

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO İNCE FİLM ÖRNEKLERİNDE OPTİK VE XRF
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Murat ŞİRİN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hasan BALTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

RİZE-2012

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİMDALI

ZnO İNCE FİLM ÖRNEKLERİNDE OPTİK VE XRF PARAMETRELERİNİN
İNCELENMESİ

Murat ŞİRİN

Yüksek Lisans

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12.01.2012

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 03.02.2012

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hasan BALTAŞ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Uğur ÇEVİK

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Gökhan APAYDIN

Handwritten signatures of Hasan Baltas, Uğur Çevik, and Gökhan Apaydin.

Enstitü Müdürü: Doç. Dr. Fatih YILMAZ



Rize-2012

ÖNSÖZ

Ultra-LEGe yarıiletken detektörü kullanılarak farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen ZnO ince film örnekleri için K_{β}/K_{α} şiddet oranı, K kabuğu floresans tesir kesitlerinin hesaplandığı ve örneklerin optiksel özelliklerinin incelendiği bu çalışma, Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak gerçekleştirildi.

Deneysel çalışmalarda, XRF parametrelerinin incelenmesi Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Araştırma laboratuvarında, Örneklerin hazırlanması Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Kristal Büyütme Laboratuvarı, XRD analizi Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü ve optiksel özelliklerin incelenmesi de Rize Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Mikrobiyoloji laboratuvarında gerçekleştirildi.

Sadece tez aşamamda değil yüksek lisansa başladığım günden beri her konuda benden maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve bu tezin hazırlanmasıyla yakından ilgilenen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hasan BALTAŞ' a en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Araştırma laboratuvarında çalışmam için her türlü imkânı sağlayan Sayın Prof. Dr. Uğur ÇEVİK, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Gökhan APAYDIN ve Arş. Gör. Ahmet ÇELİK, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Kristal Büyütme Laboratuvarında çalışmam için her türlü imkânı sağlayan Prof. Dr. Seydi DOĞAN, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarında çalışmam için her türlü imkanı sağlayan Prof. Dr. Ümit DEMİR, İnce film Örneklerinin hazırlanmasında yardımcı olan Arş. Gör. Eyüp Fahri KESKENLER, optik özellikler ölçümlerinde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Murat TOMAKİN hocalarıma teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca bu tezi hazırlarken karşılaştığım zorlukları çözmemde bana yardımcı olan Arş. Gör. Erkan KIRIŞ ve Esra YILMAZA sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doğduğum günden beri yanımda olan, bulunduğum yeri onlara borçlu olduğum canım ANNEME, BABAMA ve ABLALARIMA sonsuz şükranlarımı sunarım.

Murat ŞİRİN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletkenler.....	2
1.2.1. Katkılı Yarıiletkenler.....	3
1.2.2. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri.....	4
1.2.3. Yarıiletkenlerde Optik Soğurma.....	6
1.2.4. Bantlar Arası Geçişler	7
1.3. Çinko Oksit (ZnO).....	8
1.3.1. Çinko oksitin tarihsel gelişimi.....	8
1.3.2. Çinko oksit ince filmlerinin kullanım alanları.....	8
1.3.3. Çinko oksit bileşiğinin özellikleri	9
1.3.4. Optik Özellikler	11
1.4. İnce Filmler	12
1.5. XRD.....	12
1.5.1. Bragg Yasası.....	12
1.6. X-Işınları.....	14
1.6.1. Gama (γ) Işınları.....	15
1.6.2. Kozmik Işınlr	15
1.7. Elektromanyetik Radyasyonun Madde ile Etkileşmesi	15
1.7.1. Fotoelektrik Olayı.....	17
1.7.2. Saçılma	19
1.7.2.1. İnkoharent Saçılma	19
1.7.2.2. Compton Saçılması	19

1.7.2.3. Nükleer Saçılma	21
1.7.2.4. Raman Saçılması.....	21
1.7.2.5. Koharent Saçılma	21
1.7.3. Çift Oluşumu	22
1.8. Tesir Kesiti ve Şiddet Oranı	23
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	27
2.1. İnce Filmlerin Hazırlanması	27
2.2. X-ışını Kırınım Analizi.....	28
2.2.1. Örneklerin Örgü Parametrelerinin Hesaplanması.....	28
2.2.2. Örneklerin Parçacık Boyutunun Hesaplanması	29
2.3. Optik Özelliklerin Ölçülmesi	29
2.3.1. Örneklerin Yasak Enerji Aralığının Hesaplanması	30
2.4. Numunelerin Uyarılması	30
2.5. Sayma Sistemi	31
2.5.1. Yüksek Voltaj Kaynağı	32
2.5.2. Ön Yükseltici.....	32
2.5.3. Yükseltici.....	32
2.5.4. Analog Sayısal Dönüştürücü	33
2.5.5. Çok Kanallı Analizör.....	33
2.6. Detektör Verimi.....	33
2.6.1. Detektör Verimliliğinin Belirlenmesi.....	34
2.6.2. $I_0G\varepsilon$ 'nin Tayini	36
2.6.3. Soğurma Düzeltme Faktörü.....	36
2.7. Kullanılan Deney Geometrisi ve Karakteristik X- Işınlarnın Sayılması.....	37
2.8. Spektrumlar ve Verilerin Değerlendirilmesi	39
3. BULGULAR	40
3.1. Yapısal Özelliklerin İncelenmesi.....	40
3.2. Optik Özelliklerin İncelenmesi.....	42
3.3. Numunelerin Uyarılmasıyla Elde Edilen X-ışınları ve Spektrumları.....	44
3.4. Ultra-LEGe Detektörünün Verimlilik Eğrisi Tayini	45
3.5. K_β/K_α Şiddet Oranları	46
3.6. Deneysel Olarak K X-ışınları Floresans Tesir Kesitlerinin Hesaplanması	48
4. SONUÇLAR.....	52

5. ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	59

ÖZET

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda tavllanmış ZnO ince film örnekleri döndürme kaplamayla ilişkili sol-jel tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine büyütüldü. İnce film örneklerinin yapısal ve optik özellikleri X-ışını kırınım analizi (XRD) ve UV-Vis ile belirlendi. Amorf yapıdan polikristal yapıya geçişi en iyi 500 °C tavlama sıcaklığında gözlemlendi. Ayrıca, örneklerin $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları ve K kabuğu floresans tesir kesitleri gibi XRF parametreleri belirlendi. XRF (X-ışını floresans) parametreleri ölçümü için örnekler aktivitesi 10 mCi olan Am-241 kaynağıyla uyarılmıştır. Örneklerden yayımlanan K X-ışınları 5.9 keV'de çözünürlüğü 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü ile sayıldı. ZnO ince film örneklerindeki Zn elementinin $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları ve K kabuğu floresans tesir kesitleri, ısı tavlama sıcaklığının artmasının etkisine bağlı olarak değişti. Ölçülen değerler saf Zn elementinin literatürde hesaplanmış olan teorik ve deneysel değerleriyle karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler : İnce film, XRF, Floresans tesir kesiti, $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları

SUMMARY

Investigation of Optical and XRF Parameters at ZnO Thin Film Samples

In this study, ZnO thin film samples thermally annealed at different temperatures were grown on glass substrate by sol-gel technique associated with spin coating. Structural and optical characterizations have been carried out by using X-ray diffraction (XRD) and ultraviolet- visible (UV-Vis). The phase transition from amorphous to polycrystalline hexagonal wurtzite structure was observed the best at annealing temperature of 500 °C. Also, X-ray fluorescence (XRF) parameters of samples such as $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratios and K shell fluorescence cross-sections were determined. The samples for XRF parameters measurement were excited by 59.5 keV X-rays from a 10 mCi ^{241}Am annular radioactive point source. K X-rays emitted by samples were counted by an Ultra-LEGe detector with a resolution of 150 eV at 5.9 keV. $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratios and K shell fluorescence cross-sections of Zn element at ZnO thin film samples have changed depending on influence of increasing heat annealing treatment. The measured values have been compared with the theoretical predictions and experimental values of pure Zn element.

Keywords: Thin film, XRF, Fluorescence cross-section, $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratios

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

c	: Işık hızı
dx	: Levhanın kalınlığı
$d\Omega$: Katı açısı
e	: Elektronun yükü
E_b	: Bağlanma enerjisi
E_{fe}	: Sökülen fotoelektronun enerjisi
E_K	: Kinetik enerji
f_{Ki}	: K tabakasından yayımlanan K_α veya K_β X-ışını ihtimaliyeti
FWHM:	Bir pikin yarı maksimumdaki tam genişliği
G	: Geometrik faktör
h	: Planck sabiti
I	: Soğurulup geçen fotonun şiddeti
I_0	: Gelen fotonun şiddeti
K_{ab}	: K tabakası soğurma kısıyası
K_β/K_α	: K X-ışını şiddet oranları
m	: Kütle
M	: Atomik ağırlık
m_i	: Alan başına analitik madde miktarı
m_0	: Elektronun durgun kütlesi
n	: Atom sayısı
N	: Demetin içindeki parçacık sayısı
N_A	: Avagadro sayısı
N_{Kx}	: Karakteristik X-ışınlarının detektörde ölçülen şiddetleri
P_E	: Kaynağın bozunma hızı
q	: Elektriksel yük
R	: detektör rezölasyonu
S	: Detektörün kristali ile ilgili ifade
t	: Zaman

T	: Ölçüm Zamanı
$T_{1/2}$: Radyoizotop için yarı ömür süresi
V	: Ortalama genişlik
v	: Hız
W	: Yarı maksimumdaki puls genişliği
W_{Ex}	: E_x enerjisinde yayınlanan fotonların kesri
w_i	: Materyal içindeki elementin ağırlık kesri
Z	: Atom numarası
β	: Soğurma düzeltme faktörü
ε	: X-ışınları enerjisindeki detektör verimi
γ	: Gama fotonu
λ	: Dalgaboyu
μ	: Lineer soğurma katsayısı
μ/ρ	: Kütle soğurma katsayısı
ρ	: Yoğunluk
ρD	: Birim alan başına madde miktarı
σ_K	: K kabuğu için fotoelektrik tesir kesiti
σ_T	: Thomson tesir kesiti
θ	: Fotonun saçılma açısı
ϕ	: Birim zamanda uyarılan fotonların sayısı
ν	: Frekans
ω_{Ki}	: K tabakası için floresans verim
E_a	: Alıcı enerji düzeyi
E_d	: Verici enerji düzeyi
E_g	: Bant aralığı enerjisi
D	: parçacık boyutu
T	: Optik geçirgenlik
α	: Soğurma katsayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Bir yarıiletkenin (a) $T' = 0$ K' de (b) $T' > 0$ K' de şematik enerji-bant diyagramı.	2
Şekil 2. n tipi yarıiletken	4
Şekil 3. P tipi yarıiletken.....	4
Şekil 4. (a)Fotonun enerjisi, $h\nu$, yarıiletkenin enerjisinden büyük olmak şartıyla tek bir foton bir elektronu valans bandına uyarmaya yeterlidir. (b) Tersine bir iletkenlik elektronu bir boşlukla birleşerek enerjisi, $h\nu$, olan bir foton üretir.	5
Şekil 5. Katılarda bant geçişleri (a)Direk bant aralığı (b)İndirekt bant aralığını göstermektedir. Düşey ok foton soğurmasını gösterir (q) fonon soğurmasını ya da yayılmasını gösterir.....	7
Şekil 6. Hekzagonal yapıdaki ZnO bileşiği.....	10
Şekil 7. X-ışını kırınımında gelen ve kırınımına uğramamış ışınlar	13
Şekil 8. Difraksiyon açısı	14
Şekil 9. Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşimi	17
Şekil 10. Fotoelektrik olayı	17
Şekil 11. Compton olayı.....	20
Şekil 12. Çift oluşumu	23
Şekil 13. İnce bir levha üzerine gelen ışın demeti	24
Şekil 14. X-ışını difraktometresi (Rigaku D/Max-IIIC)	28
Şekil 15. UV- Visible spektrofotometresi (Shimadzu UV-1601)	30
Şekil 16. Sayma sisteminin şematik gösterimi.....	31
Şekil 17. X-ışını floresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi	38
Şekil 18. X-ışını ölçüm sisteminin genel görünüşü	39
Şekil 19. Elde edilen ince filmlerin X-ışınları kırınım spektrumları	40
Şekil 20. Elde edilen ince filmlerin optik geçirgenlik (T) grafiği.....	42
Şekil 21. Elde edilen ince filmlerin $(ah\nu)^2$ vs $h\nu$ grafiği	43
Şekil 22.Farklı sıcaklıklarda ZnO ince film örneklerinin K X-ışını spektrum örneği	44
Şekil 23. Ultra LEGe dedektörü için Am-241 radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen verim eğrisi	45

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Çinko oksitin bazı fiziksel özellikleri.....	11
Tablo 2. Elde edilen İnce film örnekleri ve özellikleri	27
Tablo 3. Kullanılan radyoizotop kaynak ve özellikleri.....	31
Tablo 4. Elde edilen ZnO ince film örnekleri için hesaplanan parçacık boyutu (D) ve örgü sabiti (c).....	41
Tablo 5. Elde edilen ZnO ince film örneklerinin 2θ ve d -değerleri.....	41
Tablo 6. Elde edilen ZnO ince film örnekleri için şekil 21'den hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri.....	43
Tablo 7. $N_{K\beta}$, $N_{K\alpha}$, $\beta_{K\alpha}$, $\beta_{K\beta}$, $\epsilon_{K\alpha}$, $\epsilon_{K\beta}$ ve deneysel olarak bulunan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerler	47
Tablo 8. Deneysel olarak Zn metali için bulunan $\sigma_{K\alpha}$ floresans tesir kesitleri	49
Tablo 9. Deneysel olarak Zn metali için bulunan $\sigma_{K\beta}$ floresans tesir kesitleri.....	51
Tablo 10. Elde edilen ZnO ince film örneklerinde $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ de deneysel olarak bulunan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ şiddet oranının literatürdeki teorik ve deneysel değerlerle karşılaştırılma	52

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

ZnO çoğu elektronik devrelerde bulunduğu dolayı çok kullanışlı bir yarı iletkenidir. Çok yönlü ilginç optiksel, elektriksel ve magnetik özelliklere sahip ZnO ince filmler geniş bant aralıklı bir yarı iletkenidir (Teng ve ark., 2006). ZnO'nun en önemli özelliği çok büyük eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olmasıdır ve bu enerji GaN (25 meV), ZnSe (19 meV) ve ZnS (39 meV)'nin eksiton bağlanma enerjisinden daha büyüktür (Young-Hwan Lee ve ark., 2008). Son zamanlarda, çeşitli nano yapılara sahip ZnO'nun yüzey morfolojisine özel bir dikkat verilmiştir (Farag ve ark., 2011). Yüksek enerjili elektromanyetik radyosyana bilinen en dayanıklı yarı iletken olmasıda ZnO'nun uzay uygulamalarında en çok tercih edilebilecek yarı iletken olmasında rol oynar (Look ve ark., 1999). Çeşitli büyütme methodları ile büyütülen ZnO ince filmlerinin fiziksel ve optiksel özelliklerini altlık sıcaklığı, altlık malzemesi ve tavlama işlemleri etkiler. Genellikle, oksijen ortamında yüksek sıcaklıkta (>500°C) büyütüldükten sonra tavlanan ve ısıtılan altlıklar üzerine büyütülen ZnO ince filmler iyi kalitede olur (Chung-Jong Yu ve ark., 2011).

