sayısı ve tane sınırlarının arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.13. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin XRD sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri

	SET I	SET II	SET III	SET IV	SET V	SET VI	SET VII	SET VIII
d (Å)	2,618	2,559	2,617	2,641	2,613	2,620	2,610	2,616
a (Å)	3,266	3,391	3,261	3,291	3,260	3,267	3,390	3,258
c (Å)	5,236	5,220	5,233	5,281	5,226	5,240	5,220	5,232
FWHM (°)	0,164	0,161	0,328	0,294	0,281	0,363	0,273	0,308
Tane Büyüklüğü Hesaplanan (nm)	57	59	29	32	34	30	35	31
RMS Strain Mikro Strain $\langle e^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	1,95	3,37	1,95	3,49	2,33	1,95	1,95	1,95
Residual Strain Makro Strain $E_{MAC} \times 10^{-3}$	5,90	2,87	5,44	1,46	4,03	6,63	2,92	5,22
Ortalama Strain $E_{STR} \times 10^{-3}$	2,32	2,22	4,64	4,20	3,97	4,43	3,85	4,35
Dislokasyon Yoğunluğu $\delta \times 10^{+16}$ (Çizgi/m²)	1,03	1,31	2,02	2,42	1,88	1,95	1,67	1,89
Stres ρ (GPa)	-1,37	-0,67	-1,27	-3,41	-0,94	-1,54	-0,68	-1,22

Çizelge 4.13’de verilen ve üretilen filmlere ait olan deneysel olarak bulunan örgü sabitleri ile hesaplanan c/a oranları verilmiştir. Bu filmlerin uyum içinde oldukları ASTM kartlarına ait olan standart c/a oranı ise Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Üretilen filmlerin, standart c/a oranı ile hesaplanan c/a oranları kıyaslandığında set II ve set VII’de üretilen filmler haricinde kıyaslanan bu değerlerin uyum içinde oldukları görülmüştür. Ayrıca Çizelge 4.14’de verilen hesaplanan u değerleri ise, set II ve set VII’den üretilen filmler hariç Çizelge 2.2’de verilen literatürdeki u değerleriyle uyum içerisinde olduğu bulunmuştur. Böylece, elde edilen bu filmlerin hegzagonal yapıda oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle set I ve set V’den üretilen filmlerin sıkı paketlenmiş hegzagonal yapıda olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.14. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin uyum içinde oldukları ASTM kartlarına ait olan standart c/a oranları ve ait oldukları kristal sistemleri

	Hesaplanan c/a	u	ASTM Kartı	ASTM kartlarına ait olan Standart c/a oranı	Kristal Sistemi
SET I	1,603	0,380	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
SET II	1,539	0,391	(98-006-5121)	1,600	Hekzagonal
SET III	1,605	0,379	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
SET IV	1,605	0,379	(98-002-9272)	1,603	Hekzagonal
SET V	1,603	0,380	(98-006-5121)	1,600	Hekzagonal
SET VI	1,604	0,380	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
SETVII	1,540	0,391	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
SET VIII	1,606	0,379	(98-006-5121)	1,600	Hekzagonal

Üretilen filmlerin dislokasyon yoğunluğu değerleri incelendiğinde, set I’den üretilen filmin dislokasyon yoğunluğu değerinin bu grupta üretilen tüm filmler içerisinde en küçük olduğu Çizelge 4.13’de gösterilmektedir. Üretilen tüm filmlerin dislokasyon yoğunluğu değerleri kıyaslandığında set IV’den üretilen filmin dislokasyon yoğunluğu değerinin en büyük olduğu belirlenmiştir. Böylece, set IV’den üretilen filmin kristalleşmesinin daha kötü olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

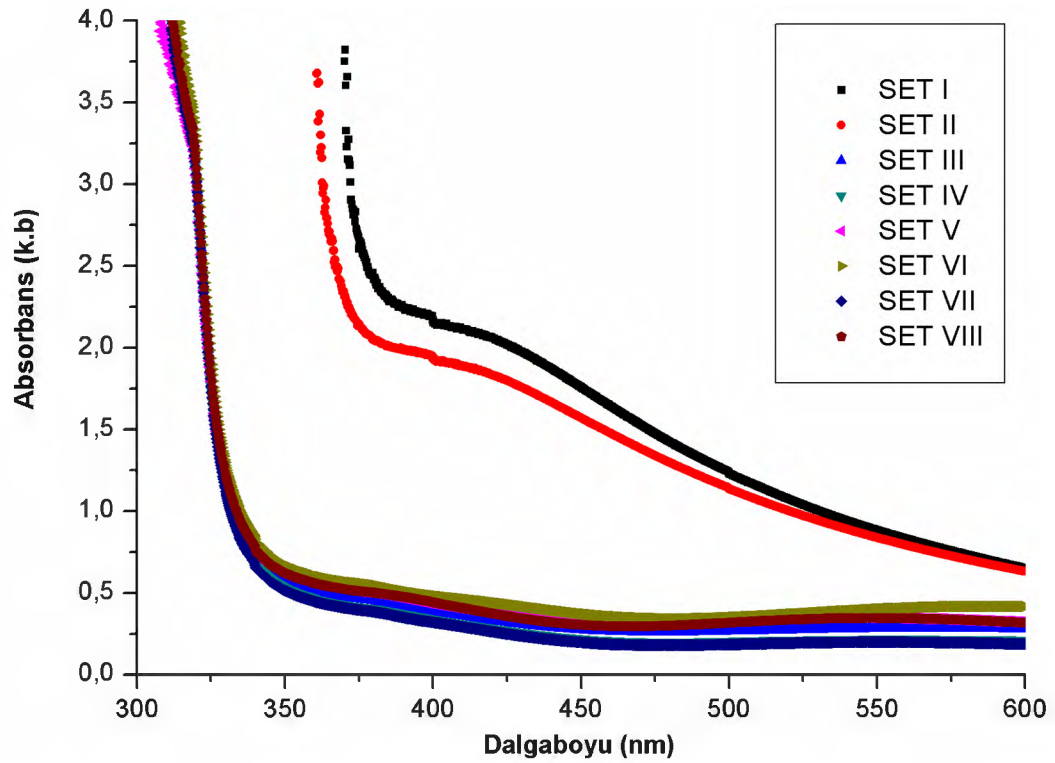
Set III, set VI, set VII ve set VIII'den üretilen filmlerin mikro strain değerlerinin set I'den elde edilen filmle aynı değerde olduğu görülmüştür. Mikro strain değerinin büyüklüğünün aynı olmasına bağlı olarak bu filmlerin burkulma gerilme değerlerinin aynı olduğu düşünülmektedir. XRD piklerindeki genişleme miktarının aynı olduğu belirlenmiştir. Set II, set IV ve set V 'den filmlerin mikro strain değerlerinin set I'den elde edilen filmde daha büyük değerde olduğu görülmüştür. Buna dayanarak, bu filmlerin burkulma gerilme değerlerinin daha küçük olduğu düşünülmektedir. Ek olarak, XRD piklerindeki genişleme miktarının arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Üretilen filmlerin stres değerleri incelendiğinde, set IV 'den üretilen filmin set I 'den üretilen filmde 2,5 kat daha büyük stres değerine sahip olduğu Çizelge 4.13'den görülmektedir. Bu sonuca dayanarak, bu filmdeki yüzey gerilmesinin üretilen diğer filmlerden daha yüksek olduğu söylenebilir. Manyetik alansız üretimler karşılaştırıldığında ise, depozisyon süresi yarı yarıya indirildiğinde stres değerinin yarı yarıya düştüğü hesaplanmıştır. Buna dayanarak, depozisyon süresi yarı yarıya indirildiğinde yüzey gerilmesinin azaldığı düşünülmektedir.

Makro strain değerleri incelendiğinde, set VI'dan üretilen film haricindeki tüm filmlerin set I'den daha küçük makro strain değerine sahip oldukları görülmüştür. Buna karşın, set VI'dan üretilen filmin $6,63 \times 10^{-3}$ değerindeki en yüksek makro strain değerine sahip olduğu bulunmuştur. Yüksek makro strain değerinin örgü parametrelerindeki değişimle XRD piklerinde kayma ile ilişkili olduğu söylenebilir.

Bu grupta üretilen tüm filmlerin, UV-VIS cihazı ile ölçülmüş olan dalga boyuna karşı absorpsiyon grafikleri Şekil 4.20'de verilmiştir. Verilen bu grafikler incelendiğinde set I ve set II'den elde edilen filmlerin 600 nm dalgaboyunun altına indikçe artan absorpsiyon gösterdikleri belirlenmiştir. Yaklaşık 377 nm dalgaboyu değerinden set I için 368 nm dalgaboyuna ve set II için 361 nm dalgaboyuna doğru hızlı artış gösterdikleri görülmektedir. Buna dayanarak, depozisyon süresinin yaklaşık yarıya indirilmesiyle absorpsiyon değerinde belirgin bir değişim olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Manyetik alan altında üretilen filmler ise 600 nm ile 339 nm arasında hemen hemen aynı absorpsiyon değerleri göstermişlerdir. Absorpsiyondaki keskin artış yaklaşık 339 nm dalga boyunda

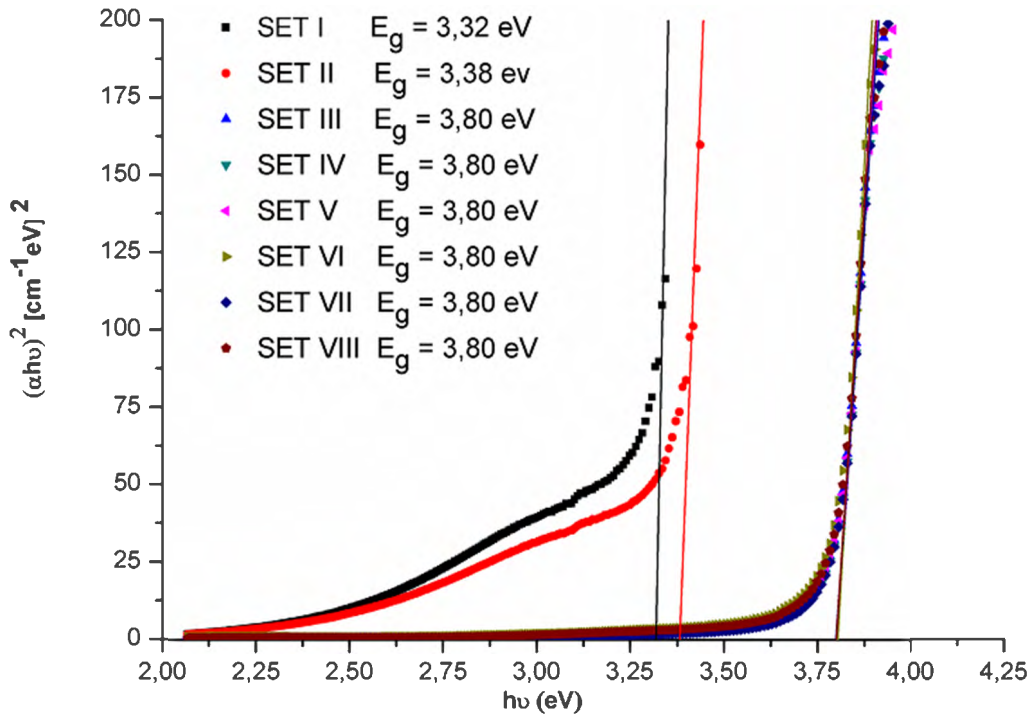
başlamıştır ve 311 nm’den daha küçük dalgaboyunda kuvvetli absorblayıcı olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak, manyetik alan altında üretilen filmler ile aynı sürede manyetik alan kullanılmadan elde edilen filmler kıyaslandığında, manyetik alanın etkisiyle üretilen filmlerde belirgin biçimde daha düşük absorbands görüldüğü belirlenmiştir. Bu filmlerin kuvvetli absorblayıcı özellik gösterdikleri dalgaboylarının, baskın bir biçimde daha da küçüldüğü açıkça görülmektedir.



Şekil 4.20. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbands grafikleri

Şekil 4.21’de (hv) ’ye karşı $(\alpha hv)^2$ grafikleri çizilmiştir ve üretilen ZnO filmlerine ait olan yasak enerji aralıkları, bu grafiklerden belirlenerek sırasıyla gösterilmiştir. Set I ve set II’den elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları incelendiğinde, hemen hemen aynı olduğu bulunmuştur. Bu değer ise, ZnO’nun literatürdeki yasak enerji aralığı değeriyle örtüştüğü belirlenmiştir. Diğer set’lerin yasak enerji aralıkları incelendiğinde, elektrokimyasal depozisyon işlemi boyunca değişken manyetik alan uygulandığında yasak enerji aralığının arttığı sonucu elde

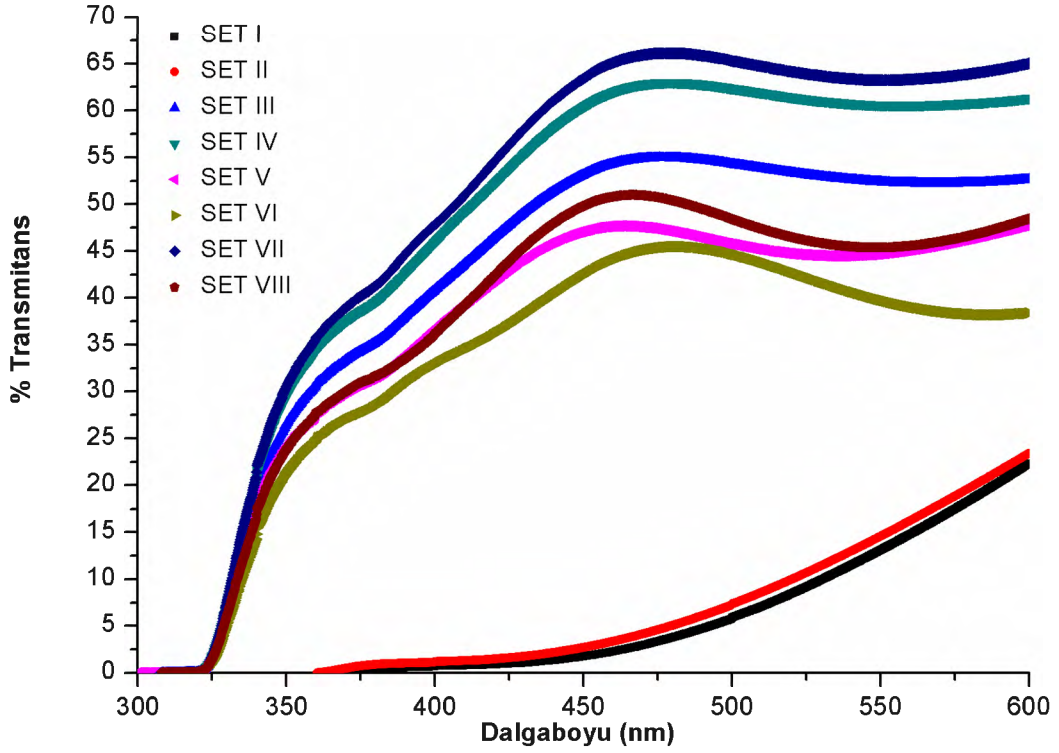
edilmiştir. Yasak enerji aralığındaki artış miktarının manyetik alan uygulanmadan yapılan aynı süredeki üretimle kıyasla yaklaşık olarak 0,48 eV arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumda değişken manyetik alan kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarının, ZnO'nun literatürdeki yasak enerji aralığı değeri 3,30 eV – 3,43 eV'den belirgin bir biçimde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, manyetik alan kullanılarak üretilen filmlerin daha ince olması ile ilişkilendirilmiştir. Çünkü yasak enerji aralığının film kalınlığı arttıkça azaldığı literatürdeki çalışmalarda belirtilmiştir.



Şekil 4.21. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin $(h\nu)$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri

ZnO filmlerinin absorpsiyon değerleri kullanılarak elde edilen dalgaboyuna karşı transmittans değerleri ise, Şekil 4.22'de verilmektedir. Set I ve set II'den elde edilen filmlerin transmittans grafikleri incelendiğinde transmittans değerlerinde belirgin bir değişim olmadığı bulunmuştur. Buna dayanarak, depozisyon süresiyle üretilen filmlerin transmittans değerleri arasında belirgin bir ilişki olmadığı söylenebilir. Manyetik alansız üretilen filmler, 600 nm dalgaboyunda bile ancak %23 transmittans göstermişlerdir. Manyetik alan altında üretilen filmlerin ise 350

nm dalgaboyunda %20 transmittans değerlerine sahip olduğu Şekil 4.22'den görülmektedir. Özellikle, değişken manyetik alanlı ve değişken manyetik alansız üretimler kıyaslandığında, değişken manyetik alan altında üretilen filmlerin baskın bir biçimde yüksek geçirgenlik gösterdikleri söylenebilir.



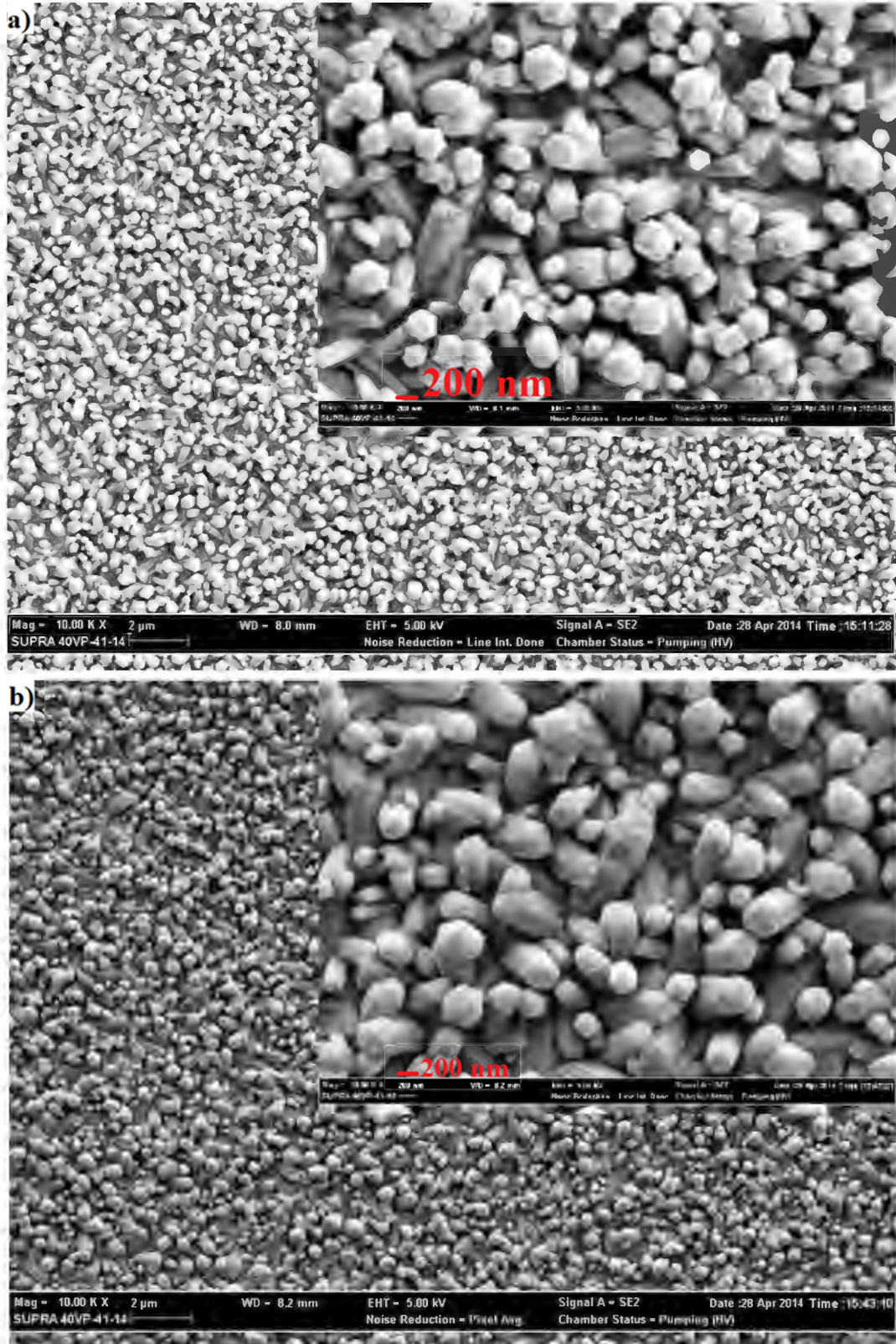
Şekil 4.22. Farklı değerlerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmittans grafikleri

Bu grupta üretilen tüm filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmektedir.

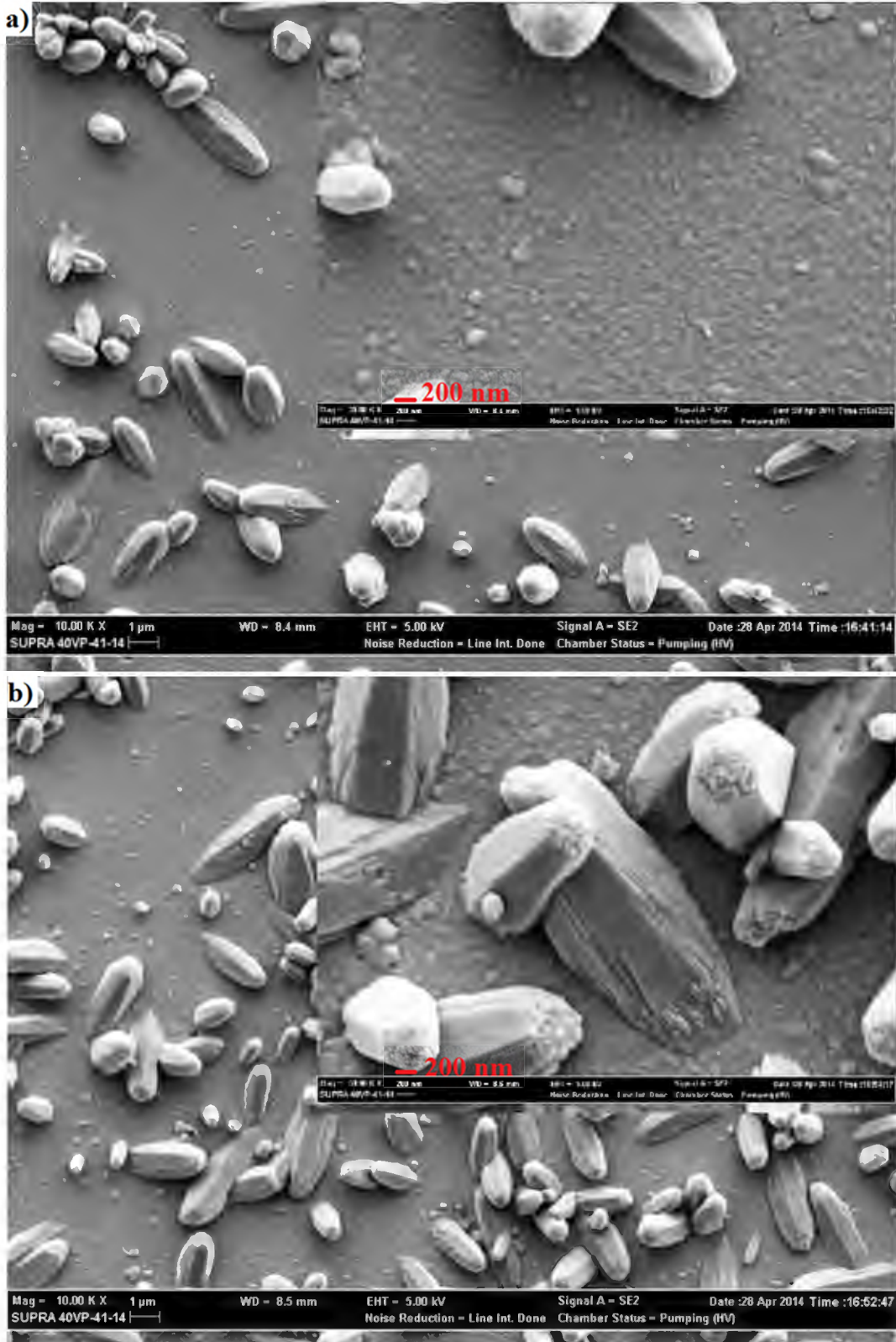
Şekil 4.23(a) ve Şekil 4.23(b)'deki yüzey görüntüleri incelendiğinde, farklı çaplarda çubukların taban yüzeyini doldurduğu gözlenmektedir. Bu ZnO'nun literatürdeki çok rastlanan yapısıyla örtüşmektedir. Bu çubuklar taban yüzeyine göre dik ve açılı yönelmiş bir biçimde yüzeyi kaplamaktadır. Şekil 4.23(a)'daki yüzey görüntüsü incelendiğinde, çubukların çapları 180 nm ile 400 nm arasında değişmektedir. Benzer şekilde, Şekil 4.23(b)'deki yüzey görüntüsündeki çubuklar için ise, 180 ile 450 nm arasında değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlara dayanarak,

depozisyon süresinin çubukların çaplarını etkilemediği söylenebilir. Şekil 4.24 (a) ve Şekil 4.24(b)'deki yüzey görüntüleri incelenerek Şekil 4.23(a) ile kıyaslandığında, değişken manyetik alan altında elde edilen filmlerin yüzey morfolojisindeki değişim açık bir biçimde görülmektedir. Her iki yüzey görüntüsünde de, taban yüzeyinden dışa doğru yönelmiş farklı çaplarda uçları yuvarlak çubuklar çok seyrek ve dağılmış bir biçimde bulunmaktadır. Bu dağılmış seyrek çubukların ortalama çapları Şekil 4.24(a) için 794 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.24(b) için ise, 806 nm olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, her iki görüntüde de ayrıca tabanda farklı büyüklükteki tanecikler yer almaktadır. Tabandaki taneciklerin ortalama çapı Şekil 4.24(a) için 146 nm ve Şekil 4.24(b) için ise 308 nm olarak ölçülmüştür.

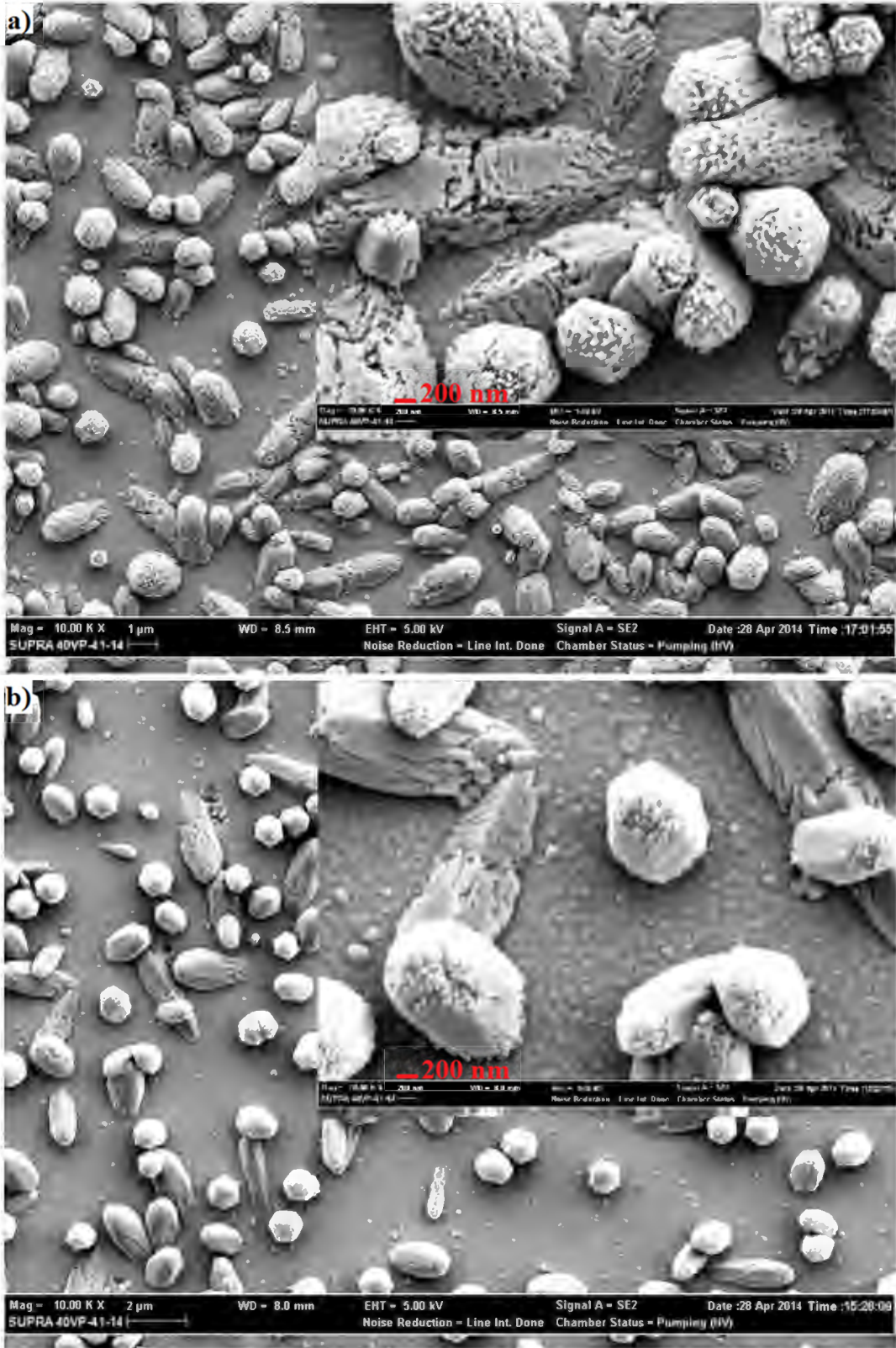
Şekil 4.25(a)'daki yüzey görüntüsü incelenerek, Şekil 4.24(a) ve Şekil 4.24(b) ile kıyaslandığında filmlerin yüzey morfolojilerinin benzer olduğu görülmüştür. Fakat, Şekil 4.25(a)'daki yüzey görüntüsündeki çubuklarda kırılma ve dağılmaların mevcut olduğu belirgin bir biçimde görülmektedir. Yüzeydeki bu seyrek çubukların, ortalama çapı 780 nm olarak ölçülmüştür. Aynı yapının tabanındaki taneciklerin ortalama çapı ise 184 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.25(b) ve Şekil 4.26(b)'deki yüzey görüntüleri kıyaslandığında ise, filmlerin yüzey morfolojilerinin benzerlik gösterdiği ancak Şekil 4.25(b)'deki çubuklarda daha fazla kırılma ve dağılmaların mevcut olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.25(b)'deki yüzeyde seyrek olarak yer alan bu çubukların ortalama çapı 705 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.26(b) için ise, 665 nm olarak hesaplanmıştır. Bu yüzey görüntülerinde yer alan tabandaki taneciklerin ortalama çapları sırasıyla Şekil 4.25(b) için 133 nm ve Şekil 4.26(b) için 204 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.26(a)'daki yüzey görüntüsü incelendiğinde, manyetik alansız elde edilen filmlerin yüzeyine benzer biçimde hegzagonal çubuklarla dolu olduğu görülmektedir. Fakat bu hegzagonal çubukların çapları manyetik alan kullanmadan elde edilen filmlere kıyasla daha büyüktür. Bu değer yaklaşık 689 nm'dir.



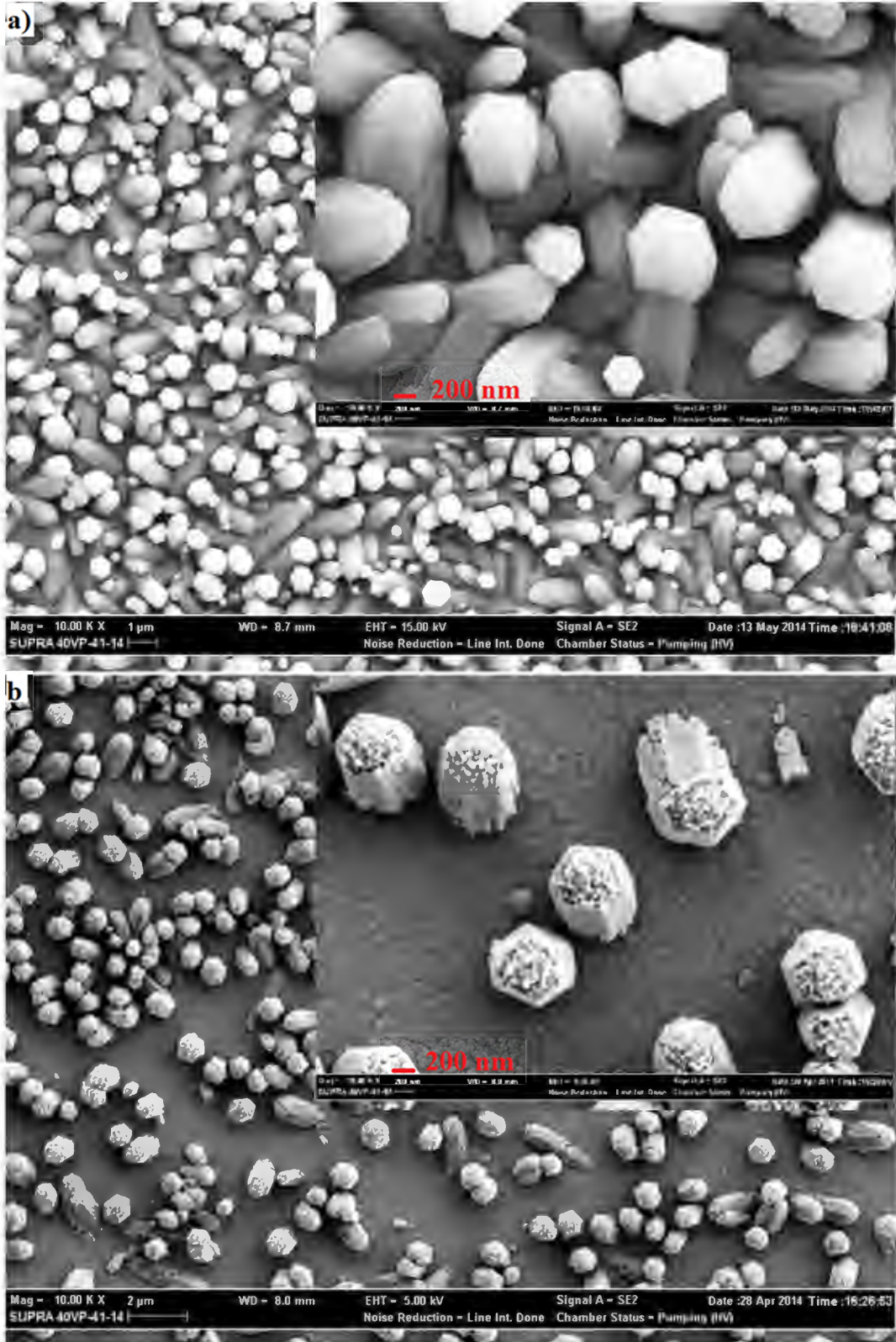
Şekil 4.23. (a) Set I ve (b) Set II'den elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.24.(a) Set III ve (b) Set IV'ten elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.25. (a) Set V ve (b) Set VI'den elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



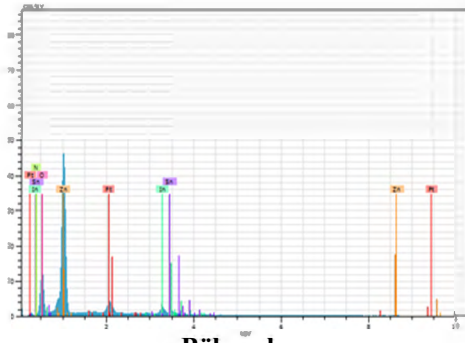
Şekil 4.26. (a) Set VII ve (b) Set VIII'den elde edilen ZnO filmlerinin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Her bir set'ten elde edilen filmler için EDX analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda elde edilen EDX grafikleri sırasıyla Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmiştir. Bu grafikler kullanılarak her bir film için Zn ve O yüzdeleri belirlenmiş ve Çizelge 4.15'de verilmiştir.

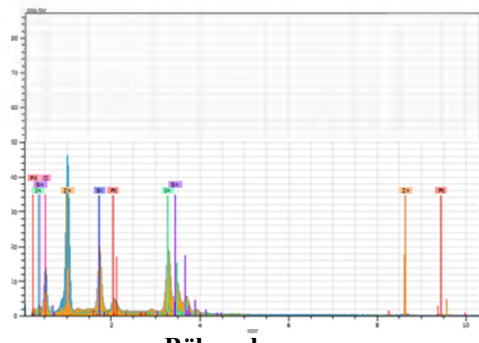
Çizelge 4.15 incelendiğinde, manyetik alan olmadan set VI'dan elde edilen filmin, bölgesel EDX analizi sonucuna göre Zn/O oranı 1 çıkmıştır. Diğer tüm setlerden üretilen filmler incelendiğinde O oranının Zn oranından daha fazla çıktığı görülmüştür. Oksijen pikinin filmin yanı sıra cam ve ITO'da bulunan oksijenden geldiği düşünülmektedir. Bundan dolayı, O oranının Zn oranından fazla çıktığı sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.15. Farklı değerdeki değişken manyetik alanlar kullanılarak üretilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları

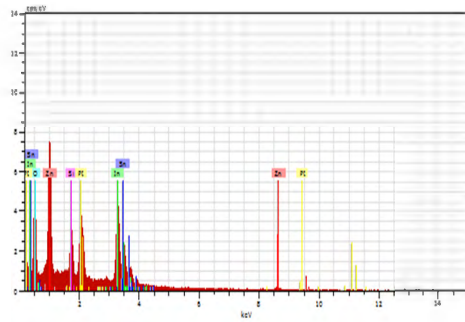
Element	Set I		Set II		Set III	
	Bölgesel		Bölgesel		Bölgesel	Noktasal
Zn (%)	38		38		20	38
O (%)	57		56		43	57
Element	Set IV			Set V		
	Bölgesel		Noktasal	Bölgesel	Noktasal	
	38		38	38	38	
	57		57	57	57	
Element	Set VI		Set VII		Set VIII	
	Bölgesel	Noktasal	Bölgesel	Bölgesel	Noktasal	
Zn (%)	47	38	37	38	31	
O (%)	47	57	55	57	59	



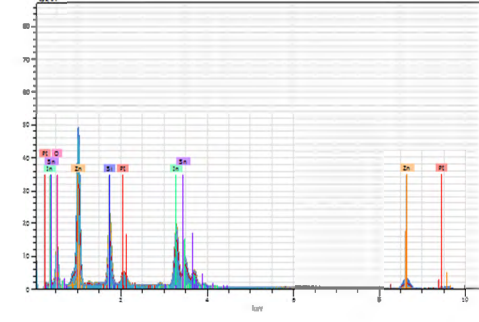
Bölgesel
a



Bölgesel
b

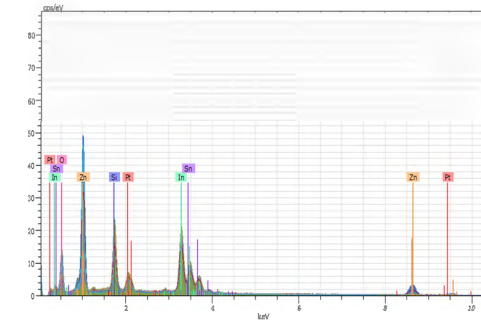


Bölgesel

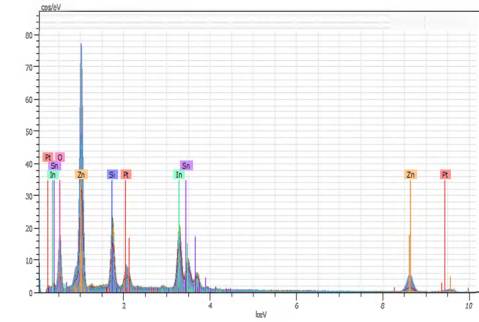


Noktasal

c

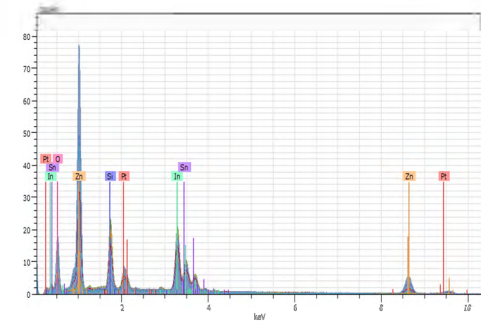


Bölgesel

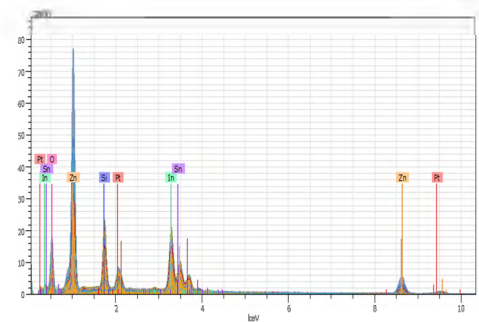


Noktasal

d



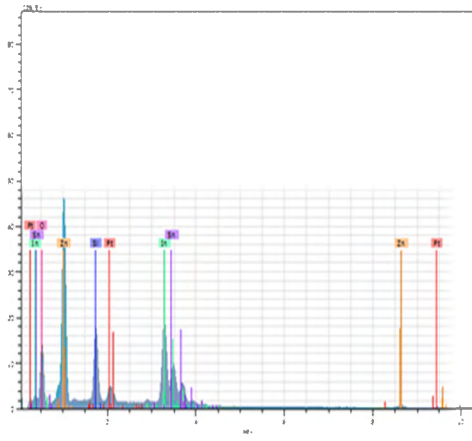
Bölgesel



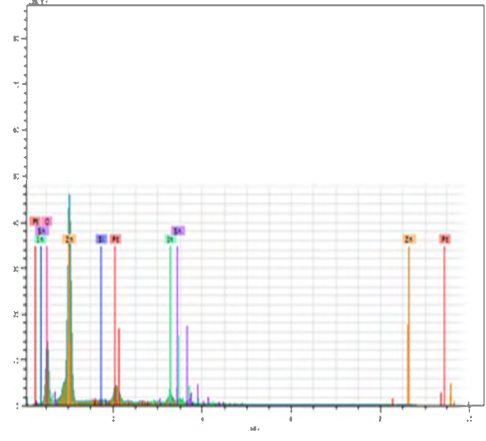
Noktasal

e

Şekil 4.27. Set I, Set II, Set III ve Set IV VE Set V'DEN elde edilen ZnO filmlerinin EDX grafikleri

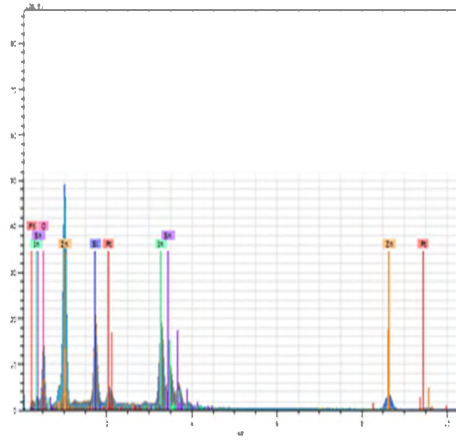


Bölgesel



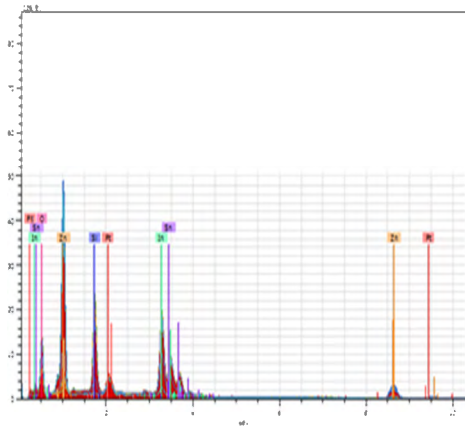
Noktasal

a

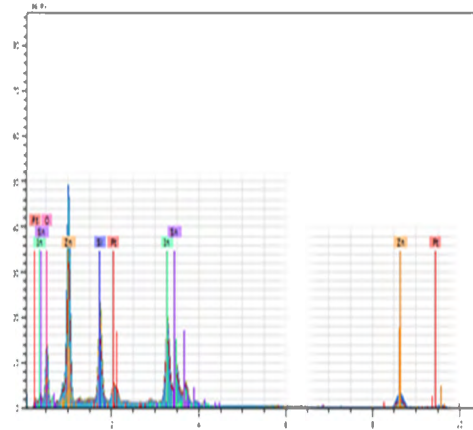


Bölgesel

b



Bölgesel



Noktasal

c

Şekil 4.28. Set VI, Set VII ve Set VIII kullanılarak elde edilen ZnO EDX grafikleri

4.3. Zn(NO₃)₂.6H₂O Bileşiği Kullanılarak, Farklı Katodik Potansiyelerde Üretilen Filmler Üzerine O₂ gazının ve Değişken Manyetik Alanın Etkisinin İncelenmesi (III. Grup)

Zn(NO₃)₂.6H₂O bileşiğini içeren çözeltiler için devirli voltametri tekniğiyle hem manyetik alan kullanmadan hem de manyetik alan kullanılarak elde edilen CV grafikleri Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir. Zn(NO₃)₂.6H₂O için yapılan tüm üretimler için en uygun katodik potansiyel aralığı -0,80 V ile -1,16 V olduğu belirlenmiştir.

Üretilen filmlerin, film kalınlıkları sırasıyla Çizelge 4.16, Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18’de verilmiştir. Bu kalınlıkları bulmak için kullanılan zamana karşı ölçülen akım yoğunluğu değerleri Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de gösterilmiştir. Her üç yöntemle yapılan üretimler kıyaslandığında, depozisyondan önce 1800 s boyunca çözeltiler O₂ gazıyla doyurulduktan sonra -0,80 V ve -0,90 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin daha düşük akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür. Her üç yöntemle -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde yapılan üretimlerin akım yoğunluğunun ise, her üç yöntemle diğer katodik potansiyel değerlerinde yapılan üretimlere kıyasla 2 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca, O₂ gazıyla doyurulduktan sonra 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan etkisi altında yapılan üretimlerin -0,80 V’dan -1,16 V’ye artan katodik potansiyel değerleriyle artan akım yoğunluğuna sahip oldukları Çizelge 4.18’den görülmektedir.

Çizelge 4.16 incelendiğinde -0,90 V katodik potansiyelde depozisyon sırasında 1800 s boyunca O₂ gazıyla doyurularak üretilen film hariç katodik potansiyel değeri arttıkça film kalınlığı değerinin arttığı belirlenmiştir. Benzer biçimde, Çizelge 4.17 incelendiğinde ise, depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak ve -0,99 V katodik potansiyelde üretilen film hariç katodik potansiyel değeri arttıkça film kalınlığının artmış olduğu bulunmuştur. Çizelge 4.18’de verilen depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan kullanılarak üretilen filmlerin film kalınlığı değerleri incelendiğinde ise, katodik potansiyel değerleri arttıkça film kalınlığı değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Üç yöntemle yapılan üretimler kıyaslandığında, 6,50 mT

değerinde değişken manyetik alan uygulanarak üretilen filmlerin daha ince olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.16. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama akım ve kalınlık değerleri

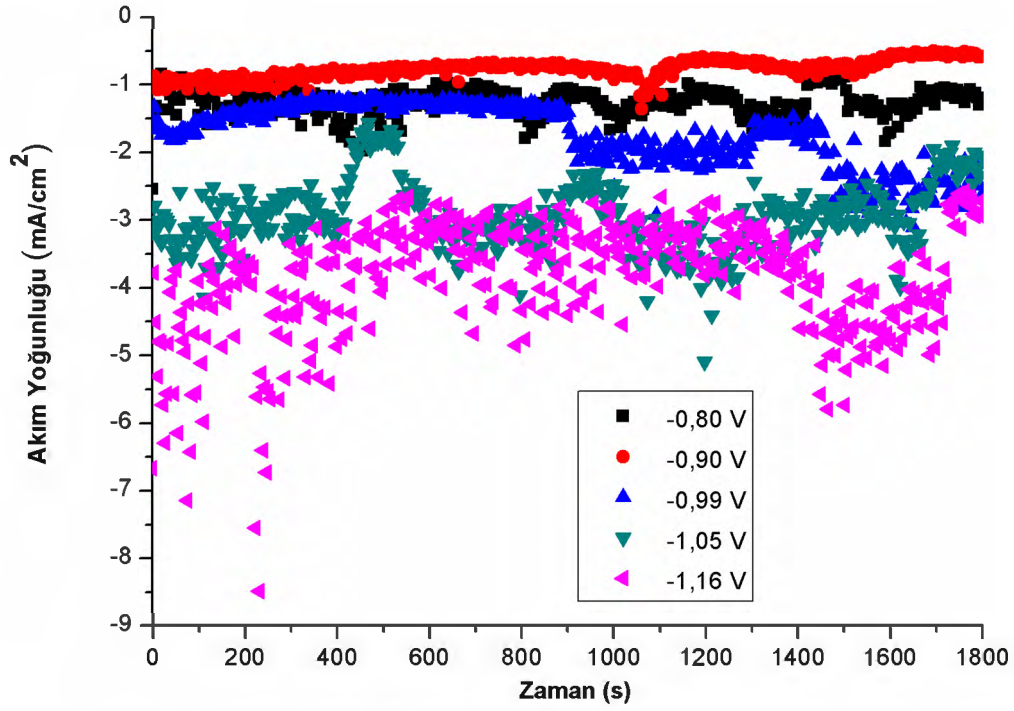
Katodik Potansiyel (V)	Ortalama Akım (mA)	Film Kalınlığı (nm)
-0,80	-2,01	1727
-0,90	-1,24	1067
-0,99	-2,84	2438
-1,05	-4,72	4054
-1,16	-6,20	5322

Çizelge 4.17. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama akım ve kalınlık değerleri

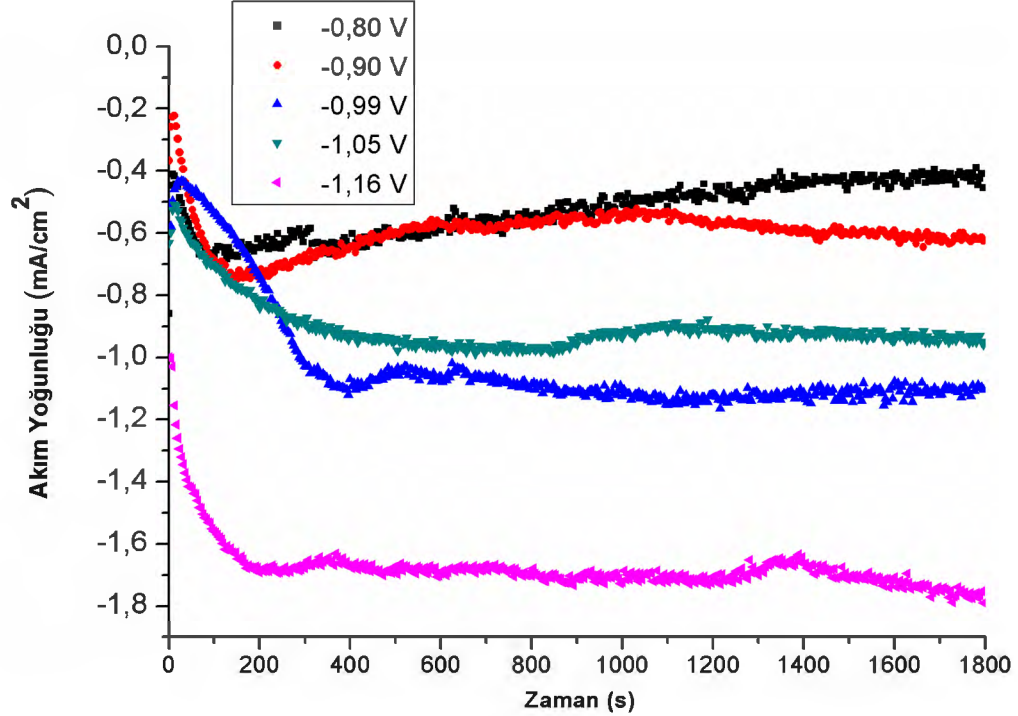
Katodik Potansiyel (V)	Ortalama Akım (mA)	Film Kalınlığı (nm)
-0,80	-0,85	728
-0,90	-0,96	826
-0,99	-1,66	1749
-1,05	-1,46	1537
-1,16	-2,71	2855

Çizelge 4.18. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama akım ve kalınlık değerleri

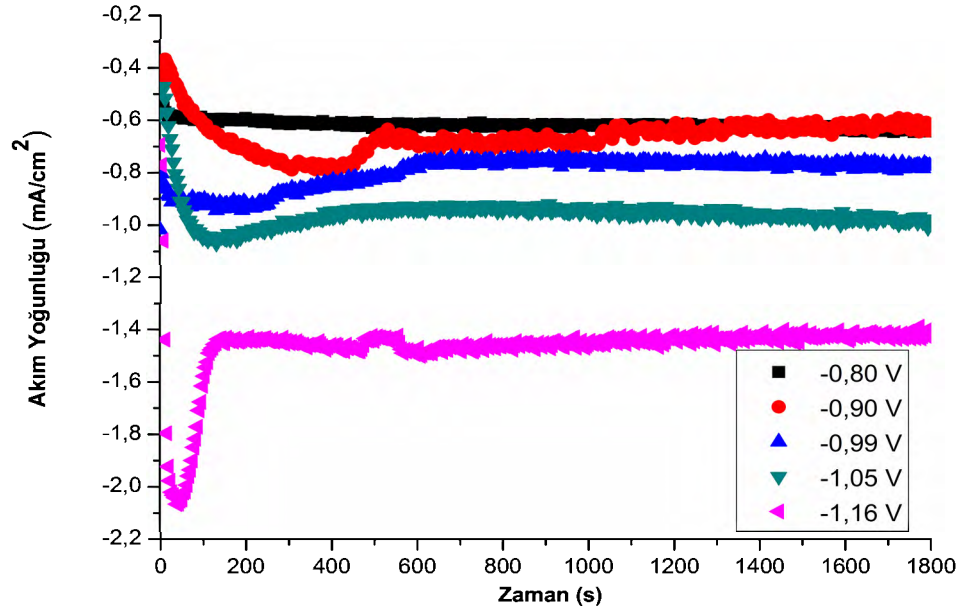
Katodik Potansiyel (V)	Ortalama Akım (mA)	Film Kalınlığı (nm)
-0,80	-1,00	857
-0,90	-1,07	917
-0,99	-1,29	1106
-1,05	-1,54	1324
-1,16	-2,37	2032



Şekil 4.29. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak ve depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin akım yoğunluğuna karşı zaman grafikleri



Şekil 4.30. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak ve depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin akım yoğunluğuna karşı zaman grafikleri



Şekil 4.31. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin akım yoğunluğuna karşı zaman grafikleri

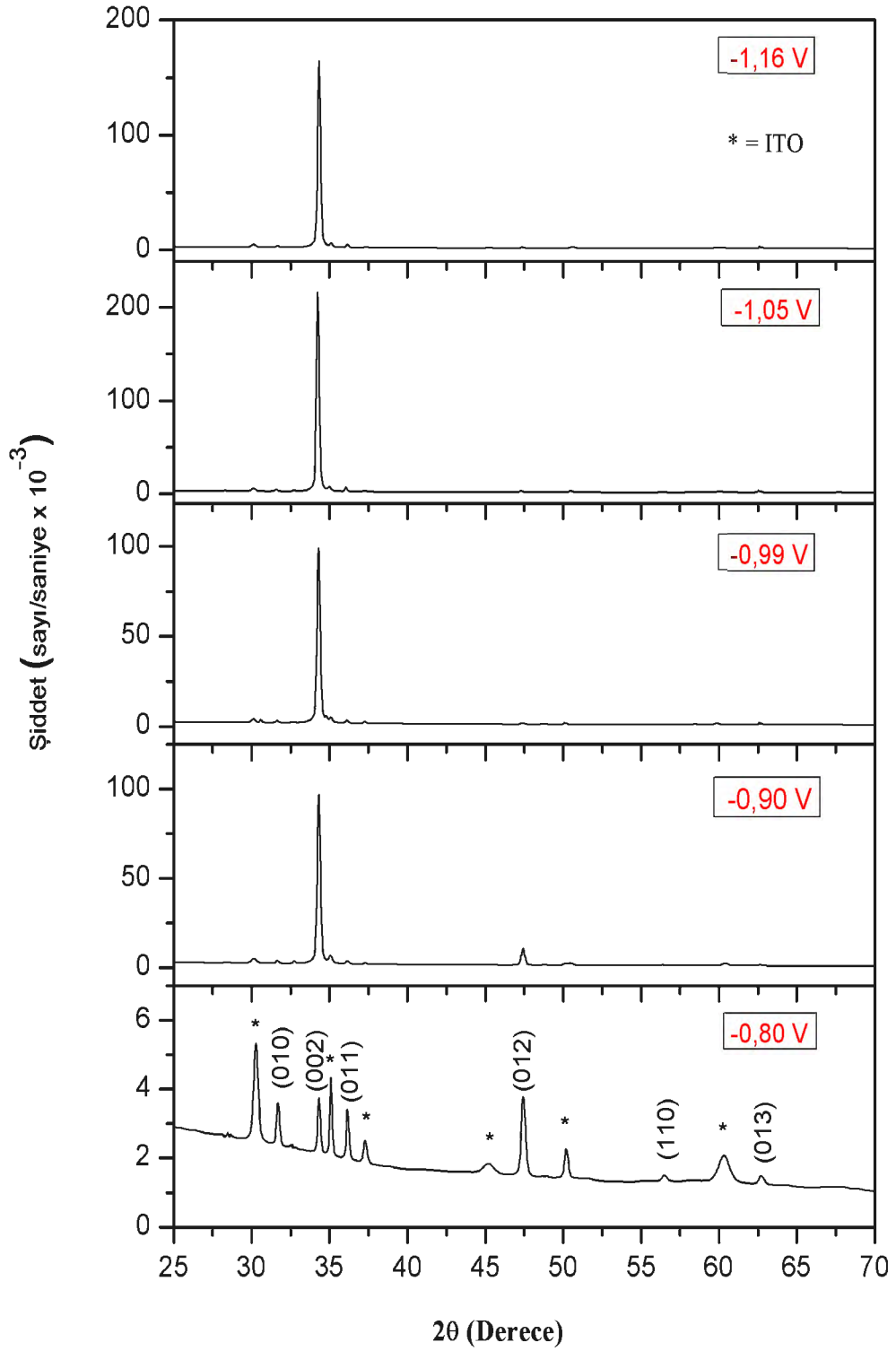
Belirtilen yöntemler kullanılarak üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet, yapılanma katsayısı değerleri sırasıyla Çizelge 4.19, Çizelge 4.20, Çizelge 4.21, Çizelge 4.22, Çizelge 4.23 ve Çizelge 4.24’de verilmiştir. XRD grafikleri ise, sırasıyla Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de gösterilmektedir.

Şekil 4.32’deki grafikler incelendiğinde, farklı açılarında 7 adet pike sahip oldukları görülmüştür. Bu piklerin, hekzagonal ZnO yapısına ait olduğu (010), (002), (011), (012), (013), (110) ve (112) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu şartlar altında üretilen filmlerin tümünün (98-006-5122) numaralı ASTM kartı ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu filmler içerisinde -0,90 V ve -0,99 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafiklerinden görülen yaklaşık $32,70^\circ$ ’lik açıdaki (010) pikinin (98-016-3380) numaralı ASTM kartına uyduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte; -1,16 V katodik potansiyel değeri kullanılarak üretilen filmlerin XRD grafiklerinden

görülen yaklaşık $56,82^\circ$ 'lik açadaki (110) pikinin uygun olduğu ASTM kart numarasının (98-065-6331) olduğu belirlenmiştir.

Üretilen filmler arasında $-1,16$ V ve $-1,05$ V katodik potansiyel değerleri ile üretilen filmlerin keskin piklere ve yüksek pik şiddetlerine sahip olduğu Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20'den görülmektedir. Ayrıca, bu filmler arasında $-0,80$ V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmin en düşük XRD pik şiddetine sahip olduğu Şekil 4.28'den ve Çizelge 4.19'dan belirlenmiştir. Sonuç olarak, $-0,80$ V'den $-1,05$ V'ye katodik potansiyel değeri artarken depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak üretilen filmlerin XRD pik şiddetlerinin orantılı bir biçimde arttığı belirlenmiştir.

Depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak üretilen filmlere ait yapılanma katsayısı değerlerinin verildiği Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20 incelendiğinde, $-0,90$ V'den $-1,16$ V'ye katodik potansiyel değeri artarken filmlerin yapılanma katsayılarının 1'den büyük olduğu tek bir yansıma düzlemi olduğu görülmüştür. Buna dayanarak, belirtilen aralıktaki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin (002) düzleminde tercihli yönelime sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ancak, $-0,80$ V katodik potansiyel değerinde üretilen filmin 4 farklı yansıma düzlemine ait olan 4 tane 1'den büyük yapılanma katsayısının bulunduğu Çizelge 4.21'den görülmüştür. Bu yüzden, bu film için tercihli yönelmenin rastgele olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.32. Zn(NO₃)₂·6H₂O kullanılarak ve deposizyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafikleri

Çizelge 4.19. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak ve depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak -0,80V; -0,90 V ve -0,99 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-0,80 V	31,661	3545	96,56	1,04	(010)
	34,287	3642	99,19	1,07	(002)
	36,133	3406	92,76	1,00	(011)
	47,391	3671	100	1,08	(012)
	56,829	1357	36,97	0,40	(110)
	62,670	1424	38,77	0,42	(013)
-0,90 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	31,635	4188	4,32	0,21	(010)
	32,727	4032	4,16	0,20	(010)
	34,313	96883	100	4,78	(002)
	36,133	3930	4,06	0,19	(011)
	47,443	10766	11,11	0,53	(012)
	62,627	1819	1,88	0,09	(013)
-0,99 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	31,635	3103	3,14	0,16	(010)
	32,701	4271	4,32	0,23	(010)
	34,287	98920	100	5,22	(002)
	36,107	3390	3,43	0,18	(011)
	47,365	1855	1,88	0,10	(012)
	62,601	2124	2,15	0,11	(013)

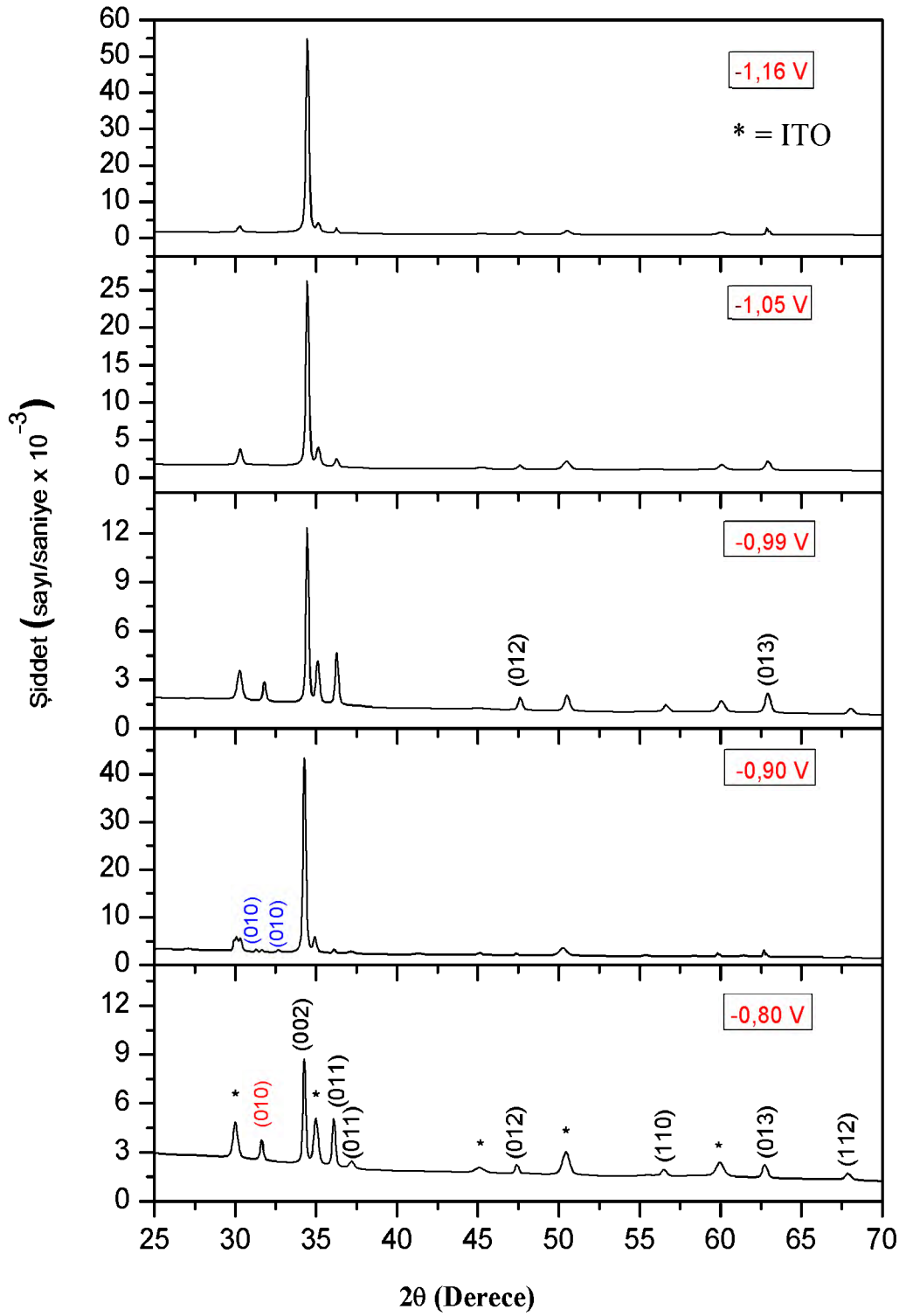
Çizelge 4.20. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak ve depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak -1,05 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-1,05 V	31,557	4730	2,19	0,14	(010)
	34,235	216051	100	6,31	(002)
	36,029	7223	3,34	0,21	(011)
	47,261	3528	1,63	0,10	(012)
	56,335	2062	0,95	0,06	(110)
	62,549	4020	1,86	0,12	(013)
	67,645	1991	0,92	0,06	(112)
	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-1,16 V	31,661	3702	2,25	0,12	(010)
	34,313	164827	100	5,45	(002)
	36,133	4935	2,99	0,16	(011)
	47,365	2808	1,70	0,09	(012)
	62,627	3565	2,16	0,12	(013)
	67,671	1685	1,02	0,06	(112)

Şekil 4.33 incelendiğinde, depozisyonun önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra, farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin farklı açı değerlerinde 7 adet pike sahip oldukları belirlenmiştir. Bu piklerin, hegzagonal ZnO yapısına ait olduğu (010), (002), (011), (012), (110), (013) ve (112) ve yansıma düzlemlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir. Bu şartlar altında üretilen filmlerin tümünün (98-005-2362) numaralı ASTM kartı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu filmler içerisinde -0,90 V ve -0,80 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafiklerinden görülen yaklaşık 36,08°'lik açıda görülen (011) pikinin (98-016-1836) numaralı ASTM kartına uyduğu tespit edilmiştir. Yine bu filmlerin XRD grafiklerinden görülen yaklaşık 37,13°'lik açıdaki (011) pikinin uygun olduğu ASTM kart numarasının (98-016-3380)

belirlenmiştir. Bununla birlikte; -0,90 V katodik potansiyel değeri kullanılarak üretilen filmin XRD grafiğinden görülen yaklaşık 32,62°'lik açıdaki (010) pikinin (98-016-3380) numaralı ASTM kart numarasına uyduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22'den tespit edildiği üzere -0,90 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmler yüksek XRD pik şiddeti vermiştir. Bu durum, Şekil 4.33'de gösterilmektedir. Belirtilen çizelgeler incelendiğinde -0,90 V; -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin yapılanma katsayılarının 1'den büyük olduğu sadece bir yansıma düzlemine sahip oldukları tespit edilmiştir. Böylece bu filmlerin tercihli yönelimlerinin (002) yansıma düzleminde olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca sözü edilen filmlerin tek baskın XRD pik'ine sahip oldukları sonucu elde edilmiştir. Bu durumun tam tersi -0,80 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmde görülmüştür. Bu filmin 3 farklı yansıma düzlemine ait olan, 3 adet 1'den büyük yapılanma katsayısının bulunduğu Çizelge 4.21'den tespit edilmiştir. Buna dayanarak, bu film için tercihli yönelimin rastgele olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 4.33 incelendiğinde, depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra üretilen filmlerin XRD pik şiddetleri ile bu filmlerin üretiminde kullanılan katodik potansiyel değerleri arasında bir ilişkinin varlığı belirlenememiştir.



Şekil 4.33. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafikleri

Çizelge 4.21. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak ve depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak -0,80 V ve -0,90 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-0,80 V	31,583	3706	42,41	1,06	(010)
	34,235	8739	100	2,49	(002)
	36,055	5058	57,88	1,44	(011)
	37,147	2441	27,93	0,70	(011)
	47,365	2241	25,65	0,64	(012)
	56,439	1921	21,98	0,55	(110)
	62,679	2235	25,57	0,64	(013)
	67,801	1685	19,28	0,48	(112)
	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-0,90 V	31,266	3338	7,68	0,45	(010)
	31,630	3303	7,60	0,45	(010)
	32,618	3206	7,38	0,43	(010)
	34,256	43454	100	5,88	(002)
	34,906	5906	13,59	0,82	(002)
	36,076	3252	7,48	0,44	(011)
	37,142	2836	6,53	0,38	(011)
	47,334	2424	5,58	0,33	(012)
	62,674	3083	7,09	0,42	(013)
	67,848	1659	3,82	0,22	(112)

Çizelge 4.22. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak ve depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

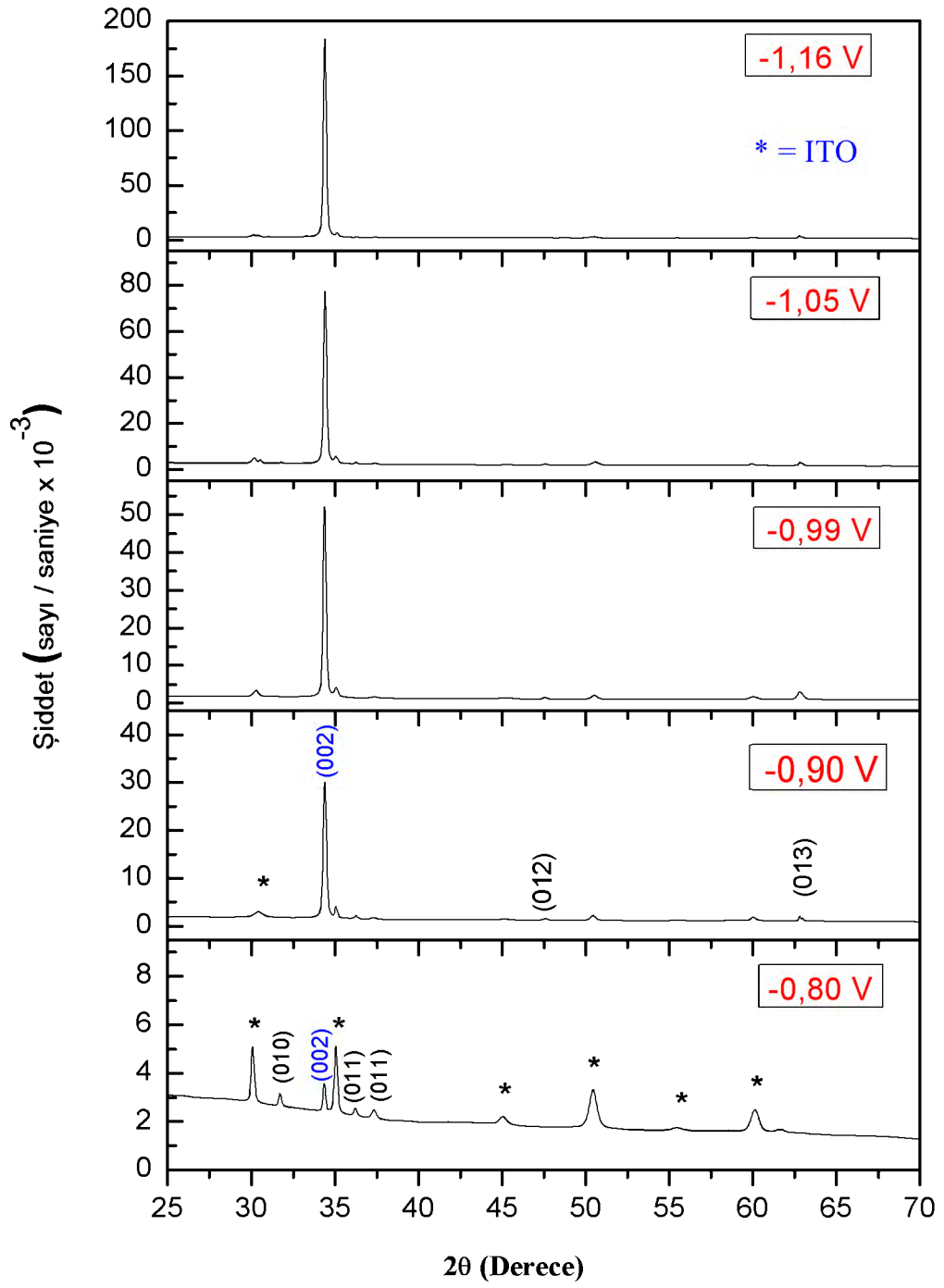
	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-0,99 V	31,760	2750	22,27	0,74	(010)
	34,438	12349	100	3,30	(002)
	36,232	4468	36,18	1,19	(011)
	47,542	1807	14,63	0,48	(012)
	56,564	1420	11,50	0,38	(110)
	62,856	2138	17,31	0,57	(013)
	68,004	1247	10,10	0,33	(112)
-1,05 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	34,438	26244	100	3,25	(002)
	36,206	2401	9,15	0,30	(011)
	47,542	1582	6,03	0,20	(012)
	62,856	2097	7,99	0,26	(013)
-1,16 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	34,438	54967	100	3,55	(002)
	36,232	2635	4,79	0,17	(011)
	47,542	1774	3,23	0,11	(012)
	62,830	2590	4,71	0,17	(013)

6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında üretilen filmlerin Şekil 4.34'de verilen XRD grafikleri incelendiğinde, farklı açı değerlerinde 6 adet pike sahip oldukları görülmüştür. Bu pikler (010), (002), (011), (012), (013), ve (110) yansıma düzlemlerine karşılık geldikleri belirlenmiştir. Bu şartlar altında üretilen filmlerin tümünün (98-006-5121) numaralı ASTM kartı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu filmler içerisinde -0,80 V; -0,90 V; -0,99 V ve -1,05 V

katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafiklerinden görülen yaklaşık 37,28°'lik açıda görülen (011) pikinin (98-016-3380) numaralı ASTM kartına uyduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte; -0,90 V katodik potansiyel değeri kullanılarak üretilen filmin XRD grafiğinden görülen yaklaşık 47,53°'lik açıda görülen (012) pikinin (98-006-1060) numaralı ASTM kartına uyduğu belirlenmiştir. -1,05 V katodik potansiyel değeri kullanılarak üretilen filmin XRD grafiğinden görülen yaklaşık 30,52°'lik açıdaki (012) pikinin uyduğu ASTM kart numarasının (98-006-1060) olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak, -1,16 V katodik potansiyel değeri kullanılarak üretilen filmin XRD grafiğinden görülen yaklaşık 62,96°'lik açıdaki (013) pikinin ise, uyduğu ASTM kart numarasının (98-007-6641) olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.22 ve izelge 4.23 incelendiğinde üretilen filmler arasında en yüksek XRD pik şiddetini -1,16 V katodik potansiyel değeri ile üretilen film gösterdiği tespit edilmiştir. Aynı izelgelerden, Manyetik alan altında üretilen filmlerin katodik potansiyel değerinin artışı ile bu filmlerin XRD şiddetlerinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır. -0,90 V; -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin yapılanma katsayılarının 1'den büyük olduğu tek bir yansıma düzleminin bulunduğu belirlenmiştir. Ancak -0,80V katodik potansiyel değerinde üretilen filmde bu durum görülmemiştir. Üretilen bu filmin 4 farklı yansıma düzlemine ait olan 3 tane 1'den büyük yapılanma katsayısının bulunduğu görülmüştür. Bu yüzden bu film için tercihli yönelmenin rastgele olduğu düşünülmektedir.

Üç farklı yöntemle üretilen filmlerin tercihli yönelimlerine karşılık gelen şiddet değerleri kıyaslandığında ise, -0,80 V katodik potansiyelde üretilen filmler hariç deposizyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin XRD şiddetinin, diğer tüm filmlerden daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.34. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafikleri

Çizelge 4.23. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak, depozisyon öncesi O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında -0,80 V; -0,90 V ve -0,99 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-0,80 V	31,6924	3153	88,29	2,95	(010)
	34,3444	3571	100	3,34	(002)
	36,2164	2561	71,72	2,40	(011)
	37,3084	2471	69,20	2,31	(011)
-0,90 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	34,370	29087	100	4,00	(002)
	36,242	2091	7,19	0,29	(011)
	37,282	1652	5,68	0,23	(011)
	47,526	1487	5,11	0,20	(012)
	62,814	2037	7,00	0,28	(013)
-0,99 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	34,370	52095	100	3,58	(002)
	37,334	1702	3,27	0,12	(011)
	47,526	1516	2,91	0,10	(012)
	62,788	2897	5,56	0,20	(013)

Çizelge 4.24. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak, depozisyonun önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında -1,05 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-1,05V	30,522	4071,05	5,240103	0,08	(010)
	31,770	3067,24	3,948036	0,06	(010)
	34,396	77690,27	100	1,52	(002)
	36,242	3132,06	4,031474	0,06	(011)
	37,360	2581,45	3,322746	0,05	(011)
	47,552	2196,12	2,826762	0,04	(012)
	62,814	2975,29	3,829687	0,06	(013)
-1,16 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	34,396	183904,5	100	1,97	(002)
	62,970	2544,92	1,38	0,03	(013)

Üç yöntemle üretilen filmlere ait olan X-ışını kırınım sonuçlarından elde edilen yapısal özellikler sırasıyla Çizelge 4.25, Çizelge 4.26 ile Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.25 incelendiğinde, -0,80 V'den ve -1,16 V'ye değişen katodik potansiyel değerlerinde depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin yaklaşık olarak aynı tane büyüklüğüne sahip olduğu bulunmuştur. Bu durumda, bu şartlar altında üretilen filmler için tane sayısı ve tane sınırlarının aynı olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.25. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak ve depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri

Katodik Potansiyel V	-0,80	-0,90	-0,99	-1,05	-1,16
d (Å)	1,920	2,615	2,617	2,620	2,614
a (Å)	3,019	3,266	3,162	3,272	3,264
c (Å)	5,229	5,230	5,233	5,241	5,229
FWHM (°)	0,213	0,207	0,218	0,201	0,197
Tane Büyüklüğü Hesaplanan (nm)	45	46	44	47	48
RMS Strain Mikro Strain $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ $\times 10^{-3}$	2,43	2,34	2,34	1,95	1,95
Residual Strain Makro Strain E_{MAK} $\times 10^{-3}$	18,14	5,95	5,41	6,87	4,59
Ortalama Strain E_{STR} $\times 10^{-3}$	2,12	2,93	3,08	2,85	2,78
Dislokasyon Yoğunluğu δ $\times 10^{+16}$ (Çizgi/m²)	1,98	1,39	1,45	1,24	1,22
Stres ρ GPa	-4,22	-1,39	-1,26	-1,60	-1,07

Çizelge 4.26'daki tane büyüklükleri incelendiğinde ise -0,90 V ve -0,99 V katodik potansiyel değerlerinde depozisyondan önce O₂ gazı doyurularak üretilen filmlerin yaklaşık olarak aynı tane büyüklüğüne sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, -0,90 V ile -0,99 V'deki katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmler için tane sayısı ve tane sınırlarının aynı olduğu söylenebilir. Benzer biçimde -0,80 V; -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde depozisyondan önce O₂ gazı doyurularak üretilen filmlerin yaklaşık olarak aynı tane büyüklüğüne sahip olduğu Çizelge 4.26'dan belirlenmiştir. Böylece -0,80 V; -1,05 V ve -1,16 V'deki katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmler için tane sayısı ve tane sınırlarının aynı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.26. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak ve depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri

Katodik Potansiyel V	-0,80	-0,90	-0,99	-1,05	-1,16
d (Å)	2,621	2,618	2,607	2,607	2,607
a (Å)	3,270	3,267	3,255	3,389	3,388
c (Å)	5,241	5,237	5,215	5,214	5,214
FWHM (°)	0,176	0,164	0,161	0,181	0,184
Tane Büyüklüğü Hesaplanan (nm)	54	58	59	53	52
RMS Strain Mikro Strain $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ $\times 10^{-3}$	1,95	2,86	1,94	2,33	2,33
Residual Strain Makro Strain E_{MAK} $\times 10^{-3}$	6,94	6,07	1,87	1,78	1,64
Ortalama Strain E_{STR} $\times 10^{-3}$	2,49	2,32	2,27	2,55	2,59
Dislokasyon Yoğunluğu δ $\times 10^{+16}$ (Çizgi/m ²)	1,08	1,22	0,99	1,21	1,23
Stres ρ GPa	-1,62	-1,41	-0,43	-0,41	-0,38

Son olarak, Çizelge 4.27'daki tane büyüklükleri incelendiğinde -0,99 V'den -1,16 V'ye doğru katodik potansiyel değeri arttırıldığında, 6,50 mT manyetik alan altında üretilen filmlerin sırasıyla 50, 53 ve 52 nm tane büyüklüklerine sahip oldukları görülmüştür. Ancak -0,80 V ve -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyelde ve aynı parametreler kullanılarak üretilen filmlerin ise, sırasıyla 37 ve 40 nm tane büyüklüklerine sahip oldukları bulunmuştur. Buna dayanarak -0,99 V; -1,05 V ile -1,16 V'deki katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmler için tane sayısı ve tane sınırlarının aynı olduğu düşünülmektedir. Aynı sonuç -0,80 V ile -0,90 V'deki katodik potansiyellerde üretilen filmler içinde ifade edilebilir. Hesaplanan tane büyüklükleri baz alınarak bir kıyaslama yapıldığında ise, -0,80 V ile -0,90 V'deki katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin tane sayısının ve tane sınırlarının daha fazla olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.27. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak, depozisyonun önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri

Katodik Potansiyel V	-0,80	-0,90	-0,99	-1,05	-1,16
d (Å)	2,6112	2,560	2,610	2,608	2,609
a (Å)	3,504	3,501	3,393	3,393	3,389
c (Å)	5,124	5,121	5,221	5,216	5,218
FWHM (°)	0,257	0,236	0,189	0,181	0,183
Tane Büyüklüğü Hesaplanan (nm)	37	40	50	53	52
RMS Strain Mikro Strain $\langle e^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	1,55	1,51	1,95	1,95	1,94
Residual Strain Makro Strain $E_{MAK} \times 10^{-3}$	-15,48	-16,18	2,98	2,02	2,41
Ortalama Strain $E_{STR} \times 10^{-5}$	3,55	3,33	2,67	2,55	2,58
Dislokasyon Yoğunluğu $\delta \times 10^{+16}$ (Çizgi/m²)	1,44	1,32	1,17	1,11	1,13
Stres ρ GPa	3,60	3,78	-0,69	-0,47	-0,56

Belirtilen üç yöntem kullanılarak, üretilen filmlere ait olan deneysel olarak bulunan örgü sabitleri ile hesaplanan c/a oranları ile. üretilen filmlerin uyum içinde oldukları ASTM kartlarına ait olan standart c/a oranı ise Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak üretilen filmlerin Çizelge 4.28’de verilen standart c/a oranı ile hesaplanan c/a oranları kıyaslanmıştır. -0,80 V ve -0,99 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmler hariç bu oranların uyum içinde oldukları belirlenmiştir. Benzer durum Çizelge 4.28’de verilen hesaplanan u değerlerinde Çizelge 2.2’de verilen literatürdeki u değerleriyle uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. Buna dayanarak elde edilen bu filmlerin hekzagonal yapıda oldukları sonucuna varılmıştır. Ancak, -0,80 V ve -0,99 V katodik potansiyeller kullanılarak elde edilen filmlerin hekzagonal yapılarında bozulmaların olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak üretilen filmlere ait olan Çizelge 4.28’de verilen standart c/a oranı ile hesaplanan c/a oranları kıyaslandığında ise, -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmler hariç uyumlu oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmler hariç hesaplanan u değerlerinin literatürdeki u değerleriyle uyum gösterdikleri görülmüştür. Sonuç olarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak ve -0,90 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmin sıkı paketlenmiş hekzagonal yapıda olduğu belirlenmiştir. -0,80 V ve -0,99 V’da katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ise, hekzagonal yapıda oldukları düşünülmektedir. -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmlerin ise, hekzagonal yapılarında bozulmaların olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.28. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak, üç farklı yöntemle üretilen filmlerin uyum içinde oldukları filmlerin uyum içinde oldukları ASTM kartlarına ait olan standart *c/a* oranları ve *c/a* hesaplanan oranları

Depozisyon Sırasında O₂ Gazıyla Doyurularak Üretilen ZnO Filmleri					
Katodik Potansiyel V	Hesaplanan <i>c/a</i>	<i>u</i>	ASTM Kartı	ASTM kartlarına ait olan Standart <i>c/a</i> oranı	Kristal Sistemi
- 0,80	1,732	0,361	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
- 0,90	1,601	0,380	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
- 0,99	1,655	0,372	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
- 1,05	1,601	0,380	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
- 1,16	1,602	0,380	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
Depozisyonundan Önce O₂ Gazıyla Doyurularak Üretilen ZnO Filmleri					
Katodik Potansiyel V	Hesaplanan <i>c/a</i>	<i>u</i>	ASTM Kartı	ASTM Kartlarına Ait Olan Standart <i>c/a</i> Oranı	Kristal Sistemi
- 0,80	1,602	0,380	(98-006-5121)	1,600	Hekzagonal
- 0,90	1,603	0,380	(98-006-5121)	1,600	Hekzagonal
- 0,99	1,601	0,380	(98-006-5121)	1,600	Hekzagonal
- 1,05	1,538	0,391	(98-006-5121)	1,600	Hekzagonal
- 1,16	1,538	0,391	(98-006-5121)	1,600	Hekzagonal
Depozisyonundan Önce O₂ Gazıyla ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında ile Doyurularak Üretilen ZnO Filmleri					
Katodik Potansiyel V	Hesaplanan <i>c/a</i>	<i>u</i>	ASTM Kartı	ASTM Kartlarına Ait Olan Standart <i>c/a</i> Oranı	Kristal Sistemi
- 0,80	1,462	0,406	(98-005-2362)	1,609	Hekzagonal
- 0,90	1,462	0,406	(98-005-2362)	1,609	Hekzagonal
- 0,99	1,539	0,391	(98-006-7849)	1,601	Hekzagonal
- 1,05	1,537	0,391	(98-006-7849)	1,601	Hekzagonal
- 1,16	1,539	0,390	(98-006-7849)	1,601	Hekzagonal

Çizelge 4.28’de verilen depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT manyetik alan altında üretilen filmlere ait olan standart c/a oranı ile hesaplanan c/a oranları karşılaştırılmıştır. -0,80 V ve -0,90 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmlerin standart c/a oranı ile hesaplanan c/a oranları arasında belirgin biçimde sapmalar görülmüştür. Benzer biçimde bu filmlerin hesaplanan u değerlerinin ise, literatürdeki u değerleriyle uyumsuz olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden, elde edilen bu filmlerin hekzagonal yapılarında bozulmaların olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyellerde üretilen filmlerde de benzer durum görülmüştür. Ancak bu filmlerdeki her iki parameteredeki sapma miktarının daha az olduğu belirlenmiştir.