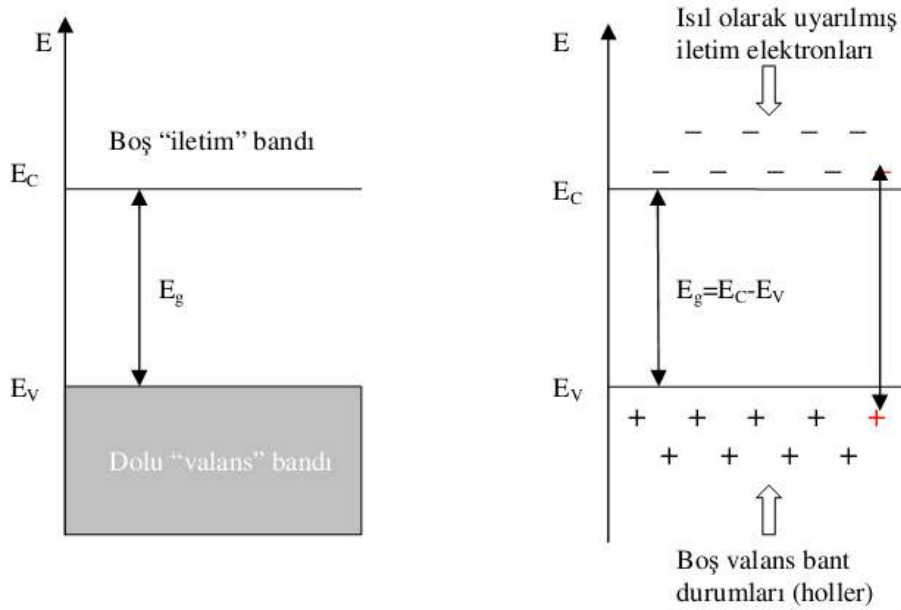
Yarı iletken malzemelerin bu türünün K kabuğu X-ışını floresans tesir kesiti ve K kabuğu X-ışını şiddet oranları gibi X-ışını floresans parametrelerinin, bu malzemelerin uzay fiziği, dozimetri, plazma fiziği ve diğer radyoaktif alanlarda uygulanmalarından önce kesin olarak belirlenme ihtiyacı vardır. X-ışını parametrelerini belirleme konusunda birçok araştırma vardır. (Çevik ve ark., 2007; Baltaş ve ark., 2011; Baltaş ve ark., 2009; Söğüt ve ark., 1997).

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda döndürme kaplama tekniği ile cam altlıklar üzerine Sol-jel methodu kullanılarak hazırlanan ZnO ince filmlerin X-ışını floresans parametreleri, yapısal ve optiksel özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisi, X-ışını kırınım, optiksel geçirgenlik ve X-ışını floresans spektroskopisi kullanılarak araştırıldı.

1.2. Yarıiletkenler

Katılar elektriksel ve optik özelliklerine göre, iletkenler, yarıiletkenler, yalıtkanlar olmak üzere üç grupta toplanır. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği (oda sıcaklığında) yalıtkanlara göre daha iyi, iletkenlere göre daha zayıftır. Yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en belirgin özellik, sıcaklık arttıkça iletkenliğin artmasıdır. İletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Mutlak sıfırda ($T=0\text{ K}$ 'de) yarıiletkenler iyi bir yalıtandır. Bir yarıiletkende, mutlak sıcaklıkta, elektronik durumları tamamen dolu olan bir valans bandı ile bu battan yasak enerji aralığı kadar yukarıda tamamen boş olan iletim bandı vardır.

$T=0\text{ K}$ 'de yarıiletkenin elektronları valans bandında bulunduğu için elektriksel iletim gözlenmez ve bu sıcaklıkta yarıiletken mükemmel bir iletken gibi davranır (Şekil 1.a). Sıcaklık $T=0\text{ K}$ ' den itibaren yükselirse, en az yasak enerji aralığı kadar ısı enerji kazanan elektronlar valans bandan iletim banttandır geçerler (Şekil 1.b).



Şekil 1. Bir yarıiletkenin (a) $T' =0\text{ K}$ ' de (b) $T' >0\text{ K}$ ' de şematik enerji-bant diyagramı (URL-1).

Elektriksel iletimleri üzerine yapılarının etkisi oldukça büyüktür. Kristal yapıda bandlar oluşuktan sonra bandlar arası elektron geçişleri Pauli ilkesini ve istatistiksel dengeyi

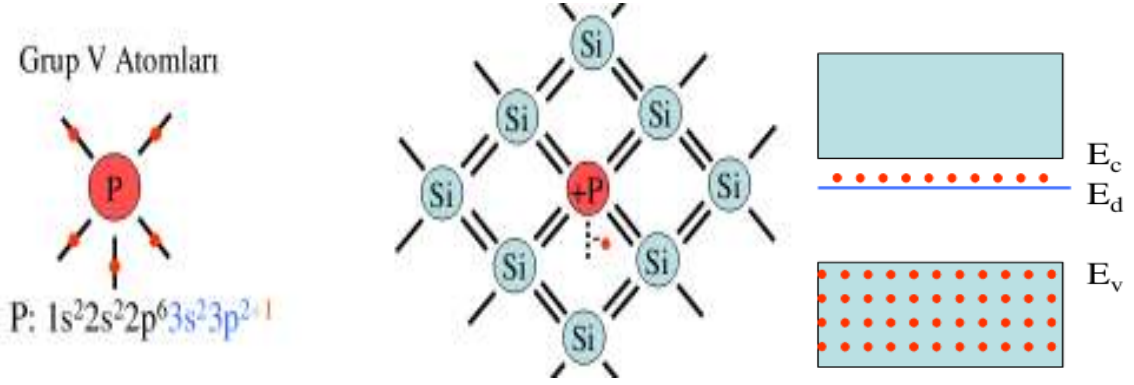
sağlayıncaya kadar devam eder. Değerlik bandı ile iletim bandı aralığına yasak enerji aralığı (E_g) denir. Yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı 4 eV' dan daha küçüktür. Mutlak sıfır sıcaklığında yarıiletkenlerin iletim bandı tamamen boş, değerlik bandı elektronlarla tamamen doludur.

Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki hollerle (elektronların boş bıraktığı yerler) sağlanır. Yarıiletkenlerin tipi iletim bandındaki elektronların ve değerlik bandındaki hollerin yoğunluklarına bakılarak belirlenir. İletim bandındaki elektron yoğunluğu değerlik bandındaki hol yoğunluğuna eşit ise bu yarıiletkenlere has, eşit değilse has olmayan yarıiletken denir .

1.2.1. Katkılı yarıiletkenler

Yarıiletken içerisine yapılan katkılamadan sonra, elektriksel özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelir. Bu durumda istenilen özellikte yarıiletken elde etmek için, yarıiletken içerisine belirli oranda safsızlık atomları katkılanır. Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n-tipi ya da p-tipi özellik gösterirler. Şekil 2 ve Şekil 3' deki gibi n-tipi yarıiletkenlerde yarıiletkenler donör atomlarıyla, p-tipi yarıiletkenlerde yarıiletkenler akseptör atomları ile katkılanır (Demirci, 2006).

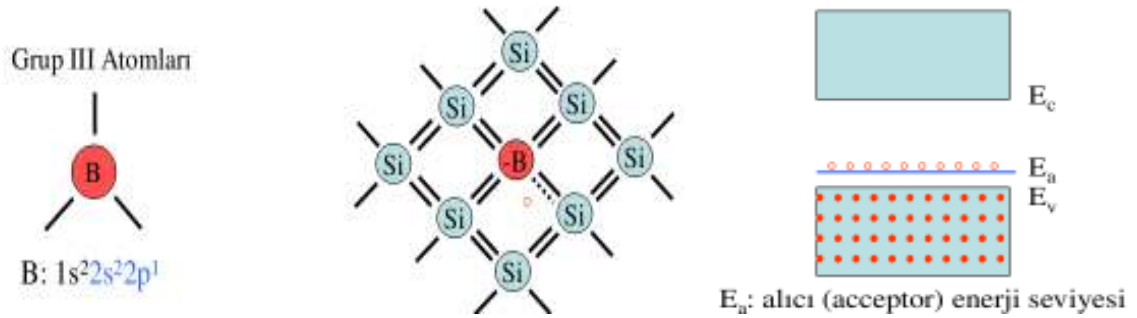
Grup V atomların, örneğin fosfat (P), kristali oluşturan 4 değerlik elektronuna sahip Si atomları ile kovalent bağ yaparak fazlalık 1 elektronunu kristale verir. Kristale elektron verdiği için bu türden atomlara verici (donör) atomlar denir. Her verici atom kristale 1 fazlalık elektron kattığı için kristalde (-) yüklü taşıyıcı yoğunluğu artmış olur. Bu tür katkılanmış yarıiletkenlere n-tipi katkılı yarıiletken denir ve bu yarıiletkenlerde iletim elektronlar ile olur.



E_d : verici (donor) enerji seviyesi

Şekil 2. n tipi yarıiletken

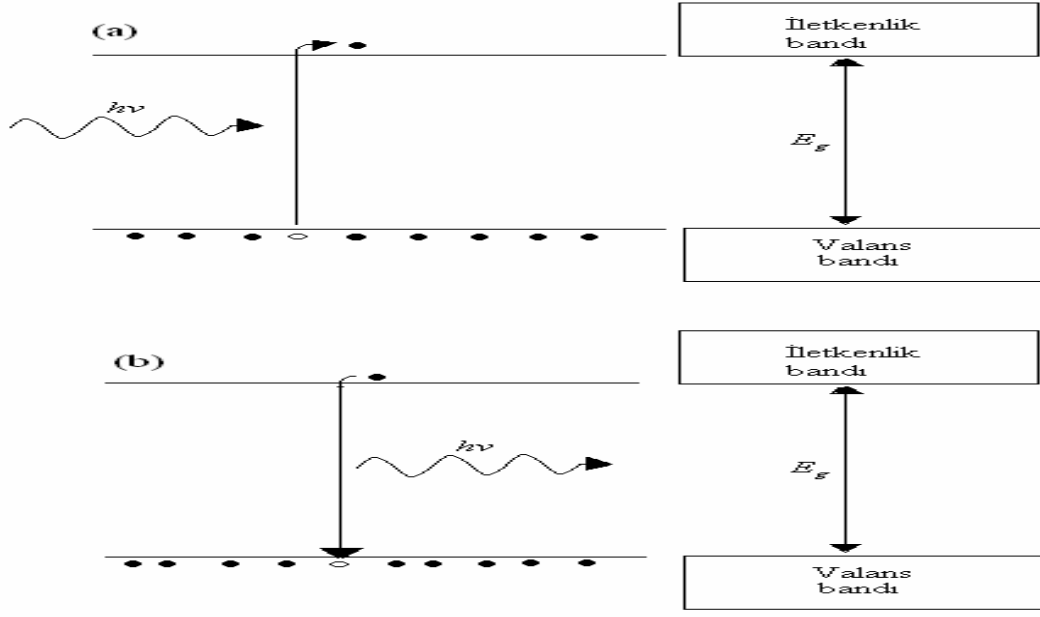
Grup III atomların, örneğin bor (B), kristali oluşturan 4 değerlik elektronuna sahip Si atomları ile kovalent bağ yapmak için kristalden 1 elektron alır. Kristalden elektron aldığı için bu türden atomlara alıcı (acceptor) atomlar denir. Her alıcı atom kristalden 1 elektron aldığı için kristalde (+) yüklü boşlukların yoğunluğu artmış olur. Bu tür katkılanmış yarıiletkenlere p-tipi katkılı yarıiletken denir ve bu yarıiletkenlerde iletim boşlukları ile olur.