Her üç yöntemle elde edilen filmlerin stres değerleri Çizelge 4.25, Çizelge 4.26 ve Çizelge 4.27 incelenerek yorumlanmıştır. Bu dayanarak, depozisyon esnasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmler içerisinde en düşük ve en yüksek stres değerlerinin sırasıyla -1,16 V ile -0,80 V katodik potansiyel değerleri kullanılarak yapılan üretimlerde gözlendiği söylenebilir. Depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin stres değerleri kıyaslandığında ise, -0,80 V’den -1,16 V’ye katodik potansiyel değeri artarken, bu katodik potansiyellerde üretilen filmlerin stres değerlerinin orantılı olarak azaldığı görülmüştür. Çizelge 4.27 incelenerek, depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan uygulanarak yapılan üretimlerle elde edilen filmlerde farklı bir durum görülmüştür. Bu filmler içerisinde -0,80 V ve -0,90 V’da üretilen filmlerin pozitif stres değerine sahip oldukları bulunmuştur. Pozitif stres bu filmlerin makro strain değerlerinin negatif büyük değerlere sahip olmalarıyla ve pik merkezlerinin yüksek açılara kaymasıyla ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, bu filmlerin pozitif stres değerine sahip olmalarından dolayı yüzeylerinde sıkışma meydana geldiği düşünülmektedir. Her üç yöntemle üretilen filmlerin stres değerleri kıyaslandığında ise, -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin daha düşük stres değerine sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

Depozisyon esnasında O₂ gazı ile doyurularak -0,90 V ile -0,99 V değerlerinde ve -1,05 V ile -1,16 V değerlerinde üretilen filmlerin mikro strain değerlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu Çizelge 4.25’den görülmektedir. Bu

durumda, aynı şartlar altında -0,90 V ile -0,99 V değerlerindeki katodik potansiyelerde üretilen filmlerin, XRD piklerindeki genişleme miktarının aynı olduğu ve XRD piklerinde aynı miktarda kayma meydana geldiği düşünülmektedir. Benzer sonuca; -1,05 V ile -1,16 V değerlerindeki katodik potansiyelerde üretilen filmler içinde ulaşılmıştır. Ancak, aynı şartlar altında -0,80 V'daki katodik potansiyelde üretilen filmin dislokasyon yoğunluğunun ve mikro strain değerinin diğer katodik potansiyelerde üretilen filmlerden daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, bu filmin diğer katodik potansiyelerde üretilen filmlerle kıyasla iyi kristalleşmeye sahip olmadığı düşünülmektedir. Ek olarak, bu film için XRD pikinin genişleme miktarının aynı şartlar altında üretilen diğer filmlerden daha fazla olduğu düşünülmektedir. Özellikle, bu filmin makro strain değeri diğer katodik potansiyelerde üretilen filmlerin makro strain değerlerinden baskın bir biçimde büyük olarak hesaplanmıştır. Bu sebeple, Çizelge 4.25'den görüldüğü gibi bu filmin XRD pikinde belirgin bir kayma meydana geldiği belirlenmiştir.

Depozisyonundan önce O₂ gazı ile doyurularak -0,80 V ile -0,99 V değerlerinde ve -1,05 V ile -1,16 V değerlerindeki katodik potansiyelerde üretilen filmlerin dislokasyon yoğunlukları ve mikro strain değerleri hemen hemen aynı olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 4.26'da belirtilmiştir. Bu sebeple, aynı şartlar altında -0,80 V ile -0,99 V değerlerindeki katodik potansiyelerde üretilen filmlerin kristalleşmelerinin aynı olduğu, bu filmler için XRD piklerindeki genişleme miktarının aynı olduğu ve XRD piklerinde aynı miktarda kayma meydana geldiği belirlenmiştir. Belirtilen durumların, -1,05 V ile -1,16 V değerlerindeki katodik potansiyelerde üretilen filmler içinde geçerli olduğu düşünülmektedir. Depozisyonundan önce O₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin makro strain değerleri incelendiğinde ilginç bir durum görülmüştür. -0,80 V'den -1,16 V'ye değişen katodik potansiyel değeri ile makro strain değerinin belirgin bir biçimde azaldığı tespit edilmiştir.

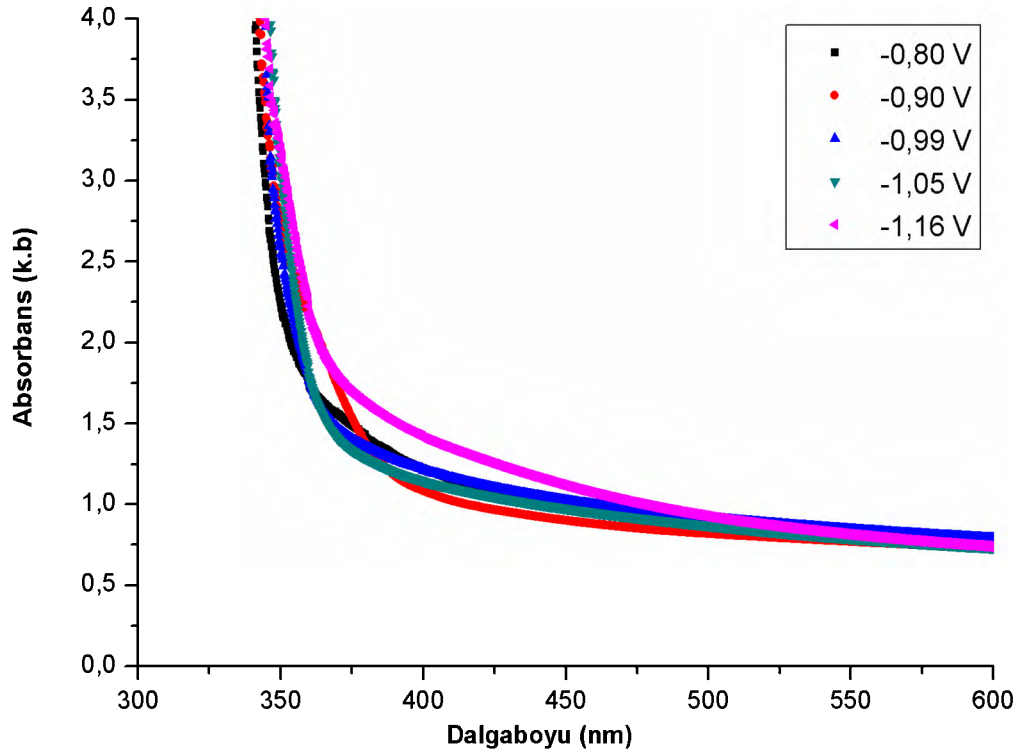
Depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerdeki değişken manyetik alan altında yapılan üretimlerle elde edilen filmlerin Çizelge 4.27'de verilen mikro strain değerleri incelendiğinde iki farklı durum göze çarpmaktadır. Manyetik alan etkisi altında -0,99 V'de üretilen film haricinde -0,80 V ve -1,16

V'daki katodik potansiyelde üretilen bütün filmlerin, aynı katodik potansiyelerde depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerden daha küçük ortalama strain ve mikro strain sahip oldukları açıkça görülmektedir. Bu durumda, Çizelge 4.26 ve Çizelge 4.27'de görüldüğü gibi, manyetik alan etkisi altında XRD piklerindeki genişleme miktarının azaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

Manyetik alan etkisi altında -0,80 V ve -0,90 V'daki katodik potansiyelerde üretilen filmlerde, negatif makro strain göze çarpmıştır. Bu durum pik merkezinin büyük açılara kaydığını göstermektedir. Özellikle bu filmlerin stres ve dislokasyon yoğunluğu değerlerinin diğerlerinden daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bu durum filmlerin yüzey gerilmelerinin artmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Üç yöntem kullanılarak üretilen filmlere ait dalga boyuna karşı absorbans grafikleri sırasıyla Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de verilmiştir.

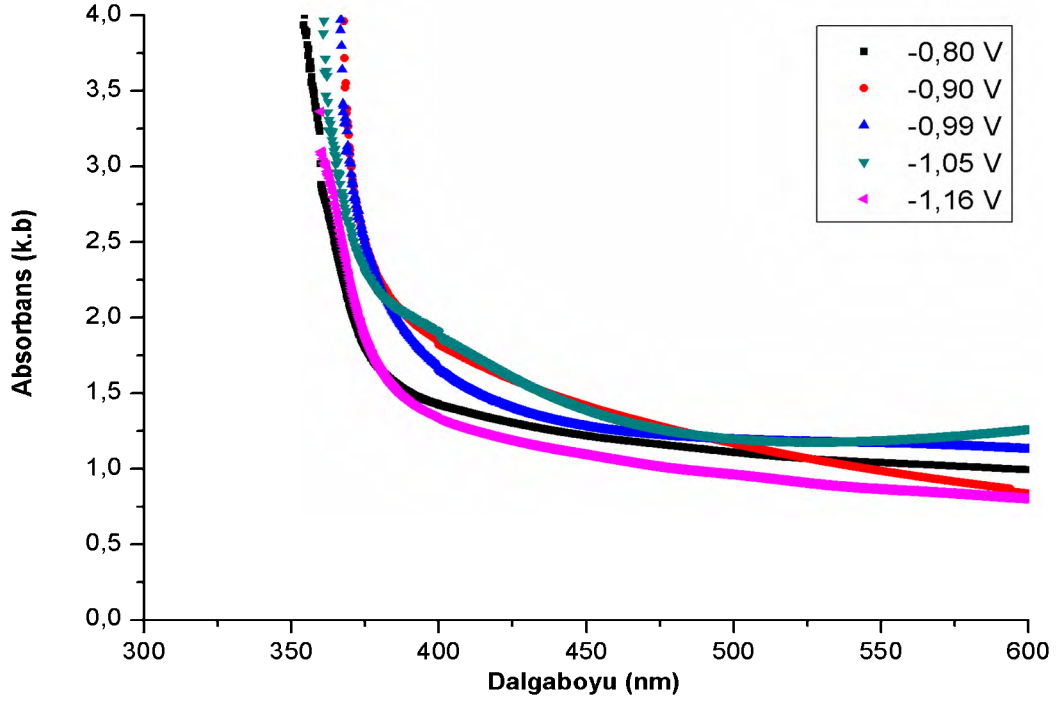
Depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak -0,80 V; - 0,99 V ve -1,05 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin 600 nm ile 362 nm dalgaboyu arasında yaklaşık olarak aynı absorbans gösterdikleri Şekil 4.35'den görülmektedir. Bu filmlerin absorbans değerlerinin 380 nm dalgaboyundan başlayarak 342 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiş oldukları tespit edilmiştir. 342 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında bu filmlerin kuvvetli absorblayıcı özelliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Aynı şartlar altında -0,90 V katodik potansiyel değerinde üretilen film 600 nm ile 342 nm dalgaboyu arasında artan absorbans gösterdiği belirlenmiştir. Bu şartlar altında -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmin ise, 600 nm ile 342 nm arasında artan absorbansa sahip olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla bu iki filmin 342 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında kuvvetli absorblayıcı özellik gösterdikleri sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.35. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgalıbyuna karşı absorbans grafikleri

Şekil 4.36’da gösterilen ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurulduktan sonra üretilen filmlere ait olan absorbans grafikleri incelendiğinde ise, -0,80 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin 600 nm ile 354 nm dalgalıbyu arasında absorbans değerlerinin hemen hemen aynı değerde oldukları tespit edilmiştir. Böylece, bu iki filmin 354 nm dalgalıbyundan daha küçük dalgalıbyolarında kuvvetli absorblayıcı özellik gösterdikleri sonucuna ulaşılmıştır. -1,05 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmin absorbans değerlerinin 600 nm ile 449 nm arasında hemen hemen aynı değerde kaldığı belirlenmiştir. Aynı şartlar altında -0,90 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmin ise, 600 nm ile 449 nm dalgalıbyu arasında artan absorbans göstermiştir. Ayrıca aynı filmlerin absorbans değerlerinin 449 nm dalgalıbyundan başlayarak 360 nm dalgalıbyuna doğru keskin bir artış gösterdikleri ve 360 nm dalgalıbyundan daha küçük dalgalıbyolarında kuvvetli absorblayıcı oldukları tespit edilmiştir. Son olarak, -0,99 V’da üretilen filmin absorbansı 600 nm ile 366 nm dalgalıbyuna doğru keskin bir

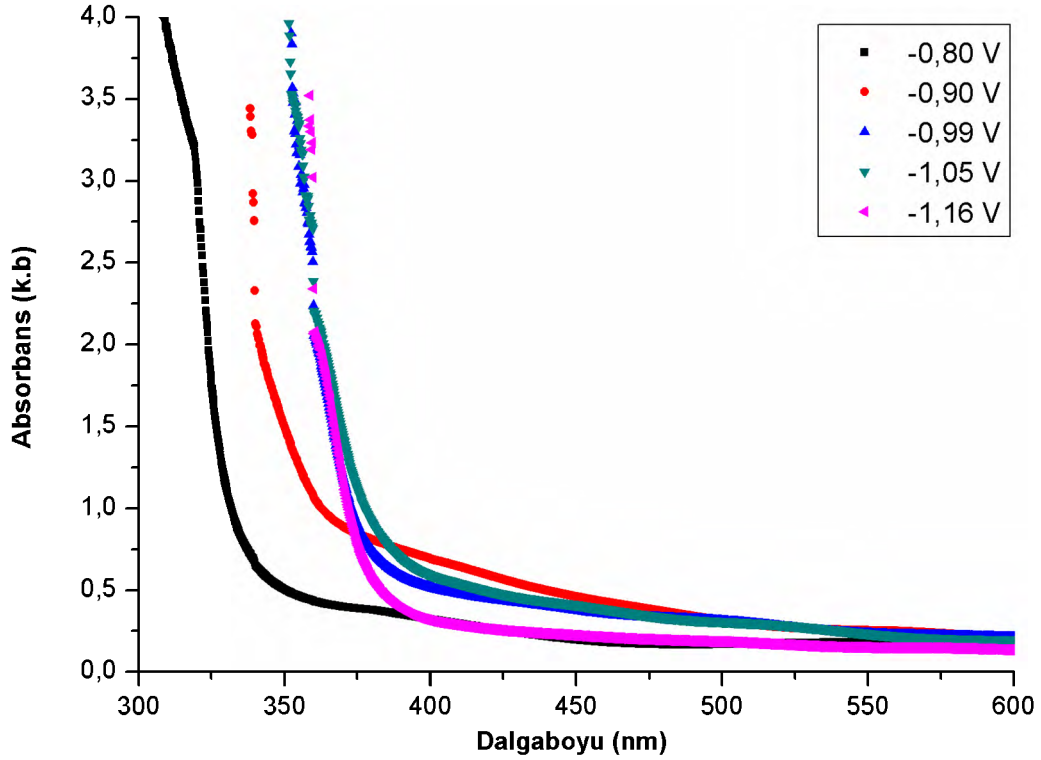
artış göstermiştir. Bu nedenle bu filmin 366 nm'den daha küçük dalgalıboylarında kuvvetli absorblayıcı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.36. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon dan önce O_2 gazıyla do yurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgalıbo yuna karşı absor bans grafikleri

6,50 mT de ğerindeki de ğişken manyetik alan altında üretilen filmler arasında -0,80 V ve -0,90 V katodik potansiyelde üretilen filmler hariç di ğer tüm filmlerin 600 ile 383 nm dalgalıbo yu arasında neredeyse hiç de ğişmeyen absor bans gösterdikleri belirlenmiştir. Bu durum Şekil 4.37'den görülmektedir. Özellikle, manyetik alan altında -0,80 V ve -0,90 V katodik potansiyellerde üretilen filmlerin absor bansı ise sırasıyla 338 nm ve 364 nm dalgalıbo yundan sonra hızlı bir biçimde artmaya başlamıştır. -0,80 V katodik potansiyelde üretilen film 309 nm ve -0,90 V katodik potansiyelde üretilen filmin ise 337 nm'den daha küçük dalgalıbo yunda kuvvetli absorblayıcı oldu ğu bulunmuştur. Sonuç olarak, manyetik alan altında üretilen filmler ile di ğer iki yöntemle elde edilen filmler kıyaslandığında, manyetik alanın etkisiyle üretilen filmlerde daha düşük

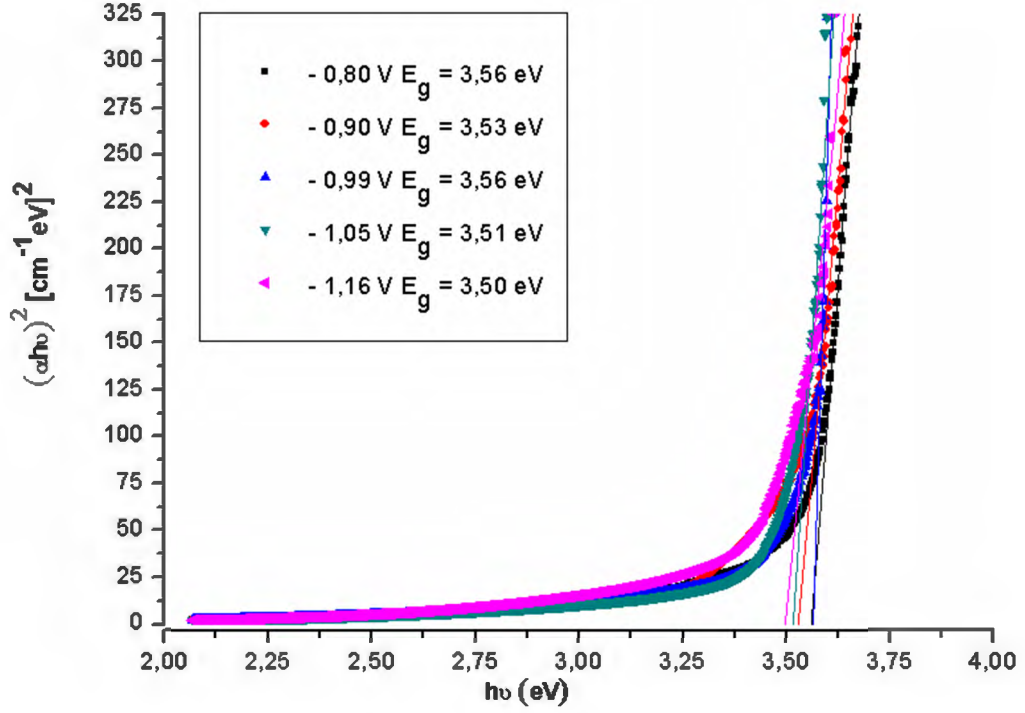
absorbans görüldüğü belirlenmiştir. Özellikle belirtmelidir ki, bu filmlerin kuvvetli absorblayıcı özellik gösterdikleri dalgaboyları daha da küçülmüştür.



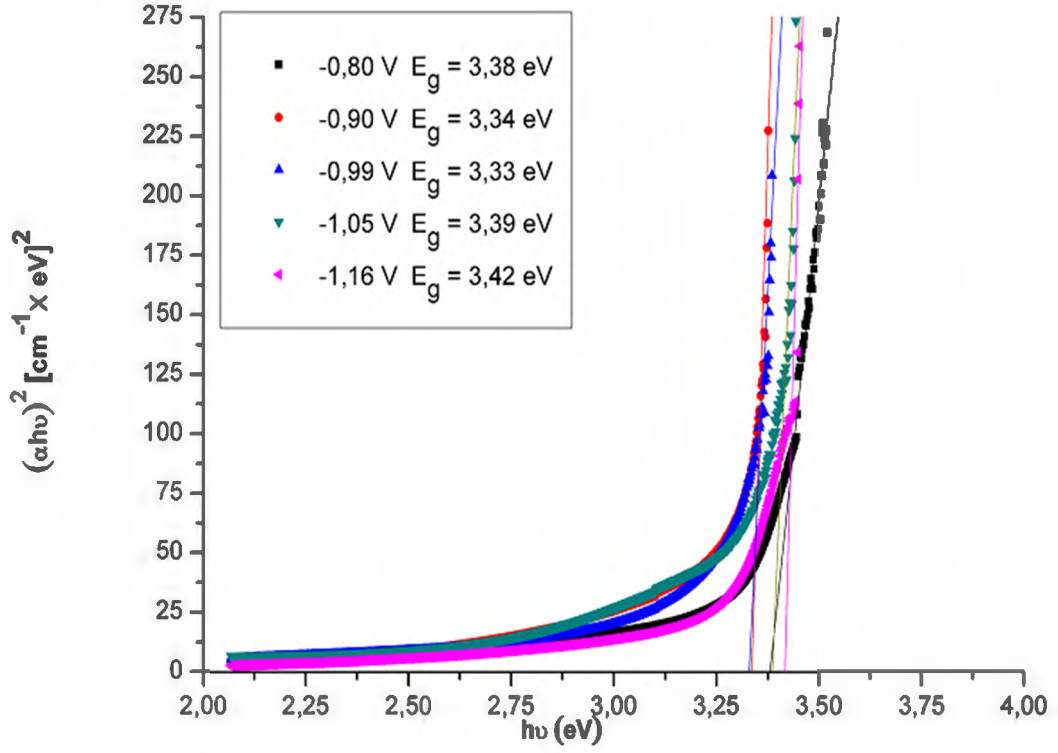
Şekil 4.37. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyon önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbans grafikleri

Şekil 4.38, Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da üç yöntem kullanılarak üretilen filmlere ait (hv) 'ye karşı $(\alpha hv)^2$ grafikleri ve bu grafiklerden elde edilen yasak enerji aralıkları sırasıyla verilmiştir. Depozisyon önce O_2 gazı ile doyurulduktan sonra üretilen filmlerin yasak enerji aralığının, depozisyon süresince O_2 gazıyla doyurularak üretilen filmlerin yasak enerji aralığından belirgin biçimde daha küçük olduğu görülmüştür. Bu durumun, O_2 gazıyla doyurularak üretilen filmlerin daha ince olması ve tane büyüklüklerinin daha büyük olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Çünkü yasak enerji aralığının tane büyüklüğü arttıkça azaldığı ve film kalınlığı arttıkça azaldığı literatürdeki çalışmalarda belirtilmiştir. Ayrıca, özellikle -0,80 V ve -0,90 V katodik potansiyel değerlerinde 6,50 mT manyetik alan uygulanarak film üretimi gerçekleştirildiğinde yasak enerji

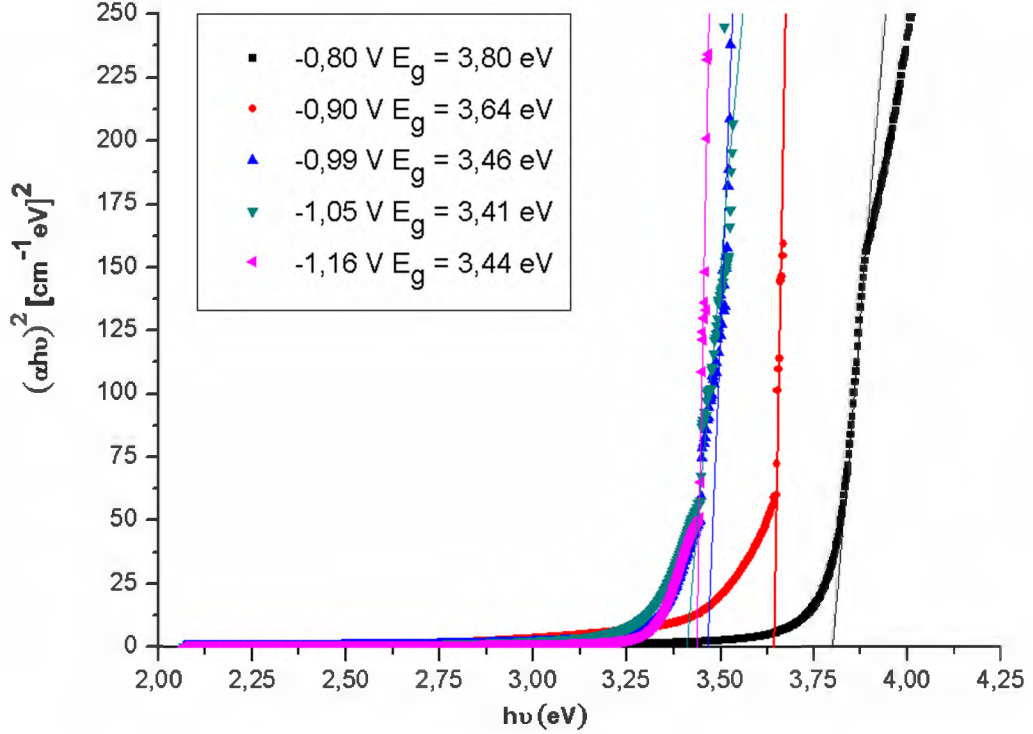
aralığının aynı şartlar altında manyetik alan kullanılmadan diğer yöntemlerle elde edilen filmlere kıyasla baskın bir biçimde arttığı görülmüştür. Bu durumun, filmlerin örgü parametrelerinin değişmesine, filmlerin c/a oranlarının literatürdeki ideal değerlerinden sapmasına ve filmlerin kristal yapılarının ideallikten uzaklaşmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.38. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri

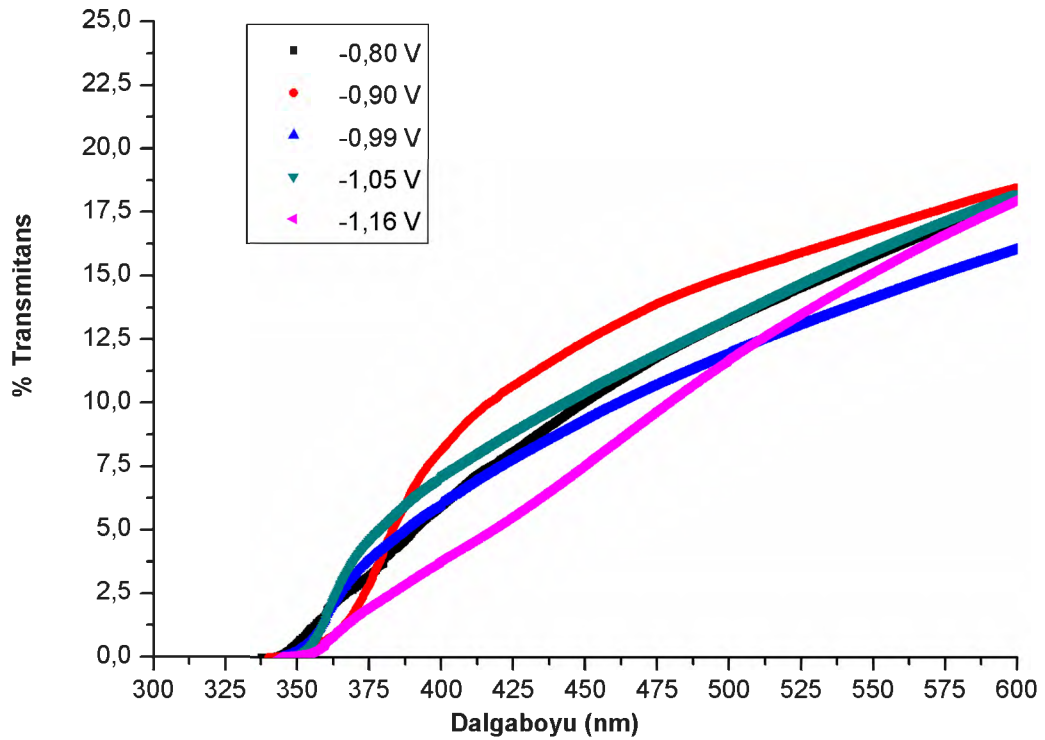


Şekil 4.39. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri

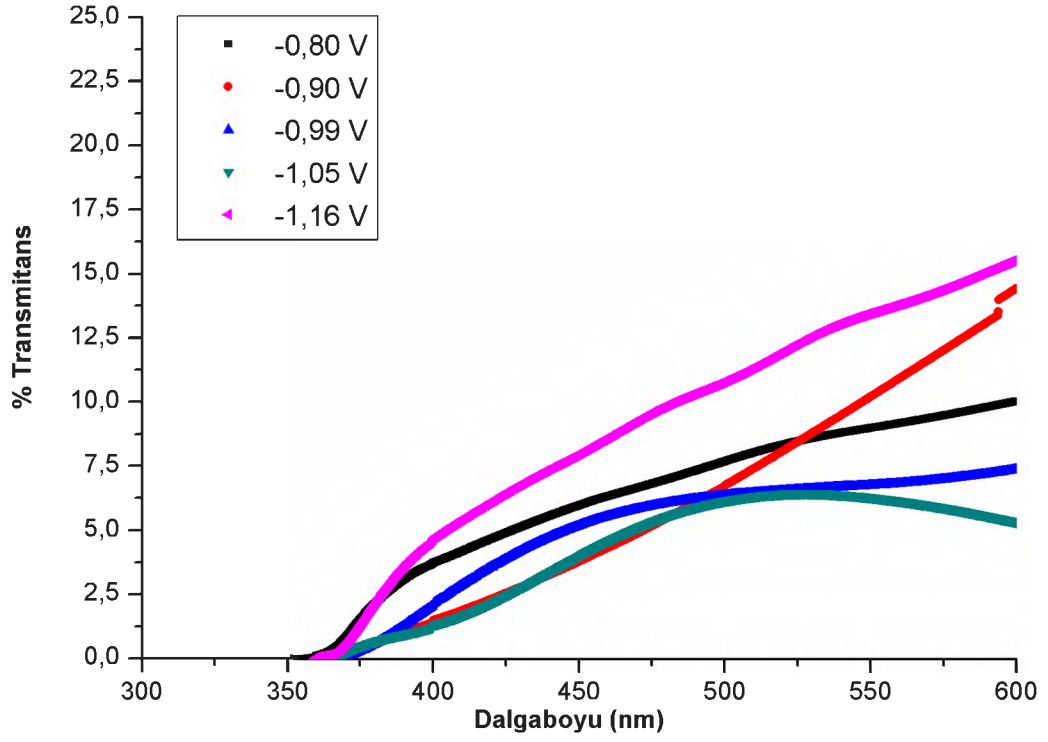


Şekil 4.40. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında üretilen ZnO filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri

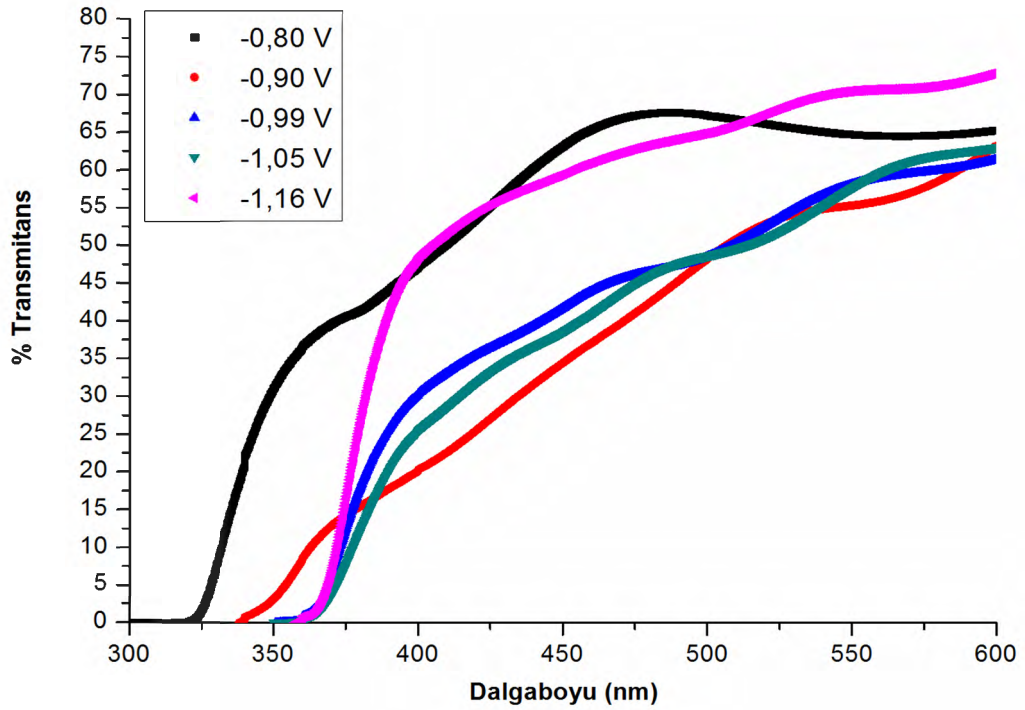
Her üç yöntem ile üretilen ZnO filmlerine ait olan dalgaboyuna karşı transmittans grafikleri sırasıyla Şekil 4.41, Şekil 4.42 ve Şekil 4.43’de gösterilmiştir. Tüm grafikler incelendiğinde, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra manyetik alanlı üretilen filmlerin transmittans değerlerinin belirgin bir biçimde diğer iki yöntemle üretilen filmlerden daha büyük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde ve depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra manyetik alan kullanılarak üretilen filmlerin film kalınlıklarının küçük olmasına dayanarak daha büyük transmittans gösterdikleri düşünülmektedir. Dikkat çekici başka bir durum ise, aynı şartlar altında -0,80 V ve -0,90 V’da üretilen filmlerin depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra üretilen filmlerden biraz daha kalın olmalarına rağmen belirgin biçimde daha yüksek transmittans göstermeleridir.



Şekil 4.41. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak ve depozisyon esnasında O₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmittans grafikleri



Şekil 4.42. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmittans grafikleri



Şekil 4.43. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmittans grafikleri

Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da depozisyon esnasında O₂ gazıyla doyurularak elde edilen filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki görüntüleri verilmiştir.

Şekil 4.44(a) ve (b)'de gösterilen sırasıyla -0,80 V ile -0,90 V katodik potansiyelde üretilen filmlerin yüzey görüntüleri incelendiğinde, taban yüzeyine dik farklı büyüklükteki taneciklerin oluşumu görülmektedir. Bu yüzey görüntülerinde film yüzeyine dik ve farklı yönlerdeki plakaların oluşumu da görülmektedir. Ayrıca, alt tabanda kümeli halde bulunan farklı yapıdaki kristallerin oluşumu ve plakaların üstünde kümeli halde bulunan farklı yapıdaki taneciklerin oluşumunda üretilen filmlerin yüzeyinde yer almaktadır.

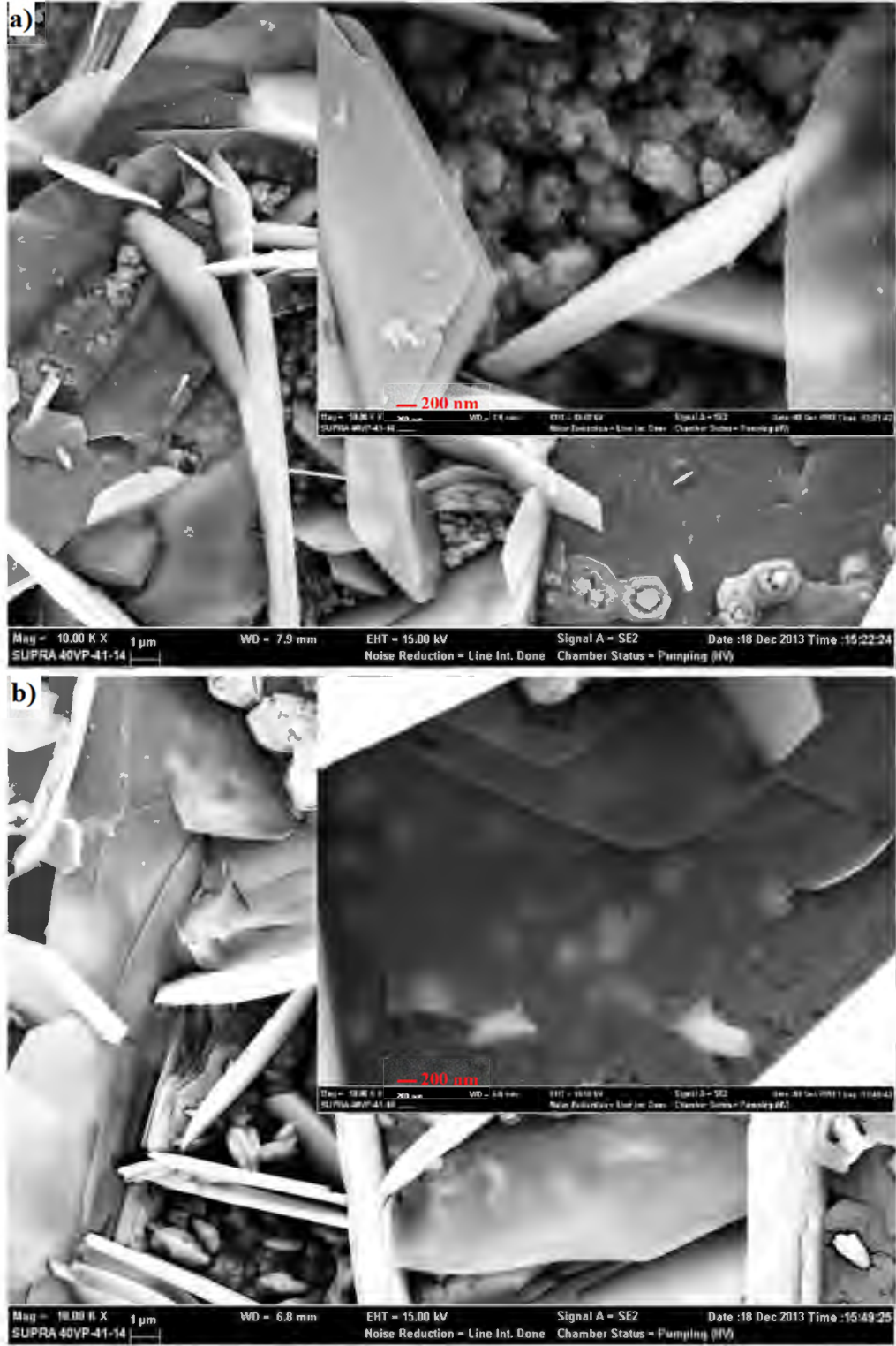
Şekil 4.44(a)'da yüzeye dik farklı büyüklükteki taneciklerin ortalama boyu 249 nm olarak hesaplanmıştır. Aynı yüzeydeki plakaların ortalama boyu 12,58 µm ve ortalama eni 83 nm olarak bulunmuştur. Alt tabanda kümeli halde bulunan farklı büyüklükteki kristallerin ortalama boyu 684 nm olarak belirlenmiştir. Plakaların üstünde kümeli halde bulunan farklı büyüklükteki taneciklerin ortalama boyutu 2,54 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.44 (b)'de yer alan, alt tabanda bulunan farklı büyüklükteki taneciklerin ortalama boyu 1,15 µm olarak belirlenmiştir. Görüntü yüzeyindeki dik ve farklı yönlerdeki plakaların ortalama boyu 14,33 µm ve ortalama eni 181 nm olarak hesaplanmıştır. Plakaların üstünde kümeli halde bulunan farklı büyüklükteki kristallerin ortalama boyu 3,10 µm olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.45(a)'daki yüzey görüntüleri incelendiğinde, film yüzeyine genelde dik olarak yönelmiş dilimlerin oluşumu görülmektedir. Bu dilimlerin ortalama boyu 9,32 µm ve ortalama eni 1,40 µm olarak belirlenmiştir.