Şekil 3. p-tipi yarıiletken (URL-2)

1.2.2. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Valans bandında bulunan elektronlar iletimlik bandına termal yollarla uyarılabildiği gibi optik yollarla da uyarılarak yasak enerji aralığını geçebilirler.



Şekil 4. (a)Fotonun enerjisi, $h\nu$, yarıiletkenin enerjisinden büyük olmak şartıyla tek bir foton bir elektrona valans bandına uyardığına yeterlidir. (b) Tersine bir iletkenlik elektronu bir boşlukla birleşerek enerjisi, $h\nu$, olan bir foton üretir.

Bu işlem Şekil 4'de gösterilmektedir. Fotonun enerjisi tamamen elektrona aktarılmıştır ve bu enerji elektrona yeteri kadar enerji sağlayarak iletkenlik bandına çıkmasını ve valans bandında arkasında bir boşluk bırakmasını temin etmiştir. Bu olay gerçekleştiğinde, fotonun malzeme tarafından tamamen soğrulduğunu söyleyebiliriz. Buradaki ana şart olaya sebep veren fotonun enerjisinin en az yarıiletkenin yasak enerjisine eşit olmasıdır. Fotonun frekansı ν ve dalga boyu λ olduğuna göre, enerji

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

olarak ifade edilir. Minimum frekans, ν_{\min} , maksimum dalgaboyu, λ_{\max} , tekabül ettiğine göre, soğurma,

$$\nu_{\min} = \frac{c}{\lambda_{\max}} = \frac{E_g}{h} \quad (2)$$

olarak verilir. Burada c ışığın hızıdır.

Bu işlem fotoiletkenlik olarak bilinir, çünkü uygun dalga boyundaki bir ışık demeti birçok iletkenlik elektronu ve boşluk iletir, böylece dikkate değer miktarda iletkenliği artırır.

Bunun tersi işlemde gerçekleşebilir, yani, iletkenlik bandındaki bir elektron valans bandındaki boşlukla birleşerek, sahip olduğu enerjiyi foton yayınımla dışarı verir (Şekil 4 b). Bu da ışık neşreden diyotların (LED, light-emitting diodes) ve yarıiletken lazerlerin temelini oluşturur.

Bu safhada şunu belirtmek gerekir ki bütün yarıiletkenler ışık üretme kapasitesine sahip değildir. Bunun sebebi, kristaldeki elektronların ve boşlukların özellikleri, E enerjisi ve k dalga vektörü ile belirlenir. Bir elektron ve boşluk ancak bu iki büyüklük korunursa birleşirler (Dalga vektörü kristal momentumu olarak atfedilir, böylece enerji ve momentum korunması gerekli büyüklüklerdir). Uygun frekanstaki foton, enerjinin korunumunu sağlar, çünkü uygun frekansta fotonun dalga vektörü ihmal edilebilir ve elektronun dalga vektörünü etkilemez. Bunun neticesi olarak, ışık yayılım işlemi, eğer elektron en düşük iletkenlik enerji halinde, boşluk ise en yüksek valans enerji halinde bulunuyorsa gerçekleşir. Bu özellikleri gösteren bazı yarıiletkenler, GaAs, InSb ve InAs'dir. Bu malzemeler direkt yasak enerjili malzemeler olarak adlandırılırlar. Si ve Ge gibi yarıiletkenler bu şartı sağlamazlar. Bunun neticesi olarak, indirekt yasak enerjili olarak bilinen bu malzemeler ışık yaymazlar, dolayısıyla LED yapımında veya yarıiletken lazer üretiminde kullanılmazlar.

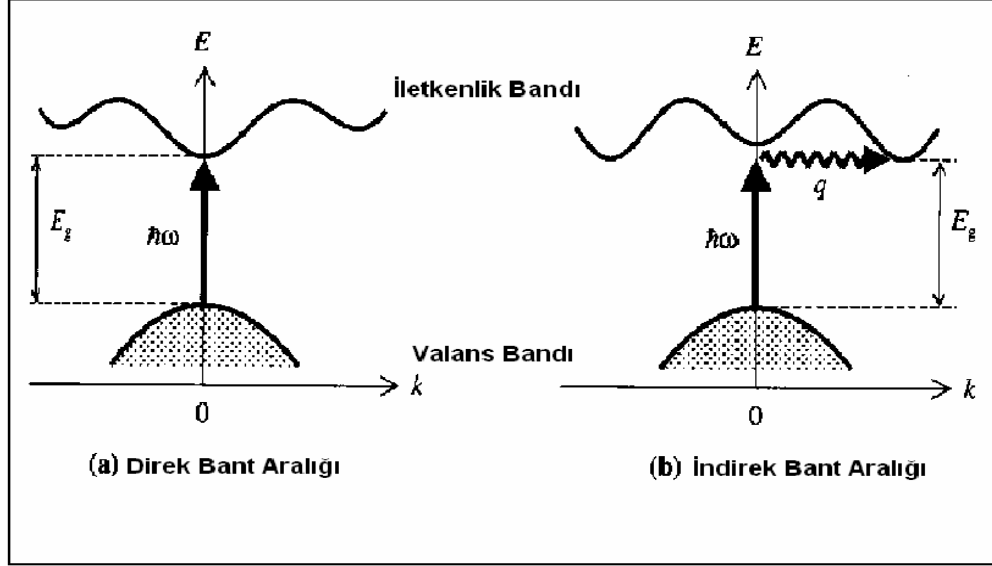
1.2.3. Yarıiletkenlerde Optik Soğurma

Yarıiletkenlerin ve yalıtkanların, elektromagnetik spektrumun görünür, ultraviyole ve kızılötesine yakın bölgelerinde malzemenin bant aralığındaki optiksel geçişlerden kaynaklanan bir soğurma şiddeti vardır. Bu durum, bir katının elektronlarının batlar arasında optiksel olarak uyarılmasıyla vuku bulur ve bantlar arası geçiş olarak adlandırılır.

Bantlar arası soğurmanın izahı, katıların bant yapılarındaki ışık-madde etkileşmesinin kuantum mekaniksel davranışı uygulamasına dayanmaktadır.

1.2.4. Bantlar Arası Geçişler

Bantlar arası soğurma oranı katının bant yapısına da bağlıdır. Genel olarak bu bant yapıları direk bant yapısı ve indirekt bant yapısı olmak üzere iki kısma ayrılır. Bu durum Şekil 5’de gösterilmiştir.



Şekil 5. Katılarda bant geçişleri (a)Direk bant aralığı (b)İndirekt bant aralığını göstermektedir. Düşey ok foton soğurmasını gösterir (q) fonon soğurmasını ya da yayılmasını gösterir.

Şekil 5.a’da verilen E-k grafiği direk yapılu bir katıya, Şekil 5.b’de verilen E-k grafiği ise indirek bant yapılu bir katıya aittir. Bu ayrım Brillouin bölgesinde iletkenlik bandının minimumu ve valans bandının maksimumunun konumuna göre gerçekleşir. Direk bant yapılu malzemede bu minimum ve maksimum bölge $k = 0$ olan yerdedir. İndirek bant yapılu malzemenin minimumu ise $k = 0$ ’da değildir.

Bant yapılarındaki bu fark, optiksel özellikler bakımından önemli sonuçlara sahiptir. Şekil 5.a’dan momentumun korunduğunu yani elektronun dalga vektörünün, fotonun soğurulması süresince değişmediğini söyleyebiliriz. Bu nedenle foton soğurulması, E-k grafiğinde dikey çizgiler olarak gösterilebilir. İndirek bant yapıda ise elektronun dalga vektörü, valans bandından iletkenlik bandına doğru kayarak değişmiştir. İndirek soğurmanın işleyişi, fononların bir role sahip olması nedeniyle direk soğurmadan çok kompleksdir. (Besler, 2007).

1.3. Çinko Oksit (ZnO)

1.3.1. Çinko oksitin tarihsel gelişimi

Çinko oksit önceleri sadece boya maddesi olarak kullanılır ve beyaz çinko çin beyazı veya çiçek beyazı olarak adlandırılırdı ve çinko oksit bakırın eritilmesinden ortaya çıkan bir yan ürün olarak bilinmekteydi. Romalılar ise cadmia olarak adlandırmışlar ve prinç elde etmekte ve melhem yapımında kullanıyorlardı. Bununla birlikte Roma' daki tüm kimyacılar cadmia'nın altına dönüştürülebileceğini düşünmüşlerdir.

18. yüzyılın ortalarında, Alman kimyacı Cramer cadmia'nın metal çinkonun yanmasından (ısı ve ışık veren oksitlenme) elde edildiğini keşfetmiştir. Courtois Fransa' da 1781' de beyaz çinkoyu üretmeye başladı, fakat 1840' a kadar sanayide kullanılmadı, bu tarihten itibaren Reclaire tarafından sanayide kullanılmaya başlanmıştır. Sülfür gazından etkilenmemesi (siyahlaşmaması),toksik madde içermemesi ve iyi saklanabilmesi nedeniyle kurşun oksidin yerini almıştır.

1850' li yıllarda New Jersey deki S. Wethrill şirketi tarafından geliştirilen metot ile fırın içinde yüksek ısıda çinkoyu ısıtarak çinko koru haline getirdiler ve fırın dışına çıkarılan kor halindeki çinkonun havadaki oksijenle temasa geçmesiyle çinko oksit elde etmişlerdir. Bu metot geliştirilmiş fakat günümüzde yaygın olarak kullanılmamaktadır. 19. yüzyılın ikinci yarısı süresince, kauçuğun ebonitleştirme mekanizmasını kısaltmak için kullanılmış, 1906 yılında ilk ebonitleştirme organik hızlandırıcılarının bulunması ile bu malzemelerin içinde aktivatör görevi gören çinko oksidin önemini artırmıştır.

1.3.2. Çinko oksit ince filmlerinin kullanım alanları

Saydam ve oldukça iletken ince film çalışmaları gerek endüstride gerekse araştırma çalışmalarında çok geniş kullanım alanları sebebiyle bu alandaki çalışmalar yoğunlaşmıştır. Maliyeti düşürmek ve alternatif malzeme eklemek için yapılan çalışmalar sonunda çinko oksit ve çinko oksit esaslı filmlerin benzer özelliklere sahip olduğu ve benzer uygulama alanlarında kullanılabileceği görülmüştür.

Kaplamaların elektronik cihazlarda çok yaygın uygulama alanları bulması bu malzemelerin film oluşturma ve yapısal özelliklerine ilişkin araştırmalarda ilgi çekmiştir. Burada örnek olarak, güneş pilleri, güneş ısı kolektörleri, gaz sensörleri vs. gibi elektronik cihazlar sayılabilir. Bu malzemelerin, kızıl ötesinde yüksek yansıtıcılık özelliklerinin yanı

sıra güneş spektrumunda yüksek oranda saydam oluşları bunları saydam ısı yansıtan malzemeler olarak oldukça çekici kılmaktadır. Bu türden özel olarak seçilen filmler, cam izolasyonunda ve lambalarda termal izolasyonda çok yaygın olarak kullanım alanlarına sahiptir.

Optik iletişim sistemlerinde son zamanlarda 1,3 μm ' lik ışık kaynaklarından yararlanılması yakın IR fotoelektrik ve ışık yayan cihazlarda yoğun ilgi görmüştür. ZnO esaslı ince filmler (Al, In vb. ile katkılanan filmler) ayrıca bu yakın IR dalga boyu aralığında çalışan cihazlar için bir saydam ve iletken elektrot olarak da kullanılabilir.

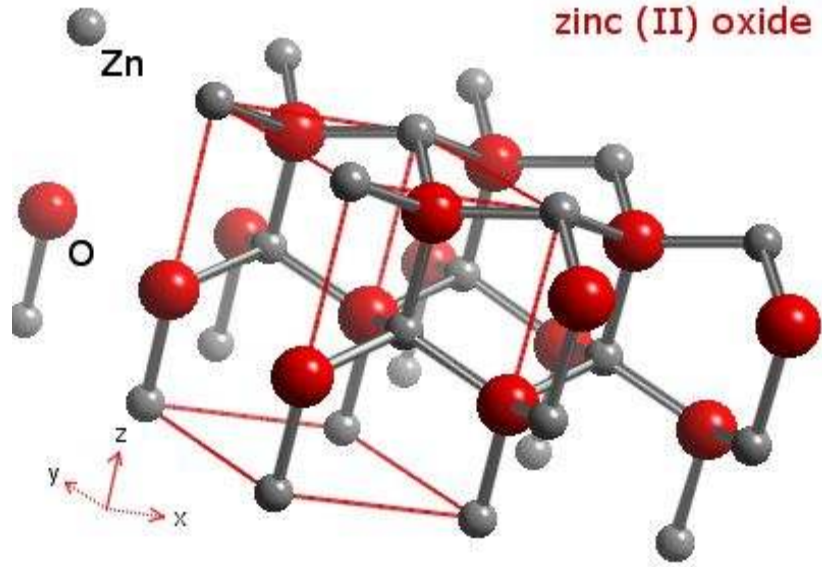
Ana uygulama alanlarının yanısıra, saydam iletken filmler artık arabaların ön camlarını dondan ve buğulanmaktan korumak için rezistans tabakalarının üretimi, optoelektronik cihazların geliştirilmesinde ışık ileten cihazlar, optik dalga güdümlü elektro optik modülatörler, fotoelektrokimyasal pillerde fotokatot, yörüngeli uydularda sıcaklık kontrol kaplamaları üzerinde antistatik yüzey tabakaları ve elektrolüminans uygulamalarda yüzey tabakaları gibi birçok diğer uygulamalarda da kullanılmaktadır.