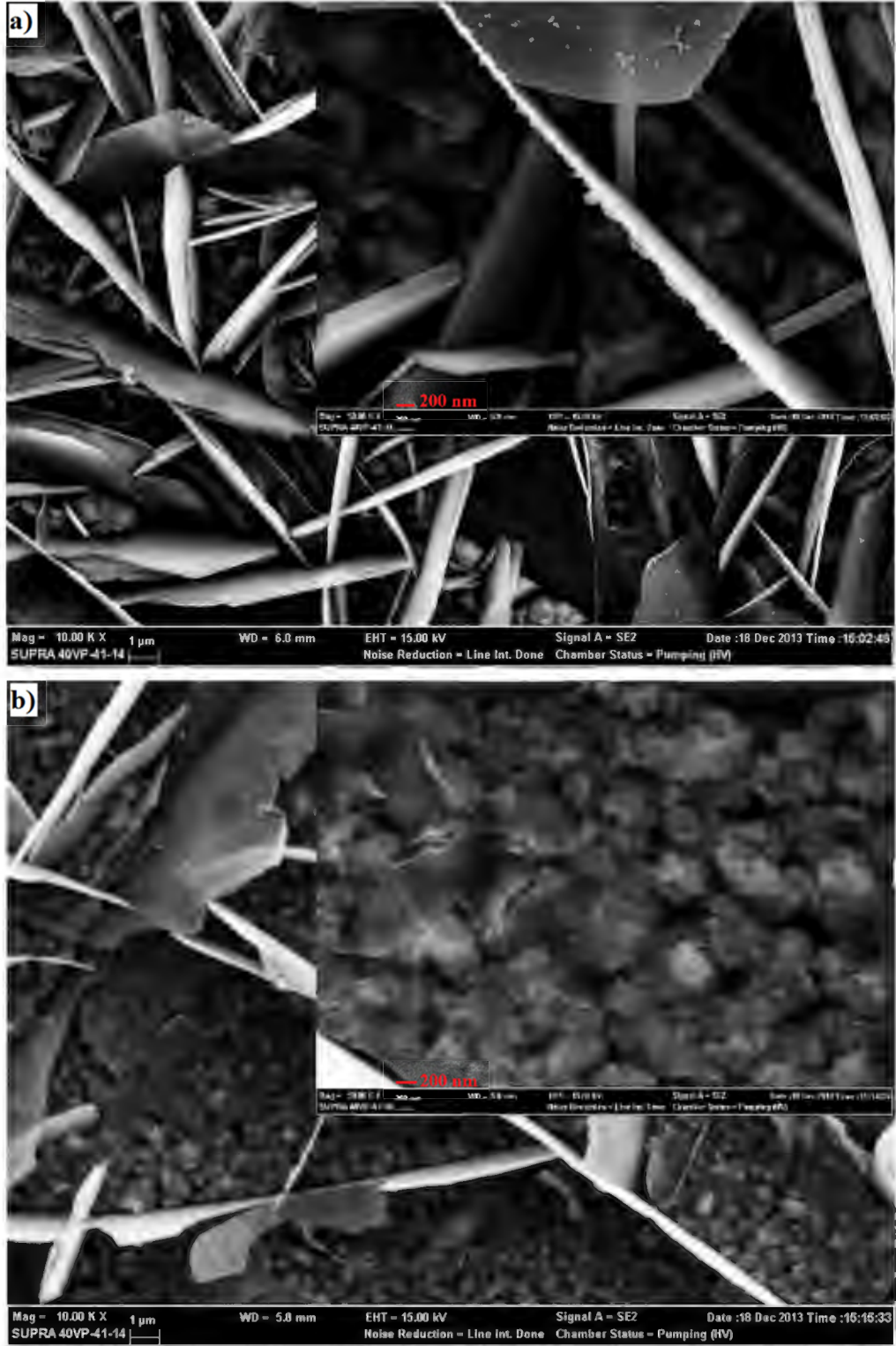
Şekil 4.45(b)'deki yüzey görüntüleri incelendiğinde ise, film yüzeyinde seyrek biçimde dilimlerin oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, alt tabanda farklı yapıda taneciklerin oluşumu belirlenmiştir. Yüzey görüntüsündeki bu dilimlerin ortalama boyu 14,82 µm ve ortalama eni 178 nm olarak ölçülmüştür. Aynı görüntünün alt tabanında farklı yapıda bulunan taneciklerin ortalama boyu 600 nm olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.46'daki yüzey görüntüsü incelendiğinde, film yüzeyine paralel plakaların oluşumu, alt tabanda bulunan pullu yapının oluşumu görülmektedir.

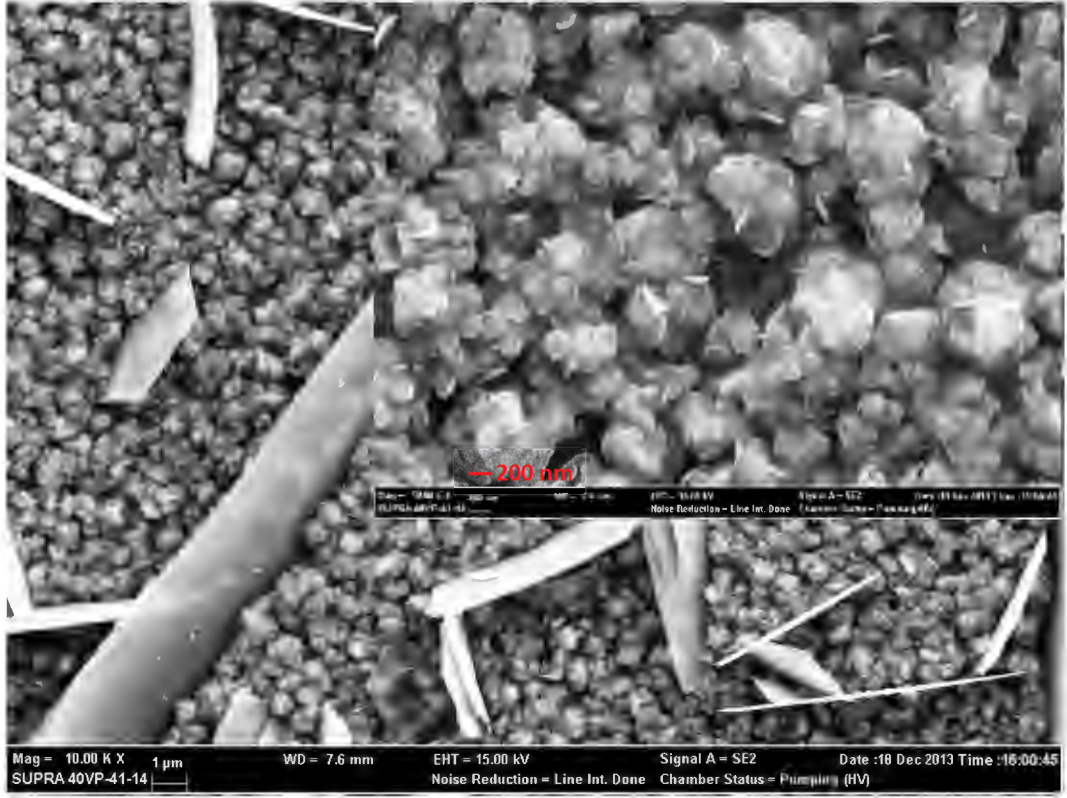
Film yüzeyinde bulunan plakaların ortalama boyu 9,53 μm ve ortalama eni 130 nm olarak hesaplanmıştır. Alt tabanda farklı yapıda bulunan farklı büyüklükteki pullu yapının ortalama boyu 520 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.44. Zn(NO₃)₂·6H₂O kullanılarak ve depozisyon esnasında O₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile (a) -0,80 V (b) -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.45. Zn(NO₃)₂·6H₂O kullanılarak ve depozisyon esnasında O₂ gazıyla doyularak elde edilen çözeltiler ile (a) -0,99 V (b) -1,05 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



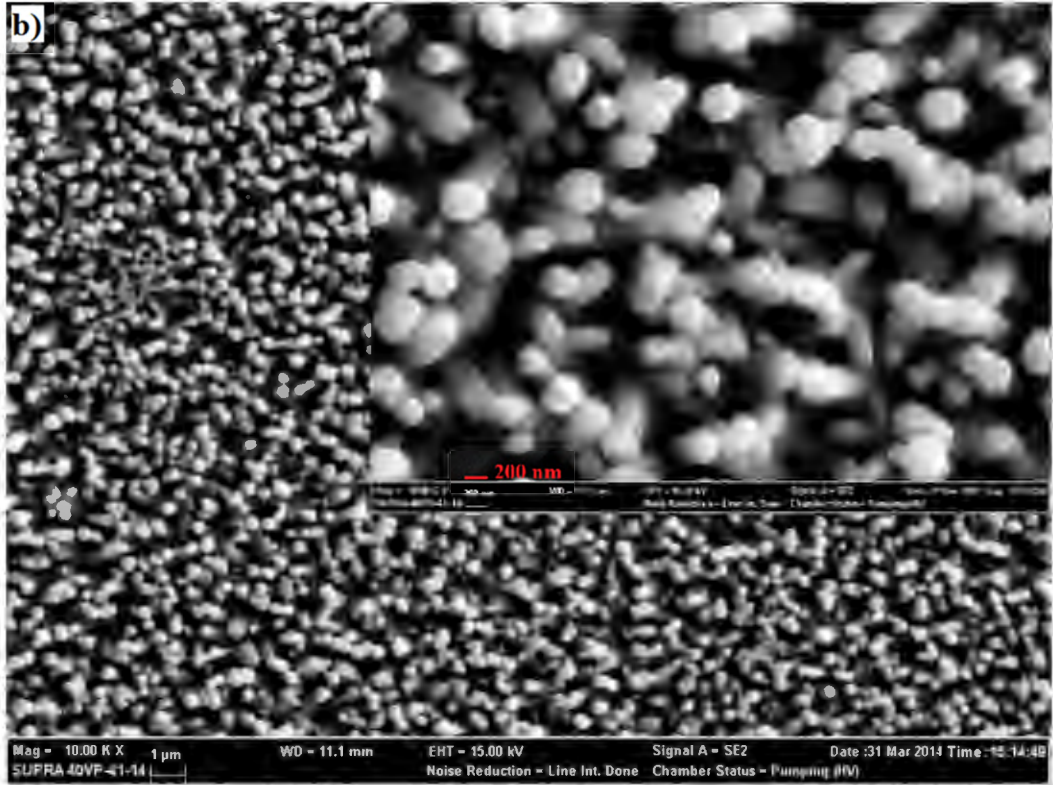
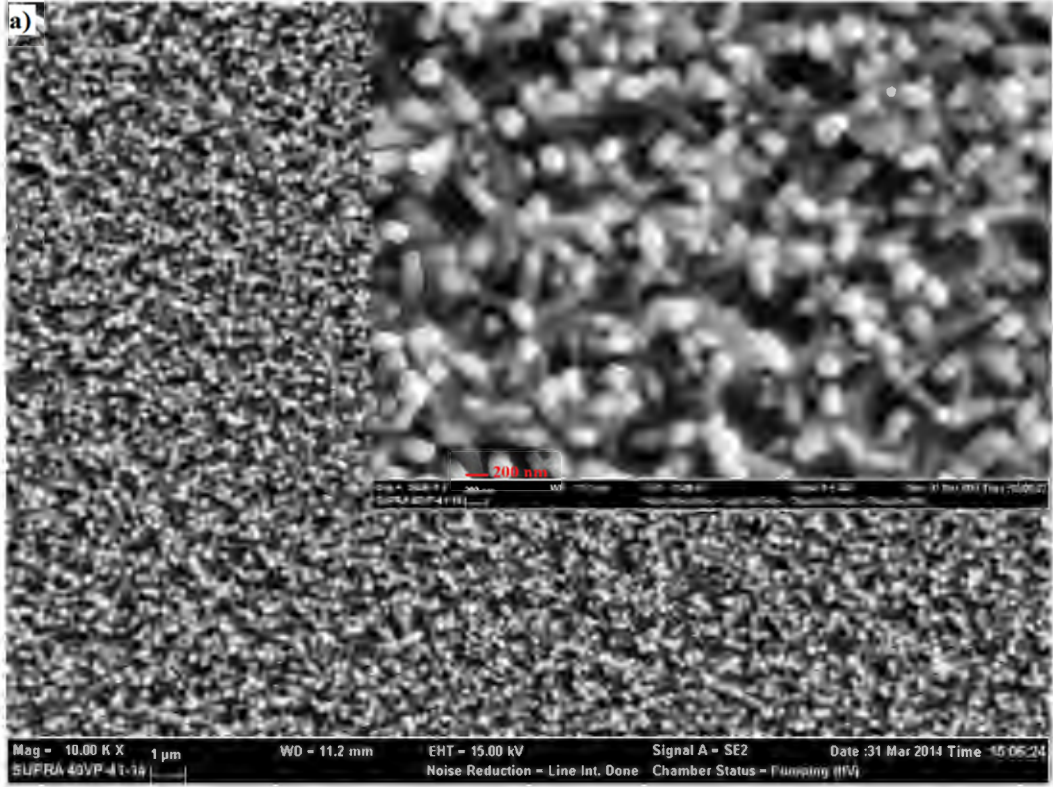
Şekil 4.46. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak, sırasıyla - 0,80V; -0,90 V; -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.47, Şekil 4.48 ve Şekil 4.49’da verilmiştir.

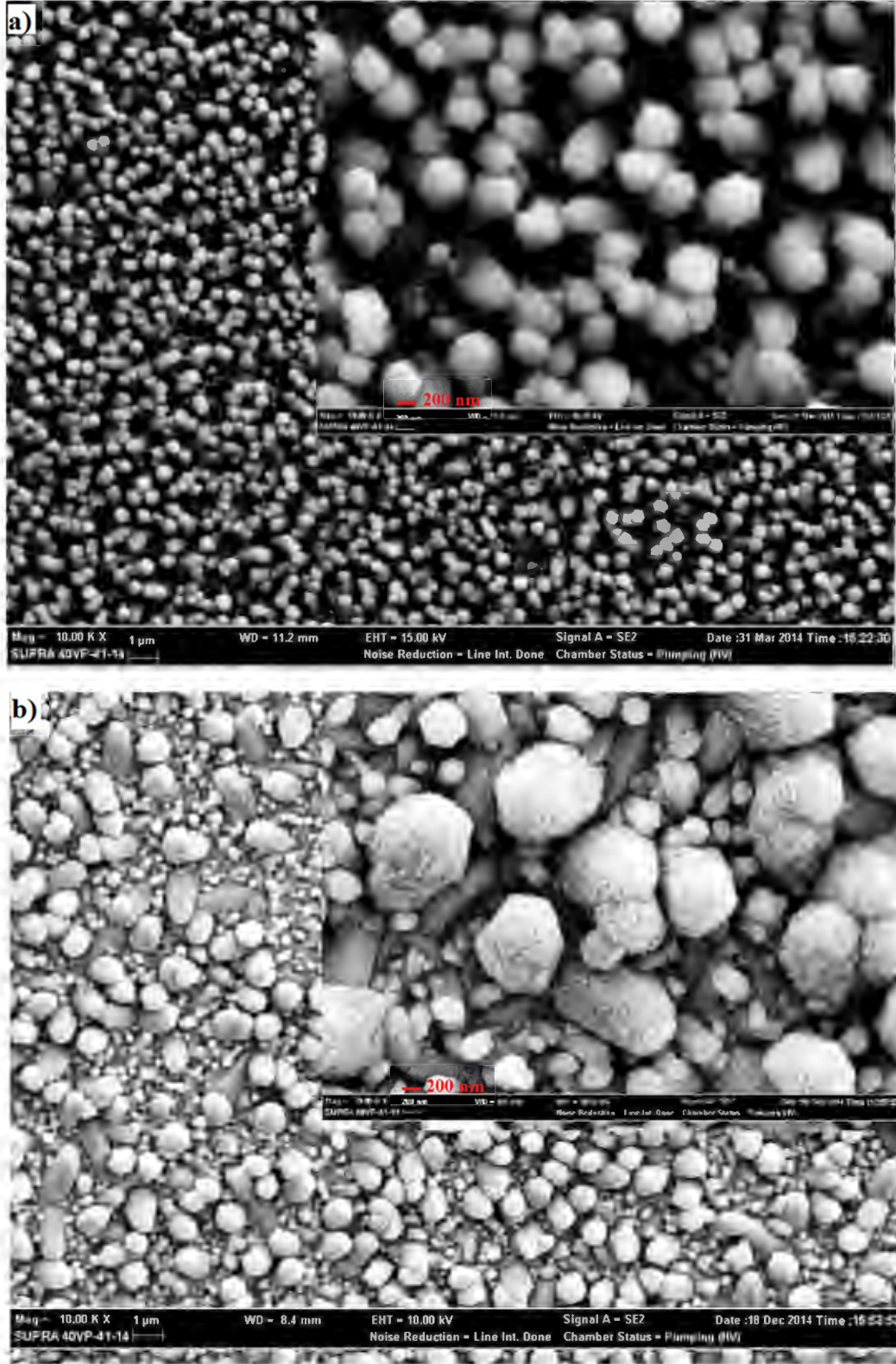
Şekil 4.47(a)’daki yüzey görüntüsü incelendiğinde, taban yüzeyine göre dik ve açılı yönelmiş farklı çaplarda uçları küt çubuklar görülmektedir. Sözü edilen çubuklar seyrek biçimde yapıda yer almaktadır ve ortalama çapları 124 nm ile 239 nm arasında değişmektedir. Şekil 4.47(b)’deki yüzey görüntüsü incelendiğinde, bir önceki yüzeye göre daha seyrek biçimde belirtilen çubukların bulunduğu görülmektedir. Uçları küt olan bu çubukların ortalama çaplarının 156 nm ile 338 nm arasında değiştiği belirlenmiştir.

Şekil 4.48(a)'daki yüzey görüntüsüne bakıldığında, Şekil 4.47'deki yapılara nazaran daha sıkı fakat çapları birbirinden oldukça farklı uçları yuvarlak çubukların varlığı gözükmemektedir. Sözü edilen bu çubukların ortalama çaplarının 563 nm ile 128 nm arasında değiştiği hesaplanmıştır. Şekil 4.48(b)'deki yüzey görüntüsü incelendiğinde ise, hem ince hem kalın uçları yuvarlak farklı çaplarda çubuklar gözlenmektedir. Çubukların kalın olanlarının çapları 1,14 µm ince olanlarının ise 523 nm olarak ölçülmüştür. Sözü edilen bu çubukların taban yüzeyine göre farklı açılarda yönelmiş oldukları belirlenmiştir.

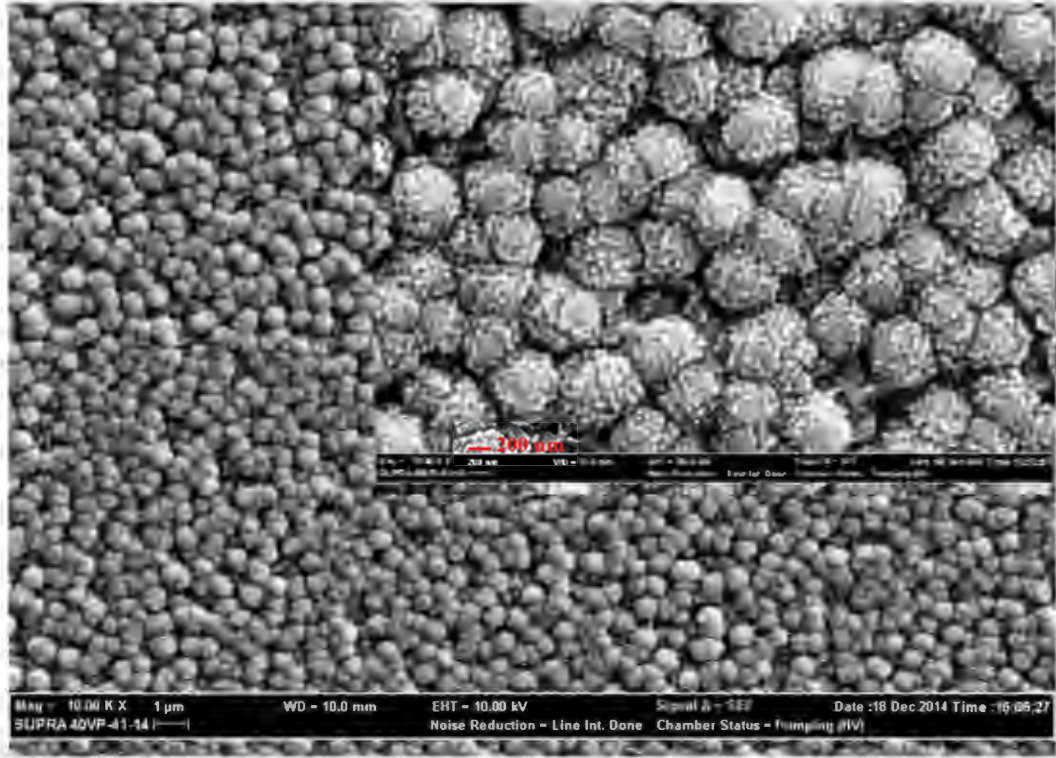
Şekil 4.49'da ise, taban yüzeyine göre genellikle dik yönelmiş farklı çaplarda uçları yuvarlak çubuklar görülmektedir. Çubukların ortalama çapları 636 nm olarak ölçülmüştür. Bu çubukların sıkı bir biçimde yapıda yer aldığı belirlenmiştir. Ancak, çubukların uçlarının belirgin biçimde parçalanmış olması dikkati çekmektedir.



Şekil 4.47. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depoizasyondan önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile (a) -0,80 V (b) -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



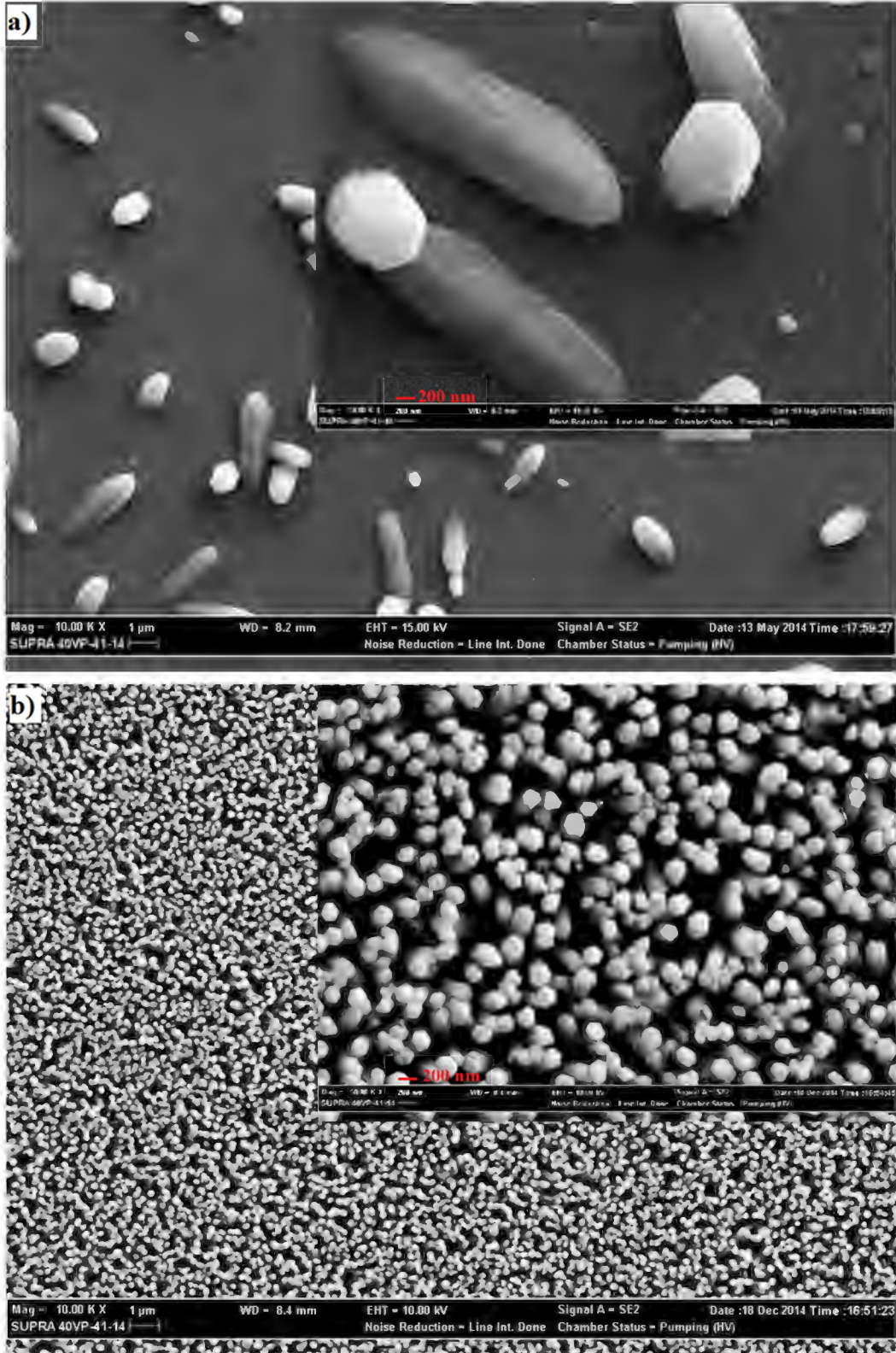
Şekil 4.48. Zn(NO₃)₂·6H₂O kullanılarak ve depozisyonadan önce O₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile (a) -0,99 V (b) -1,05 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



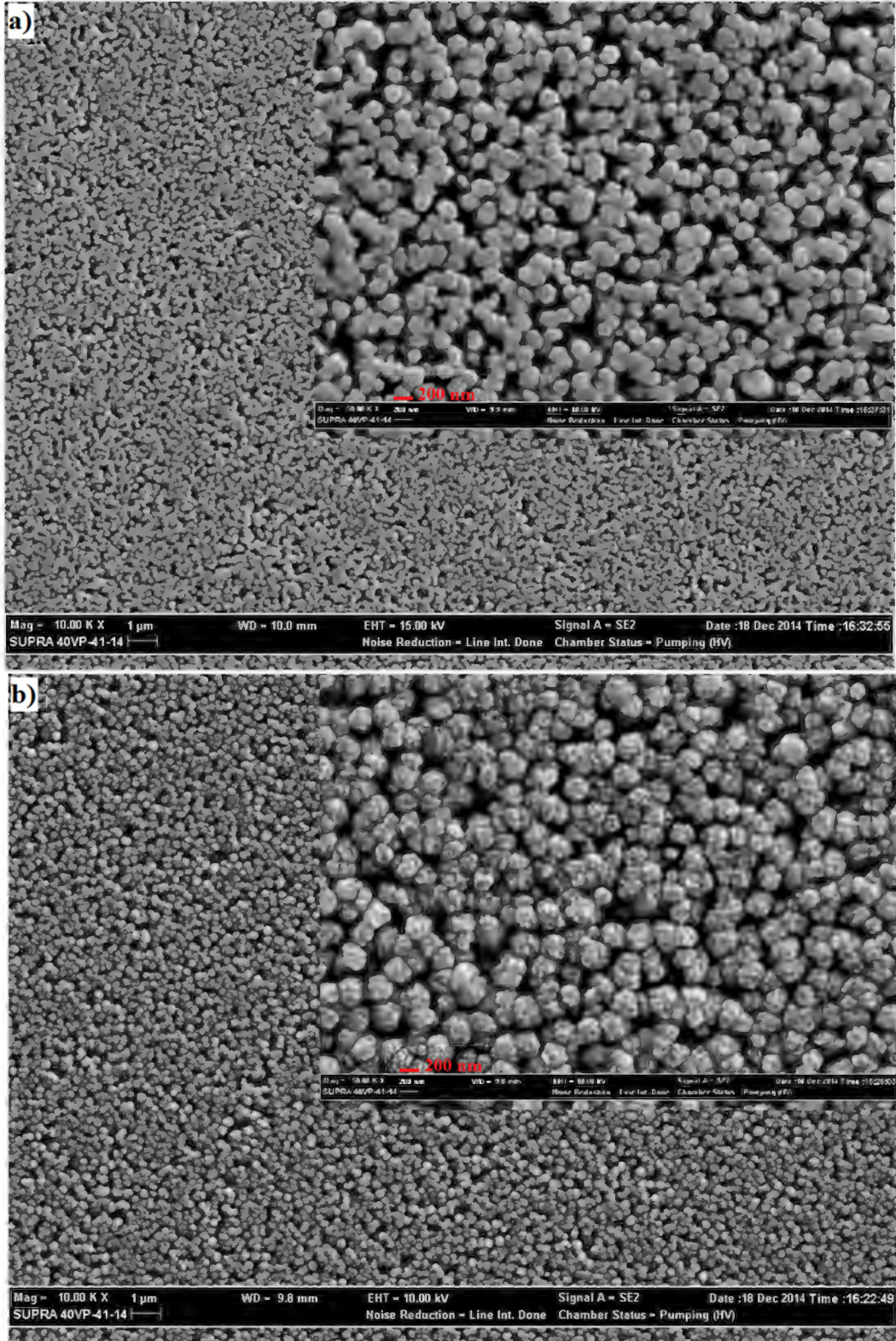
Şekil 4.49. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak ve depozisyon öncesi O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile $-1,16$ V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Sırasıyla $-0,80V$; $-0,90$ V; $-0,99$ V; $-1,05$ V ve $-1,16$ V katodik potansiyel değerleri için, depozisyon öncesi O_2 gazıyla doyurularak ve manyetik alan altında yapılan üretilere ait 10000 ve 50000 büyütmedeki yüzey görüntüleri Şekil 4.50, Şekil 4.51 ve Şekil 4.52’de gösterilmektedir.

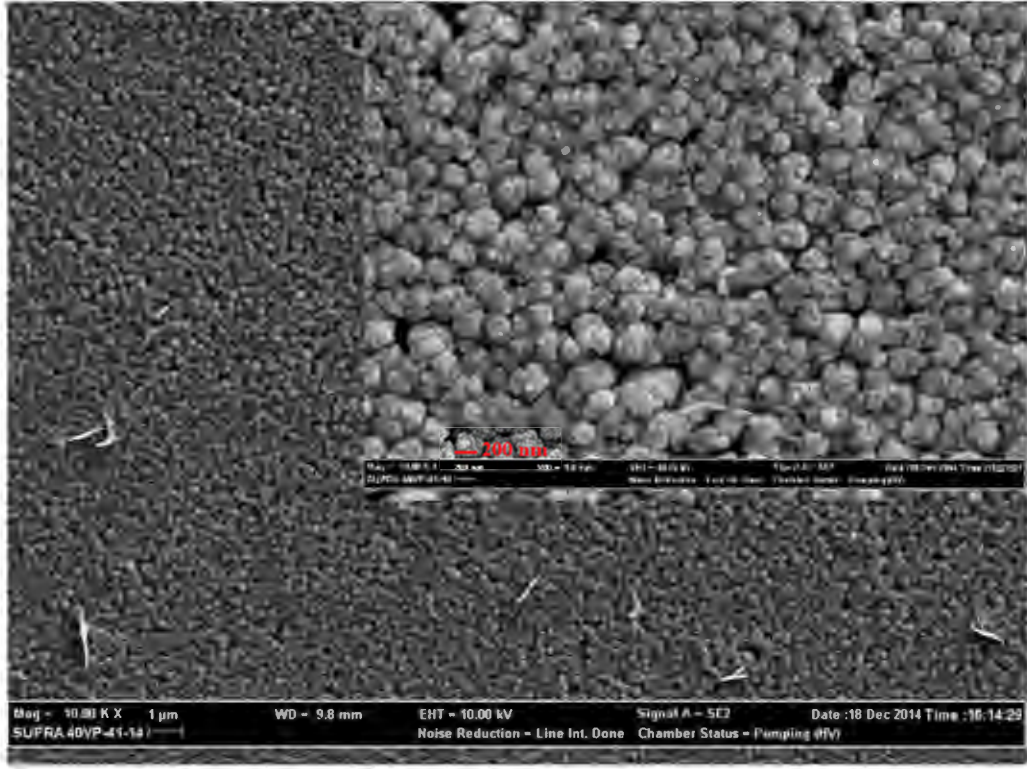
Şekil 4.50(a) incelendiğinde, çok seyrek ve dağılmış bir biçimde çubukların yer aldığı görülmüştür. Bu çubukların ortalama çaplarının, 133 nm ile 400 nm arasında değiştiği ölçülmüştür. Şekil 4.50(b) ve Şekil 4.51(a)’daki yüzey görüntüleri incelendiğinde, taban yüzeyine göre dik yönelmiş farklı çaplarda çubukların oluşumu görülmektedir. Ancak, Şekil 4.51(a)’daki yüzey görüntüsündeki çubuklar Şekil 4.50(b)’ye kıyasla daha sıkı yapıda oluşmuştur. Ayrıca her iki yüzey görüntüsündeki çubukların ortalama çapları sırasıyla, 155 nm ile 555 nm ve 133 nm ile 556 nm arasında değişmektedir. Şekil 4.51(b) ve Şekil 4.52 yüzey görüntüleri incelendiğinde, farklı çaplarda fibere benzeyen çok sıkı bir biçimde taban yüzeyini doldurmuş çubuklar görülmüştür. Sözü edilen çubukların, ortalama çapları 133 nm ile 533 nm arasında değişmektedir.



Şekil 4.50. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyon öncesi O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında (a) -0,80 V (b) -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri

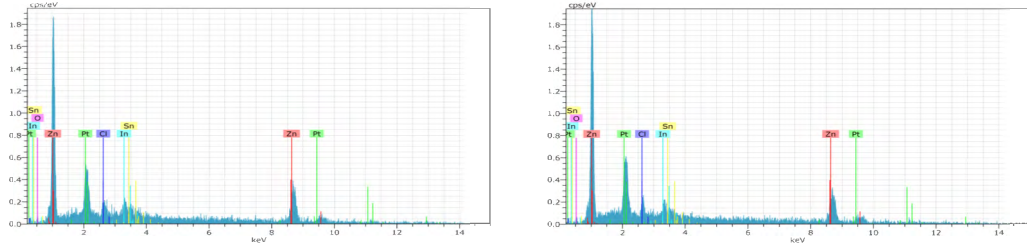


Şekil 4.51. Zn(NO₃)₂·6H₂O kullanılarak, depozisyon öncesi O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında (a) -0,99 V (b) -1,05 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.52. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyonun önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri

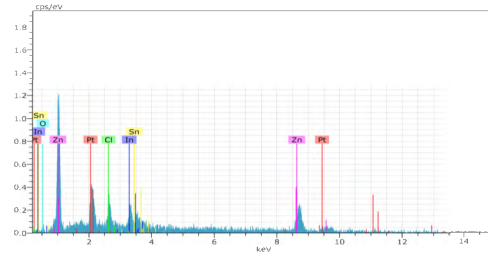
Farklı potansiyel değerlerinde, depozisyon sırasında O_2 gazı ile doyurularak üretilen filmlerin EDX grafikleri Şekil 4.53'de ve EDX analiz sonuçları Çizelge 4.29'da verilmektedir. Çizelge 4.29 incelendiğinde tüm potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin EDX analizleri incelendiğinde O oranının Zn oranından düşük olduğu dikkati çekmektedir.



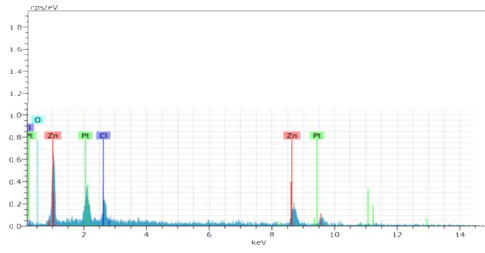
Bölgesel

Nesne

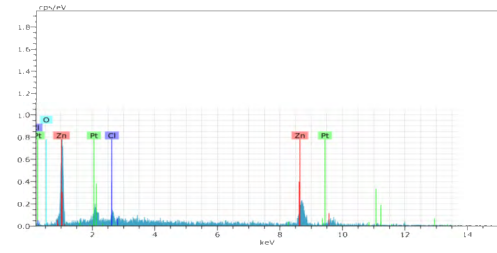
a



b

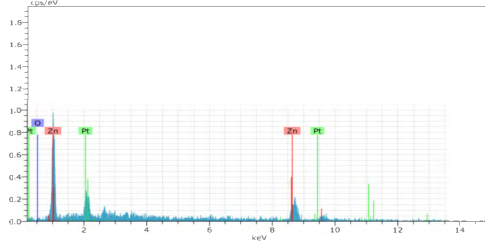


Bölgesel

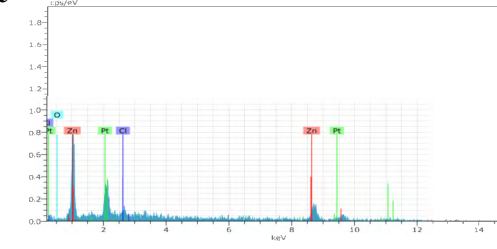


Nesne

c

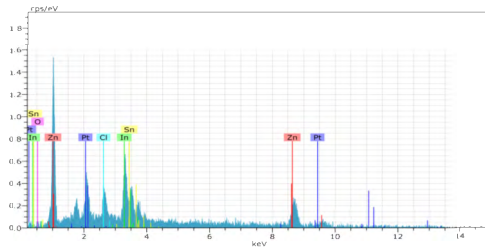


Bölgesel

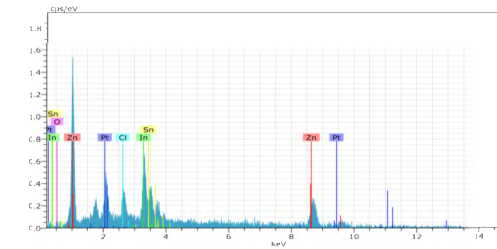


Nesne

d



Bölgesel



Nesne

e

Şekil 4.53. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak (a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) -1,05 V (e) -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin EDX grafikleri

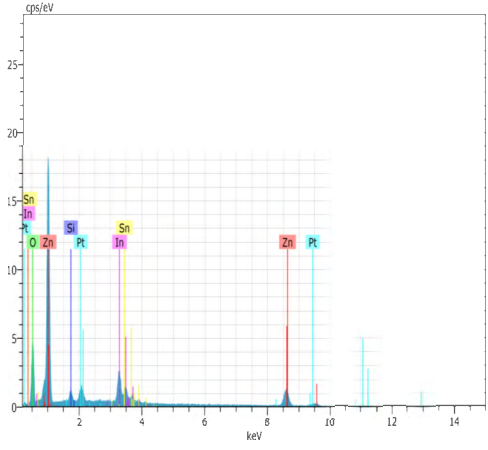
Çizelge 4.29. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak, depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak (a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) -1,05 V (e) -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde elde edilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları

Katodik Potansiyel	-0,80 V		-0,90 V	-0,99 V	
Element	Bölgesel	Noktasal	Bölgesel	Bölgesel	Noktasal
Zn (%)	64	62	56	74	62
O (%)	16	15	14	18	15
Katodik Potansiyel	-1,05 V		-1,16 V		
Element	Bölgesel	Noktasal	Bölgesel	Noktasal	
Zn (%)	61	70	41	49	
O (%)	15	17	12	12	

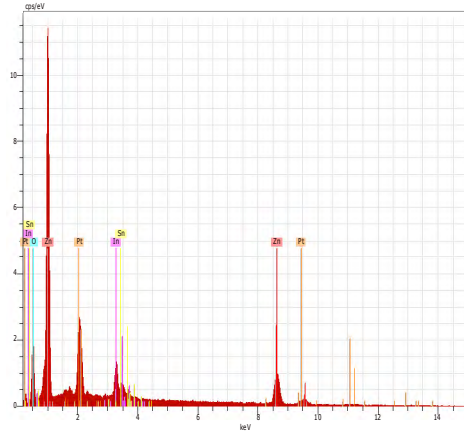
Şekil 4.54’de depozisyon önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin EDX grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerin ait olduğu SEM gömüntüleri incelendiğinde yüzeylerin homojen yapıda oldukları görülmektedir. Bundan dolayı, her yüzeyin belirli bölgesinin EDX analizleri yapılmıştır. Yüzeylerin bölgesel EDX analiz sonuçları Çizelge 4.30’da verilmiştir. Depozisyon sırasında O₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerin EDX analizlerinden gözlenen durum depozisyon önce O₂ gazı ile doyurularak üretilen filmlerde de görülmektedir. Katodik potansiyel değeri düşük iken O oranı yüksek ve katodik potansiyel değeri yüksek iken Zn oranı daha yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.30. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak, depozisyon önce O₂ gazıyla doyurularak (a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) -1,05 V (e) -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde elde edilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları

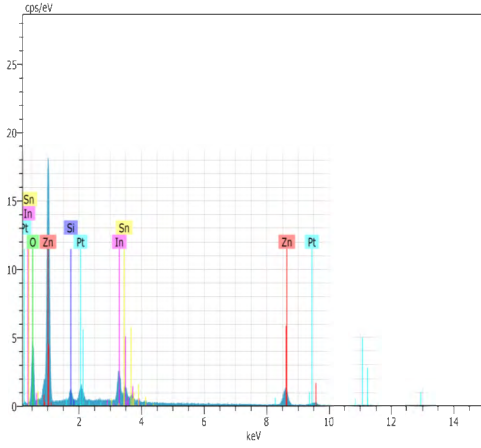
Katodik Potansiyel	-0,80 V	-0,90 V	-0,99 V	-1,05 V	-1,16 V
Element	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel
Zn (%)	20	31	42	37	45
O (%)	64	61	53	54	50