1.3.3. Çinko oksit bileşiğinin özellikleri

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı metal oksit yarıiletken filmler son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmakta ve oldukça ilgi çekmektedir. Çinko oksit, doğada mineral zinkit olarak bulunur. ZnO bileşiği hegzagonal yapıda kristalleşmektedir ve örgü sabitleri $a=3,24982 \text{ \AA}$, $c=5,20661 \text{ \AA}$ dur. ZnO birim hücresinin hegzagonal yapısında her Zn atomu birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir. Çinko oksitin hegzagonal yapısı Şekil 6' da gösterilmiştir.

ZnO yüksek elektriksel iletkenliğe ve oda sıcaklığında yaklaşık 3,3 eV' luk direk bant geçişli yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletkendir. Dolayısıyla ince film formunda tüm görünür bölgede bu materyal saydam yapılabilmektedir.

ZnO ferroelektrik olmayan bir bileşiktir ve oldukça büyük bir elektromekanik coupling katsayısına sahiptir. Bundan dolayı ZnO delay line cihazları ve yüzey akustik dalga cihazları (SAW) için bir transdüser olarak kullanılan ve iyi bilinen bir piezoelektrik materyaldir.



Şekil 6. Hekzagonal yapıdaki ZnO bileşiği (Bilgen, 2008).

ZnO n-tipi bir yarıiletkenidir ve elektriksel özellikleri ısı ile veya uygun katkı ile tamamen değiştirilebilmektedir. Katkı atomu olarak genelde Al^{+3} , In^{+3} ve Ga^{+3} kullanılmaktadır.

Çinkonun doğada bol miktarda bulunması ve ucuz bir malzeme oluşu çinko oksit ince filmlerin maliyetini düşürmektedir. Çinko oksit filmlerin görünür ışık bölgesinde saydam oluşu nedeniyle saydam iletken malzeme olarak çok büyük ilgi görmektedir. ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve $10^{-3} - 10^{+2} \Omega cm$ bölgesinde bir elektriksel dirence sahiptir.

Çinko oksit amfoterik bir bileşik olup, hem organik hem de inorganik asitlerle reaksiyona girer, aynı zamanda, hem alkaliler hem de amonyak çözeltisi içerisinde çözünerek çinko asetat oluşturur. CO_2 , SO_2 , H_2S gibi asidik gazlarla kolay birleşir (reaksiyon verir). Ayrıca yüksek sıcaklıklarda diğer oksitlerle tepkime vererek çinko ferrites gibi bileşikler oluşturur.

Çinko oksit $300 \text{ }^\circ C$ ' ye kadar ısıtılınca rengi beyazdan sarıya döner. Tek veya üç değerlikli element parçacıkları kristal örgüsü içine girdiğinde de yarıiletken özelliğini sürdürür. Çinko oksitin bazı fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Çinko oksitin bazı fiziksel özellikleri.

Yoğunluk (ρ)	5,61-5,68 g / cm ³
Kırılma indisi (n)	1,95-2,10
Erime sıcaklığı	1975 °C
Isı sığası (kapasitesi)	25 °C' de 40,26 j mol ⁻¹ K ⁻¹ 100 °C' de 44,37 j mol ⁻¹ K ⁻¹ 1000°C' de 54,95 j mol ⁻¹ K ⁻¹
Isıl iletkenlik	25,2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Kristal yapısı	Hekzagonal Wurtzite
Mohs sertliği	4-4,5

Katkılanmamış çinko oksitte n-tipi iletkenlik stokiometriden sapmadan dolayı meydana gelir. Araya sıkışmış oksijen ve çinko eksiklikleri olası akseptör düzeyleri yaratabilmesine karşın, serbest yük taşıyıcılar oksijen boşlukları ve interstitiyal çinko ile bağlantılı olarak donör düzeylerden kaynaklanır. Hazırlama metodu ne olursa olsun, bütün katkılanmamış ZnO iletken filmler uzun vadede kararsız elektrik özelliklere sahiptirler. Bu durum oksijenin kimyasal olarak adsorbsiyon olması ve sonra da desorbsiyon olması nedeniyle ZnO filmlerinin yüzey iletkenliğinde değişiklik meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. ZnO filmlerinin elektrik özellikleri büyük ölçüde kaplama metoduna, ısı işleme ve oksijenin kimyasal adsorbsiyonuna bağlıdır.

1.3.4. Optik Özellikler

ZnO iyi bir saydam yarıiletken malzemedir. ZnO nanoyapıların kendine özgü optik özellikleri fotonik cihaz uygulamaları için yoğun olarak çalışılmıştır. ZnO nano çubukların fotoluminans spektrumunda uyarımlı salınım gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda 380 nm'de banttan banda geçişten kaynaklanan güçlü sürüm piki ve oksijen boşlukları ile ilgili olan yeşil-sarı emisyon bandı gözlenmiştir. Bu sonuçlar ZnO hacim yapısı ile tutarlıdır. Fotoluminans spektrumu ZnO nano kabloların UV emisyonu için umut verici bir materyal olduğunu göstermektedir. Bu nedenle ZnO'nun UV lazer özelliği daha önemli bir araştırma konusu olmaktadır. Silindirimsi geometrisi ve büyük kırıcılık indisinden (~2.0) dolayı ZnO nano kablo/çubuk, doğal bir optik dalga kılavuzu adaydır.

ZnO nano kablo dizileri oda sıcaklığındaki UV lazerleri elde etmek için ümit verici bir materyaldir. 40 kW/cm²~100 kW/cm² eşik gücünde lazerler rapor edilmiş ve daha

yüksek kristal kalitesinin daha düşük eşik değerleri sağlayacağı rapor belirtilmiştir. Son zamanlardaki araştırmalar ZnO nano yapılarının entegre optoelektronik devrelerinin yapı taşları olarak kullanılabilir bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

1.4. İnce Filmler

İnce filmler, elde edilmiş yöntemlerine ve kullanılan materyallere göre genel olarak üç grupta toplanmaktadır. Bu gruplar; homoepitaksiyel filmler, heteroepitaksiyel filmler ve polikristal filmlerdir. Homoepitaksiyel filmler, tek kristal film üzerine aynı materyalden tekrar büyütme ile oluşturulur. Mesela, Si üzerine Si oluşturulacak şekilde. Heteroepitaksiyel filmler, farklı materyallerden yapılmış tek kristal taban üzerine aynı kristalden film büyütmedir. Mesela, GaAs üzerine GaAlAs, GaPAs gibi bileşikler ile oluşturulan filmler. Polikristal filmler, genellikle amorf tabanlar (cam, NaCl gibi) üzerine film oluşturmaz. Mesela, ZnO ve CdS örnek olarak verilebilir. Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler genellikle 1 µm kalınlıktan daha büyüktürler. Polikristal filmler ise genellikle 1µm den daha az kalınlıkta olup, bunlara ince filmler adı verilir.

1.5. XRD

X-ray saçılması teknikleri kristalik yapı, kimyasal kompozisyon, fiziksel özellikler hakkında bilgi sağlayan ve yapıya zarar vermeyen analitik teknikler ailesidir. Bu teknikler bir numuneye gönderilen x-ışını demetinin saçılmadan sonraki şiddetinin, ışının gelme ve saçılma açısı, polarizasyon, dalga boyu, enerji gibi faktörlerin fonksiyonu olarak incelenmesine dayanır (Bilgen, 2008).

1.5.1. Bragg Yasası

Kristal yapının incelenmesinde Bragg yasasından yararlanır. Bu yasaya göre, monokromatik x-ışınları kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelsin ve atomların paralel düzlemleri arasındaki uzaklıkta d olsun. Kristale giren X-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, x-ışınları atomların oluşturduğu düzlemlerden θ açısı yaparak yansiyacaktır (Şekil 7).

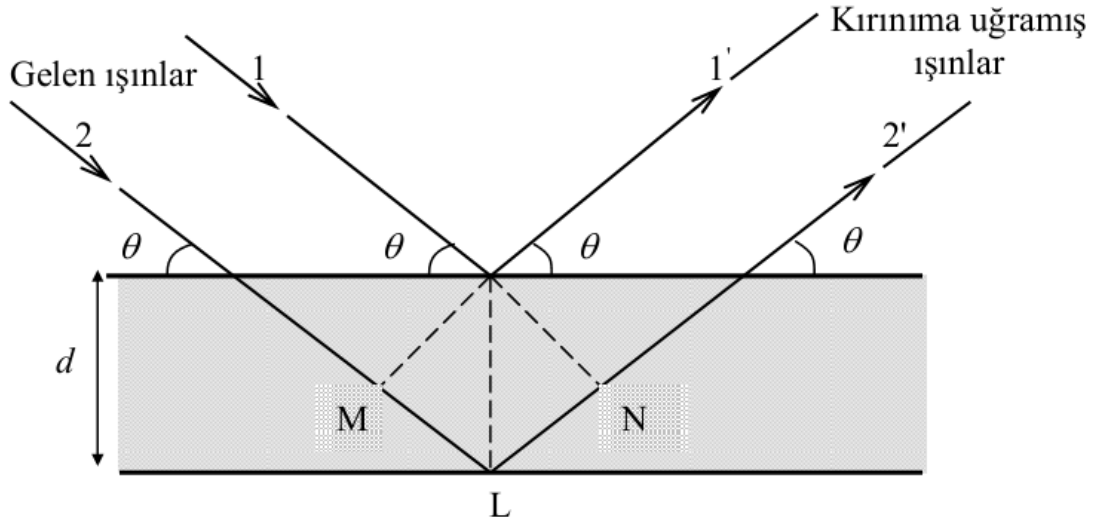
Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkileyebilirler. Girişim kuvvetlendirici ise 1 ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır. O halde, yol farkı,

$$Yol\ Farkı = ML + LN = d\sin\theta + d\sin\theta \quad (3)$$

ile verilir. Buradan,

$$2d\sin\theta = n' \lambda \quad (4)$$

yazılır. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada; d , kristal düzlemleri arası mesafe; $n' = 1, 2, 3, \dots$ değerlerini alabilen bir tam sayı; λ , ışının dalga boyudur. X-ışınları kristalografisinde genellikle $n' = 1$ alınır. Çünkü kırınıma uğrayan ışının şiddeti hızla azalır.

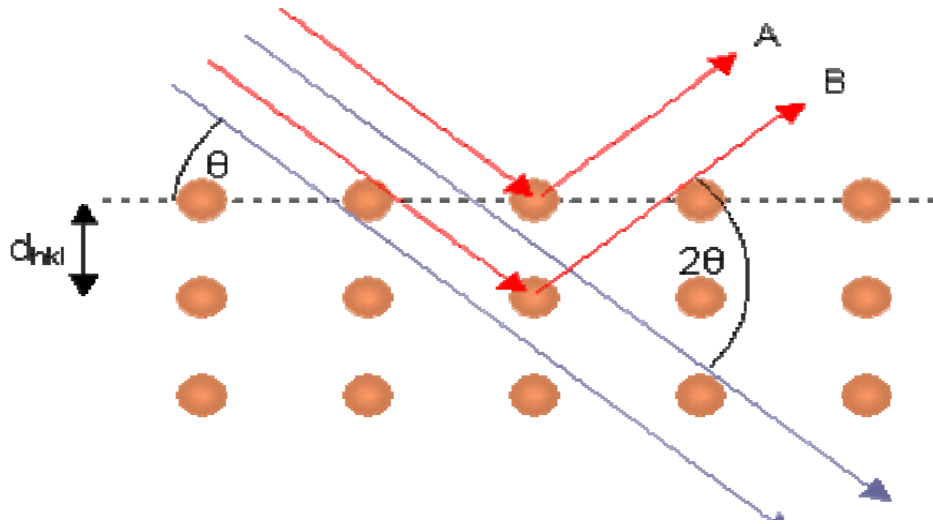


Şekil 7. X-ışını kırınımında gelen ve kırınıma uğramamış ışınlar.

X-ışını kırınım verileri üç değişik metot kullanılarak belirlenebilir ve bu kırınım metotlarının çalışma prensipleri Bragg yasasına dayanmaktadır. Bu metotlar arasındaki farklılıklar kullanılan numune ve ışından kaynaklanır. Bu metotlar; Laue metodu, döner kristal metodu ve toz metodudur. Laue metodunda, numune olarak tek kristal ve değişen dalgaboylu ışınlar kullanılır. Bu metotta Bragg açısı θ sabit tutulur. Döner kristal metodunda, yine tek kristal ancak sabit dalgaboylu ışınlar kullanılır. Bragg açısı θ için

değişen değerler elde edilir. Toz metodunda ise, tek dalgaboylu ışınlar ile polikristal veya toz haline getirilmiş numuneler kullanılır. Bu metotta da Bragg açısı θ değişkendir. Dolayısıyla polikristal yapıdaki materyallerin incelenmesinde kullanılan tek metot toz metodudur. Bu metotta kırınım spektrumları, ışınların şiddetine ve değişen açılara bağlı olarak elde edilir. Elde edilen piklerin açı değerlerine göre, d mesafesi hesaplanır ve kristal yapı belirlenir. Piklerdeki şiddetlerin, dar ve keskin olması, kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelir.

Bragg yasasında iki nokta gözden kaçırılmamalıdır. Bunlardan birincisi, gelen demet, yansıtan düzlemin normali ve difraksiyon demeti her zaman aynı düzlemdir. İkincisi, difraksiyon demeti ile gelen demet arasındaki açı daima 2θ 'dır (Şekil 8). Bu açı difraksiyon açısı olarak adlandırılır (Demirci, 2006).



Şekil 8. Difraksiyon açısı

1.6. X-Işınları

10^{-8} m ile 10^{-13} m aralığında dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalarıdır. X-ışınlarının en genel kaynağı, bir metal hedefi bombardımanı esnasında yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıdır. X-ışınları tıpta bir tanı aracı olarak ve belirli kanser türlerinin tedavisinde kullanılır. Aynı zamanda kristal yapının incelenmesinde de kullanılırlar.

1.6.1. Gama (γ) Işınları

Radyoaktif çekirdekler tarafından (^{60}Co ve ^{137}Cs gibi) ve belirli nükleer tepkimeler süresince yayılan elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyları 10^{-10} m ile 10^{-14} m arasındadır. Bu ışınlar yüksek derecede girginlik özelliğine sahiptirler. Bu nedenle canlı dokular tarafından soğurulduğunda ciddi zararlar oluştururlar. Tedbir olarak bu tür radyasyonun yanında çalışanlar, kalın kurşun tabaka benzeri iyi soğurucu maddelerle korunmalıdır.

1.6.2. Kozmik Işınlarda

Enerjileri oldukça büyük ve girginliği yüksek olan ışınlardır. Uzaydan atmosfere her saniyede, yaklaşık 10^9 eV enerjili ve hemen hepsi proton olan 2×10^8 civarında kozmik ışın parçacıkları gelir. Bunlar atmosferdeki azot ve oksijen gibi atomlarla etkileşerek ikincil parçacıklar meydana getirirler. Uzaydan gelen kozmik ışın parçacıklarının hemen hepsi deniz seviyesinde kaybolur. Yeryüzündeki kozmik ışın dozu ikincil parçacıklardan meydana gelir. Çok enerjik protonlar atmosfere girdiğinde müyon, elektron, foton ve bazı nötronların bulunduğu yüz milyonlarca parçacıklı bir sağanak hâsıl ederler. Kozmik ışınlardan korunmak için kalın beton duvarlı yapılar gerekir.

1.7. Elektromanyetik Radyasyonun Madde ile Etkileşmesi

Elektromanyetik radyasyon, bir madde üzerine düşürülecek olursa, madde içerisine giren radyasyon, atomların serbest elektronları, bağlı elektronları, çekirdeği ile birlikte çekirdeğin ve elektronların Coulomb alanıyla etkileşmeler yapar.

Bir elektromanyetik radyasyon demeti x kalınlığındaki bir maddeden geçirilecek olursa demetin şiddetinde bir azalma olduğu gözlenir. Madde ile gelen demet arasındaki etkileşmeler hedef materyalin atom numarası ve kalınlığına bağlıdır. Soğurucu materyal belli bir kalınlıktan ince olduğunda, bütün parçacıklar soğurucu materyali geçer. Eğer soğurucu materyal belli bir kalınlıktan fazla ise parçacıklar bütün enerjilerini kaybeder ve soğurucu materyalden çıkamaz. dx kalınlığındaki bir madde üzerine gelen I şiddetindeki demetin şiddetindeki azalma,

$$dI = -\mu.I.dx \quad (5)$$

ile verilmektedir. Burada μ (cm^{-1}), lineer soğurma katsayısı olup birim uzunluk başına düşen soğurulma ihtimalinin bir ölçüsü olarak ifade edilmektedir.

Aynı zamanda μ , X veya γ -ışınlarının etkileştiği madde ve ışının enerjisine bağlıdır. (5) bağıntısındaki eksi işareti kalınlık arttıkça şiddetin artacağını ifade etmektedir. Madde üzerine I_0 şiddetinde bir ışın demeti düşürüldüğünde, maddeyi geçen ışın şiddeti

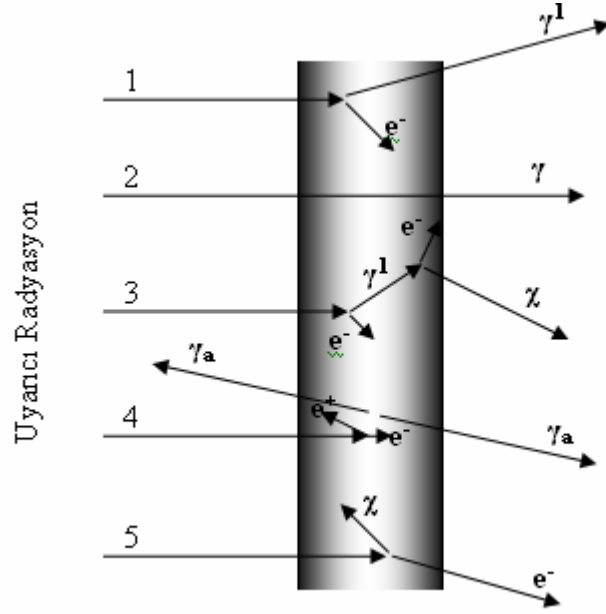
$$I(x) = I_0 e^{\left[-\int_0^x \mu(x) dx \right]} \quad (6)$$

olarak verilir. Eğer madde homojen ise (6) bağıntısı,

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad (7)$$

şeklini alır. Bu ifadeye Lambert-Beer kanunu denir. Bu kanun bize birim kalınlıktaki maddeyi geçen elektromanyetik radyasyon demetinin şiddetindeki azalmanın soğurucu materyalin kalınlığıyla üstel olarak azalacağını gösterir.

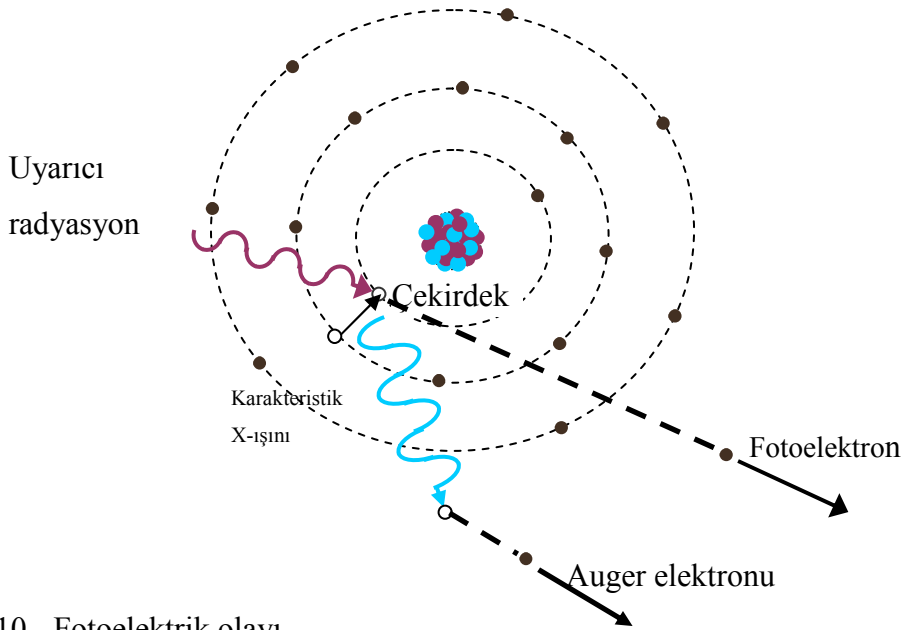
Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucunda Şekil 9'da gösterilen olaylar meydana gelir. Bunlar, Compton saçılması (1), Koharent saçılma (2), Compton saçılmasından sonra saçılan fotonun fotoelektrik etkisiyle X-ışınları oluşumu (3), Çift oluşumu (4) ve Fotoelektrik olaydır (5).



Şekil 9. Elektromanyetik radyasyonun maddeyle etkileşimi

1.7.1. Fotoelektrik Olayı

Enerjisi, atoma bağlı bir elektronun bağlanma enerjisinden büyük olan bir foton, bağlı bir elektronla etkileşirse, elektron fotonun toplam enerjisini soğurarak serbest hale geçebilir. Bu olaya fotoelektrik olay, sökülen elektrona da foto elektron denir.



Şekil 10. Fotoelektrik olayı

Şekil 10'da, K tabakasındaki elektronlardan birinin sökülmesiyle sonuçlanan bir fotoelektrik olay gösterilmiştir. Bu tabakadan sökülen elektronun kinetik enerjisi E_{fe} ,

$$E_{fe} = E - E_b \quad (8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada E gelen fotonun enerjisi, E_b elektronun K tabakasına bağlanma enerjisidir. Fotonun enerjisi bağlanma enerjisine ne kadar yakın ise fotonun soğurulma ihtimaliyeti o kadar büyüktür. Foton enerjisi bağlanma enerjisinden uzaklaştıkça fotoelektrik olayının meydana gelme olasılığı azalır.

K tabakası için fotoelektrik tesir kesiti,

$$\frac{\sigma_K}{\sigma_T} = \frac{64 * 137^3}{Z^2} \left[\frac{K_{ab}}{E} \right]^{7/2} \quad (9)$$

ile verilmiştir. Burada K_{ab} , K tabakası soğurma kıyısı, σ_T Thomson tesir kesiti ve Z ise atom numarasıdır.

Fotoelektrik olay sonucu elektronun söküldüğü tabakada bir boşluk oluşur. Atom kararsız hale gelir. Oluşan bu boşluk atomun üst tabaka elektronları tarafından doldurulur. Bu durum sonucunda, iki tabakanın bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar bir enerjiye sahip bir foton yayınlanır ve bu foton karakteristik X ışını olarak adlandırılır. Bu karakteristik X ışını fotonunun atomu terk etmeyip bazen atomun dış tabakalarındaki elektronları tarafından soğurulmasına Auger olayı, sökülen elektrona da Auger elektronu denir.

Herhangi bir tabakadaki boşluğun karakteristik X ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaliyetine o tabakaya ait floresans verim, Auger elektronu yayımlayarak doldurulması ihtimaliyetine o tabakaya ait Auger verimi denir. Atom numarası küçük olan elementler için Auger elektronu yayınlanma ihtimaliyeti, atom numarası büyük olan elementlere göre yüksektir. Bu olayın sebebi atom numarası küçük olan elementlerde iç kabuklar arası elektron geçişinden yayımlanan foton enerjisinin, dış kabukların soğurma kıyılarına, atom numarası büyük olanlara göre daha yakın olmasıdır. Sonuç olarak floresans verim atom numarası arttıkça artar, Auger verimi azalır.

1.7.2. Saçılma

Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşimi sonucu gerçekleşen olaylardan biri olan saçılmayı genel olarak koharent ve inkoharent saçılma olarak iki başlık altında inceleyebiliriz.

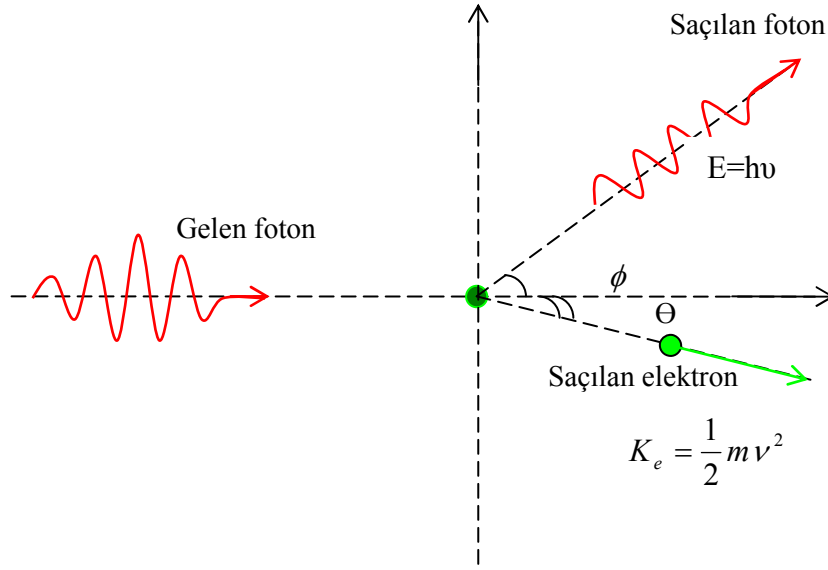
1.7.2.1. İnkoharent Saçılma

İnkoharent saçılmada gelen ve saçılan fotonların enerjileri arasında bir fark vardır. Yani gelen ve saçılan fotonların dalga boyları birbirinden farklıdır. İnkoharent saçılma olarak bilinen üç tip saçılma vardır. Bunlar Compton saçılması, nükleer saçılma ve Raman saçılmasıdır. Bunlar arasında en baskın olan Compton saçılmasıdır.

1.7.2.2. Compton Saçılması

Compton olayı, ışığın tanecikli karakterini vurgulayan olaylardan birisidir. Işığın kuantum teorisi, durgun kütlelerinin yokluğu haricinde fotonların parçacıklar gibi davrandığını kabul eder. Bu durum, fotonlarla elektronlar arasında iki parçacığın çarpışması gibi bir çarpışma olayının olmasını gerektirir (Şekil 11).

Compton olayı, bir fotonun atomun çekirdeğine çok zayıf bağlı olan bir elektronla çarpışması olayıdır. Fotoelektrik olay genellikle K ve L tabakalarındaki elektronlarla ilgiliyken, Compton olayı daha çok dış tabaka elektronları ile ilgilidir. Bir başka deyişle Compton saçılması, elektronun bağlanma enerjisinin gelen fotonun enerjisi yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğu durumlarda baskın olarak meydana gelir.