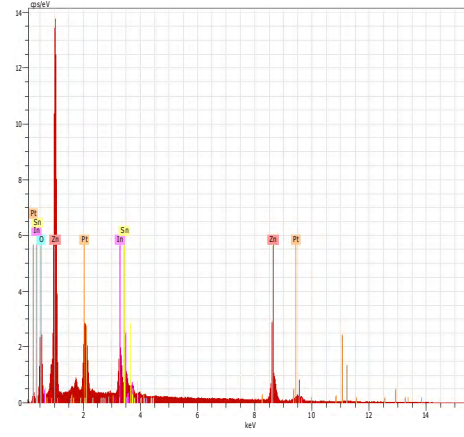
**Bölgesel
a**



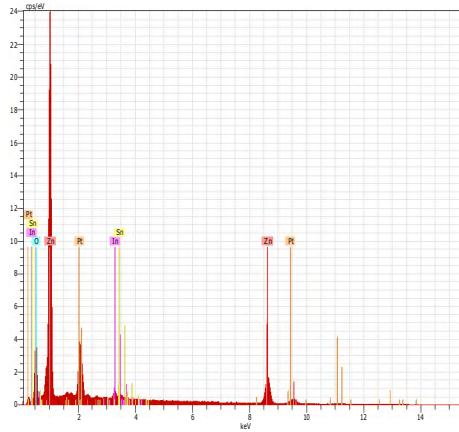
**Bölgesel
b**



**Bölgesel
c**



**Bölgesel
d**



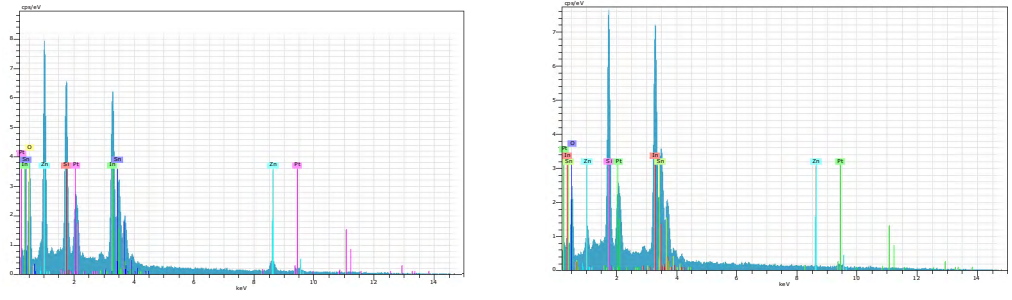
**Bölgesel
e**

Şekil 4.54. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak **(a)** -0,80 V **(b)** -0,90 V **(c)** -0,99 V **(d)** -1,05 V **(e)** -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin EDX grafikleri

Depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyruulan ve manyetik alan altında üretilen filmlerin EDX grafikleri Şekil 4.55’de verilmiştir. Şekil 4.55(a)’da hem tabanın hem de çubuksu yapının EDX grafikleri görülmektedir. Benzer biçimde, Şekil 4.55.(e)’de yüzeyinde rastlanan seyrek parçacıkların EDX grafikleri verilmektedir. Şekil 4.55’de verilen diğer EDX grafikleri EDX’i alınan yüzeylerin homojen olmasından dolayı yüzeylerin belirli bölgelerinin EDX analizlerini yansıtmaktadır. Yapılan EDX analiz sonuçları Çizelge 4.31’de verilmiştir. - 0,80V katodik potansiyelde üretilen filmde O oranı Zn oranından %54 daha fazla çıkmıştır. Bu durum EDX’i alınan bölgedeki Zn ve O’nun element ağırlıklarının farklı olmasının bir göstergesidir. Ayrıca tamamen bu bölgede Zn’nun daha baskın olduğunu belirtmektedir. En yüksek Zn oranına ise -1,05 V katodik potansiyelde üretilen filmde %59 olarak rastlanmıştır. Şekil 4.55(e)’de verilen -1,16 V katodik potansiyelde üretilen filmin yüzeyinde gözükten parçacıklarında ZnO olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.31. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında (a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) -1,05 V (e) -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde elde edilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları

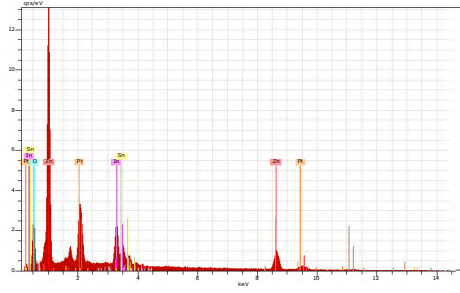
Katodik Potansiyel	-0,80 V		-0,90 V	-0,99 V	-1,05 V	-1,16 V	
Element	Bölgesel	Noktasal	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel	Noktasal
Zn (%)	2	11	34	41	59	48	46
O (%)	56	60	54	52	17	46	49



Bölgesel

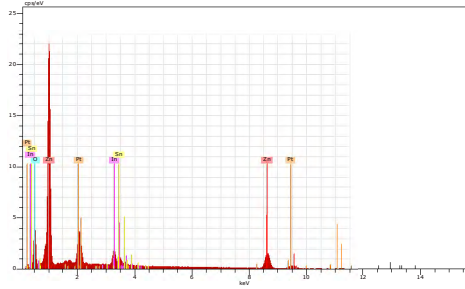
Nesne

a



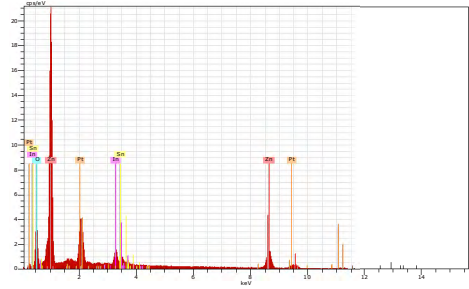
Bölgesel

b



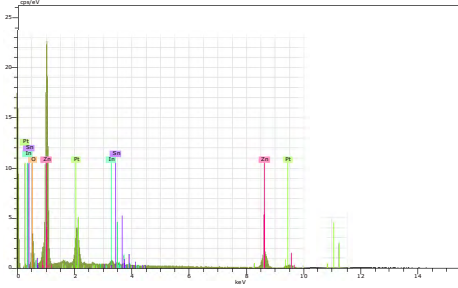
Bölgesel

c



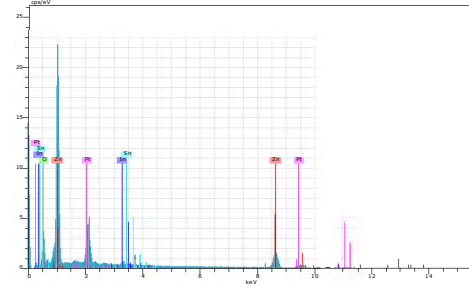
Bölgesel

d



Bölgesel

e

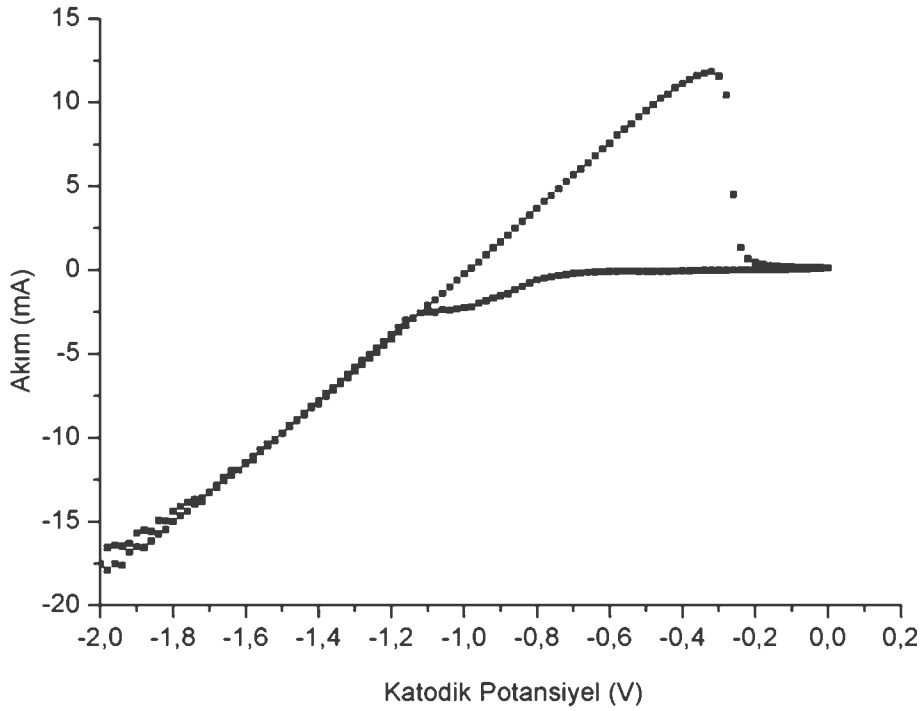


Nesne

Şekil 4.55. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak, depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında **(a)** -0,80 V **(b)** -0,90 V **(c)** -0,99 V **(d)** -1,05 V **(e)** -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretimlere ait filmlerin EDX grafikleri

4.4. ZnCl₂ Bileşiği Kullanılarak, Farklı Katodik Potansiyellerde Üretilen Filmler Üzerine O₂ gazının ve Değişken Manyetik Alanın Etkisinin İncelenmesi (IV. Grup)

ZnCl₂ bileşiği kullanılarak manyetik alansız ve manyetik alan altında yapılan üretimlerin CV grafikleri sırası ile Şekil 4.1 ve Şekil 4.56'da verilmiştir. Şekil 4.1 I. grup çalışmalarında incelenmiştir. Şekil 4.56 incelendiğinde anodik tarama boyunca, -0,25 V 'den -1,16 V'ye kadar uzayan anodik pik ve ters yöndeki katodik tarama boyunca ise -0,80 V'tan -1,16 V'ye kadar uzayan katodik pikler görülmüştür. Bu durumda gerçekçi bir karşılaştırma yapabilmek amacıyla, manyetik alan olmadan ve manyetik alan kullanılarak elde edilen CV grafiklerine bakılarak, film üretimleri -0,80 V ile -1,16 V arasında katodik potansiyel değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

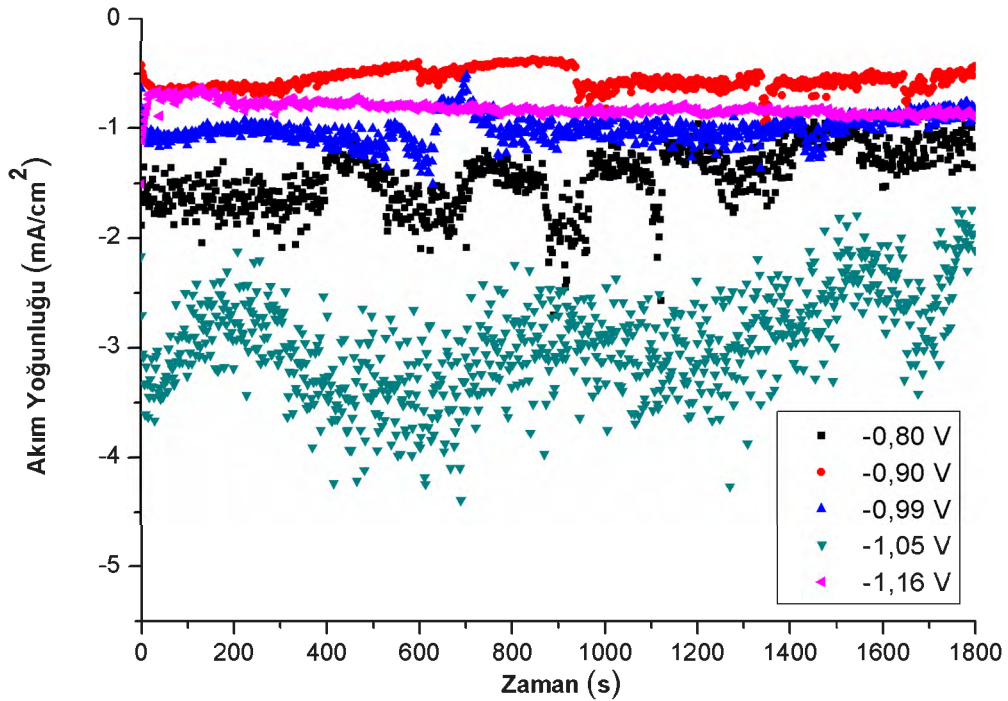


Şekil 4.56. Değişken manyetik alan altında ZnCl₂ kullanılarak üretilen filmlerin CV grafiği

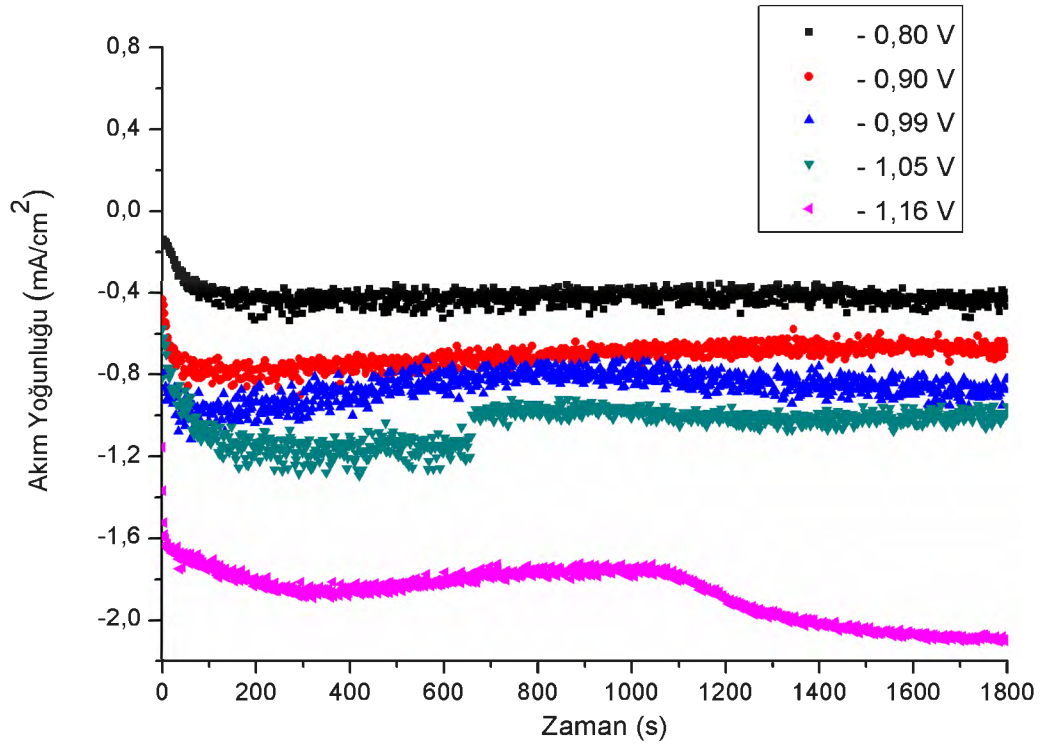
Üretilen filmlerin, zamana karşı ölçülen akım yoğunluğu değerleri Şekil 4.57, Şekil 4.58 ve Şekil 4.59'da gösterilmiştir. Bu akım yoğunlukları kullanılarak elde edilen, film kalınlıkları sırasıyla Çizelge 4.32, Çizelge 4.33 ve Çizelge

4.34'de verilmiştir. Depozisyonun önce 1800 s boyunca çözelti O₂ gazıyla doyurulduktan sonra üretilen filmlerin -0,80 V'dan -1,16 V'ye artan katodik potansiyel değerleriyle artan akım yoğunluğuna sahip oldukları görülmüştür. Benzer bir durum -0,80 V'dan -1,16 V'ye artan katodik potansiyel ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan etkisi altında üretilen filmlerde de görülmüştür.

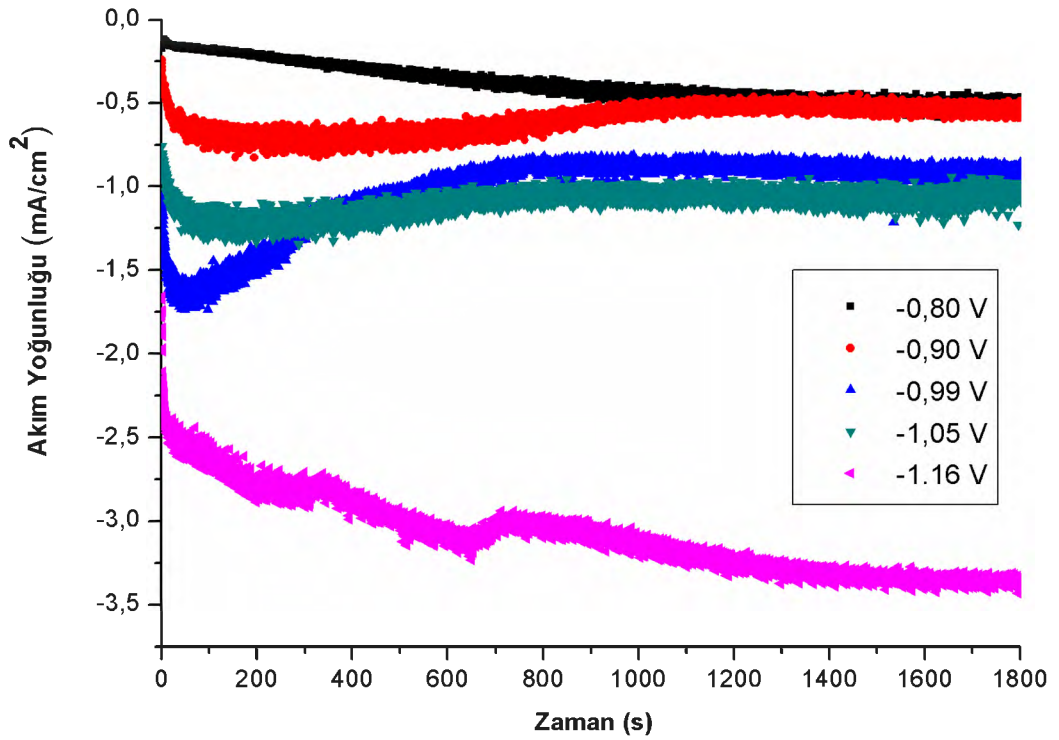
Çizelge 4.33 ve Çizelge 4.34 incelendiğinde -0,80 V'dan -1,16 V'ye katodik potansiyel değeri arttıkça film kalınlığı değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Benzer biçimde, Çizelge 4.32 incelendiğinde ise, depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin film kalınlığı ile katodik potansiyel arasında bir ilişki belirlenmemiştir. Üç yöntemle yapılan üretimler kıyaslandığında, -0,80 V ve -0,90 V katodik potansiyel değerlerinde 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan etkisi altında üretilen filmlerin daha ince olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Fakat diğer katodik potansiyel değerlerinde depozisyonun önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin ise, film kalınlıklarının daha ince olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.57. ZnCl₂ kullanılarak ve depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin zamana karşı akım yoğunluğu grafikleri



Şekil 4.58. ZnCl₂ kullanılarak ve depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin zamana karşı akım yoğunluğu grafikleri



Şekil 4.59. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin zamana karşı akım yoğunluğu grafikleri

Çizelge 4.32. ZnCl₂ kullanılarak depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama akım ve kalınlık değerleri

Katodik Potansiyel (V)	Ortalama Akım (mA)	Film Kalınlığı (nm)
-0,80	-2,32	1992
-0,90	-0,90	769
-0,99	-1,63	1402
-1,05	-4,78	4105
-1,16	-1,32	1132

Çizelge 4.33. ZnCl₂ kullanılarak depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama akım ve kalınlık değerleri

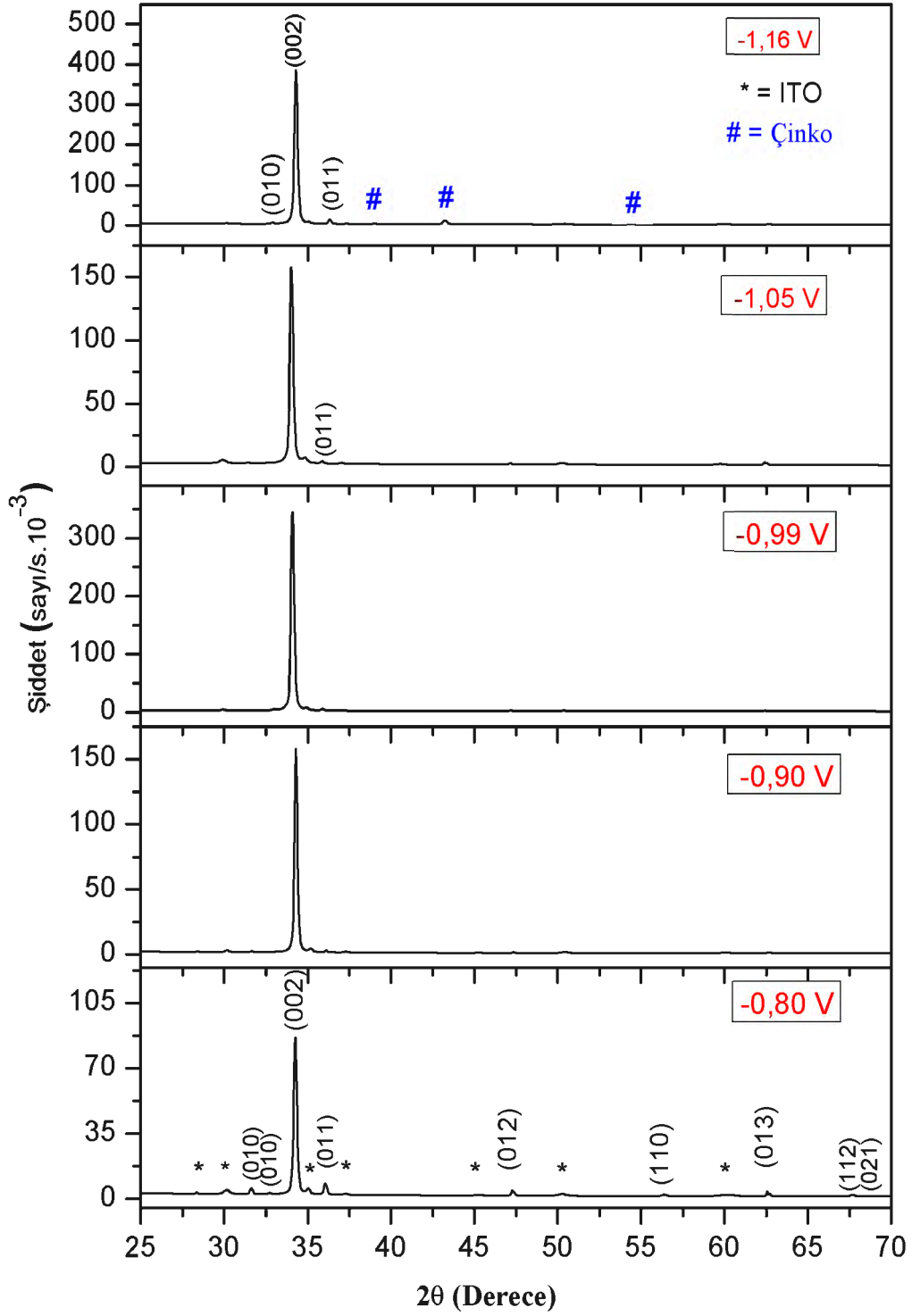
Katodik Potansiyel (V)	Ortalama Akım (mA)	Film Kalınlığı (nm)
-0,80	-0,67	578
-0,90	-1,14	978
-0,99	-1,40	1190
-1,05	-1,70	1446
-1,16	-3,02	2592

Çizelge 4.34. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama akım ve kalınlık değerleri

Katodik Potansiyel (V)	Ortalama Akım (mA)	Film Kalınlığı (nm)
-0,80	-0,63	543
-0,90	-0,97	833
-0,99	-1,65	1419
-1,05	-1,76	1517
-1,16	-4,97	4269

Üretilen filmlerin X-ışını kırınım grafikleri Şekil 4.60, Şekil 4.61 ve Şekil 4.62’de gösterilmektedir. Çizelge 4.35, Çizelge 4.36, Çizelge 4.37, Çizelge 4.38 ve Çizelge 4.39’da farklı katodik potansiyelerde üç farklı yöntem kullanılarak üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri verilmiştir.

Şekil 4.60’daki depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin XRD grafikleri incelendiğinde farklı açı değerlerinde 7 adet pike sahip oldukları belirlenmiştir. Bu piklerin, hegzagonal ZnO yapısına ait olduğu (010), (002), (011), (012), (013), (112) ve (021) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği bulunmuştur. Bu şartlar altında -0,80 V; -0,90 V; -0,99 V; -1,05 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin sırasıyla (98-006-5122), (98-006-5122), (98-003-1060), (98-005-2362) ve (98-005-2362) numaralı ASTM kartları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu filmler içerisinde -0,80 V; -0,99 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafiklerinden görülen yaklaşık 32,80°’lik açıda görülen (010) pikinin (98-015-4488) numaralı ASTM kartına uyduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte; -0,99 V katodik potansiyel değeri kullanılarak üretilen filmin XRD grafinden görülen yaklaşık 31,39°’lik açıdaki (010) pikinin uygun olduğu ASTM kart numarasının (98-016-1836) olduğu bulunmuştur. Ek olarak -1,05 V katodik potansiyel değeri kullanılarak üretilen filmin XRD grafinden görülen yaklaşık 35,85°’lik açıda görülen (011) pikinin (98-003-1060) numaralı ASTM kartına uygun olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.60. ZnCl₂ kullanılarak ve depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafikleri

Çizelge 4.35 ve Çizelge 4.36 incelendiğinde, üretilen filmler arasında -1,16 V ve -0,99 V katodik potansiyel değerleri ile üretilen filmlerin keskin piklere ve yüksek pik şiddetlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu filmler arasında en düşük XRD pik şiddetine sahip olanın -0,80 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmin olduğu Şekil 4.60'dan ve Çizelge 4.35'den görülmektedir. Sonuç olarak, -0,80 V'den -1,16 V'ye katodik potansiyel değeri değişirken depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin XRD pik şiddetlerinin -1,05 V katodik potansiyel değerinde üretilen film haricinde orantılı bir biçimde arttığı görülmüştür.

Çizelge 4.35 ve Çizelge 4.36'da verilen depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlere ait yapılanma katsayısı değerleri incelendiğinde, bu filmlerin yapılanma katsayılarının 1'den büyük olduğu tek bir yansıma düzlemi olduğu görülmüştür. Böylece bu filmlerin (002) düzleminde tercihli yönelime sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.35. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak -0,80 V; -0,90 V ve -0,99 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-0,80 V	31,609	5561	6,42	0,43	(010)
	32,701	3142	3,62	0,24	(010)
	34,261	86682	100	6,74	(002)
	36,029	6637	7,66	0,52	(011)
	47,261	4377	5,05	0,34	(012)
	56,335	2171	2,50	0,17	(110)
	62,575	3917	4,52	0,30	(013)
	67,619	1877	2,17	0,15	(112)
	68,789	1366	1,60	0,12	(021)
-0,90 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	31,635	2509	2,12	0,10	(010)
	34,235	118328	100	4,66	(002)
	36,081	2924	2,47	0,12	(011)
	47,313	1740	1,47	0,07	(012)
	62,601	1411	1,19	0,06	(013)
-0,99 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	31,401	3249	0,96	0,05	(010)
	32,935	5194	1,53	0,09	(010)
	34,079	339925	100	5,67	(002)
	35,899	5564	1,64	0,09	(011)
	47,131	2733	0,80	0,05	(012)
	62,419	2969	0,87	0,06	(013)

Çizelge 4.36. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak -1,05 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyelerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-1,05 V	34,001	148908	100	3,72	(002)
	35,847	4520	3,04	0,11	(011)
	47,131	2920	1,96	0,07	(012)
	62,419	3737	2,51	0,09	(013)
-1,16 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	32,883	7255	1,88	0,11	(010)
	34,287	385588	100	5,61	(002)
	36,341	14685	3,81	0,21	(011)
	47,417	2333	0,60	0,03	(012)
	62,627	2792	0,72	0,04	(013)

Depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra, farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin farklı açı değerlerinde 7 adet pike sahip oldukları görülmüştür ve Şekil 4.61'de gösterilmiştir. Bu piklerin, hekzagonal ZnO yapısına ait olduğu (010), (002), (011), (012), (110), (013) ve (112) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu şartlar altında -0,80 V; -0,90 V; -0,99 V; -1,05 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin sırasıyla (98-003-1060), (98-006-5122), (98-003-1060), (98-006-5122) ve (98-006-7848) numaralı ASTM kartları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca -0,80 V katodik potansiyel değeri kullanılarak üretilen filmin XRD grafinden görülen yaklaşık 55,97°'lik açıda görülen (110) pikinin (98-016-1836) numaralı ASTM kartına uyduğu bulunmuştur. Ek olarak -1,16 V katodik potansiyel değeri kullanılarak üretilen filmin XRD grafinden görülen yaklaşık 32,83°'lik (010) pikinin uygun olduğu ASTM kart numarasının (98-015-4488) olduğu tespit edilmiştir.

Depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra üretilen filmler arasında -0,99 V ve -1,05 V katodik potansiyel değerleri ile üretilen filmlerin

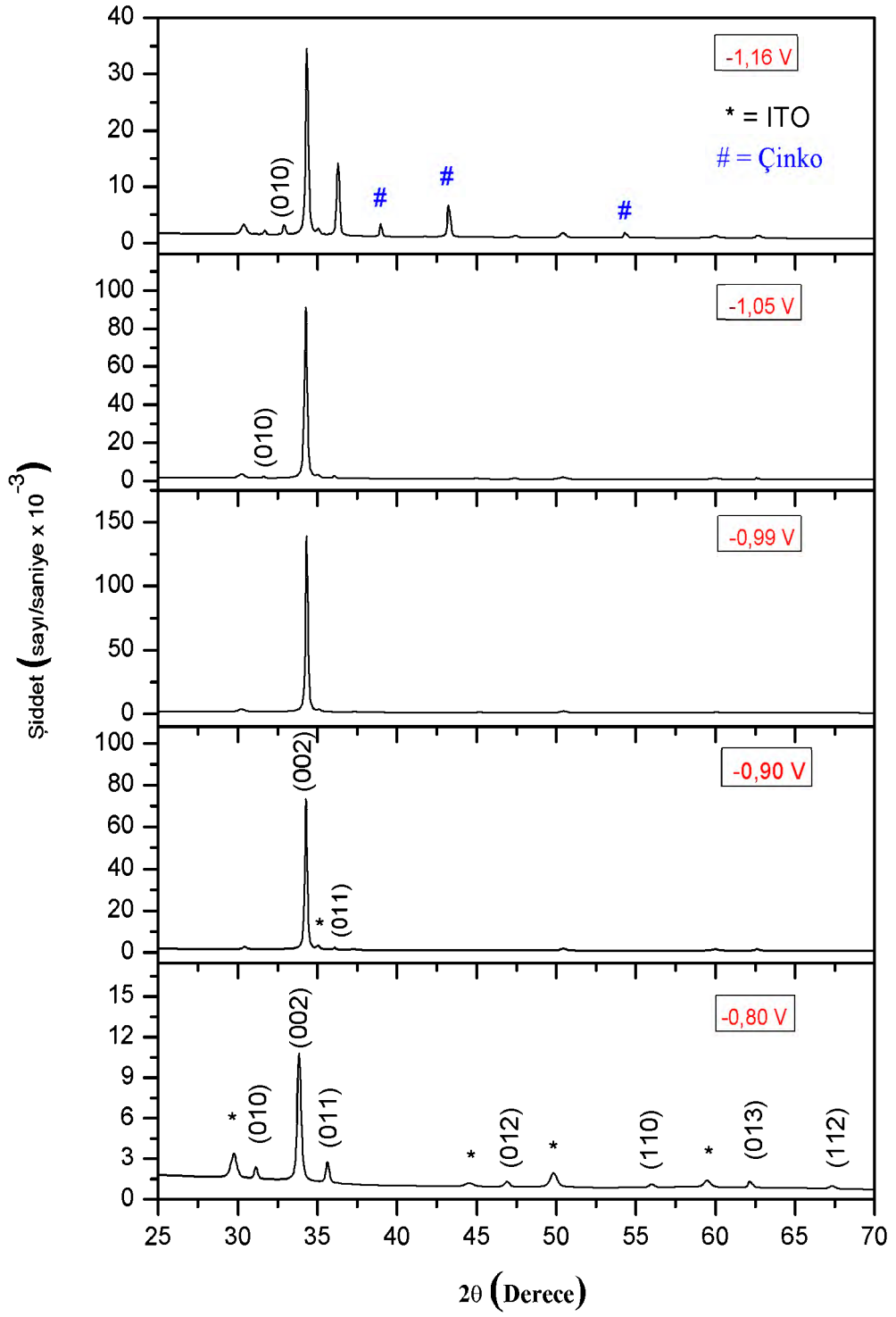
keskin ve yüksek XRD pik şiddeti vermiştir. Bu durum Çizelge 4.37 ve Çizelge 4.38'den tespit edilmiş ve Şekil 4.61'de gösterilmiştir. Belirtilen çizelgeler incelendiğinde -0,80 V; -0,90 V; -0,99 V ve -1,05 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin yapılanma katsayılarının 1'den büyük olduğu tek bir yansıma düzlemine sahip oldukları görülmüştür. Bu durumda, bu filmlerin tek baskın XRD pik'ine sahip oldukları ve tercihli yönelimlerinin (002) yansıma düzleminde olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca -1,16 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmin 2 farklı yansıma düzlemine ait olan 2 tane 1'den büyük yapılanma katsayısının bulunduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, bu film için tercihli yönelimin rastgele olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 4.61'de -0,80 V'den -0,99 V'ye değişen katodik potansiyel değerleri ile depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra üretilen filmlerin XRD pik şiddetlerinin orantılı olarak arttığı bulunmuştur. Ancak, aynı şartlar altında -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmlerde ise XRD pik şiddetlerinin sırasıyla orantılı olarak azaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.37. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak -0,80 V; -0,90 V ve -0,99 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-0,80 V	31,115	2340	21,66	0,80	(010)
	33,845	10799	100	3,67	(002)
	35,613	2723	25,21	0,93	(011)
	46,871	1311	12,14	0,45	(012)
	55,971	1116	10,33	0,38	(110)
	62,133	1323	12,25	0,45	(013)
	67,281	979	9,07	0,33	(112)
-0,90 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	34,261	73353	100	2,85	(002)
	36,081	2372	3,23	0,09	(011)
	62,575	1489	2,03	0,06	(013)
-0,99 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	34,313	139220	100	1,98	(002)
	62,627	1238	0,89	0,02	(013)

Çizelge 4.38. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak -1,05 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-1,05 V	31,609	2510	2,76	0,13	(010)
	34,261	91049	100	4,75	(002)
	36,055	2834	3,11	0,15	(011)
	47,339	1437	1,58	0,07	(012)
	63,589	892	0,98	0,05	(013)
	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-1,16 V	31,687	2226	6,45	0,24	(010)
	32,831	2430	7,03	0,26	(010)
	34,339	34544	100	3,73	(002)
	36,263	13711	39,69	1,48	(011)
	47,391	1290	3,73	0,14	(012)
	62,653	1334	3,86	0,14	(013)



Şekil 4.61. $ZnCl_2$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafikleri

Depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra 6,50 mT değerindeki manyetik alan altında üretilen filmlerin XRD grafikleri Şekil 4.62'de gösterilmektedir. Bu grafikler incelendiğinde ise, farklı açı değerlerinde 7 adet pike sahip oldukları görülmüştür. Bu pikler (010), (002), (011), (012), (013), (110) ve (112) yansıma düzlemlerine karşılık geldikleri ve hekzagonal ZnO yapısına ait oldukları belirlenmiştir. Bu şartlar altında -0,80 V; -0,90 V; -0,99 V; -1,05 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin sırasıyla (98-006-5121), (98-003-1060), (98-006-5122) ve (98-006-7848) numaralı ASTM kartları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu filmler içerisinde -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafiklerinden görülen yaklaşık 32,89°'lik açıdaki (010) pikinin uygun olduğu ASTM kart numarası (98-015-4488) olarak belirlenmiştir.

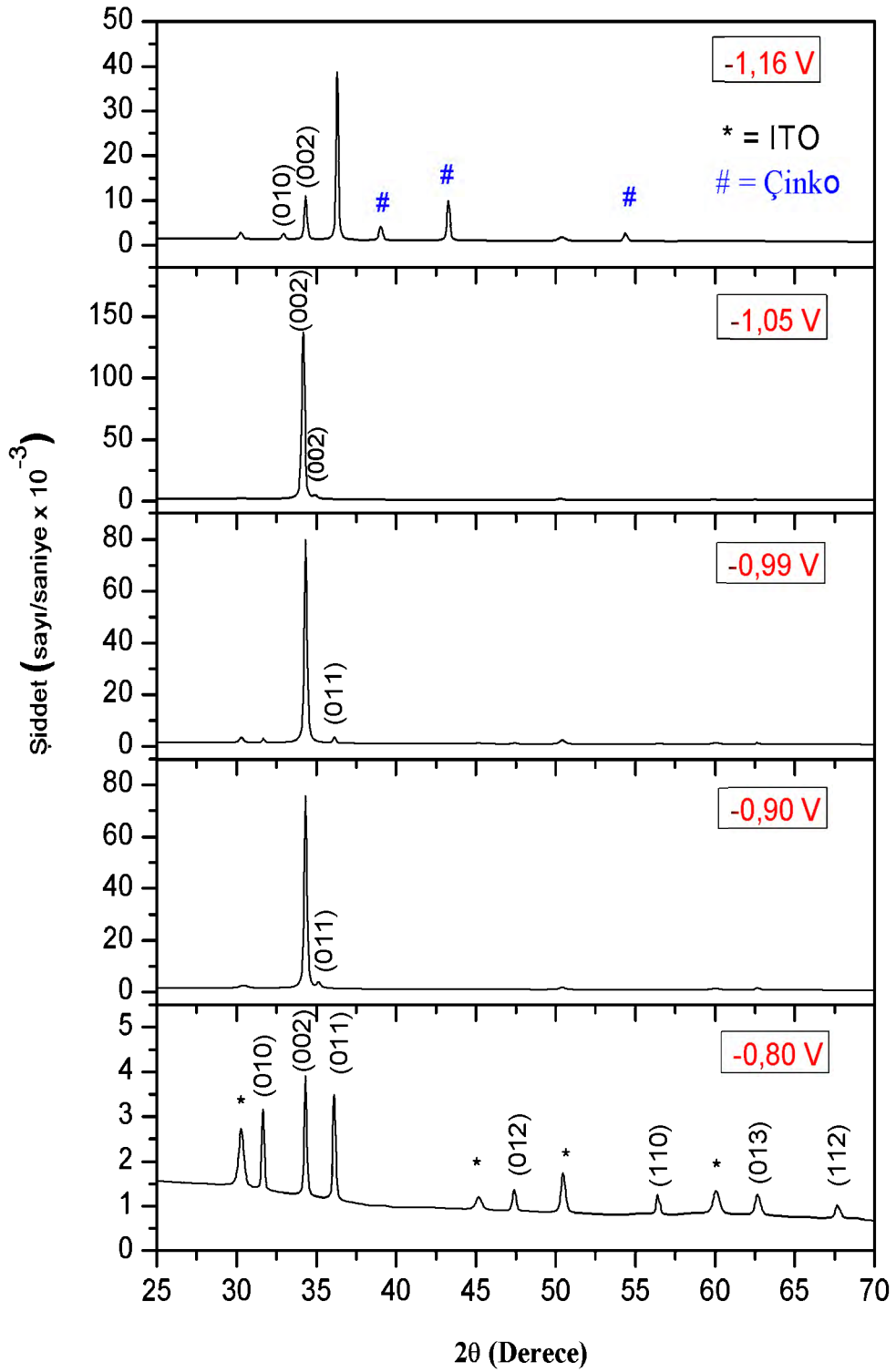
Çizelge 4.39 incelendiğinde üretilen bu filmler arasında en yüksek XRD pik şiddetini -1,05 V katodik potansiyel değeri ile üretilen film gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca belirtilen çizelgeden -0,90 V; -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin yapılanma katsayılarının 1'den büyük olduğu tek bir yansıma düzleminin bulunduğu sonucuna ulaşılmıştır. Fakat -1,16 V'de üretilen filmin tercihli yöneliminin (011) yansıma düzleminde ve diğer üretilen filmlerin ise (002) düzleminde olduğu belirlenmiştir. -0,80 V katodik potansiyelde üretilen filmde, bu filmlerden farklı bir durum görülmektedir. Çünkü -0,80 V katodik potansiyelde üretilen bu filmin 3 farklı yansıma düzlemine ait olan 3 tane 1'den büyük yapılanma katsayısının bulunduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden bu film için tercihli yönelmenin rastgele olduğu düşünülmektedir.

Üç farklı yöntem kullanılarak -1,16 V'da üretilen tüm filmlerin XRD görüntüsü incelendiğinde hepsinde Zn piklerine rastlanmıştır. Bu piklerin (010), (011) ve (012) yansıma düzlemlerine ait olduğu (98-065-3505) numaralı ASTM kartı kullanılarak belirlenmiştir. Yüksek katodik potansiyelerde Zn atomlarının O atomları ile reaksiyona girmeden çökmesinin Zn piklerinin oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Üretilen tüm filmlerin XRD pik şiddet değerleri kıyaslandığında ise, depozisyon sırasında O₂ gazı doyurularak üretilen filmlerde daha keskin piklere daha yüksek pik şiddetlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.39. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak 6,50 mT manyetik alan etkisi altında -0,80 V; -0,90 V; -0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyellerde üretilen filmlerin ilgili düzlemlerine ait, pik açısı, şiddet ve yapılanma katsayısı değerleri

	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
-0,80 V	31,610	2990	76,30	1,38	(010)
	34,314	3918	100	1,80	(002)
	36,082	3419	87,25	1,57	(011)
	47,366	1354	34,56	0,62	(012)
	56,362	1258	32,12	0,58	(110)
	62,628	1246	31,80	0,57	(013)
	67,620	1013	25,84	0,47	(112)
-0,90 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	34,314	75817	100	2,88	(002)
	35,120	3949	5,21	0,15	(011)
	62,628	1643	2,17	0,06	(013)
-0,99 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	31,662	1568	3,73	0,13	(010)
	34,314	42081	100	3,45	(002)
	35,068	3760	8,94	0,31	(011)
	47,392	1421	3,38	0,12	(012)
-1,05 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	34,158	137252	100	2,88	(002)
	34,912	5048	3,68	0,11	(002)
	63,460	858	0,63	0,02	(013)
-1,16 V	2θ	Şiddet (sayı/saniye)	I/I₀	TC	(hkl)
	32,884	2356	6,07	0,14	(010)
	34,288	10614	27,35	0,61	(002)
	36,290	38807	100	2,25	(011)



Şekil 4.62. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin XRD grafikleri

Filmlerin X-ışını kırınım sonuçlarından elde edilen yapısal özellikler ise, Çizelge 4.40, Çizelge 4.41 ve Çizelge 4.42’de verilmiştir

Üretilen filmlerin (002) düzlemi için Çizelge 4.40, Çizelge 4.41 ve Çizelge 4.42’de verilen tane büyüklükleri incelendiğinde bu grupta depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen tüm filmlerin yaklaşık olarak aynı tane büyüklüğüne sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda bu filmler için tane sayısı ve tane sınırlarının aynı olduğu söylenebilir.