Şekil 11. Compton olayı

Compton olayının teorisi, özel rölativite teorisinin sonuçları ile enerji ve momentumun korunumu kanunları kullanılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan bu teorinin sonucunda fotonun dalga boyundaki değişim için

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \phi) \quad (10)$$

ifadesi elde edilmiştir. Burada m_0 elektronun durgun kütlesi, ϕ fotonun saçılma açısı, c ışık hızı ve h ise Planck sabitidir. Ayrıca bu denklemdeki $\frac{h}{m_0 c}$ ifadesi Compton dalga boyu olarak adlandırılır ve değeri $0,024 \text{ \AA}$ 'dur. Denklem (10)'dan de görüleceği üzere Compton saçılmasında dalga boyundaki değişim sadece fotonun saçılma açısı ϕ 'ye bağlıdır. Enerjiler arasındaki ilişki

$$E' = \frac{E}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)} \quad (11)$$

ifadesiyle verilir. Geri tepen elektronun kinetik enerjisi ise,

$$K = \frac{\alpha E(1 - \cos \phi)}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)} \quad (12)$$

ile verilir. Burada E gelen fotonun enerjisi olup $\alpha = E/m_0c^2$ ince yapı sabitidir. Gelen foton, saçılan foton ve geri tepen elektron daima bir düzlemde olduğundan θ ve ϕ arasındaki bağıntı ise,

$$\cot \phi = (1 + \alpha) \tan \frac{\theta}{2} \quad (13)$$

ifadesi ile verilir. Burada θ , geri tepen elektronla gelen fotonun yönü arasındaki açıdır.

Fotoelektrik olay genellikle K ve L tabakalarına ait elektronlarda baskın olmasına rağmen, Compton olayı dış tabaka elektronlarında daha baskındır. Compton saçılması, elektronun bağlanma enerjisinin, gelen fotonun enerjisi yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğu durumlarda baskın olarak meydana gelir.

1.7.2.3. Nükleer Saçılma

İnkoharent saçılma olarak ta gözlenen nükleer saçılma, fotonun atomun çekirdeği ile etkileşmesi sonucu oluşur. Bu saçılmanın inkoharent katkısı oldukça küçüktür.

1.7.2.4. Raman Saçılması

Raman saçılması ikinci mertebeden bir olay olarak da düşünülmektedir. Birinci adımda $h\nu$ enerjili bir foton soğurulur ve atom bir a durumundan n durumuna uyarılır. İkinci adımda, atom $h\nu'$ enerjili bir foton yayımlar ve uyarılmış n durumundan son b durumuna döner. Atomun son durumu başlangıçtaki durumundan farklı ise saçılma koharent değildir ve bu olay Raman saçılması olarak bilinir.

1.7.2.5. Koharent Saçılma

Koharent saçılma, gelen fotonun atomun bağlı elektronları tarafından saçılmasıdır. Koharent saçılmada atom uyarılmamış ve iyonize olmamıştır. Bu olayda gelen fotonla saçılan fotonların dalga boyları aynı olup aralarında faz ilişkisi vardır. Atom tarafından

saçılan radyasyonun şiddetini bulmak için her bir bağlı elektron tarafından saçılan radyasyonun genlikleri toplamı alınır.

Koharent saçılma olarak adlandırılan dört tip saçılma vardır. Bunlar Rayleigh saçılması, Delbrück saçılması, nükleer rezonans saçılma ve nükleer Thomson saçılmasıdır.

Rayleigh saçılması, 0,1 MeV ve daha düşük enerjilerde fotonların atoma bağlı elektronlar tarafından saçılmasıdır. Rayleigh saçılmasından sonra hedef atom değişmeden kalır. Rayleigh saçılmasının meydana gelme ihtimaliyeti, düşük foton enerjilerinde ve atom numarası büyük elementlerde daha fazladır.

Delbrück saçılmaya elastik nükleer saçılmada denir. Bu saçılma fotonun çekirdeğinin oluşturduğu Coulomb alanından saçılmasıdır.

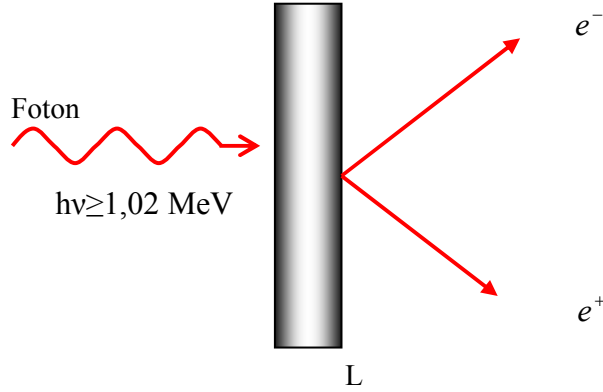
Nükleer rezonans saçılma fotonun atom çekirdeği ile etkileşmesi sonucu gözlenir. Bu saçılmada çekirdek, iki nükleer enerji seviyesi arasındaki farka eşit enerjiye sahip olan bir fotonun soğurulmasıyla uyarılır. Bunu çekirdeğin uyarılmış durumdan temel hale dönmesi takip eder. Nükleer saçılma tesir kesiti atom numarası ile ilişkilidir.

Nükleer Thomson saçılması tamamen gelen fotonla çekirdek arasında meydana gelir. Bu saçılmada bir tek yük sistemi olarak düşünülen çekirdek gelen dalga tarafından salındırılır. Çekirdeğin kütlesi çok büyük olduğundan bu etki küçüktür.

1.7.3. Çift Oluşumu

Fotonların enerjilerini kaybettikleri olaylardan birisi de çift oluşumdur. Çift oluşumu bir fotonun bir elektron ile bir pozitrona dönüşmesi olayıdır. Elektron ile pozitronun kütleleri ve yükleri eşit fakat yüklerinin zıt olduğu göz önüne alınırsa bir proton veya bir elektronun durgun enerjisi $m_0c^2=0,511$ MeV'dir. Çift oluşumu olayının olabilmesi için foton enerjisinin en az 1,02 MeV olması gerekir. Bu olay meydana gelirken hiçbir korunum ilkesi bozulmaz. Hem yük, hem çizgisel momentum, hem de toplam enerji korunur. Momentumun korunumu prensibi ağır parçacığın varlığını gerektirir. Hafif çekirdeklerin alanlarında da çift oluşum mümkündür; fakat böyle durumlarda eşik enerjisi daha yüksektir. Çift oluşumu bir çekirdek etrafında veya yüklü bir parçacık etrafında meydana gelebilir. Çift oluşumu, çekirdeğin etki alanına giren bir fotonun bir elektronla bir pozitrona dönüşmesi olayıdır.

$$\gamma \text{ fotonu} \rightarrow e^+ + e^- \quad (14)$$



Şekil 12. Çift oluşumu

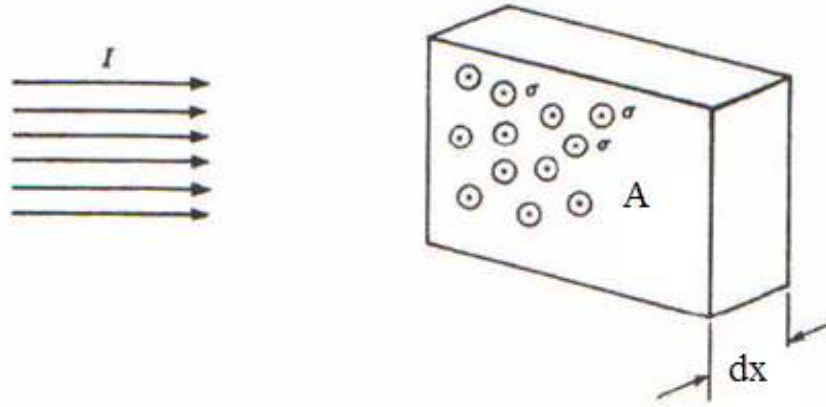
1.8. Tesir Kesiti ve Şiddet Oranı

Tesir kesiti, bir numune üzerine gelen hedef parçacıkla hedef numunedeki her bir parçacığın ilgilenilen herhangi bir olayın meydana gelme ihtimaliyetinin bir ölçüsüdür. Bu ölçü hedef parçacığı kuşatan hayali bir alanla karakterize edilir. Bir hedef parçacığın tesir kesiti, ilgili olayın tabiatına ve gelen parçacığın enerjisine bağlıdır. Bu aynı zamanda parçacığın geometrik kesitinden daha büyük veya daha küçük olabilir. Bu nicelik, ışının madde ile etkileşmesine bağlı olarak, soğurma ve saçılma tesir kesiti olarak isimlendirilir.

Moleküldeki atomlar birbirlerine elektron yapılarının farklı olması nedeniyle farklı şekilde bağlıdır. Atomları bir arada tutan bağlar tesir kesitlerini etkilemektedir. Çünkü molekülde yer alan atomlar artık serbest halde değildir. Moleküldeki atomların sahip oldukları elektronlar hem kendi hem de elektron ve çekirdeklerinin etkisi altındadır. Ayrıca moleküllerin bağlanma enerjilerindeki değişimde, tesir kesitini etkileyen faktörlerden biridir. Tesir kesiti deneysel olarak ölçülebilen ve teorik değerlerle karşılaştırılabilen bir ifade olduğundan nükleer işlemlerin ayrıntılı olarak incelenmesinde kolaylık sağlar. Suni radyoizotopların üretilmesinde, soğurmada, saçılmada veya herhangi bir nükleer reaksiyonda gelen ışınlardaki parçacıklar hedef çekirdeğe çarptığı zaman neler olabileceği ihtimaliyetini ifade etmek için tesir kesitine ihtiyaç duyulmuştur. Tesir kesitinin tam olarak bilinmesi, karakteristik K, L ve M tabaka ve alt-tabaka X ışını floresans tesir kesitlerinin deneysel olarak ölçülmesinde, atomların yapısı, yaş tayini, tahribatsız miktar analizlerinde, ilaç sanayi gibi fiziksel ve kimyasal birçok alanda kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu

ölçümler, fotoiyonizasyon tesir kesitleri, sıçrama oranı, X ışını yayınlanma hızları ve floresans verim gibi fiziksel parametrelerin doğrudan kontrolünü sağlar.

A yüzeyine ve dx kalınlığına sahip ince bir levha üzerine I şiddetinde düşürülen n tane atom varsa ve atomik tesir kesiti, yani bir tür olayın meydana gelmesi ile orantılı olarak atomu kuşatan etkin alan σ ise, gelen parçacıklar bu alana düştüğü zaman bir nükleer reaksiyon meydana gelecektir. Levhanın birim hacmi başına n tane hedef atom düştüğü ve bu levhanın (hiçbir atomunun diğer atomu üzerine binmeyecek şekilde) ince olduğu kabul edilirse, bu durumda her bir atom gelen parçacıklarla, ilgilenilen olayı gerçekleştirmede eşit şansa sahip olacaktır. Bu durumda birim yüzey başına düşen atom sayısı ndx ve A alandaki toplam atom sayısı $Andx$ 'dir.



Şekil 13. İnce bir levha üzerine gelen ışın demeti

Eğer bir bombardıman demetinde N parçacık varsa ve dilimdeki atomlar ile etkileşen parçacık sayısı dN için,

$$\frac{dN}{N} = \frac{\text{Toplam etkin alan}}{\text{Hedef alan}} \quad (15)$$

ifadesi yazılabilir. Bu durumda,

$$\frac{dN}{N} = n\sigma dx \quad (16)$$

elde edilir. Belirli bir kalınlıkta, bir dilimdeki atomlar ile etkileşerek gelen parçacıkların oranını bulmak için dN/N ifadesinin integralinin alınması gerekir. Eğer gelen parçacığın yalnız bir etkileşme oluşturduğu kabul edilirse, dilimin ilk dx kalınlığı içinden geçen dN adet parçacığın demetten ayrılmış olduğu düşünülebilir. Böylece ifade (-) işareti alır.

$$-\frac{dN}{N} = n\sigma dx \quad (17)$$

Bunun integrali alınırsa,

$$N = N_0 e^{-n\sigma x} \quad (18)$$

elde edilir. Burada N_0 , ince levhaya gelen parçacıkların sayısı ve N , levhanın x kalınlığını geçen parçacıkların sayısıdır. Tesir kesiti σ ile gösterilir ve birimi barn'dır ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). $n\sigma x$ yeterince küçük olduğu zaman,

$$N = N_0(1 - n\sigma x) \quad (19)$$

yazılabilir. Bu durumda x kalınlığını geçen soğurulan (ilgilenilen etkileşmeye giren) parçacıkların sayısı

$$dN = N_0 n \sigma x \quad (20)$$

ifadesi ile verilir. Buradan tesir kesiti için

$$\sigma = \frac{dN}{N_0 n x} \quad (21)$$

genel ifadesi çıkarılır. Karakteristik K X-ışını şiddeti (I_K) ifadesi,

$$I_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{\beta_{Ki} \cdot m_i \cdot \sigma_{Ki} G \varepsilon_{Ki}} \quad (22)$$

ifadesi ile verilir. Burada geometrik faktör G,

$$G = \frac{\phi N_A \Omega TS}{4 \pi M \sigma_{Ki}} \quad (23)$$

şeklindedir. Burada G ifadesi (22) denkleminde yerine konulursa,

$$I_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{\beta_{Ki} \varepsilon_{Ki}} \cdot \frac{4\pi M}{m_i \phi N_A \Omega TS} \quad (24)$$

ifadesi elde edilir. Burada N, birim zamanda ölçülen karakteristik X-ışınlarının şiddeti, M atomik ağırlık, ϕ birim zamanda uyarılan fotonların sayısı, N_A Avagadro sayısı, σ_{Ki} fotoelektrik tesir kesiti, Ω katı açı, T ölçüm zamanı, m_i numune içindeki analitik madde miktarının kütle kalınlığı, ε_{Ki} K X-ışınları enerjisindeki detektör verimi ve S detektörün kristali ile ilgili ifadedir. β ise soğurma düzeltmesi faktörü olarak ifade edilmektedir.