-0,90 V ile -0,99 V’da depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin yaklaşık olarak 40 nm tane büyüklüğüne sahip olduğu Çizelge 4.41’den görülmektedir. Aynı şartlar altında -0,80 V; -1,05 V ve -1,16 V’da üretilen Sırasıyla belirtilen bu katodik potansiyel değerinde üretilen filmlerin için tane sayısının ve tane sınırlarının aynı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.42’deki tane büyüklükleri incelendiğinde, -0,80 V’den -1,16 V’ye doğru katodik potansiyel değeri arttırıldığında depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT manyetik alan altında üretilen filmlerin tane büyüklüklerinin orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Üretilen bu filmlerin tane sayısının ve tane sınırlarının artan katodik potansiyel değeriyle azaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.40. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyrulan çözeltiler ile yapılan üretilere ait filmlerinin X-ışını kırınım sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri

Katodik Potansiyel V	-0,80	-0,90	-0,99	-1,05	-1,16
d (Å)	2,619	2,613	2,631	2,636	2,615
a (Å)	3,271	3,265	3,284	3,286	3,240
c (Å)	5,238	5,226	5,262	5,272	5,229
FWHM (°)	0,190	0,193	0,189	0,191	0,183
Tane Büyüklüğü Hesaplanan (nm)	51	49	50	50	52
RMS Strain Mikro Strain $\langle e^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	2,34	2,33	2,35	2,74	1,95
Residual Strain Makro Strain $E_{MAK} \times 10^{-3}$	6,34	4,10	10,98	12,83	4,66
Ortalama Strain $E_{STR} \times 10^{-3}$	2,73	2,73	2,67	2,71	2,59
Dislokasyon Yoğunluğu $\delta \times 10^{+16}$ (Çizgi/m²)	1,26	1,31	1,28	1,38	1,12
Stres ρ GPa	-1,48	-0,95	-2,56	-2,99	-1,09

Çizelge 4.41. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurulan çözeltiler ile yapılan üretilere ait filmlerinin X-ışını kırınım sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri

Katodik Potansiyel V	-0,80	-0,90	-0,99	-1,05	-1,16
d (Å)	2,476	2,618	2,615	2,619	2,614
a (Å)	3,310	3,391	3,385	3,270	3,248
c (Å)	5,300	5,236	5,229	5,238	5,227
FWHM (°)	0,197	0,239	0,237	0,201	0,206
Tane Büyüklüğü Hesaplanan (nm)	48	40	40	47	46
RMS Strain Mikro Strain $\langle e^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	3,51	1,95	1,95	2,34	2,34
Residual Strain Makro Strain $E_{MAK} \times 10^{-3}$	18,14	5,95	4,70	6,31	4,22
Ortalama Strain ESTR $\times 10^{-3}$	2,83	3,38	3,35	2,85	2,91
Dislokasyon Yoğunluğu $\delta \times 10^{+16}$ (Çizgi/m²)	1,61	1,46	1,46	1,36	1,39
Stres ρ GPa	-4,22	-1,39	-1,09	-1,47	-0,98

Çizelge 4.42. ZnCl₂ kullanılarak depozisyonundan önce, O₂ gazıyla doyurulan ve 6,50 mT manyetik alan etkisi altındaki çözeltiler ile yapılan üretimlere ait filmlerinin X-ışını kırınım sonuçlarından elde edilen yapısal özellikleri

Katodik Potansiyel V	-0,80	-0,90	-0,99	-1,05	-1,16
d (Å)	2,616	2,615	2,615	2,626	2,476
a (Å)	3,327	3,381	3,265	3,251	3,246
c (Å)	5,231	5,231	5,230	5,252	5,246
FWHM (°)	0,272	0,264	0,255	0,243	0,241
Tane Büyüklüğü Hesaplanan (nm)	35	36	37	39	40
RMS Strain Mikro Strain $\langle e^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	1,95	2,33	2,33	2,35	1,46
Residual Strain Makro Strain $E_{MAK} \times 10^{-3}$	5,02	4,91	4,79	9,08	4,73
Ortalama Strain $E_{STR} \times 10^{-3}$	3,90	3,74	3,61	3,44	3,41
Dislokasyon Yoğunluğu $\delta \times 10^{+16}$ (Çizgi/m²)	1,53	1,78	1,73	1,64	1,46
Stres ρ GPa	-1,17	-1,14	-1,12	-2,12	-1,10

Her üç yöntemle üretilen filmlere ait olan, deneysel olarak bulunan örgü sabitleri kullanarak hesaplanan c/a oranları ve üretilen filmlerin uyum içinde oldukları ASTM kartlarına ait olan standart c/a oranlarında Çizelge 4.43'de verilmiştir.

Depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak üretilen filmlerin, standart c/a oranı ile hesaplanan c/a oranları kıyaslandığında -0,99 V katodik potansiyel değerinde üretilen film hariç uyum içinde oldukları görülmüştür. Ayrıca Çizelge 4.43'de verilen hesaplanan u değerlerindeki Çizelge 2.2'de verilen literatürdeki u değerleriyle uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Buna dayanarak, elde edilen filmlerin -0,99 V katodik potansiyel değerinde üretilen film hariç hekzagonal yapıda oldukları sonucuna ulaşılmıştır. -0,99 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmin standart c/a oranı ile hesaplanan c/a oranı arasında belirgin bir sapma mevcuttur.

Depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak üretilen filmlere ait olan standart c/a oranı ile hesaplanan c/a oranları kıyaslandığında, -0,80 V; -0,90 V ve -0,99 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmler hariç uyum içinde oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca -0,80 V; -0,90 V ve -0,99 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmler hariç hesaplanan u değerlerindeki literatürdeki u değerleriyle uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu parametreler Çizelge 4.43'de gösterilmiştir. Buna dayanarak, elde edilen bu filmlerin hekzagonal yapıda oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Ancak -0,80 V; -0,90 V ve -0,99 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmler için hekzagonal yapıdan belirgin sapmaların olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.43'de verilen depozisyonundan önce O_2 doyurularak ve 6,50 mT manyetik alan altında üretilen filmlere ait olan standart c/a oranı ile hesaplanan c/a oranları kıyaslandığında ise, -0,90 V ve -1,05 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmler hariç uyum içinde oldukları görülmüştür. Benzer biçimde aynı filmler hariç hesaplanan u değerlerindeki literatürdeki u değerleriyle uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Buna dayanarak elde edilen bu filmlerin , -0,90 V ve -1,05 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmler hariç hekzagonal yapıda oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.43. ZnCl₂ kullanılarak, üç farklı yöntemle üretilen filmlerin uyum içinde oldukları filmlerin uyum içinde oldukları ASTM kartlarına ait olan standart *c/a* oranları ve *c/a* hesaplanan oranları

Depozisyon Sırasında O₂ Gazıyla Doymularak Üretilen ZnO Filmleri					
Katodik Potansiyel V	Hesaplanan <i>c/a</i>	<i>u</i>	ASTM Kartı	ASTM kartlarına ait olan Standart <i>c/a</i> oranı	Kristal Sistemi
- 0,80	1,601	0,380	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
- 0,90	1,601	0,380	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
- 0,99	1,602	0,380	(98-003-1060)	1,559	Hekzagonal
- 1,05	1,604	0,380	(98-005-2362)	1,609	Hekzagonal
- 1,16	1,614	0,378	(98-005-2362)	1,609	Hekzagonal
Depozisyon Önce O₂ Gazıyla Doymularak Üretilen ZnO Filmleri					
Katodik Potansiyel V	Hesaplanan <i>c/a</i>	<i>u</i>	ASTM Kartı	ASTM Kartlarına Ait Olan Standart <i>c/a</i> Oranı	Kristal Sistemi
- 0,80	1,601	0,380	(98-003-1060)	1,559	Hekzagonal
- 0,90	1,544	0,390	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
- 0,99	1,545	0,390	(98-003-1060)	1,559	Hekzagonal
- 1,05	1,602	0,380	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
- 1,16	1,609	0,379	(98-006-7848)	1,602	Hekzagonal
Depozisyon Önce O₂ Gazıyla ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında ile Doymularak Üretilen ZnO Filmleri					
Katodik Potansiyel	Hesaplanan <i>c/a</i>	<i>u</i>	ASTM Kartı	ASTM Kartlarına Ait Olan Standart <i>c/a</i> Oranı	Kristal Sistemi
- 0,80	1,601	0,380	(98-006-5121)	1,600	Hekzagonal
- 0,90	1,547	0,389	(98-003-1060)	1,559	Hekzagonal
- 0,99	1,602	0,380	(98-006-5122)	1,598	Hekzagonal
- 1,05	1,616	0,377	(98-005-2362)	1,609	Hekzagonal
- 1,16	1,611	0,378	(98-005-2362)	1,609	Hekzagonal

Depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmler içerisinde en düşük stres değeri -0,90 V katodik potansiyel değeri kullanılarak yapılan üretimde ve en yüksek stres değeri ise -1,05 V'da yapılan üretimde görülmüştür ve Çizelge 4.40'da gösterilmiştir. Çizelge 4.41'deki depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin stres değerleri kıyaslandığında ise, -0,80 V'den -1,16 V'ye katodik potansiyel değeri artırılarak gerçekleştirilen üretimlerin stres değerlerinin -1,05 V'da üretilen film haricinde orantılı olarak azaldığı görülmüştür. Depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan uygulanarak üretilen filmlerin stres değerleri Çizelge 4.42'de verilmiştir. Çizelge 4.42 incelenerek, -1,05 V'da üretilen film haricinde hemen hemen aynı stres değerlerine sahip oldukları bulunmuştur.

Depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak -0,80 V ve -0,99 V değerlerinde üretilen filmlerin dislokasyon yoğunluklarının hemen hemen aynı olduğu Çizelge 4.40'dan görülmektedir. Bu durumda, bu filmler için kristalleşmelerinin aynı olduğu düşünülmektedir. Ek olarak, -1,16 V katodik potansiyelde üretilen filmin dislokasyon yoğunluğu aynı yöntemle üretilen diğer filmlerden daha küçüktür. Buna dayanarak, bu filmin en iyi kristalleşmeye sahip olduğu söylenebilir. Benzer biçimde, -0,80 V; -0,90 V ve -1,05 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin ortalama strain değerleri yaklaşık olarak aynı değerde olduğu görülmüştür. -0,80 V'den -0,99 V'ye değişen katodik potansiyel ile mikro strain değerlerinin değişmediği yaklaşık olarak aynı kaldığı tespit edilmiştir. Bu durumda, bu filmler için XRD piklerindeki genişleme miktarının aynı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle -1,05 V'daki katodik potansiyelde üretilen filmin makro strain değeri diğer katodik potansiyelerde üretilen filmlerin makro strain değerlerinden baskın bir biçimde büyük çıkmıştır. Böylece, Çizelge 4.36'dan görüldüğü gibi bu filmin XRD piklerinde belirgin bir kayma meydana gelmiştir.

Depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak -0,90 V ile -0,99 V değerlerindeki ve -1,05 V ile -1,16 V değerlerindeki katodik potansiyelerde üretilen filmlerin mikro strain değerleri aynı olarak hesaplanmıştır ve Çizelge 4.41'de belirtilmiştir. Bu katodik potansiyelerde üretilen filmlerin XRD piklerindeki genişleme miktarının aynı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca

depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak -0,90 V ve -0,99 V değerlerindeki katodik potansiyelerde üretilen filmlerin dislokasyon yoğunlukları ve ortalama strain değerleri aynı olarak hesaplanmıştır ve Çizelge 4.41’de verilmiştir. Buna dayanarak bu filmlerin kristalleşmelerinin aynı olduğu düşünülmektedir. Depozisyondan önce O₂ gazı doyurularak üretilen filmlerin makro strain değerleri incelendiğinde ise, -0,80 V katodik potansiyel değerinde üretilen filme ait olan makro strain değerinin belirgin bir biçimde diğer katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Buna dayanarak, Çizelge 4.37’den görüldüğü gibi bu filmin XRD piklerinde belirgin bir kayma meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır.

Depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında yapılan üretimlerle elde edilen filmlerin Çizelge 4.42’de verilen dislokasyon yoğunlukları, ortalama strain değerleri ve mikro strain değerleri incelendiğinde değişik durumlar fark edilmiştir. Manyetik alan etkisi altında -0,80 V ve -1,16 V’daki katodik potansiyelerde üretilen filmlerin aynı katodik potansiyelerde depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerden daha küçük mikro strain sahip oldukları açıkça görülmektedir. Bu durumda Çizelge 4.37, Çizelge 4.38 ve Çizelge 4.39’da görüldüğü gibi, manyetik alan etkisi altında XRD piklerindeki genişleme miktarının azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Benzer biçimde, -0,90 V’den -1,16 V’ye katodik potansiyelerde manyetik alan etkisi altında üretilen filmlerin aynı katodik potansiyelerde depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerden Çizelge 4.41 ve Çizelge 4.42’de gösterildiği gibi, daha büyük dislokasyon yoğunluğuna ve ortalama strain değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Manyetik alan etkisi altında bu katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerdeki kristalleşmelerin kötü olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca manyetik alan etkisi altında -0,80 V ve -0,90 V’daki katodik potansiyelerde üretilen filmlerin aynı katodik potansiyelerde depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerden daha küçük makro strain değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Manyetik alan etkisi altında makro strain değerlerindeki bu azalmaya Çizelge 4.39’da gösterildiği gibi, XRD piklerindeki kaymanın az olmasının neden olduğu düşünülmektedir.

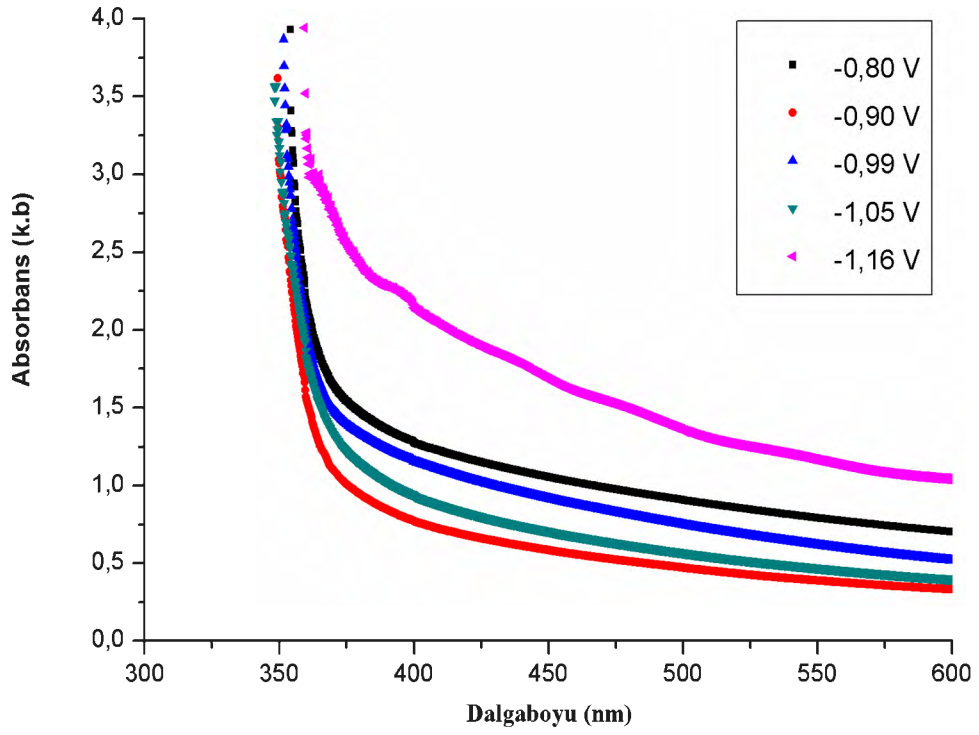
Şekil 4.63, Şekil 4.64 ve Şekil 4.65’de belirtilen üç yöntem ile üretilen filmlere ait, dalga boyuna karşı absorbands grafikleri çizilmiştir.

Şekil 4.63’deki grafikler incelendiğinde, 600 nm ile 355 nm arasındaki dalgalarda ve -0,90 V, -1,05 V, -0,99 V , -0,80 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin sırasıyla artan absorbands değerlerine sahip oldukları bulunmuştur. Bu filmlerin absorbands değerleri 380 nm dalgalardan başlayarak 355 nm dalgalaya doğru keskin bir artış göstermiştir. 355 nm dalgalardan daha küçük dalgalarda bu filmlerin kuvvetli absorblayıcı özelliğe sahip oldukları belirlenmiştir.

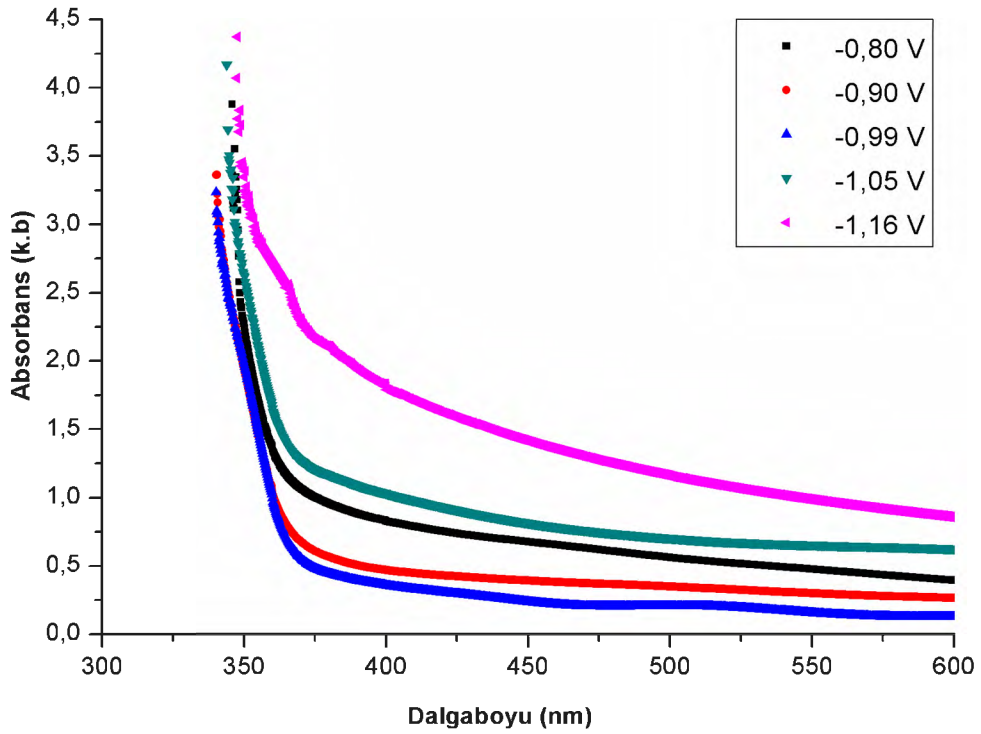
Şekil 4.64’deki grafikler incelendiğinde ise, 600 nm ile 375 nm arasındaki dalgalarda, -0,99 V, -0,90 V, -0,80 V ve -1,05 V katodik potansiyel değerlerinde üretilen filmlerin sırasıyla artan absorbands değerlerine sahip oldukları görülmüştür. 375 nm dalgalardan daha küçük dalgalarda bu filmlerin kuvvetli absorblayıcı özelliğe sahip oldukları tespit edilmiştir.

6,50 mT manyetik alan altında üretilen filmlerin, absorbands değerlerinin özellikle keskin olarak arttığı dalgalanın yaklaşık 319 nm değerine kadar düştüğü dikkati çekmektedir. Özellikle Şekil 4.65’deki -0,80 V katodik potansiyel değerinde üretilen filmin absorbands değerlerinin 341 nm dalgalardan başlayarak 319 nm dalgalaya doğru keskin bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. Buna dayanarak, 319 nm dalgalardan daha küçük dalgalarda bu filmin kuvvetli absorblayıcı özelliğe sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

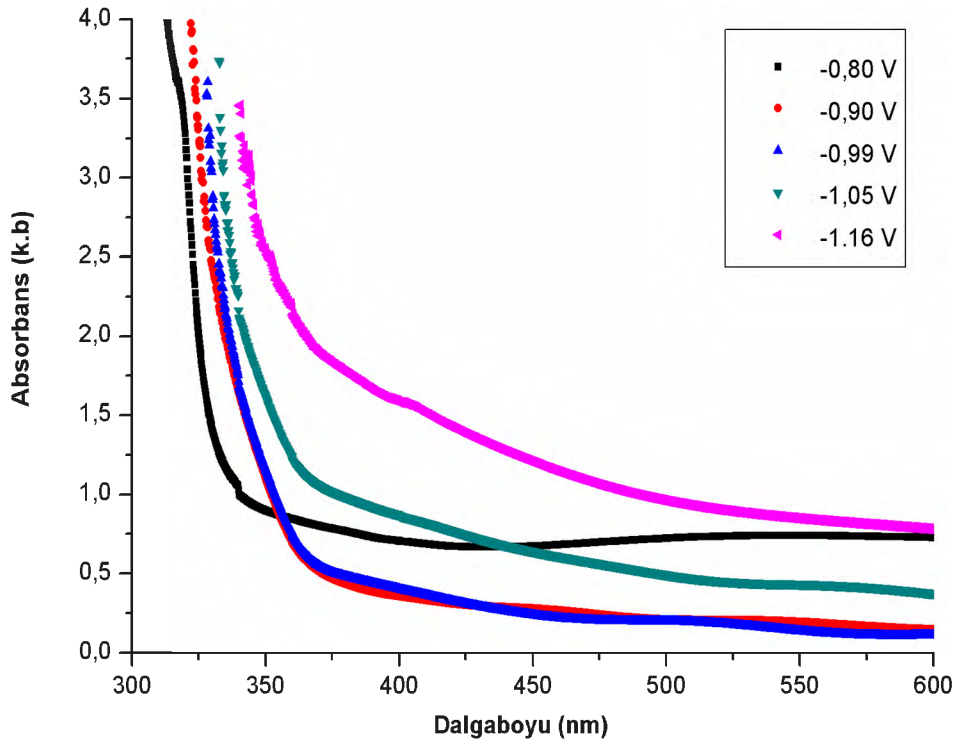
Her üç yöntemle üretilen filmlerin dalgalaya karşılık absorbands grafiklerin kıyaslandığında, -1,16 V katodik potansiyel değerinde 600 nm dalgalardan itibaren hızla artan absorbands eğrilerine sahip oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 4.63. $ZnCl_2$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbans grafikleri

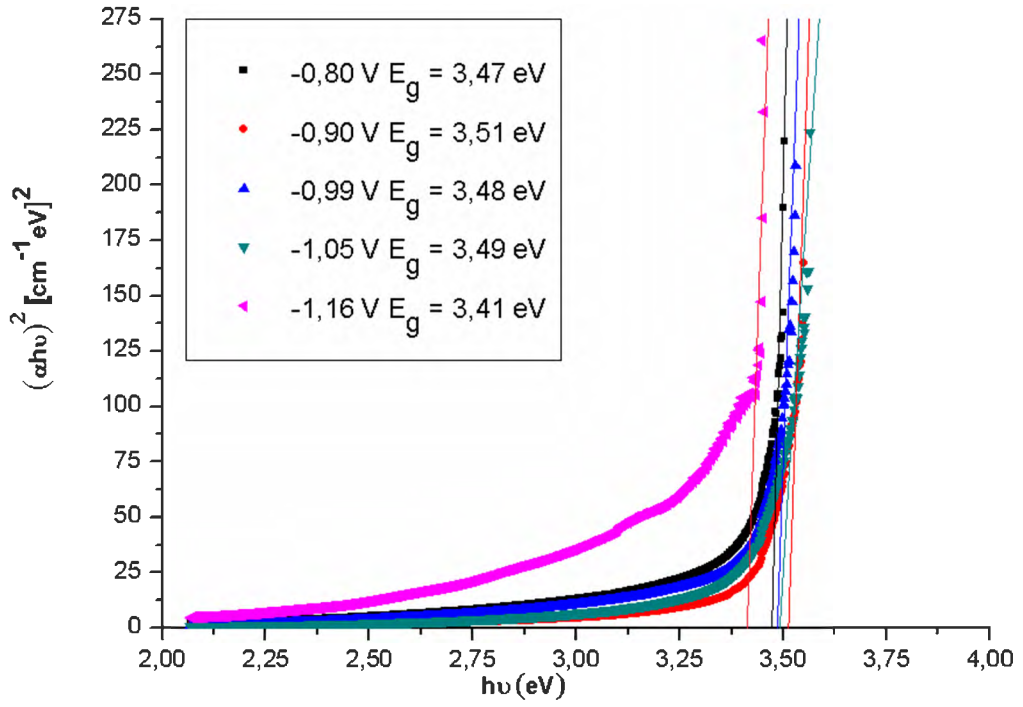


Şekil 4.64. $ZnCl_2$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı absorbans grafikleri

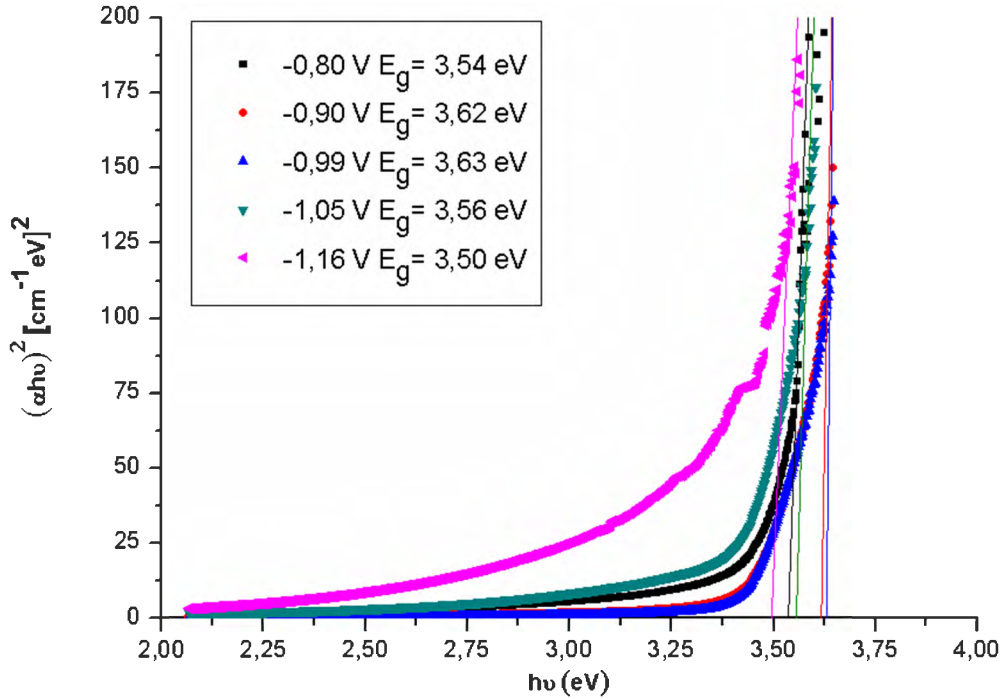


Şekil 4.65. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında ile üretilen ZnO filmlerinin, dalgaboyuna karşı absorbans grafikleri

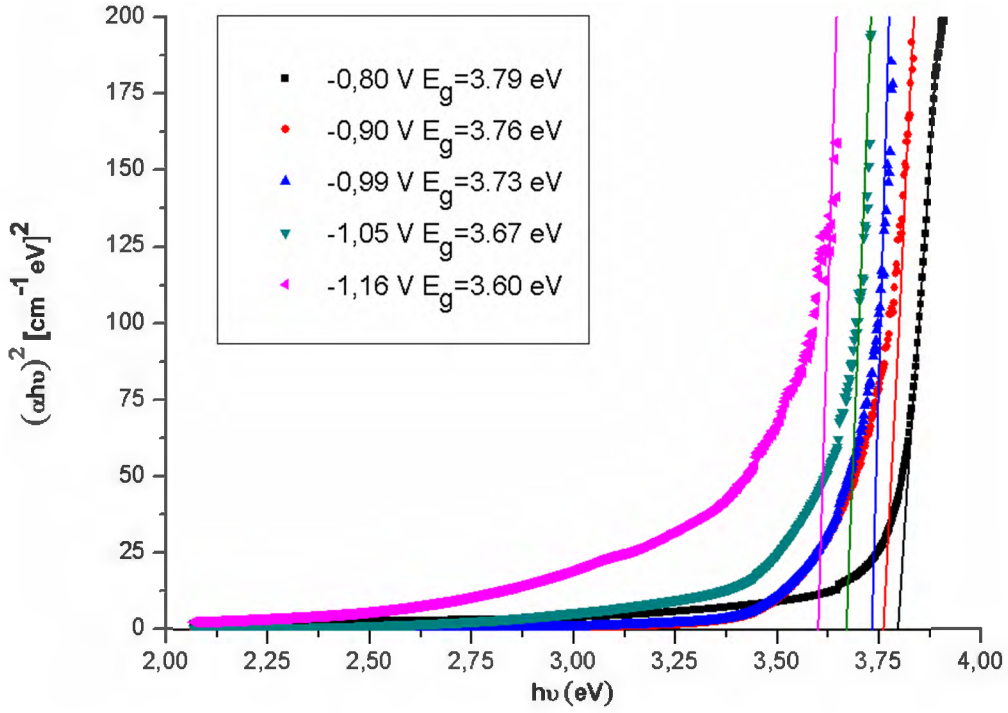
Şekil 4.66, Şekil 4.67 ve Şekil 4.68’de her üç yöntem ile üretilen filmlere ait, (hv) ’ye karşı $(ahv)^2$ grafikleri ve üretilen ZnO filmlerine ait olan yasak enerji aralıkları gösterilmiştir. Belirtilen yasak enerji aralıkları incelendiğinde, depozisyon süresince O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin yasak enerji aralıklarının depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin yasak enerji aralıklarından küçük olduğu görülmüştür. Ayrıca, manyetik alan uygulandığında yasak enerji aralığının manyetik alan uygulanmadan depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak yapılan üretimlere kıyasla daha büyük olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.66. $ZnCl_2$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri

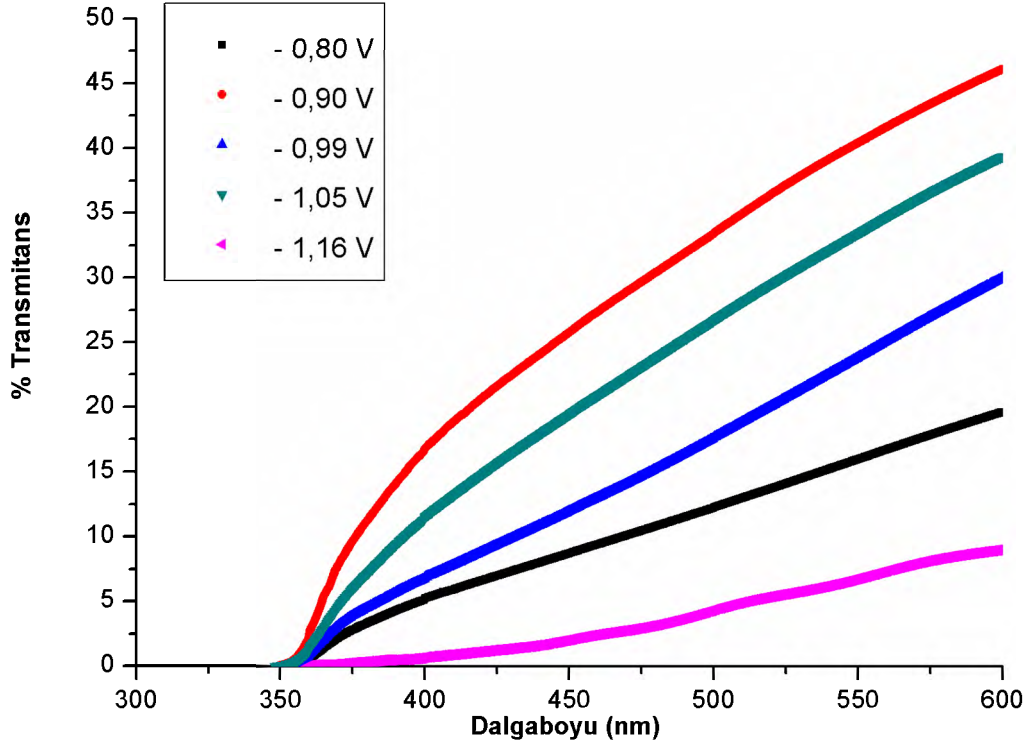


Şekil 4.67. $ZnCl_2$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri

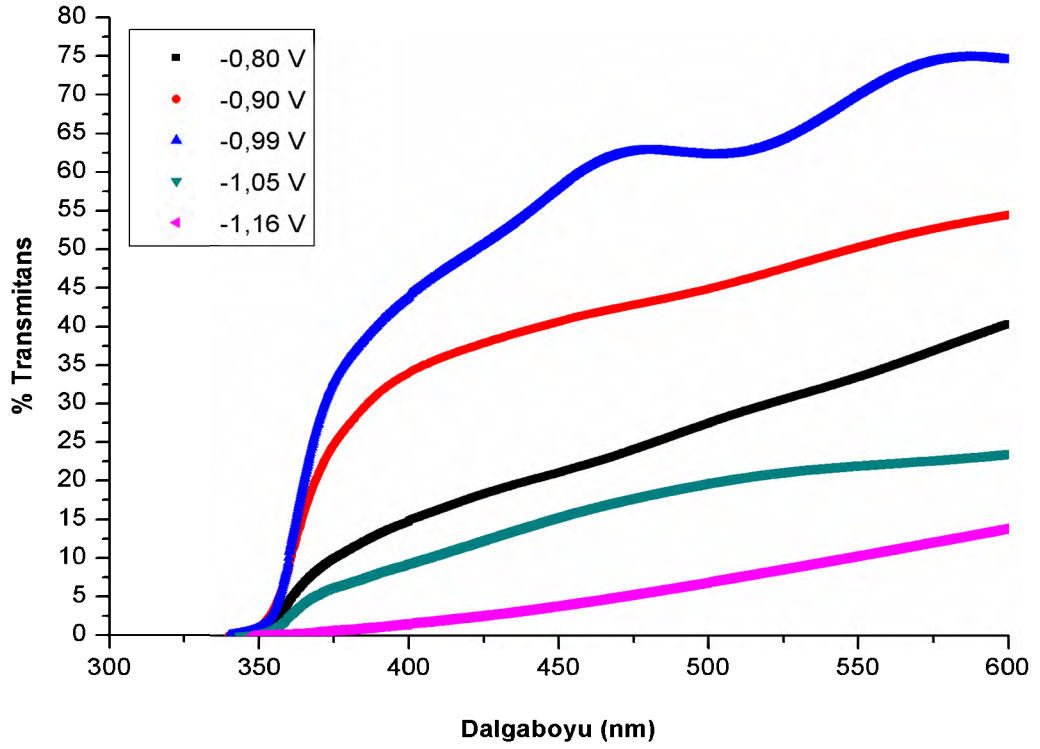


Şekil 4.68. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında ile üretilen ZnO filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri

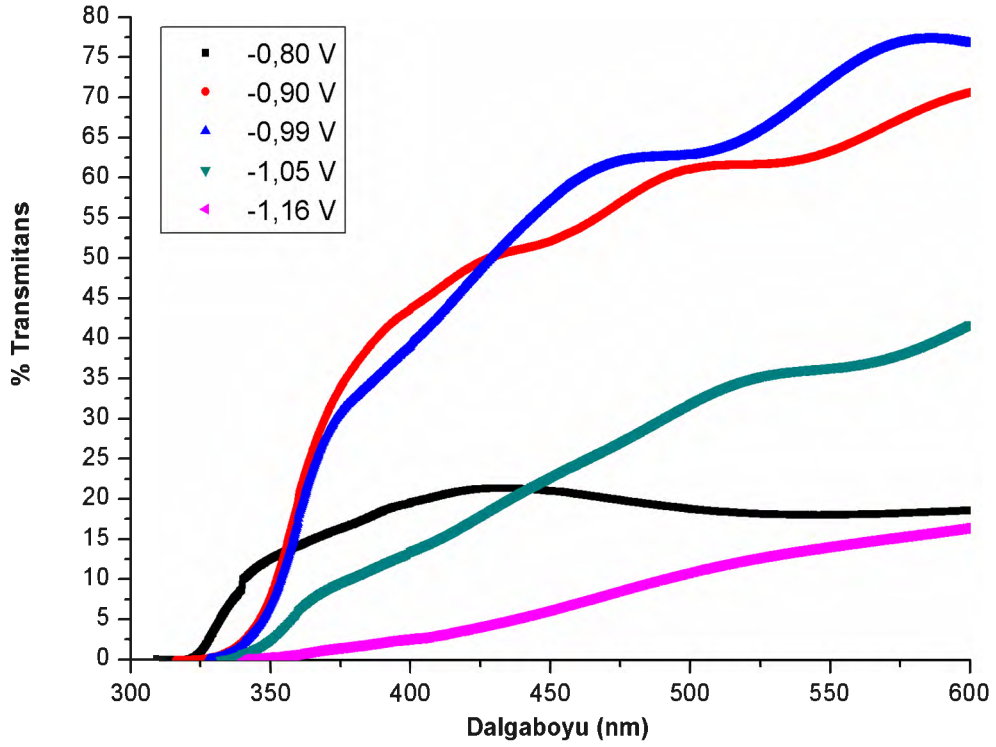
Elde edilen filmlerin dalgaboyuna karşı transmittans grafikleri Şekil 4.69, Şekil 4.70 ve Şekil 4.71'de verilmiştir. Her üç yöntemle üretilen filmlerin transmittans değerleri kıyaslandığında, depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak ve depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra 6,50 mT manyetik alan altında üretilen filmlerin yaklaşık olarak aynı transmittans değerlerine sahip oldukları açıkça görülmektedir. Depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak elde edilen filmlerin ise, diğer filmlerden çok daha küçük transmittans gösterdiği bulunmuştur. Bu filmlerin film kalınlıklarının küçük olmasına rağmen daha küçük transmittans göstermeleri ilginç bir durum olarak göze çarpmaktadır.



Şekil 4.69. $ZnCl_2$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmittans grafikleri



Şekil 4.70. $ZnCl_2$ kullanılarak ve depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmittans grafikleri

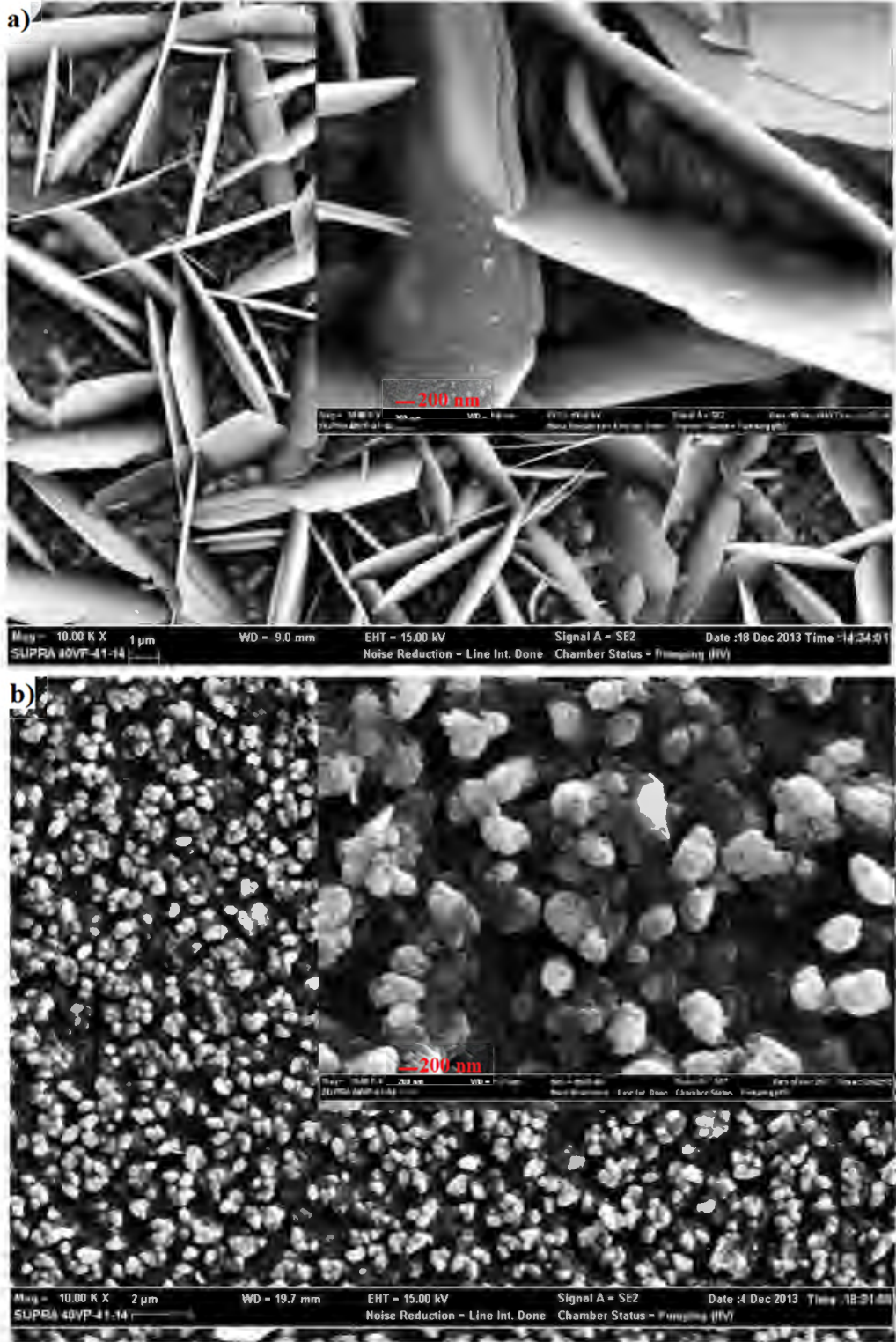


Şekil 4.71. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyon önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında ile üretilen ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı transmittans grafikleri

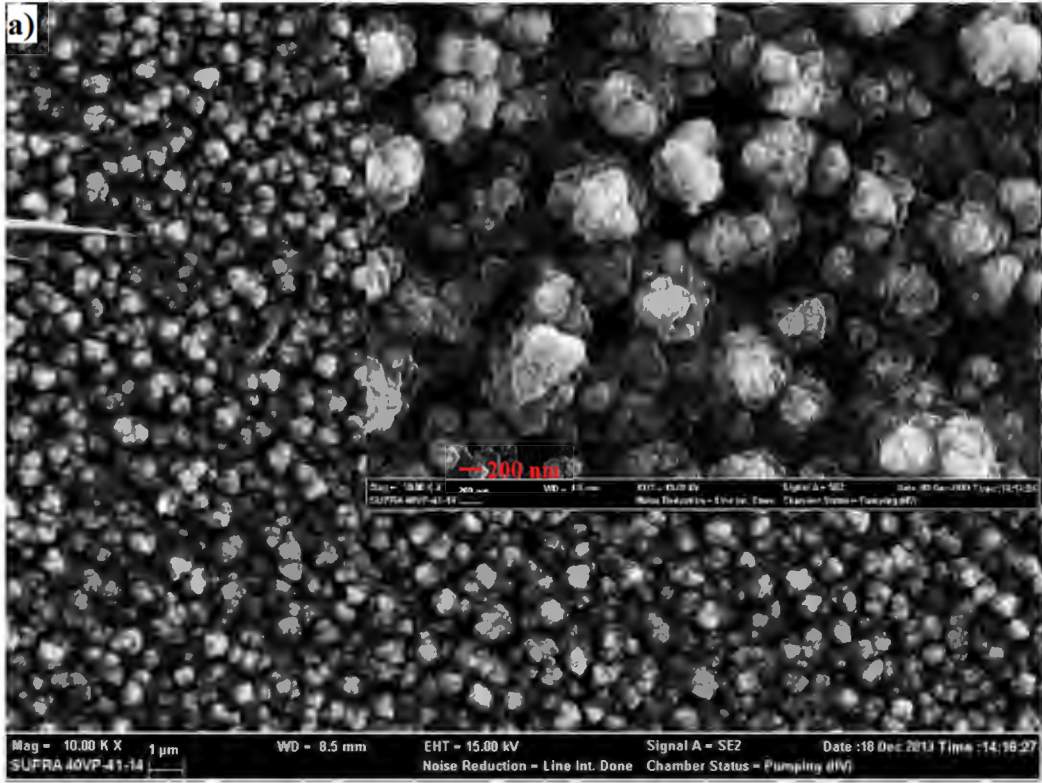
Depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlere ait 10000 ve 50000 büyütmedeki yüzey görüntüleri sırasıyla -0,80 V; -0,90 V; 0,99 V; -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerleri için Şekil 4.72, Şekil 4.73 ve Şekil 4.74’de gösterilmektedir.

Şekil 4.72(a) incelendiğinde ortalama kalınlığı 135 nm, ortalama eni 1,852 µm, ortalama boyu 4,734 µm olan dilim biçiminde ZnO plakalar görülmüştür. Bu plakaların altında ise seyrek taneciklerin yer aldığı ve bu taneciklerin ortalama çaplarının 581 nm olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.72(b)’de yer alan diğer yüzey görüntüsü incelendiğinde, tabanda farklı büyüklükteki pullu yapıların oluşumu görülmüştür. Bu pullu yapıların ortalama çaplarının ise 221 nm olduğu hesaplanmıştır. Hemen hemen benzer bir görüntü Şekil 4.73(a)’daki yüzey görüntüleri incelendiğinde fark edilmektedir. Bu yüzey görüntüsünün tabanında farklı büyüklükteki kümeli pullu yapıların oluşumu tespit edilmiştir. Kümeli pullu yapının ortalama çapları 502 nm olarak hesaplanmıştır. Kümeli yapıyı oluşturan pulların ortalama çapları ise, 239 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.73(b)’deki yüzey

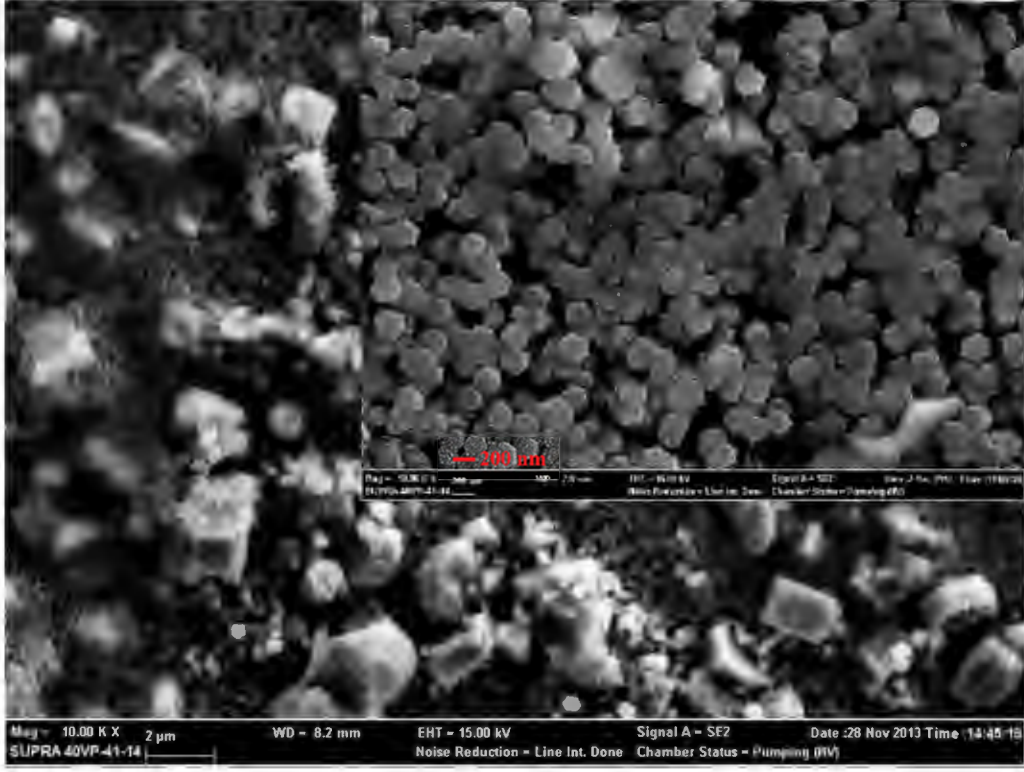
görüntüleri incelendiğinde Şekil 4.72(a)'dakine benzeyen dilimlerin ve Şekil 4.72(b)'dekine benzeyen farklı büyüklükteki pullu yapıların oluşumu tespit edilmiştir. Bu dilimlerin ortalama kalınlığı 76 nm, ortalama eni 1,61 μm , ortalama boyu 5,92 μm olarak ölçülmüştür. Seyrek pulların ortalama çapı 338 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.74'deki yüzey görüntüsü incelendiğinde, taban yüzeyine göre dik ve farklı çaplarda çubukların taban yüzeyini doldurduğu görülmüştür. Bu çubukların ortalama çapları 253 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.72. Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılarak ve depozisyon esnasında O₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile (a) -0,80 V (b) -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretimlere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.73. $ZnCl_2$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile (a) -0,99 V (b) -1,05 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.74. $ZnCl_2$ kullanılarak ve depozisyon esnasında O_2 gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretime ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri

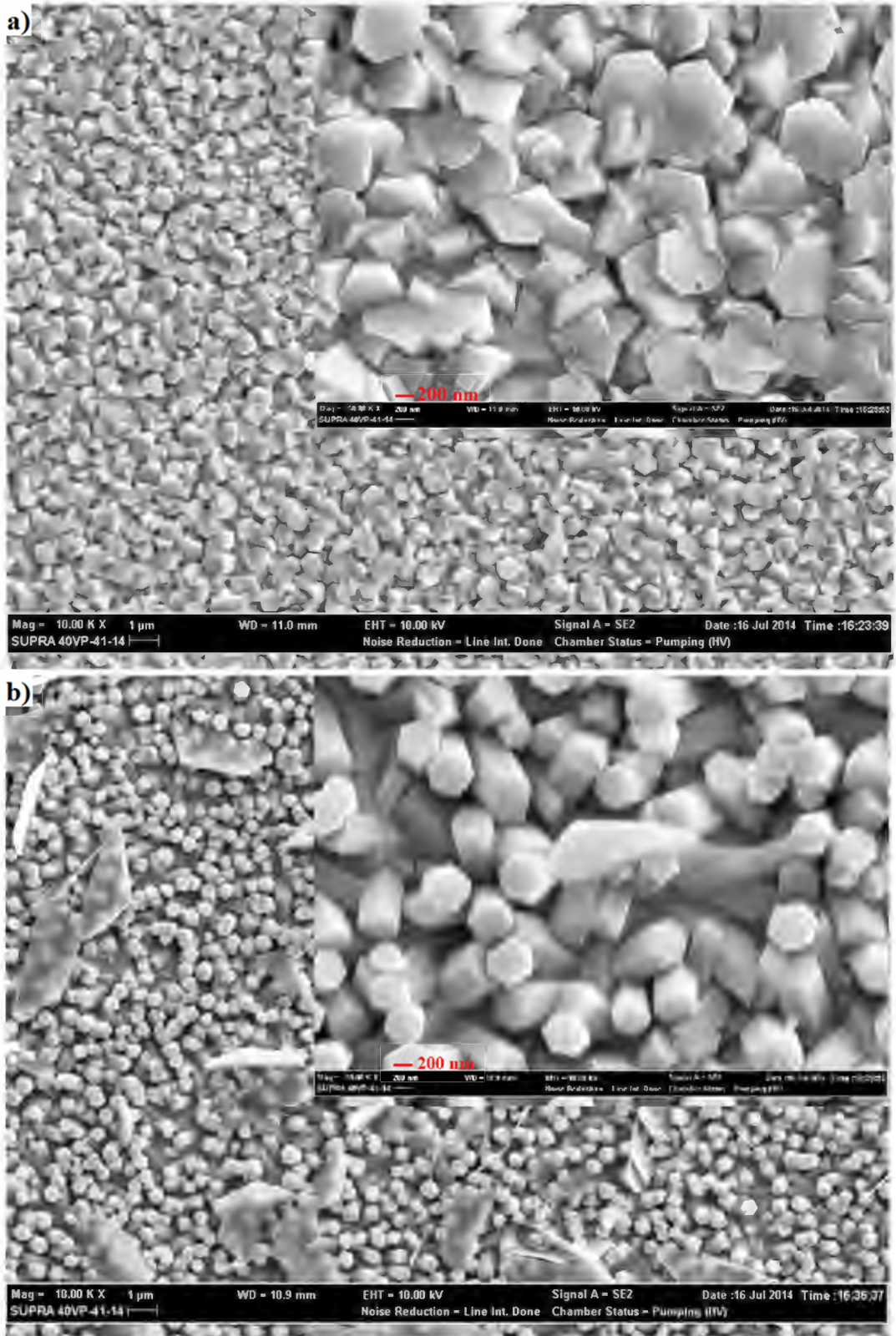
Şekil 4.75, Şekil 4.76 ve Şekil 4.77’de depozisyonundan önce O_2 gazıyla doyurularak sırasıyla -0,80 V, -0,90 V, -0,99 V, -1,05 V ve -1,16 V katodik potansiyel değerleri için üretilen filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki yüzey görüntüleri yer almaktadır.

Şekil 4.75(a)’daki yüzey görüntüsü incelendiğinde, ortalama eni 750 nm arasında değişen polimorfik ZnO parçacıkları tespit edilmiştir.

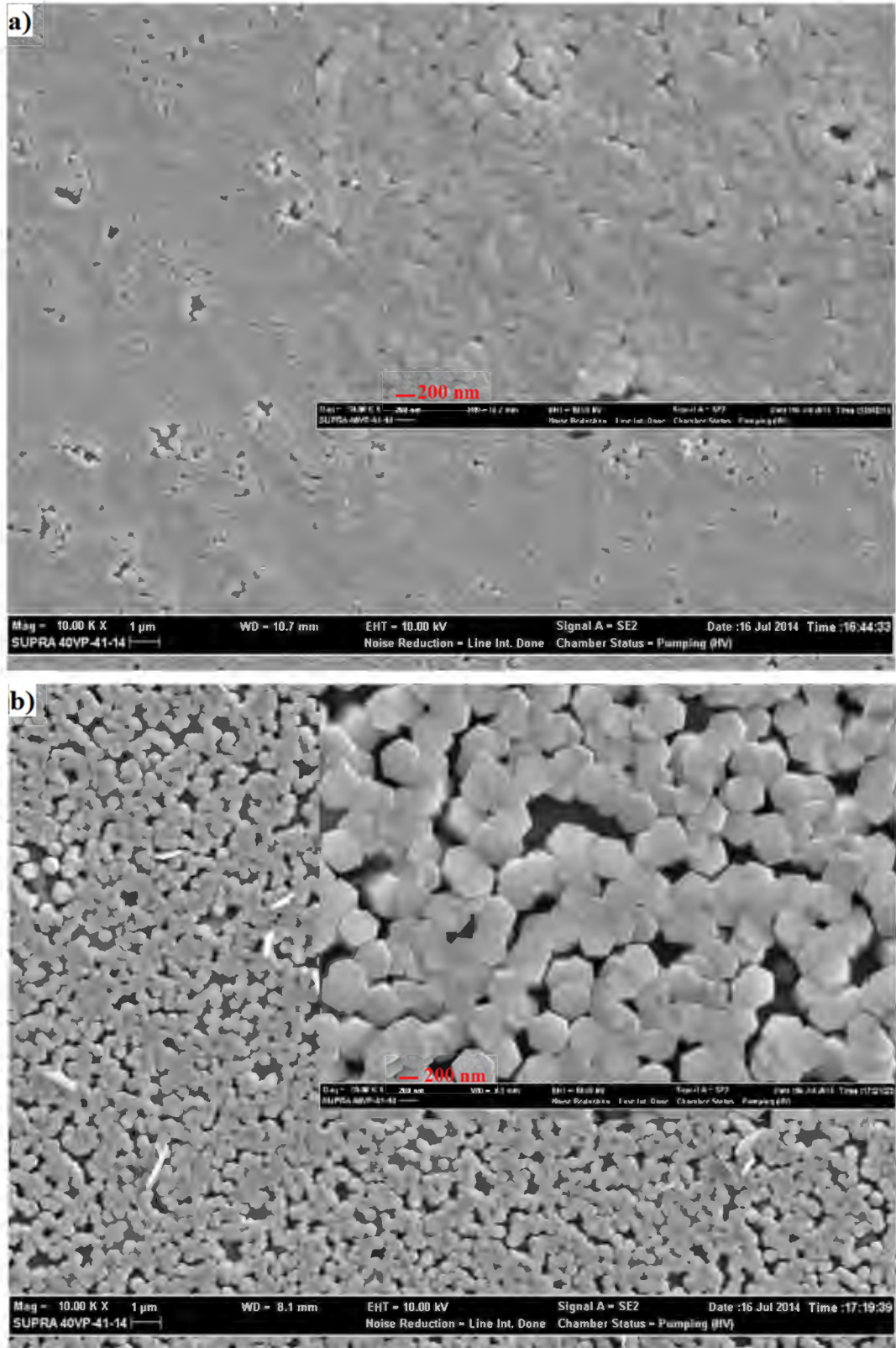
Genelde dik yönelmiş farklı çaplardaki çubukların taban yüzeyini doldurduğu Şekil 4.75(b)’deki yüzey görüntüleri incelendiğinde görülmüştür. Hegzagonal biçimdeki bu çubukların, ortalama çapları 623 nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca yapıda farklı büyüklükte kırık ZnO plakaları yer almaktadır. Bu plakaların ortalama boyları 1,30 μm , ortalama enleri 544 nm ve ortalama kalınlıkları 27 nm olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.76 (a)’daki yüzey görüntüleri incelendiğinde ise, taban yüzeyine göre dik farklı çaplarda çubuklar görülmüştür. Çubuklar Şekil 4.75(b) ile

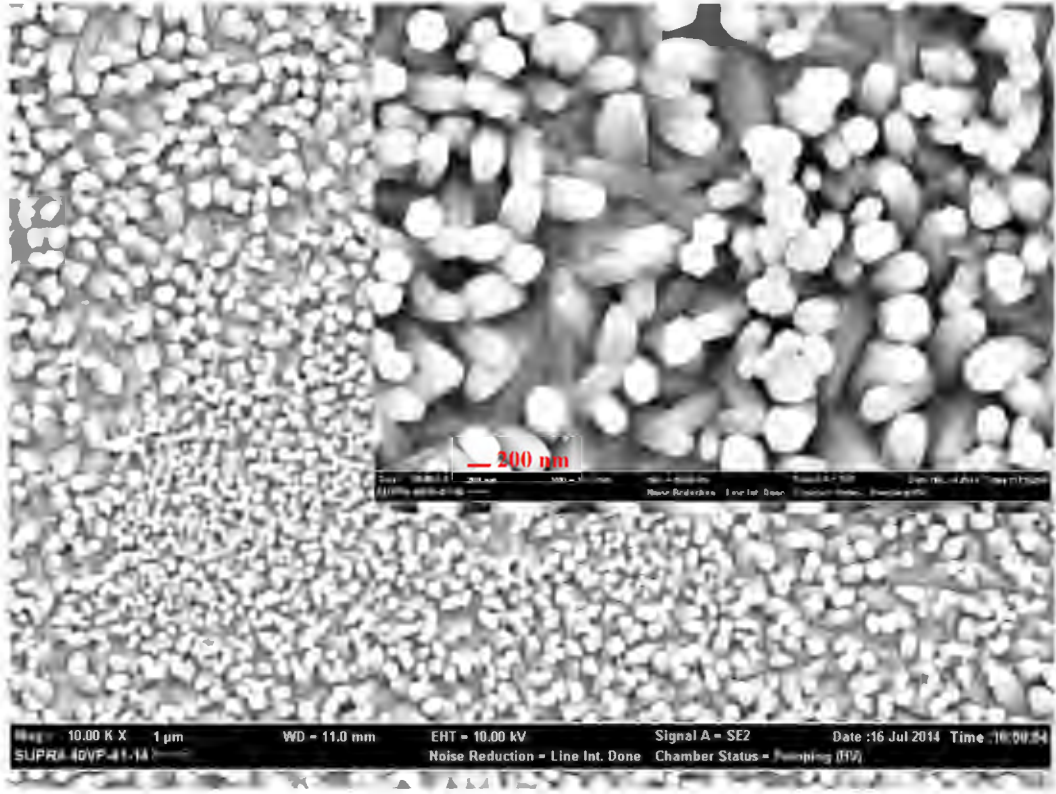
kıyaslandığında çok sıkı bir biçimde tüm yapının yüzeyini kapladığı tespit edilmiştir. Yapıdaki bu çubukların ortalama çapları ise, 233 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.75(b) ve Şekil 4.76(a)'ya benzer biçimde, taban yüzeyinden dışa doğru yönelmiş farklı çaplardaki çubuklar Şekil 4.76(b)'deki yüzey görüntüsünü oluşturmaktadır. Bu çubukların hegzagonal biçimde olduğu ve aralarında çok az boşluk bulunduğu görülmüştür. Ayrıca, bu çubukların ortalama çaplarının 432 nm olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.77'deki yüzey görüntüsü incelendiğinde, seyrek biçimde yapıda yer alan çubukların varlığı görülmemektedir. Yapıdaki bu çubukların uçlarının yuvarlak olduğu ve tabana göre açılı yönelmiş oldukları bulunmuştur. Ayrıca, uçları yuvarlak olan bu çubukların ortalama çapları ise 306 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.75. ZnCl₂ kullanılarak ve depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile **(a)** -0,80 V **(b)** -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretimlere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.76. ZnCl₂ kullanılarak ve depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile (a) -0,99 V (b) -1,05 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretimlere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.77. ZnCl₂ kullanılarak ve depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak elde edilen çözeltiler ile -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri

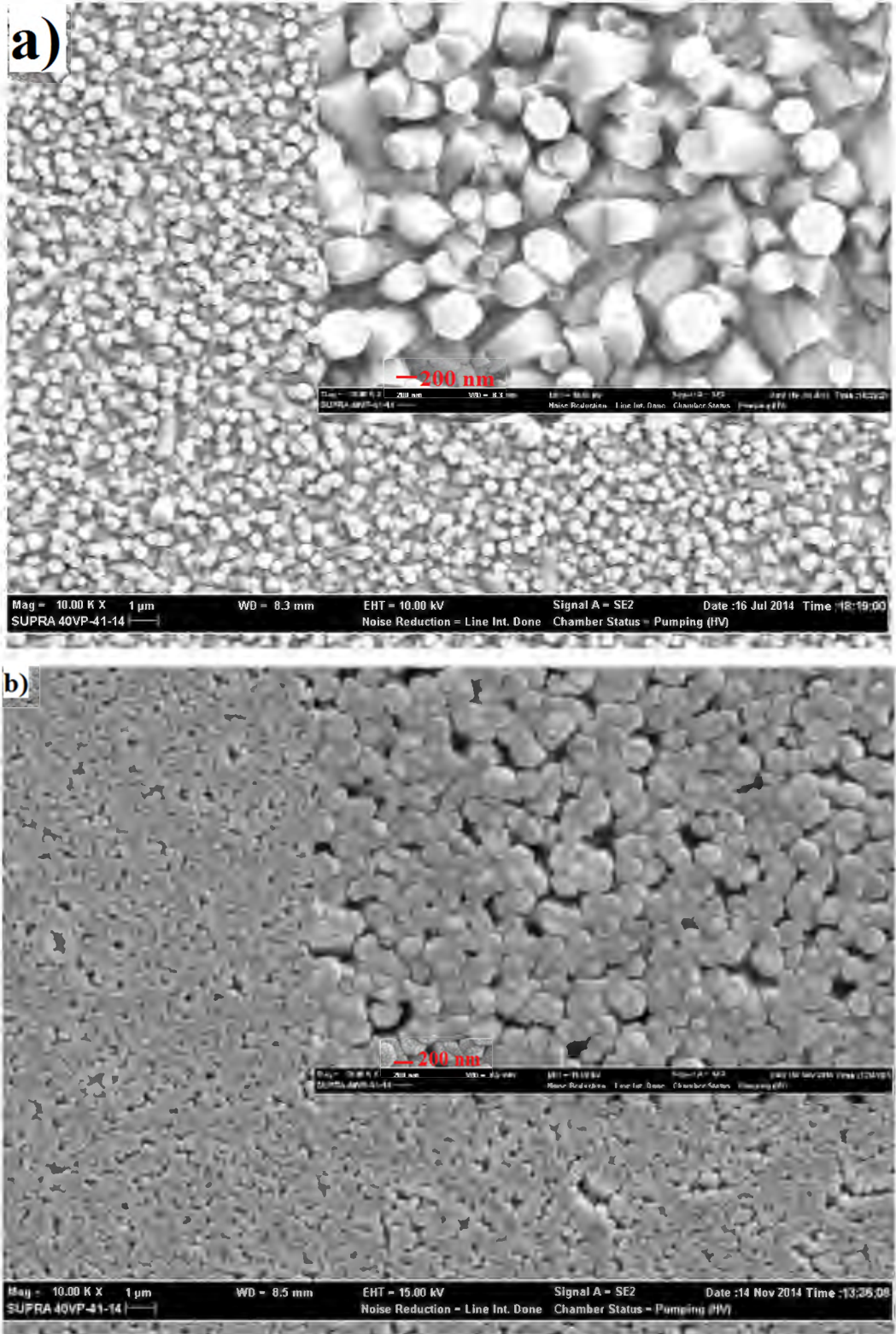
Farklı katodik potansiyellerde depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra 6,50 mT manyetik alan altında yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki yüzey görüntüleri Şekil 4.78, Şekil 4.79 ve Şekil 4.80’de verilmektedir.

Şekil 4.78(a)’daki yüzey görüntüsü incelendiğinde, taban yüzeyine göre bazıları paralel ve bazıları açılı yönelmiş farklı çaplarda çubuklar gözlenmektedir. Çubukların çok seyrek biçimde yapıda yer aldığı ve ortalama çaplarının 222 nm ile 511 nm arasında değiştiği açıkça görülmektedir. Ayrıca üretilen filmin tabanının düz bir biçimde ZnO ile kaplı olduğu belirlenmiştir.

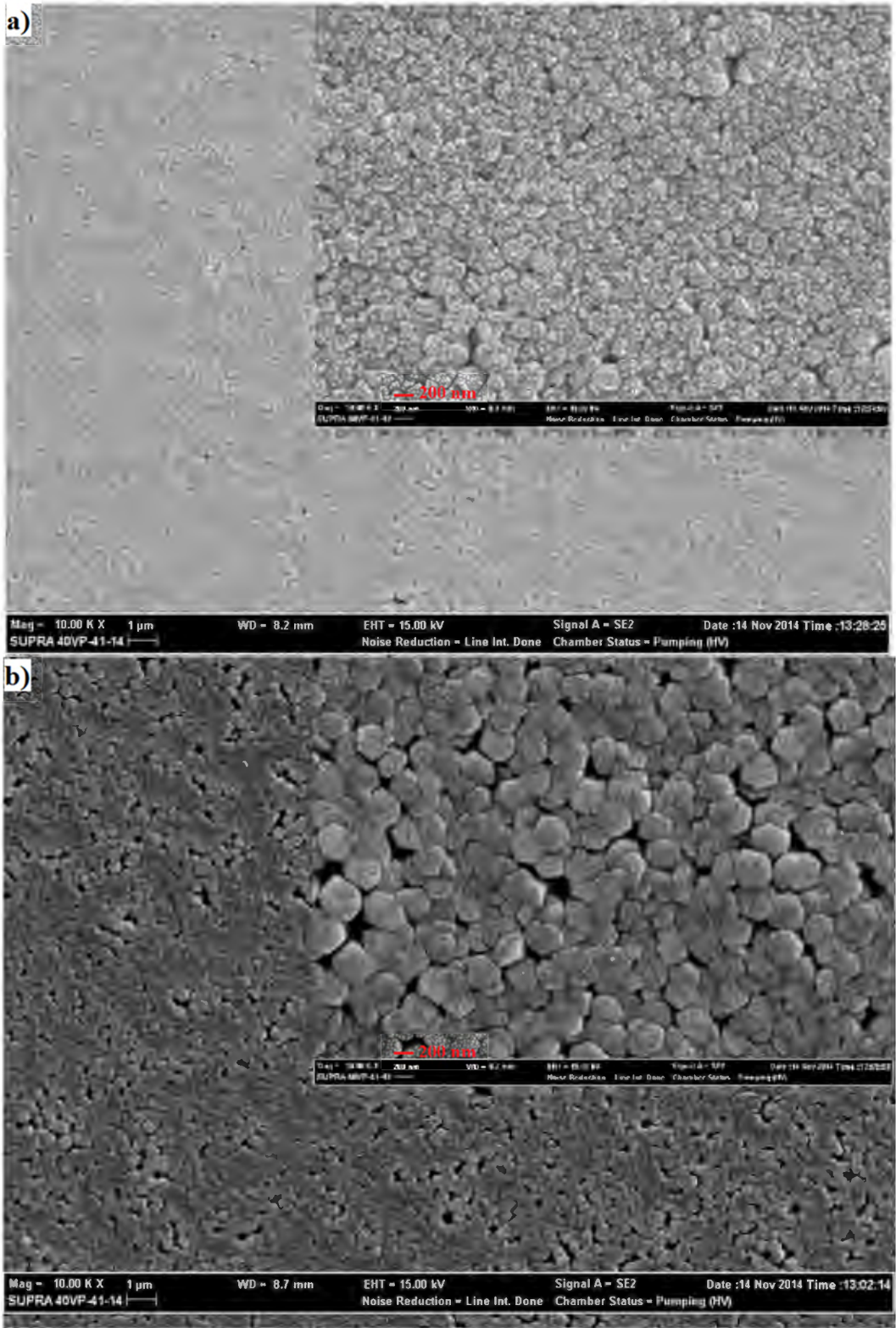
Şekil 4.78(b), Şekil 4.79(a) ve Şekil 4.79(b)’deki yüzey görüntüleri sırasıyla incelendiğinde, her üç şekilde de taban yüzeyine göre dik ve farklı çaplarda çubuklardan oluşmuş fibere benzer yapı görülmektedir. Şekil 4.78(b)’deki yüzey görüntüsünde yer alan çubuklar hegzagonal bir biçimdedir ve film tabanının tümünü sıkı bir biçimde doldurmuşlardır. Şekil 4.79(a)’daki hegzagonal çubukların ise, çok

sıkı bir biçimde film tabanını kapladıkları görülmüştür. Şekil 4.79(b)'deki yüzey görüntüsü ile Şekil 4.79(a)'daki yüzey görüntüsü kıyaslandığında, Şekil 4.79 (b)'deki yüzey görüntüsünün daha seyrek olduğu sonucuna varılmıştır. Buna ek olarak, Şekil 4.78(b), Şekil 4.79(a) ve Şekil 4.79(b)'deki yüzey görüntülerinde yer alan çubukların ortalama çapları, sırasıyla 317 nm, 238 nm ve 303 nm olarak ölçülmüştür.

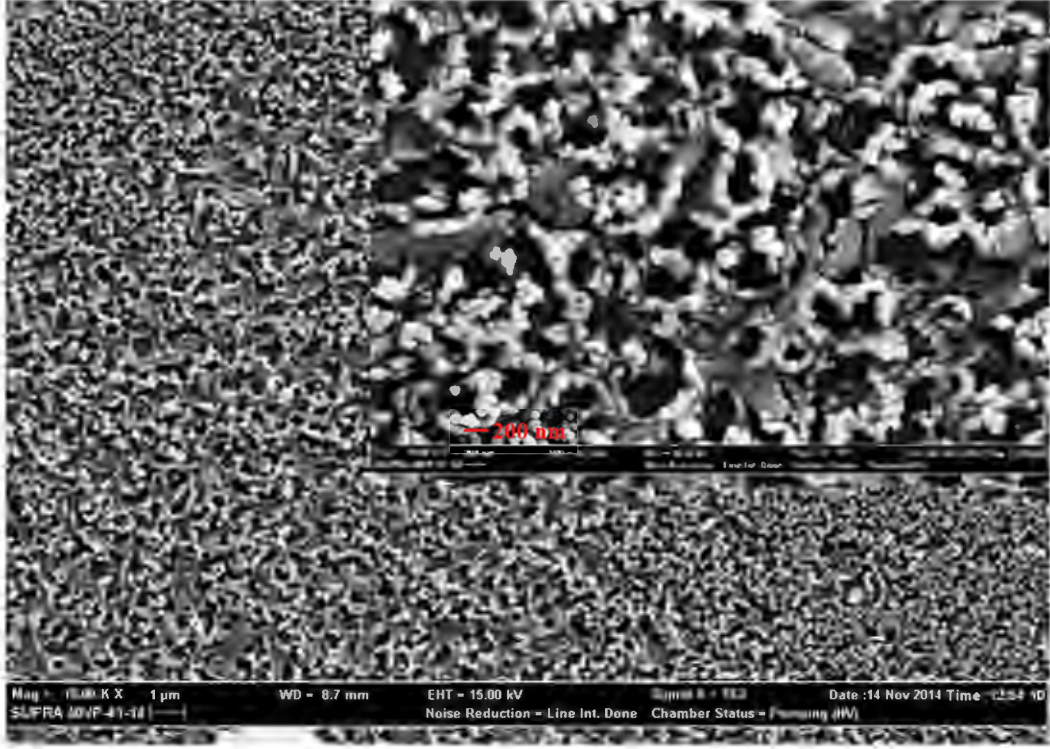
Şekil 4.80'deki yüzey görüntüsü incelendiğinde, çiçek şeklinde kümelenmiş farklı büyüklükteki tanecikler ve bu taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşan saç örgüsü biçiminde uzanan yassı ince plakaların taban yüzeyini kapladığı görülmüştür. Yassı ince plakaların ortalama boyu 947 nm olarak bulunmuş ve enleri ise 115 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.78. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyon öncesi O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında (a) -0,80 V (b) -0,90 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretimlere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.79. $ZnCl_2$ kullanılarak, depozisyon öncesi O_2 gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında (a) -0,99 V (b) -1,05 V değerlerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretimlere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.80. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin 10000 ve 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 4.81’de depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin EDX grafikleri görülmektedir. Homojen yüzeylere sahip olan filmlerde belirli bir bölgenin EDX analizi yapılmıştır. Fakat farklı yapıların olduğu film yüzeylerinde tabanın analizinin yanı sıra yüzeyde gözüken taneciklerinde EDX analizleri yapılmıştır. EDX analizleri sonuçları Şekil 4.81 ve Çizelge 4.44’de verilmiştir. Çizelge 4.44 incelendiğinde Zn oranının O oranından her katodik potansiyel değeri için fazla olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca sırasıyla -1,05 V ve -1,16 V’da belirtilen şartlarda üretilen filmlerin yüzeyinde yer alan plaka ve taneciklerinde EDX analizleri sonucunda elde edilen grafikler Şekil 4.81(d) ve Şekil 4.81(e)’de verilmiştir. Bu plaka ve taneciklerinde ZnO olduğu tespit edilmiştir.

Depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak elde edilen filmlerin EDX grafikleri Şekil 4.82’de verilmiştir. Depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak elde edilen filmlerin yüzeyleri homojen olduğu için sadece yüzeyin geniş bir bölgesinin EDX analizleri yapılmıştır. Yapılan EDX analizleri Şekil 4.82 ve

Çizelge 4.45’de verilmektedir. Çizelge 4.44 incelendiğinde O oranının Zn oranından her katodik potansiyel değeri için fazla olduğu tespit edilmiştir. Buradaki O atomu fazlalığının tabandan geldiği düşünülmektedir.

Şekil 4.83’de depozisyonundan önce O₂ gazı ile doyurulup 6,50 mT değerindeki manyetik alan altında üretilen filmlerin EDX grafikleri yer almaktadır. Bu filmlere ait olan yüzey görüntüleri oldukça homojendir. Bu sebeple sadece yüzeylerin bölgesel EDX analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları Şekil 4.83 ve Çizelge 4.46’da verilmiştir. Çizelge 4.45’deki analizlere benzer biçimde bu verilerde de O oranı Zn oranından fazla çıkmıştır.

Çizelge 4.44. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak ve farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları

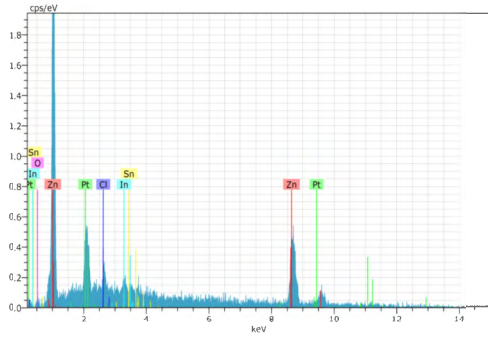
Katodik Potansiyel	-0,80 V	-0,90 V	-0,99 V	-1,05 V		-1,16 V	
Element	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel	Noktasal	Bölgesel	Noktasal
Zn (%)	70	57	69	64	58	75	75
O (%)	17	14	16	15	14	18	18

Çizelge 4.45. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak ve farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları

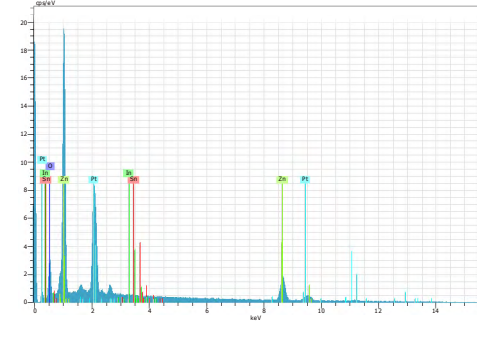
Katodik Potansiyel	-0,80 V	-0,90 V	-0,99 V	-1,05 V	-1,16 V
Element	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel
Zn (%)	38	22	26	20	19
O (%)	47	68	62	63	65

Çizelge 4.46. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyonundan önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik bölgesel altında farklı katodik potansiyel değerlerinde üretilen ZnO filmlerinin EDX analiz sonuçları

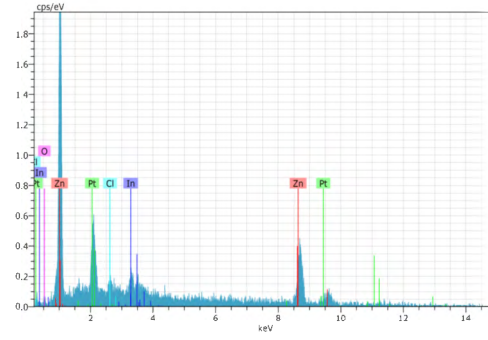
Katodik Potansiyel	-0,80 V	-0,90 V	-0,99 V	-1,05 V	-1,16 V
Element	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel	Bölgesel
Zn (%)	19	53	54	54	54
O (%)	67	32	33	33	33



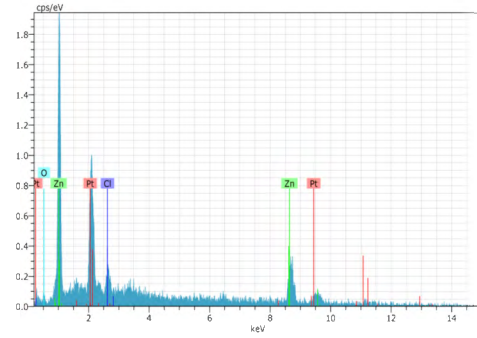
Bölgesel
a



Bölgesel
b

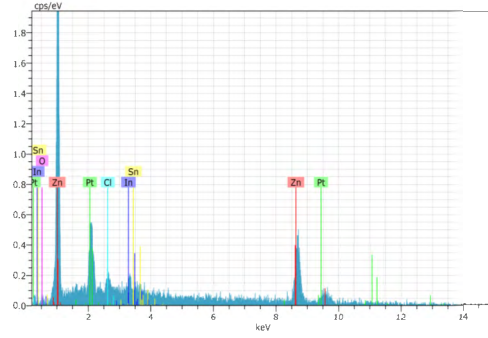


Bölgesel

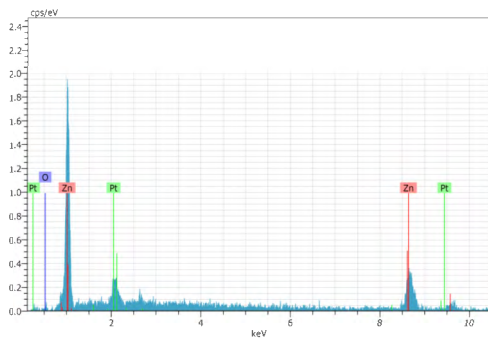


Nesne

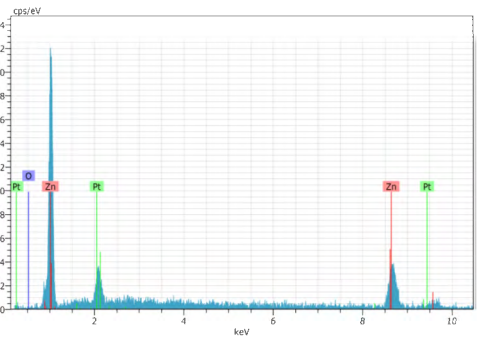
c



Bölgesel
d



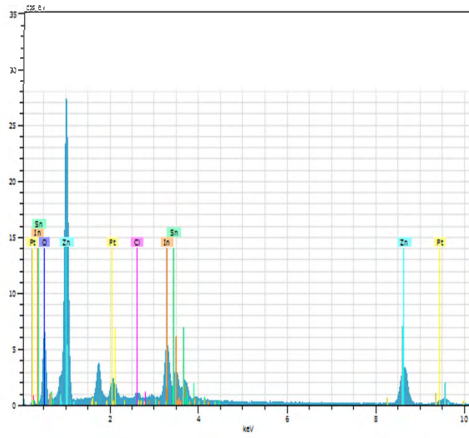
Bölgesel



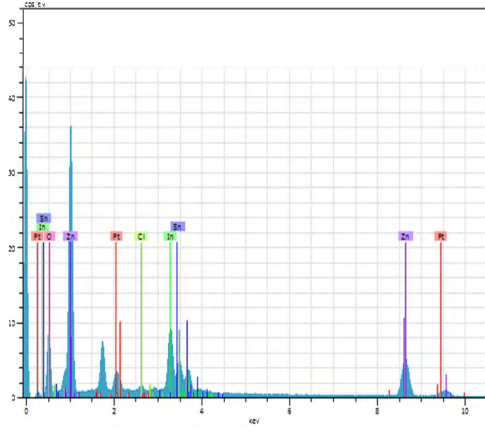
Nesne

e

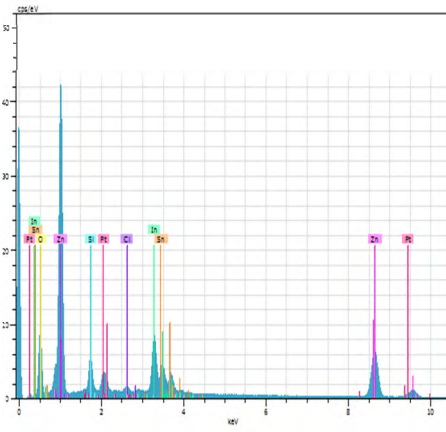
Şekil 4.81. $ZnCl_2$ kullanılarak, depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak (a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) -1,05 V (e) -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin EDX grafikleri



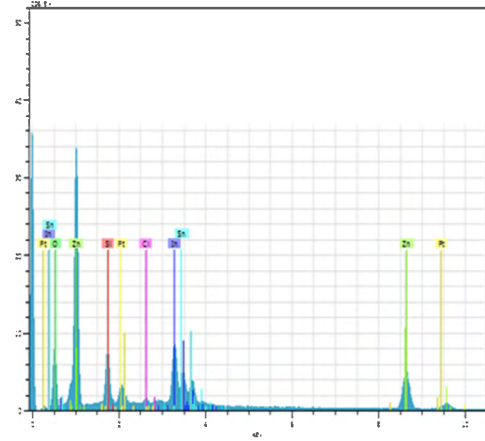
**Bölgesel
a**



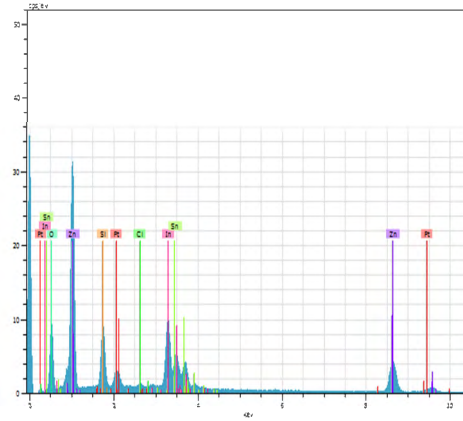
**Bölgesel
b**



**Bölgesel
c**

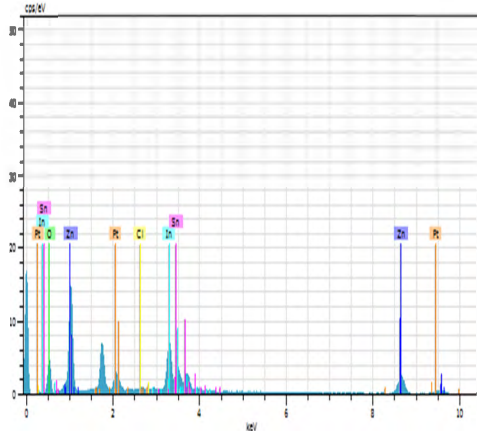


**Bölgesel
d**

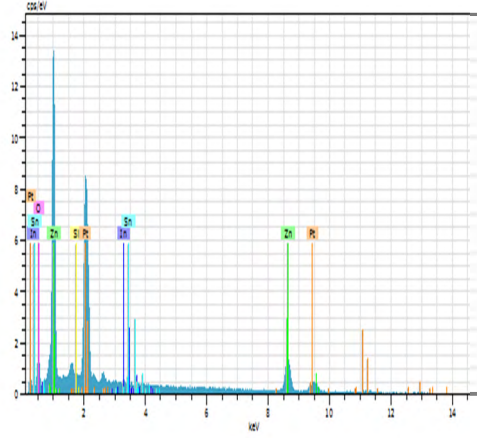


**Bölgesel
e**

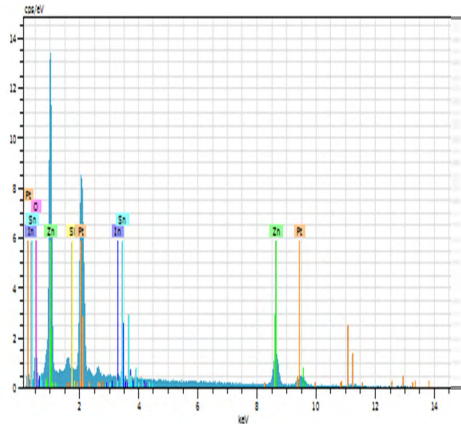
Şekil 4.82. $ZnCl_2$ kullanılarak, depozisondan önce O_2 gazıyla doyurularak **(a)** -0,80 V **(b)** -0,90 V **(c)** -0,99 V **(d)** -1,05 V **(e)** -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin EDX grafikleri



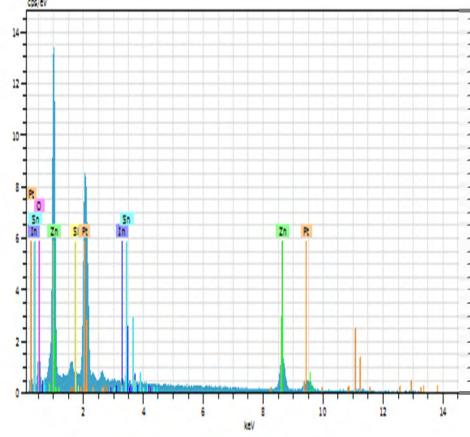
**Bölgesel
a**



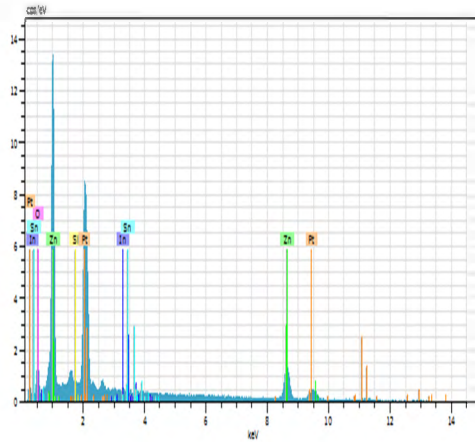
**Bölgesel
b**



**Bölgesel
c**



**Bölgesel
d**



**Bölgesel
e**

Şekil 4.83. ZnCl₂ kullanılarak, depozisyonun önce O₂ gazıyla doyurularak ve 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında (a) -0,80 V (b) -0,90 V (c) -0,99 V (d) 1,05 V (e) -1,16 V değerindeki katodik potansiyellerde yapılan üretilere ait filmlerin EDX grafikleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada ZnO filmler elektrokimyasal depozisyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Zn kaynağı olarak $ZnCl_2$ ve $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır. Üretimler dört ana gruba ayrılmıştır.