$$\frac{IK_{\beta}}{IK_{\alpha}} = \frac{N_{K\beta}}{N_{K\alpha}} \cdot \frac{\beta_{K\alpha}}{\beta_{K\beta}} \cdot \frac{\varepsilon_{K\alpha}}{\varepsilon_{K\beta}} \quad (25)$$

Şeklinde elde edilir (Kaya, 2007).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1 İnce Filmlerin Hazırlanması

ZnO ince filmler döndürme kaplama tekniği ile cam altlıklar üzerine sol-jel methodu kullanılarak hazırlandı. Çinko asetat dihidrat [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] bir temel başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Monoethanolomine (MEA) ve 2-Methoxethanol sırasıyla dengeleyici ve çözücü olarak kullanıldı. 9.7 mL 2-Methoxethanol'de 1.098 g çinko asetat çözülerek, çinko asetat çözeltisi 10mL ve 0.5 M sol olacak şekilde hazırlanmaya başlandı ve bunu çözeltiyi şeffaflaştırmak için 0.3 mL MEA'nın eklenmesi izledi. MEA ve çinko asetat dihidratın [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] molar oranları 1:1 seçildi. Çözelti homojen ve jel çözeltinin iyi bir oranını elde etmek için manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca 75 °C de karıştırıldı. Cam altlıklar ultrasonic temizleyici kullanılarak aseton ve methanol ile temizlendiler ve filmlerin cam yüzeyler üzerinde daha iyi tutunmaları için altlık yüzeylerini aşındırmak amacıyla, cam altlıklar 20 sn boyunca %10'luk HF çözeltisini batırıldılar. Daha sonra filmler deiyonizesu ile durulandılar ve azot ile kurulandılar. Hazırlanan çözeltiler cam altlıklar üzerine damlatıldılar ve daha sonra 25 sn süre için 3000 devirde döndürme kaplama işlemine tabi tutuldular. Kaplama işlemi yapılmış filmler çözeltinin buharlaşması için 10 dakika 200 °C de kurutuldular. Bu büyütme süreci 10 kez tekrarlandı. Sonuç olarak, diğerleri için referans olarak kullanılan tavlammamış film hariç diğerleri (350-550 °C) arasında 50 °C'lik adımlarla değiştirilerek farklı sıcaklıklarda tavlandı.

Tablo 2. Elde edilen İnce film örnekleri ve özellikleri

Element	Örnek	Tavlama sıcaklıkları (°C)	Kütlesi (g)	Altlık Alanı (cm ²)
Zn	Rh1	Tavlammamış	$1,8 \times 10^{-3}$	5,24
Zn	Rh2	350	$1,2 \times 10^{-3}$	5,26
Zn	Rh3	400	$1,1 \times 10^{-3}$	5,18
Zn	Rh4	450	$1,1 \times 10^{-3}$	5,11
Zn	Rh5	500	$1,2 \times 10^{-3}$	5,32
Zn	Rh6	550	10^{-3}	5,33

2.2. X-ışını Kırınım Analizi

X-ışını kırınım desenlerinden faydalanılarak, bir malzemenin kristal yapısı, örgü parametreleri ve parçacık boyutu hakkında bilgi edinilebilir. Sol-jel methodu ile farklı sıcaklıklarda tavlanan ince filmler için X-ışını kırınım analizi yapıldı. Bu işlem için 19'da gösterilen Rigaku D/Max-IIIC difraktometresi kullanıldı. Ölçümler sırasında, difraktometredeki bakır hedefe 35 keV'luk gerilim ve 30 mA'lik akım uygulanarak elde edilen CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) X-ışınları kullanıldı. Ölçümler, oda sıcaklığında, $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığı boyunca değiştirilerek alındı (Tomakin, 2008).



Şekil 14. X-ışını difraktometresi (Rigaku D/Max-IIIC)

2.2.1. Örneklerin Örgü Parametrelerinin Hesaplanması

Herhangi bir extrapolasyon veya iyi bir deneysel teknik olmaksızın, en basit şekilde örgü parametreleri X-ışını kırınım desenlerindeki en yüksek açıdaki pikler yardımıyla bulunabilir. ZnO hekzagonal yapıda kristalleşebilmektedir. Hekzagonal yapıda kristalleşen numuneler için

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (26)$$

ifadesi kullanılarak a ve c örgü parametreleri bulunabilir. Burada, d düzlemler arası mesafeyi, h, k, l ise Miller indislerini göstermektedir.

Bu çalışmada üretilen örnekler hekzagonal yapıya sahip oldukları için (26) ifadesi kullanılarak örneklerin örgü parametreleri hesaplandı. Ayrıca tüm örneklerin X-ışını kırınım desenlerinde genellikle (002) yansıma düzlemine ait tek bir pik görüldüğünden bu örnekler için sadece c örgü parametreleri hesaplandı (Tomakin, 2008).

2.2.2. Örneklerin Parçacık Boyutunun Hesaplanması

Örneklerin parçacık boyutu X-ışını kırınım desenlerinden faydalanılarak ve Scherrer formülü ($D = 0.94\lambda/\beta\cos\theta$) formülü kullanılarak hesaplandı. Burada D örneğin parçacık boyutunu, λ kullanılan X-ışını dalgaboyunu (1,5418 Å), β X-ışını kırınım desenindeki pikin yarı maksimumdaki tam genişliğini ve θ açısını göstermektedir (Tomakin, 2008).

2.3. Optik Özelliklerin Ölçülmesi

Optik ölçüm, yarıiletken malzemelerin bant yapılarını tayin etme yollarının en önemlisini oluşturur. Yarıiletken malzemeler fotonlar ile uyarıldıkları zaman, değerlik bandı ile iletim bandı arasında elektronik geçişler olur. Bu geçişler vasıtasıyla yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığı bulunur. Yarıiletken malzemelerde optik özellikler hem geçirgenlik eğrilerinden hem de fotoiletkenlik ölçümlerinden belirlenebilir. Bu çalışmada üretilen ZnO ince film örneklerinin optik özellikleri oda sıcaklığında geçirgenlik ölçümleriyle ($T-\lambda$) belirlendi (Tomakin, 2008). Bu ölçümler için Şekil 7'de gösterilen Molecular Devices SpectraMax M5 spektrofotometresi kullanıldı.



Şekil 15. UV-Visible spektrofotometresi (Shimadzu UV-1601)

2.3.1. Örneklerin Yasak Enerji Aralığının Hesaplanması

Örneklerin yasak enerji aralığını belirlemek için geçirgenlik ölçümleri ve $\alpha = -\ln(I/T)/d$ ifadesi kullanılarak soğurma katsayısı hesaplandı. Burada, α soğurma katsayısını, d ince filmin kalınlığını göstermektedir. Daha sonra (ZnO doğrudan geçişli bir yarıiletken olduğu için) $(ah\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre grafiği çizildi. Bu grafiğin doğrusal kısmına ekstrapolasyon yapıldı ve bu ekstrapolasyonun enerji eksenini kestiği nokta yardımıyla örneklerin yasak enerji aralığı belirlendi (Tomakin, 2008).

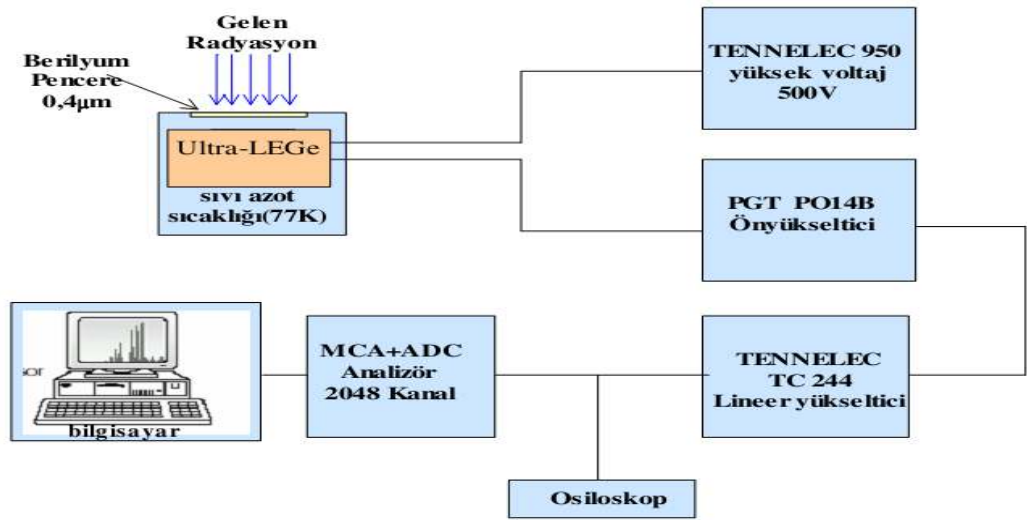
2.4. Numunelerin Uyarılması

Çalışmamızda numune atomları filtre edilmiş bir adet radyoizotop kaynak kullanılarak farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnO ince film örnekleri uyarılmıştır. ZnO ince film örnekleri 59,54 keV'lik enerjiye sahip 50 mCi'lik Am-241 radyoaktif kaynağı ile uyarılmıştır. Kullanılan kaynağın özellikleri Tablo 6'da verilmektedir.

Tablo 3. Kullanılan radyoizotop kaynak ve özellikleri

Radyoizotop ve Yarı ömrü	Bozunma Tipi	Parçacık Enerjileri ve Geçiş İhtimaliyeti		Elektromanyetik Geçişler	
		Enerji (MeV)	Geçiş İhtimaliyeti	Foton Enerjisi (MeV)	Foton Yayınlanma İhtimaliyeti
Am-241 (433 yıl)	α	5,443	13%	0,059	36%
		5,486	85%	Np L X-ışınları	38%

2.5. Sayma Sistemi



Şekil 16. Sayma sisteminin şematik gösterimi

Şekil 15'te sayma sistemini oluşturan devre elemanları ve bağlantıları görülmektedir. Görüldüğü gibi bir sayma sistemi; bir detektör, ön yükseltici, yükseltici, analog sayısal dönüştürücü, puls yükseklik analizörü, bilgisayar ve bir yüksek voltaj kaynağından oluşmaktadır.

2.5.1. Yüksek Voltaj Kaynağı

Detektörde meydana gelen yükleri toplamak için bir yüksek voltaj detektörün uçlarına uygulanmaktadır. En iyi çalışma voltajı genellikle üretici firma tarafından belirlenir ve küçük bir detektör için birkaç yüz volttan, büyük bir detektör için 4000 V'un üstüne kadar değişebilir. Voltaj değeri en iyi yük toplama kapasitesini sağlamak için yüksek ve akım kaçığına ve elektrik kesintisine karşın mümkün olduğunca düşük seçilmelidir.

2.5.2. Ön Yükseltici

Modern bir yarıiletken detektör sistemi ile yüke hassas bir ön yükseltici kullanılır. Elektronik gürültüyü en az indirmek için, genellikle bir alan-etkili transistor (FET) ile ön yükselticinin girişi detektörle aynı tarzda soğutulur, yani sıvı azot sıcaklığında tutulur. Ön yükseltici çalışmasını iyileştirmek için FET'in sıcaklığı, oda sıcaklığında olan detektörün dış muhafazasından içeriye biraz ısı sızmasına izin verilerek detektörden daha sıcak tutulabilir. Ön yükseltici detektörden gelen yük pulsunu voltaj pulsuna dönüştürür. Ön yükselticiden çıkan pulsların yükseklikleri veya genlikleri detektörde toplanan yük miktarı ile doğru orantılı olmalıdır ve eğer fotonun tüm enerjisi detektörde soğurulmuşsa fotonun enerjisiyle doğru orantılı olmalıdır.

2.5.3. Yükseltici

Bir yükselticinin iki ana görevi vardır:

- a) Ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt etme ve sayılma için uygun voltaj seviyelerine yükseltme,
- b) Pulsları, puls genliği ve X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi tamamen sürdürerek işleme uygun bir forma sokmak.

Modern sistemler için maksimum çıkış pulsunun genliği 2 V'tan 10 V'a kadar değişir. Çoğu yükseltici (amplifikatör) hem bir unipolar çıkış (sinyalin pik kısmı tamamen pozitif veya tamamen negatiftir) hem de dipolar çıkış (sinyal hem pozitif hem de negatif bileşenlere sahip) ile donatılmıştır. En iyi sinyal gürültü (signal-to-noise) oranını elde etmek için, yükselticinin unipolar çıkışı seçilir. Kullanıcının bilerek seçmesi gereken başka bir yükseltici denetimi puls genişliğini belirleyen şekillenme zamanı (shaping time) sabitidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi ayırma gücü, genellikle, o zaman sistem daha

uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabileceği için daha uzun bir zaman sabitiyle elde edilebilir. Bununla birlikte, daha uzun zaman sabitleri daha fazla rasgele toplamaya da neden olur. Bundan dolayı, eğer sistem 2000 s⁻¹'lik sayma hızlarında çalıştırılabilecekse daha kısa zaman sabitleri kullanılabilir.

2.5.4. Analog Sayısal Dönüştürücü

Analog sayısal dönüştürücünün (ADC) amacı yükselticiden gelen analog pulsu, onun genliğiyle dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya çevirmektir. Bu işleme de analogu sayısal dönüşürme işlemi denir. Sayılmış olan her bir puls yüksekliği kadar sayı analizörün hafızasında birikir. Sonuçta bu bilgi bir enerji spektrumu olarak ekrana aktarılır.

2.5.5. Çok Kanallı Analizör

Çok kanallı analizör sayısal hale getirilmiş pulsları kanallara yerleştirir ve bilgisayar hafızasına kaydeder. Gerçekte, her bir kanal depolamak için kullanılan bir kutudur ve X-ışını spektrumunda kesin olarak kalibre edilmiş sayısal enerji aralığı olan bir enerji aralığına düşen pulsları sayar. Kalibrasyon işlemi standart kaynaklarla işleme başlamadan önce yapılmalıdır.