I. grup'da yapılan çalışmalarda O_2 gazının uygulama biçiminin ve pH değerinin filmler üzerindeki etkileri iki alt grupta film üretimleri yapılarak araştırılmıştır. Çözelti pH'sı 2,97 ile 8,15 arasında yaklaşık birer değer farkla değiştirilmiştir. Bu pH değerleri kullanılarak ilk alt grupta, depozisyon sırasında çözeltiler O_2 gazıyla doyurularak filmler üretilmiştir. Daha sonra aynı pH değerlerinde ikinci alt grupta depozisyondan önce çözeltiler O_2 gazıyla doyurularak filmler elde edilmiştir. Depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak yapılan üretimlerinde tüm pH değerlerinde film oluşumu görülmüştür. Fakat depozisyondan önce O_2 gazı doyurulduğunda sadece pH 4,08 ile 7,13 arasındaki değerlerde film oluşmuştur. Literatürde Zn kaynağı olarak $ZnCl_2$ bileşiği kullanılarak ve çözelti pH değeri 4'ün altında ayarlanarak farklı katodik potansiyel değerlerinde elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile film üretilmezken bu çalışmada pH=2,97 iken film elde edilebilmiştir.

Literatürde çözelti pH'sı ve yasak enerji aralığı arasında bir ilişki olduğu bulunmamaktadır. Depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak üretilen filmlerin yasak enerji aralığı ile pH arasında bir ilişki olmadığı saptanmıştır. Fakat çözeltiler depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurulduğunda pH değeri 2,97; 4,08; 4,98; 6,02; 7,13 ve 8,15 doğru arttıkça yasak enerji aralığının sırasıyla 3,73; 3,72; 3,57, 3,45; 3,38 ve 3,30 eV'ye kadar azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, çözelti pH'sı ve yasak enerji aralığı arasında bir ilişki olduğunu göstermiştir.

XRD ölçümlerinden, depozisyondan önce ve depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurulan filmlerde pH değeri 4,98 ve 6,02 iken üretilen filmlerde keskin pikler ve yüksek pik şiddetleri görülmüştür. Film kalınlıkları da dikkate alındığında bu pH değerlerinde kristallenmenin daha iyi olduğu söylenebilir. XRD sonuçlarından makro strainler hesaplandığında, depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurulan ve pH=4,08 iken üretilen filmde negatif makro strain göze çarpmıştır. Bu durum XRD sonuçlarındanda görüldüğü gibi pik merkezinin büyük açılara kaydığını göstermektedir. Yine bu filmin stres ve dislokasyon yoğunluğu

değerlerinin diğerlerinden daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bu durum yüzey gerilmelerinin artmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak üretilen filmlerin yüzey morfolojisi incelendiğinde çubuk yapılara hiç rastlanılmamıştır. Depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak üretilen filmlerde bu yapının varlığı ortaya çıkmıştır.

II. grupta 3,25 mT ve 6,50 mT değerlerindeki değişken manyetik alanın film üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Literatürde değişken manyetik alan ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Fakat literatürdeki bir çalışmada mıknatıs kullanılarak sabit değerdeki manyetik alan altında çalışmalar yapılmıştır. Bu tez çalışmasında ise, bobinler alternatif akım kaynağına bağlanarak değişken manyetik alan elde edilmiştir. Manyetik alan etkisi altında ZnO film üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Film kalınlıkları incelendiğinde, manyetik alan altında üretilen filmlerin manyetik alan kullanılmadan üretilen filmden daha ince olduğu görülmüştür. Bu nedenle, yaklaşık aynı kalınlığa sahip manyetik alansız bir film daha üretilmiştir. Manyetik alanın iyonları yolundan saptırdığı ve bu nedenle reaksiyon hızını azalttığı düşünülmektedir. Manyetik alan altında üretilen filmler 350 nm dalga boyunda %30 transmittans gösterirken diğer filmler ancak %2 transmittans göstermişlerdir.

Manyetik alan sadece transmittansı değil aynı zamanda yasak enerji aralığını da oldukça etkilemiştir. Manyetik alansız üretilen filmler sırasıyla 3,32 ve 3,38 eV yasak enerji aralığına sahip iken, manyetik alan altında üretilen filmlerin tümü 3,80 eV değerlerinde yasak enerji aralıklarına sahiptirler. Manyetik alan uygulanmadan yapılan aynı süredeki üretimle kıyasla yasak enerji aralığındaki artış miktarının 0,48 eV olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Manyetik alan altında 1800 s'de üretilen filmlerle manyetik alansız 900 s'de üretilen film yaklaşık aynı kalınlıktadır. Fakat buna rağmen manyetik alan altında üretilen filmler XRD analizine göre daha keskin piklere ve pik şiddetleri vermişlerdir. Bu sonuç, manyetik alanın kristallenmeyi arttırdığını göstermektedir. Bu duruma, manyetik alanın reaksiyon hızını azaltmasının ve bunun sonucunda kristallenmeyi arttırmasının neden olduğu düşünülmektedir.

Elde edilen filmlerin SEM ile yüzey morfolojileri incelendiğinde manyetik alanın film morfolojisini de değiştirdiği görülmüştür. Bu grupta manyetik alansız

üretile filmlerin yüzeyinin çubuklardan meydana geldiği görülmüştür. manyetik alan altında üretile filmlerde ise çubukların çok seyrek olduğu ve plakaya yakın yüzeyinin meydana geldiği görülmüştür. Üretile filmlerin yüzeyindeki bu farklılaşmaların filmlerin optiksel özelliklerinde değişimlere neden olduğu düşünülmektedir.

III. grupta sabit değerdeki değişken manyetik alanın ve oksijenin film üzerindeki etkileri farklı katodik potansiyellerde (-0,80 V ile -1,16 V arasında) araştırılmıştır. III. grupta, üç alt grupta üç farklı yöntemle film üretimi yapılmıştır. Birinci alt grupta farklı katodik potansiyellerde çözeltiler (Zn kaynağı olarak $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$ bileşiği kullanılmıştır) depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurulmuş ve filmler elde edilmiştir. İkinci alt grupta, çözeltiler depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurulmuş ve farklı katodik potansiyellerde film üretimi gerçekleştirilmiştir. Üçüncü alt grupta ise, 6,50 mT değerinde değişken manyetik alan uygulaması altında ve farklı katodik potansiyel değerlerinde filmler üretilmiştir.

Birinci alt grupta, aynı potansiyel değerlerinde depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak üretile filmlerin diğerlerinden daha kalın oldukları görülmüştür. O_2 gazının depozisyon süresince sürekli verilmesinin reaksiyonu artırarak film kalınlıklarının artmasına neden olduğu düşünülmektedir. II. grupta dikkati çeken bir durum bu grupta da görülmüştür. Manyetik alansız ve manyetik alan altında üretile kalınlıkları yaklaşık olarak aynı olmasına rağmen, manyetik alansız üretile filmlerin 400 nm dalga boyunda yaklaşık %4 transmittans gösterirken manyetik alan altında üretile filmler ise %30 civarında transmittans göstermişlerdir. Depozisyon sırasında O_2 gazıyla doyurularak üretile filmler 3,50 eV ile 3,56 eV değerinde yasak enerji aralıklarına sahiptir. Depozisyondan önce O_2 gazıyla doyurularak üretile filmlerin yasak enerji aralığı değeri ise azalarak 3,33 eV ile 3,42 eV aralığındaki değerlere sahip olmuştur. II. grupta manyetik alan altında üretile filmler 3,74 eV - 3,76 eV yasak enerji aralığına sahipken bu grupta manyetik alan altında üretile filmler 3,41-3,75 eV ise yasak enerji aralığına sahiptir. -0,80 ve -0,90 V katodik potansiyelde yasak enerji aralığı yüksek çıkarken potansiyel değeri yükseldikçe yasak enerji aralığı düşmüştür. Bu

duruma yüksek potansiyelde manyetik alanın reaksiyon hızını yeterince azaltamamasının neden olduğu düşünülmektedir.

XRD ölçümleri incelendiğinde depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin pik şiddetlerinin depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra manyetik alan altında ve manyetik alansız olarak üretilen filmlerin pik şiddetlerinden daha yüksek ve bu piklerin daha keskin olduğu açıkça görülmektedir. Bu duruma film kalınlığının yüksek olmasının neden olduğu düşünülmektedir. Aynı katodik potansiyelerde depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurulup ve O₂ gazıyla doyurulduktan sonra 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında üretilen filmlerin XRD pik şiddetleri kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama sonucunda O₂ gazıyla doyurulduktan sonra 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında üretilen filmlerin daha keskin piklere ve daha yüksek pik şiddetlerine sahip olduğu açık bir biçimde görülmüştür. Bu durum yine reaksiyon hızıyla ilişkilendirilmektedir.

Her üç yöntemle yapılan üretimlerin stres değerleri kıyaslandığında, -0,80 V ile -0,90 V katodik potansiyel değerlerinde manyetik alanla yapılan üretimlerin daha büyük ve pozitif stres değerine sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu filmlerin yüzey gerilmelerinin fazla olmasının aynı filmlerin dayanımlarının artmasına neden olacağı düşünülmektedir.

Depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin yüzey morfolojisi incelendiğinde çubuk yapıya rastlanmamıştır. Ancak depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin yüzey morfolojisinde çubuk yapıların ortaya çıktığı görülmüştür. Bu durumun aynısı farklı pH değerlerinde üretilen filmlerde de tespit edilmiştir. Depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında yapılan üretimlerin yüzey morfolojisinde ise görülen çubuk yapıların, diğer alt gruplara kıyasla daha sıkı olduğu görülmüştür. Ayrıca bazı yüzeylerde fiber yapıya benzer biçimde çubukların oluştuğu tespit edilmiştir. Bazı yüzeylerde ise alt tabanda levha ve üzerinde çok seyrek çubukların varlığına rastlanmıştır.

IV. grupta III. grupta yapılan çalışmanın aynısı yapılmıştır. Ancak elektrolit olarak ZnNO₃.6H₂O yerine ZnCl₂ kullanılmıştır. Birinci alt grupta, çözeltiler depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurulmuş, ikinci alt grupta, depozisyondan

önce O₂ gazıyla doyurulmuş ve üçüncü alt grupta, depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak 6,50 mT değerindeki değişken manyetik alan altında filmler üretilmiştir. Her alt grupta da film kalınlıkları belirgin biçimde farklılık göstermemiştir. III. grupta çözeltide bulunan NO₃⁻ iyonları fazladan O₂ kaynağı olarak elektrokimyasal depozisyon işleminde yer almaktadır. Fakat IV. grupta suda çözülmüş O₂ gazı dışında bir O₂ kaynağı reaksiyona girmediği için film kalınlıklarında belirgin farklılıkların oluşmadığı düşünülmektedir. Depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin transmittansları diğer iki alt gruptaki filmlere göre düşük çıkmıştır. Uygulanan manyetik alanın ise III. grupta olduğu gibi transmittansı etkilediği görülmemiştir. Fakat manyetik alanın yasak enerji aralığı üstündeki etkisi IV. grupta da ortaya çıkmıştır. Depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin yasak enerji aralıklarının ise 3,41 eV ile 3,51 eV değerleri arasındayken, depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurulan filmlerin yasak enerji aralıkları 3,54 eV ile 3,63 eV değerleri arasında olduğu belirlenmiştir. 6,50 mT değişken manyetik alan altında üretilen filmlerde ise katodik potansiyelle orantılı değişen yasak enerji aralıkları tespit edilmiştir. Katodik potansiyel -0,80 V'den -1,16 V'ye artarken yasak enerji aralığı 3,77 eV'den 3,60 eV'ye kadar azalmıştır. Bu sonuca, yüksek potansiyellerde üretilen filmlerde manyetik alanın etkisinin azalmasının neden olduğu düşünülmektedir.

XRD sonuçları incelendiğinde, III. grupta olduğu gibi depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurulan filmlerin pik şiddetlerinin diğerlerinden daha yüksek ve piklerin daha keskin olduğu görülmüştür. Depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmler içerisinde en düşük stres değeri -0,90 V katodik potansiyel değeri kullanılarak yapılan üretimde ve en yüksek stres değeri ise -1,05 V'da yapılan üretimde olduğu belirlenmiştir. Depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretilen filmlerin stres değerleri incelendiğinde ise, -0,80 V'den -1,16 V'ye katodik potansiyel değeri artırılarak gerçekleştirilen üretimlerin stres değerlerinin -1,05 V'da üretilen film haricinde orantılı olarak azaldığı görülmüştür.

Depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak -0,80 V, -0,90 V ve -0,99 V değerlerinde üretilen filmlerin dislokasyon yoğunluklarının yaklaşık olarak aynı değerde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, -0,99 V ve -1,05 V katodik potansiyellerde

üretile filmlerin makro strain değeriinin diğeri katodik potansiyelerde üretile filmlerin makro strain değeriinden baskın bir biçimde büyük olduğu bulunmuştur.

Depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurularak üretile filmlerin makro strain değeriinci incelendiğinde, -0,80 V katodik potansiyel değeriinde üretile filme ait olan makro strain değeriinin belirgin bir biçimde diğeri katodik potansiyel değeriinde üretile filmlerden çok daha yüksek olduğu görülmüştür.

Manyetik alan etkisi altında -0,80 V ve -1,16 V'daki katodik potansiyelde üretile filmlerin aynı katodik potansiyelerde O₂ gazıyla doyurularak üretile filmlerden daha küçük mikro strain değeriine sahip oldukları açıkça görülmektedir. Benzer biçimde, -0,80 V katodik potansiyelde manyetik alan etkisi altında üretile filmin aynı katodik potansiyelerde O₂ gazıyla doyurularak üretile filmlerden daha küçük dislokasyon yoğunluğu ve makro strain değeriine sahip olduğu tespit edilmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde depozisyon sırasında O₂ gazıyla doyurularak üretile filmler içerisinde sadece -1,16 V katodik potansiyelde üretile filmde çubuksu yapıya rastlanmıştır. Depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurulan ve depozisyondan önce O₂ gazıyla doyurulduktan sonra 6,50 mT değerişken manyetik alan altında üretile filmlerde ise -1,16 V katodik potansiyelde üretile film hariç diğeri tüm katodik potansiyelde üretile filmlerin yüzeylerinde çubuksu yapıya rastlanmıştır. İlave olarak, O₂ gazıyla doyurulduktan sonra 6,50 mT değerişken manyetik alan altında yapılan üretimlerin yüzey morfolojisinde görülen çubukların ise O₂ gazıyla doyurulduktan sonra yapılan üretime kıyasla daha sıkı olduğu ve fibere benzer biçimde yüzeyini kapladığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Akhavan, O., Mehrabian, M., Mirabbaszadeh, K., ve Azimirad, R. (2009), "Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays for photocatalytic inactivation of bacteria," *Journal of Physics D: Applied Physics*, 10 pp.
- Aliofkhazrai, M. (2015), "*Anti-abrasive nanocoatings*," Waltham: Elsevier Ltd.
- Allen, J. B., ve Faulkner, L. R. (2001), "*Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*," John Wiley & Sons, Inc.
- Allenic, A. L. (2008), "*Structural, Electrical and Optical Properties of p-type Zinc Oxide Epitaxial Films*," ProQuest LLC.
- Altıokka B., (2015), "Effects of Inhibitor on PbS Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition," Springer Research Article – Physics, DOI 10.1007/s13369-015-1680-3
- Atkins, P., ve Jones, L. (1998), "*Temel Kimya Moleküler, Maddeler ve Değişimler*", Cilt 1. Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Atkins, P., ve Jones, L. (2010), "*Chemical Principles*," (Fifth Edition), W.H. Freeman Company, New York.
- Azizi, A., Khelladi, M., Mentar, L., ve Subramaniam, V. (2013), "A study on electrodeposited of Zinc Oxide nanostructures," *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, **24(1)**, 153-159.
- Bard, A. J., ve Faulkner, L. R. (2001), "*Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*," John Wiley& Sons, New York.
- Bilgin, V. (2003), "*ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal, ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi*," Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Bindu, P., ve Thomas, S. (2014), "Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis," *J. Theor Appl. Phys.*, **8**, 123-134.
- Bockris, B. J., ve Reddy, A. K. (1970), "*Modern Electrochemistry* ," (Cilt 2), New York, Plenum.

- Bouderbala, M., Hazaoui, S., Amrani, B., Reshak, A. H., Adnane, M., Sahraoui, T., et al. (2008), "Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films," *Physical B: Condensed Matter*, **403(18)**, 3326-3380.
- Brenner, A. (1963), "*Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice*," Academic Press, New York.
- Bube, R. H. (1960), "*Photoconductivity of Solids*," Wiley, New York.
- Bueche, F., ve Jarden, D. (2000), "*Fizik ilkeleri 2 (Altıncı baskı)*," (K. Çolakoğlu, Düzenlemesi).
- Busquets-Mataix, D., ve Jesus Cembrero, J. (2009), "ZnO crystals obtained by electrodeposition: Statistical analysis of most important process variables," *Thin Solid Films*, 2859-2864.
- Butler, M.A. (1977), "Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO₃," *J. Appl. Phys*, **48**, 1914–1920 .
- Cembrero-Coca, P., Mollar, M., Singh, K., ve Mar'ı, B. (2013), "Effective electrochemical n-Type doping of ZnO thin films for optoelectronic window applications," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **2(7)**, Q108-Q112.
- Chuan-li, Q.I.N., Xing, L., Ge-ping, Y., Xu-duo, B., ve Zheng, J. (2009), "Activated nitrogen-enriched carbon/carbon aerogel nanocomposites for supercapacitor applications," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **19**, 738-742.
- Collinson, M. M., Higgins, D. A., Kommidi, R., ve Campbell-Rance, D. (2008), "Electrodeposited silicate films: Importance of supporting electrolyte," *Analytical Chemistry*, **80(3)**, 651-656.
- Conway, B. E. (1952), "*Electrochemical Data*," Elsevier, Amsterdam.
- Conway, B. E. (1965), "*Theory and Principles of Electrode Processes*," Ronald, New York.
- Cullity, B. D., ve Stock, S. R. (2001), "*Elements of X-ray diffraction*," Pearson Prentice Hall, New Jersey, A.B.D.
- Dawar, A., Shishodia, P., Chauhan, G., Kumar, A., ve Mathur, P. (1987), "Growth of high-mobility CdS thin films," *J. Vac.Sci.Technol*, **A5(4)**, 1556-1559.

- De, D. (2010), "*Basic Electronics*," Noida: Dorling Kindersley Pvt.Ltd., India.
- Dimitrov, I. G., Dikovska, A. O., Atanasov, P. A., Stoyanov, T. R., ve Vasilev, T. (2008), "Al doped ZnO thin films for gas sensor application," *Fifteenth International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies. Conference Series*, IOP Publishing Ltd., **113**, 12-44.
- Ding, Z., Harati, M., Love, D., ve Lau, W. M. (2012), "Preparation of crystalline zinc oxide films by one-step electrodeposition in Reline," *Materials Letters*, **89**, 339-342.
- Dyson, D. J. (2004), "*X-ray and Electron Diffraction Studies in Materials Science*,". Maney for the Institute of Materials, Minerals, and Mining.
- Eliasa, J., Lévy-Clémentb, C., Bechelanya, M., Michlera, J., ve Philippea, L. (2011), "Well ordered Hollow Urchin-like ZnO by Electrodeposition," *ECS Transactions*, **33(18)**, 67-73.
- Elshaer, A. A. (2008), "*Molecular Beam Epitaxy Growth and Characterization of ZnO-based Layers and Heterostructures*," Göttingen Cuvvillier.
- Enculescu, I., ve Matei, E. (2011), "Electrodeposited ZnO films with high UV emission properties," *Materials Research Bulletin*, **46**, 2147-2154.
- Freitas, M., ve Garcia, E. (2007), "Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, **171**, 953–959.
- Gaffar, M. A., Abu El-Fadl, A., ve Anooz, B. S. (2003), "Electron irradiation-induced effects on optical spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4 \cdot x\text{Sr}_2+$ single crystals," *Crystal Research and Technology*, **38(1)**, 83-93.
- Garcia, E. M., Lins, V. F., ve Matencio, T. (2013), "Metallic and oxide electrodeposition," *INTECH*, 101-122.
- Gao, X.-D., Peng, F., Li, X.-M., Yu, W.-D., Qiu, J.-J., (2007) "Growth of Highly Oriented ZnO Films by the Two-step Electrodeposition Technique," *Journal of Materials Science*, **42**, 9638 – 9644.
- García-Gabaldón, M., Carrillo-Abad, J., Ortega-Navarro, E., ve Pérez-Herranz, V. (2011), "Electrochemical study of a simulated spent pickling solution," *International Journal of Electrochemical Science*, **6**, 506-519.

- Goldstein, J., Newbury, D. E., Joy, J. D., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., (2012), "*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (Third Edition), " Springer Science & Business Media.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L., Pletcher, D., ve Robinson, J. (2001), " *Instrumental Methods in Electrochemistry*," Horwood Publishing.
- Gu, Z. H., ve Fahidy, T. Z. (1999), "Electrochemical deposition of ZnO thin films on tin-coated glasses," *Journal of Electrochemical Society*, **146**, 156-159.
- Gu, Z., Fahidy, H. R., ve Nathan, A. (1997), "A study of electrochemical synthesis of ZnO thin films," *Can J. Chem*, **75**, 1439-1444.
- Guo, M., Yang, C. Y., Zhang, M., Zhang, Y. J., Ma, T., Wang, X., et al. (2008), "Effects of preparing conditions on the electrodeposition of well-aligned ZnO nanorod arrays," *Electrochimica Acta*, **53**, 4633-4641.
- Gusatti, M., Barroso, G., Campos, C. E., Souza, D. A., Rosário, J. A., Lima, R. B., et al. (2010b), "Effect of different precursors in the chemical synthesis of ZnO Nanocrystals," *19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat*,. Brasil: Campos do Jordão, SP.
- Gusatti, M., do Rosário, J. d., de Campos, C. E., Kunhen, N. C., de Carvalho, E. U., Riella, H. G., et al. (2010)," Production and characterization of ZnO nanocrystals obtained by solochemical processing at different temperatures," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **10**, 1-4.
- Heideman, R., Lambeck, P., ve Gardeniers, J. (1995), "High quality ZnO layers with adjustable refractive indices for integrated optics applications," *Optical Materials*, **4**, 741-755.
- Hodes, G. (2003), "*Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*," Marcel Dekker Inc., Newyork.
- Hodes, G., ve Jayakrishnan, R. (2003), "Non-aqueous electrodeposition of ZnO and CdO films," *Thin Solid Films*, **440**, 19-25.
- Ishizaki, H., Imaizumi, M., Matsuda, S., ve Izaki, M. (2002), "Incorporation of boron in ZnO film from an aqueous solution containing zinc nitrate and dimethylamine-borane by electrochemical reaction," *Thin Solid Films*, **411**, 65-68.

- Izaki, M. (1999), "Preparation of transparent and conductive zinc oxide films by optimization of the two-step electrolysis technique," *Journal of The Electrochemical Society*, **146(12)**, 4517-4521.
- Izaki, M., ve Omi, T. (1996), "Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films," *J. Electrochem. Soc.*, **143(3)**, L53-L55.
- Izaki, M., ve Omi, T. (1997), "Transparent zinc oxide films chemically prepared from aqueous solution," *J. Electrochem. Soc.*, **144(1)**, L3-L5.
- Jiao, S., Sun, S., Zhang, K., Wang, D., Gao, S., Li, H., et al. (2012), "Nucleation effect and growth mechanism of ZnO nanostructures by electrodeposition from aqueous zincnitrate baths," *Journal of Crystal Growth*, **259**, 15-19.
- Jinbo, X., Shen, Q., Jingxia, Z., ve We, L. (2014), "The study on formation mechanism of novel ZnO cone prepared by using pulsed current electrodeposition," *Materials Letters*, **125**, 99–102.
- Kucheyev, S. O., Williams, J. S., Jagadish, C., Zou, J., Evans, C., Nelson, A. J., et al. (2003), "Ion-beam-produced structural defects in ZnO," *Physical Review B*, **67**, 094115.
- Kumar, R., Al-Dossary, O., Kumar, G., ve Umar, A. (2015), "Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas–sensor applications: A Review," *Nano-Micro Lett.*, **7(2)**, 97-120.
- Lee, D. N. (2003), "Elastic properties of thin films of cubic system," *Thin Solid Films*, **434(1-2)**, 183-189.
- Leprince-Wang, Y. (2015), "*Piezoelectric ZnO Nanostructure for Energy Harvesting*," ISTE Ltd., London.
- Li, W., Hou, Q., Zhu, L., Chen, H., ve Liu, H. (2009), "Growth of porous ZnO nanosheets by electrodeposition with the addition.," *Materials Letters*, 283-286.
- Li, W., Hou, Q., Zhu, L., Chen, H., ve Liu, H. (2012), "Growth of flower-like porous ZnO nanosheets by electrodeposition with Zn₅(OH)₈(NO₃)₂," *Electrochimica Acta*, **78**, 55-64.

- Lin, Y., Meng, Y., ve Lin, Y. (2014), "Electrodeposition for the synthesis of ZnO nanorods modified by surface attachment with ZnO nanoparticles and their dye-sensitized solarcell applications," *Ceramics International*, **40**, 1693–1698.
- Lin, Y., Yang, J., ve Meng, Y. (2013), "Nanostructured ZnO thin films by SDS-assisted electrodepositionfor dye-sensitized solarcell applications," *Ceramics Internationa*, **39**, 5049-5052.
- Lincot, D., ve Canava, B. (2000), "Nucleation effects on structural and optical properties of electrodeposited zinc oxide on tin oxide," *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 711-716.
- Liu, J., Weng, W., Ding, W., Cheng, K., Du, P., Shen, G., (2005), "Sol–gel derived (Li, Mg): ZnO films with high c-axis orientation and electrical resistivity," *Surface and Coatings Technology*, **198(1-3)**, 274–277.
- Look, D. (2001), "Recent advances in ZnO materials and devices," *Materials Science and Engineering: B*, **80(1-3)**, 383-387.
- Look, D., Reynolds, D., Hems, J. W., Jones, R. L., ve Sizelove, J. (1999), "Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO," *Applied Physics Letters*, **75(6)**, 811.
- Mahalingam, T., John, V. S., ve Hsu, L. S. (2007), "Microstructural Analysis of Electrodeposited Zinc Oxide Thin Films. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*," **10**, 9-14.
- Mahalingam, T., John, V., Raja, M., Su, Y., ve Sebastian, P. (2005), "Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **88**, 227-235.
- Manoj, P. K., Gopchandran, K. G., Koshy, P., Vaidyan, V. K., ve Josepnc, B. (2006), "Growth and characterization of indium oxide thin films prepared by spray pyrolysis," *Optical Materials*, **28(12)**, 1405-1411.
- Matsushita, H., ve Katsui, A. (2001), "Cu-Based Ternary and Quaternary Compounfds Dereived from Chalcopyrite - Rule and Their Crystal Growth," *Ternary and Multinary Compounds in the 21 st Century*, 62-67.

- Mishra, S. K., Bayana, S., Shankar, R., Chakraborty, P., ve Srivastava, R. K. (2014), "Efficient UV photosensitive and photoluminescence properties of sol-gel derived Sn doped ZnO nanostructures," *Sensors and Actuators A: Physical*, **211**, 8-14.
- Mohamad, S., Basirun, W. J., Ibrahim, Z. I., Arof, A., ve Ebadi, M. (2011), "Controlled potential electrodeposition and characterization of ZnTe thin films on indium tin oxides," *Advanced Materials Research*, **264-265**, 726-731.
- Morisue, M., Nambu, M., Osaki, H., ve Fukunaka, Y. (2007), "ZnO thin films electrodeposited in propylene carbonate under a magnetic field," *J Solid State Electrochem*, **11**, 719-726.
- Mott, N. F., ve Davis, E. A. (1971), "*Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*," Clarendon Press., London.
- Mundher, A. H. (2012), "Preparation and characterization ZnO nanoparticles and study of morphology at high temperature" *Iraqi Journal of Physics*, **10(18)**, 17-23.
- Myoung, J.-M., Jeong, M.-C., Oh, B.-Y., ve Lee, W. (2004), "Comparative study on the growth characteristics of ZnO nanowires and thin films by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)," *Journal of Crystal Growth*, **268**, 149-154.
- Nair, J. P., Jayakrishnan, R., Nandu, C. B., ve Pandley, R. K. (1998), "In situ Sb-doped CdTe Films," *Semicond. Science and Technology*, **13(3)**, 340.
- Nan, J., Han, D., Cui, M., Yang, M., ve Pan, L. (2006), "Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn-Mn ferrite magnetic materials," *Journal of Hazardous*, **133**, 257-261.
- Norton, D. P., Heo, Y. W., Ivill, M. P., Ip, K., Pearton, S. J., Chisholm, M. F., et al. (2004), "ZnO: growth doping ve processing," *Materials today*, 35-40.
- Orhan, N., ve Baykul, M. (2012), "Characterization of size-controlled ZnO nanorods produced by electrochemical," *Solid-State Electronics*, **78**, 147-150.

- Özdemir, D. M. (2006), "*Atmalı Plazma Katodik Ark Yöntemi ile Elde Edilen ZnO İnce Filmlerin Optik Ve Yapısal Özellikleri*," Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Pan, G., Xia, X., Cao, F., Tang, P., ve Chen, H. (2012), "Porous Co(OH)₂/Ni composite nanoflake array for high performance supercapacitors, " *Electrochimica Acta*, **63**, 335-340.
- Pankove, J. I. (1971), "*Optical Processes in Semiconductors*," Solid State Physical Electronics Series, Princeton Press, New Jersey.
- Park, S. B., Moon, S. W., ve Woo, I. S. (2000), "Preparation and characterization of lead zirconate titanate thin films," *Thin Solid Films*, **339**, 77-81.
- Parsons, R. (1959), "*Handbook of Electrochemical Data*," Butterworths, London.
- Paunovic, M., ve Schlesinger, M. (2006), "*Fundamental of Electrochemical Deposition*," John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Pauporté, T., Lincot, D.,(2000) "Electrodeposition of Semiconductors for Optoelectronic Devices: Results on Zinc Oxide." *Electrochimica Acta*, **45**, 3345 – 3353.
- Pauporté, T., Gouxa, A., Chivotb, J., ve Lincota, D. (2005), "Temperature effects on ZnO electrodeposition," *Electrochimica Acta*, **50**, 2239-2248.
- Polyakov, A., Smirnov, N., Govorkov, A., Kozhukhova, E., Vdovin, V., Ip, K., (2003), "Proton implantation effects on electrical and recombination properties of undoped ZnO," *Journal of Applied Physics*, **94**, 2895.
- Pradhan, D., Mohapatra, S. K., Tymen, S., Misra, M., ve Leung, T. K. (2011), "Morphology Controlled ZnO Nanomaterials for Enhanced Photoelectrochemical Performance," *Mater. Express*, **1**, 59-67.
- Rao, R. M., ve Okada, T. (2014), *ZnO Nanocrystals and Allied Materials*. Springer Series in Materials Science .
- Reddy, S. S. (2011), "Electrochemical probing of selective hemoglobin binding in hydrogel-based molecularly imprinted polymers," *Electrochimica Acta*, **56(25)**, 9203 – 9208.
- Reimer, L. (1998), "*Scanning Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis*," Springer- Verlag.

- Revathi, N., Prathap, P., ve Reddy, R. K. (2009), "Thickness dependent physical properties of close space evaporated In₂S₃ films," *Solid State Sciences*.
- Reynolds, D. C., ve Collins, T. C. (1969), "Excited terminal states of a bound excitation -donor complex in ZnO," *APS Journals*, **185**, 1099.
- Rhee, J., Kathalingam, A., Kim, M. R., Chae, Y. S., ve Mahalingam, T. (2009), "Studies on electrochemically deposited ZnO thin films," *Journal of the Korean Physical Society*, **55(6)**, 2476- 2481.
- Rich, S. R. (1955), "Plating," **42(11)**, 1407.
- Roll, A. (1957), "Metal Finishing," **55(9)**, 55.
- Sakata, H., ve Natsume, Y. (2000), "Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating.," *Thin Solid Films*, **372**, 30-36.
- Saleem, M., Liang Fang, L., Wakeel, A., Rashad, M., ve Kong, C. Y. (2012), "Simple preparation and characterization of nano-crystalline zinc oxide thin films by sol-gel method on glass substrate," *World Journal of Condensed Matter Physics*, **2**, 10-15.
- Savaloni, H., ve Kangarloo, H. (2007), "Influence of film thickness, substrate temperature and nano-structural changes on the optical properties of UHV deposited Ti thin films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40(1)**, 203.
- Schwartz, M. (1994), "*Deposition technologies for films and coating*," (R. Bunshah), New Jersey.
- Settle, F. A. (1997), "*Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*," Prentice - Hall Inc.
- Shao, G., Qina, X., ve Zhaoa, L. (2012), "The effect of surfactant on the structure and properties of ZnO films prepared by electrodeposition," *Materials Science and Engineering B*, 1678– 1681.
- Schroder D.K., (1990), "Semiconductor Material and device characterization," John Wiley & Sons, Inc, 274p.
- Skoog, D. A., West, D. M., ve Holler, F. J. (2003), "*Fundamentals of Analytical Chemistry*," Canada: Thomson Brooks/Cole.
- Skoog, D., ve West, D. (1981), "*Principles of Instrumental Analysis*".

- Smith, W. F. (1995), "*Principels of Materials Science and Engineering*," McGrawHill Series in Materials Science and Engineering.
- Smith, W. F. (1999), "*Principels of Materials Science and Engineering* (Third Edition).
- Steiner, T. D. (2004), "*Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*," Norwood: Artech House, Inc.
- Sundaram, B. O., Veeravazhuthi, V., Meena, P., ve Selvan, T. K. (2004), "*Thin Film Techniques and Applications*," Mumbal: Allied Publishers Pvt. Ltd.
- Taleatu, B. A., Fasasi, A. Y., Di Santo, G., Bernstorff, S., Goldoni, A., Fanetti, M., (2011), "Electro-chemical deposition of zinc oxide nanostructures by using two electrodes, " *AIP Adv.*, **1**, 32-147.
- Umar, A. (Mayis 2009), "Growth of comb-like ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells applications," *Nanoscale Res Lett.*, **4(9)**, 1004–1008.
- Umar, A., Rahman, M., Al-Hajry, A., ve Hahn, Y.-B. (Nisan 2009), "Highly-sensitive cholesterol biosensor based on well-crystallized flower-shaped ZnO nanostructures, " *Talanta*, **78(1)**, 284–289.
- Va'zquez, M., ve Berruet, M. (2010), "Electrodeposition of single and duplex layers of ZnO with different morphologies and electrical properties," *Materials Science in Semiconductor Processing*, **13**, 239-244.
- Vigil, O., Vaillant, L., Cruz, F., Santana, G., Contrerns-Puente, G., ve Morales-Acevedo, A. (2000), "Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films," *Thin Solid Films*, **361-362** , 53-55.
- Wang, J. (2001), "*Analytical Electrochemistry*," Willey-VCH.
- Wang, Q., Cao, Q., Wang, X., Jing, B., Kuang, H., ve Zhou, L. (2013), "A high-capacity carbon prepared from renewable chicken feather biopolymer for supercapacitors," *Journal of Power Sources*, **225**, 101-107.
- Wasa, K. (2001), "Thin Film Technology As A Materials Engineering," *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 1-18.
- Weinberg, N. L., ve Reddy, T. B. (1973), "Electrochemical oxidation of the surface of graphite fibres," *Journal of Applied Electrochemistry*, **3(1)**, 73-75.

- Wellings, J., Chaure, N., Heavens, S., ve Dharmadasa, I. (2008), "Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films," *Thin Solid Films*, **516**, 3893-3898.
- Weng, J., Zhang, Y., Han, G., Zhang, Y., Xu, L., Xu, J., et al. (2005), "Electrochemical deposition and characterization of wide band semiconductor ZnO thin film," *Thin Solid Films*, **478**, 25-29.
- Wiliam, S. F. (1995), "*Principles of Materials Science and Engineering*," Mcgraw Hill Series in Materials Science and Engineering.
- Wolff, P.A. (1962), "Theory of the Band Structure of Very Degenerate Semiconductors", *Physical Review*, **126**, 405.
- Wu, J., Lin, Y., Xia, X., Xu, J., ve Shi, Q. (2011), "Pseudocapacitive properties of electrodeposited porous nanowall Co_3O_4 film," *Electrochimica*, **56**, 7163-7170.
- Yan, D., Hua, M., Lib, S., Lianga, J., Wua, Y., ve Maaa, S. (2014), "Electrochemical deposition of ZnO nanostructures onto porous silicon and silicon and their enhanced gas sensing to NO_2 at room temperature," *Electrochimica Acta*, **115**, 297-305.
- Yousefi, T., Golikand, A. N., Mashhadizadeh, M. H., ve Aghazadeh, M. (2012), "Template-free synthesis of MnO_2 nanowires with secondary flower like structure: Characterization and supercapacitor behavior studies," *Current Applied Physics*, **12**, 193-198.
- Zhang, L., Chen, Z., Tang, Y., ve Jia, Z. (2005), "Low temperature cathodic electrodeposition of nanocrystalline zinc oxide thin films," *Thin Solid Films*, 24-29.
- Zhang, Y., Li, J., Kang, F., ve Wang, X. (2012), "Fabrication and electrochemical characterization of two-dimensional ordered nanoporous manganese oxide for supercapacitor applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 860-866.
- Zhang, Y., Ram, M. K., Stefanakos, E. K., ve Goswami, Y. D. (2012), "Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires," *Journal of Nanomaterials*, 22 .