2.6. Detektör Verimi

EDXRF sistemi ile yapılan çalışmalarda detektör veriminin bilinmesi gerekir. Detektör verimi, detektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların sayısının, detektöre gelen fotonların sayısına oranı ya da detektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların yüzdesi olarak tanımlanır. Detektör verimliliğinin tayini için standart kaynaklara ihtiyaç vardır. Bu kaynakların bozunmalarında foton yayımlama ihtimali değerleri bilinmelidir. Detektör verimliliğini etkileyen faktörleri kolimatör faktörü, detektör maddesi, detektörün hassas bölgesi, imalat faktörü ve kıyılardan kaçmalar şeklinde sıralayabiliriz.

2.6.1. Detektör Verimliliğinin Belirlenmesi

Verim tayini için genelde nokta kaynaklar kullanılır. Kaynağın şekli farklı olduğunda, kaynak homojen olarak foton yayımlayamayacağından bu durum detektör verimini etkiler. Bunun için kaynağın en çok fotonları yaydığı bölgesi detektörün ortasına gelecek şekilde yerleştirilmeli ve kaynak sabitleştirilmelidir.

Bir detektörün bir enerjideki verimi, detektörden sabit bir uzaklıkta bulunan standart kaynaktan birim zamanda detektöre gelen ve sayılan fotonların sayısını bilmekle tayin edilebilir. Bu şekilde elde edilen verim bütün geometri ve soğurma faktörlerini içine almaktadır.

Kullanılan kaynağın verim tayini yapılırken şiddet I ;

$$I = I_0 e^{-\lambda t} \quad (27)$$

bağıntısı ile bulunur. Burada I_0 kaynağın ilk şiddeti, λ bozunma sabiti ve t ise kaynağın imalatından ölçüm alınmaya kadar geçen süredir. Eğer kaynaktan çıkan fotonlar farklı enerjilerde ise yayımlanan fotonların her enerjideki yayımlanma kesri tespit edilmelidir. Tespit edilen enerjideki yayımlanan foton sayısı (I_{Ex}),

$$I_{Ex} = [I_0 e^{-\lambda t}] \cdot W_{Ex} \quad (28)$$

denklemleri ile verilmektedir. Burada W_{Ex} , E_x enerjisinde yayımlanan fotonların kesridir. (27) denkleminde bulunan şiddet, 360° lik geometrik sayımda olduğundan detektörün bu enerjideki verimi

$$E_{fEx} = \frac{I_d}{I_{Ex}} \quad (28)$$

ile verilir. Burada I_d , detektörün ilgili enerjide saydığı foton sayısıdır. Deneysel olarak E enerjisindeki fotopik verimliliği,

$$\varepsilon(E) = \frac{4\pi N_E}{\Omega_0 TRP_E} \quad (29)$$

bağıntısından hesaplanabilir. Burada N_E , T zamanı içinde detektörde sayılan foton sayısı, R ve P_E ise sırasıyla kaynağın bozunma hızı ve E enerjili fotonun kaynaktan yayınlanma ihtimaliyetidir. Sayma için etkin katı açı Ω_0 ise

$$\Omega_0 = \frac{\pi r^2}{(d + Z)^2} \quad (30)$$

bağıntısıyla verilebilir. Mutlak verimlilik tayininde katı açı düzeltmesi yoktur. Bu nedenle mutlak verimlilik

$$\varepsilon(E) = \frac{N_E}{TRP_E} \quad (31)$$

şeklinde yazılabilir.

Kaynaktan gelebilecek hataları ortadan kaldırmak için, bağıl verimlilik tayinin yapılması uygundur. detektör yapısının bozulmasından dolayı verimliliğinin zamanla değişeceği de dikkate alınmalıdır. Ultra-LEGe detektörünün verimlilik eğrisinin tayini yapılırken aşağıdaki sınıflandırma yapılabilir.

a) Mutlak verimlilik: Detektörde sayılan fotonların, radyoizotop kaynak tarafından tüm doğrultularda yayımlanan fotonlara oranıdır ve kaynak sayaç uzaklığına bağlıdır.

b) İntersik verimlilik: Detektörün intrinsik bölgesinde sayılan fotonların, bu bölgeye gelen fotonların sayısına oranıdır.

c) Bağıl verimlilik: Herhangi bir enerjideki detektör verimliliğinin diğer enerjilerdeki sayaç verimliliğine oranı olarak tanımlanır.

d) Fotopik (Sayma) verimliliği: Detektörde, ilgili enerjide sayılabilir büyüklükte puls meydana gelme ihtimaliyetidir.

e) Radyal verimlilik: Herhangi bir enerjide detektör verimliliğinin sayaç yarıçapına bağlı olarak değişimini ifade eder.

2.6.2. $I_0G\varepsilon$ 'nin Tayini

Tek bir radyoizotop kaynak olduğu durumlarda detektör verimliliği belirlemede elementlerden yayımlanan karakteristik $K_{\alpha,\beta}$ X ışınları kullanılır. Elementlerin $K_{\alpha,\beta}$ X ışınları enerjileri çalışılacak enerji bölgesini içine alacak şekilde seçilir. Elementler radyoizotop kaynakla uyarılır ve detektörde sayılır. Oluşan karakteristik $K_{\alpha,\beta}$ piklerinin net alanları alınır.

$$N = I_0 \cdot G \cdot \varepsilon \cdot m_i \cdot \beta \cdot \sigma \quad (32)$$

Burada N, birim zamanda ölçülen karakteristik X-ışınlarının şiddeti, I_0 numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti (uyarıcı radyasyon şiddeti), G kaynak-numune ve numune-detektör kompozisyonuna bağlı geometrik faktör, ε X-ışınları enerjisindeki detektör verimi, σ fotoelektrik tesir kesiti ve β soğurma düzeltmesi faktörü olarak ifade edilmektedir. m_i ise numune içindeki analitik madde miktarının kütle kalınlığıdır.

$I_0G\varepsilon$ değeri çeşitli aralıktaki elementlerinin uyarılması sonucu elde edilen bu elementlere ait karakteristik K X-ışınları yardımıyla (32) bağıntısından ölçülmüştür. Deney süresince I_0G faktörünü sabit tutmak için geometri değiştirilmemiştir. $I_0G\varepsilon_K$ değerinin tayininde,

$$I_0 G \varepsilon_{K_i} = \frac{N_{K_i}}{\beta_{K_i} \cdot m_i \cdot \sigma_{K_i}} \quad (33)$$

ifadesinden faydalanılmıştır. Bu ifadede i , α ve β 'ya karşılık gelmektedir. σ_{K_i} tesir kesiti ise, (33) formülünde çekilerek deneysel olarak hesaplanmıştır.

2.6.3 Soğurma Düzeltme Faktörü

Numunelerin uyarılması sonucunda oluşan karakteristik X-ışınları numune içerisinden geçerken numune içindeki atomlar tarafından soğurulmaktadır. Bu nedenle detektör tarafından ölçülen X-ışını şiddeti yayımlanandan farklı olacaktır. Yayımlanan X-ışını şiddeti (N_{yay}) ve ölçülen X-ışını şiddeti ($N_{ölç}$) olmak üzere,

$$N_{ölç} = N_{yay} \cdot \beta \quad (34)$$

olmaktadır. Burada β soğurma faktörü olup enerjiye, X-ışınlarının geliş ve çıkış açıları ve numune kalınlığına bağlıdır.

$$\beta_{(i)} = \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{(\mu/\rho)_{(y)}}{\cos\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos\theta_2}\right)\rho D\right]}{\left(\frac{(\mu/\rho)_{(y)}}{\cos\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos\theta_2}\right)\rho D} \quad (i=K, L) \quad (35)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada, sırasıyla $(\mu/\rho)_{(y)}$ ve $(\mu/\rho)_{(i)}$ kaynaktan gelen radyasyon ve yayımlanan karakteristik X-ışınları için numunenin toplam kütle azaltma katsayılarıdır. θ_1 ve θ_2 sırasıyla kaynaktan gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik X-ışınlarının numune yüzeyinin normali ile yaptıkları ortalama açılarıdır. Bu çalışmamızda kullandığımız deney geometrisinde θ_1 geliş açıları sürekli sabit tutularak 45° , numuneden çıkan X-ışınlarının numune yüzeyi ile yaptığı açı $\theta_2 = \theta^\circ$ olduğu için $\cos\theta_2 = 1$ alınmıştır. ρD (g/cm^2) ise birim alan başına düşen madde miktarı (kalınlık) olup tartılan numune miktarının, numune alanına bölünmesiyle bulunur. Bileşiklere ait toplam kütle soğurma katsayısı,

$$\mu/\rho = \sum w_i (\mu/\rho)_i \quad (36)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Bu ifadede w_i , i. elementin konsantrasyon (ağırlık yüzdesi), $(\mu/\rho)_i$ ise i. elementin E enerjisindeki kütle azaltma katsayısıdır (Kaya, 2007).

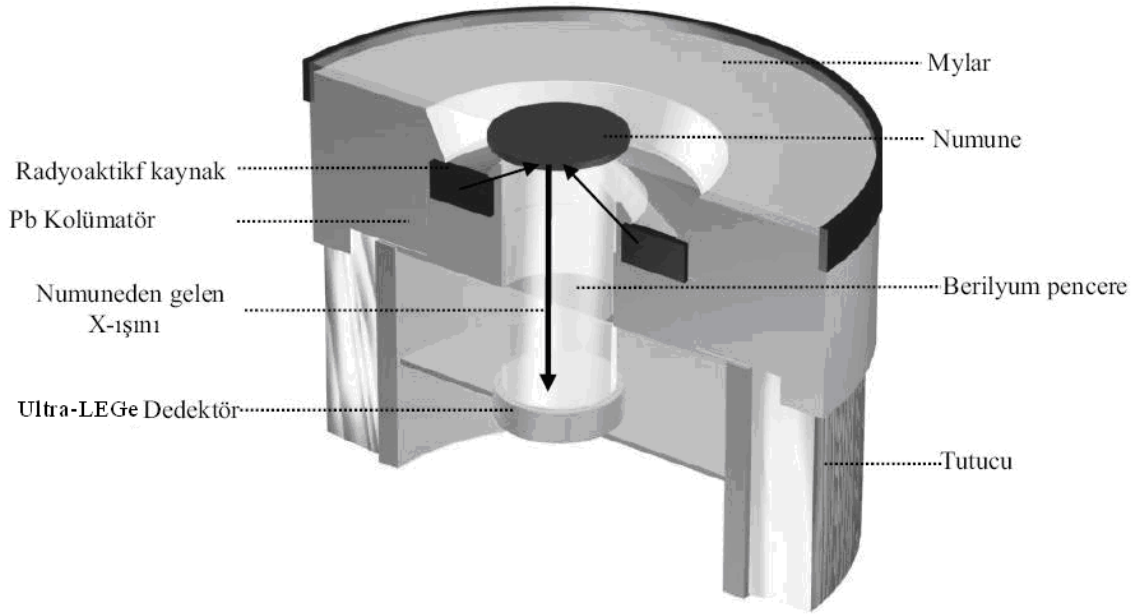
Zn elementinin ilgili enerjideki toplam kütle azaltma katsayısının hesaplanmasında Berger ve Hubbell tarafından geliştirilen XCOM bilgisayar programı kullanılmıştır. Bu programın veri tabanı, 1-100 GeV enerji aralığında karışım, bileşik veya herhangi bir element için tesir kesiti ve kütle azaltma katsayılarını hesaplamak için kullanılır.

2.7. Kullanılan Deney Geometrisi ve Karakteristik X- Işınlarının Sayılması

Deney geometrisi, karakteristik X-ışınlarının şiddetini, hem uyarma hem de sayma bakımından etkileyen faktörlerden birisidir. Deney sisteminde, 5,9 keV'de yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) 150 eV, aktif alanı 30 mm^2 ve kalınlığı 5mm, berilyum pencere kalınlığı 0,4 μm olan bir Ultra-LEGe dedektör, Am-241 (59,54 keV), radyoizotop kaynağı, ön amplifikatör, amplifikatör, yüksek voltaj güç kaynağı, ADC

(Analog-Sayısal Dönüştürücü), MCA (çok kanallı analizör) ve bilgisayar kullanıldı. Ultra-LEGe 500 Volt ters besleme voltajı ile beslenen bir detektör olup vakum altındadır. Radyoizotop halka kaynakların seçimi yapılırken, kaynağın uyarma enerjisinin, numunenin K tabakası soğurma kıyısından büyük olmasına ve aynı zamanda numuneden yayımlanan karakteristik K X-ışınlarının, spektrumdaki temiz bölgelere düşmesine dikkat edilmiştir.

Elektronik gürültünün azaltılması amacı ile dedektör -196°C 'de sıvı azot içerisine daldırılmış ve termal denge sağlanmıştır. Ön amplifikatör, detektöre gelen karakteristik X ışınlarını birkaç milivolt mertebesinde elektrik pulslarına çevirir. Buradan, amplifikatöre ulaşan elektrik pulsları 0-10 Volt mertebesine yükseltilir. Bu elektrik pulsları, ADC (Analog Digital Converter)'da sayısal değerlere dönüştürülür. Bu değerler, büyüklüklerine göre çok kanallı (0-16384) ekranda, enerjilerine uygun kanallarda pikler oluştururlar. Böylelikle farklı sayı ve enerjilerde gelen pulslar, ekranda, incelenen numunenin karakteristik X-ışınları spektrumunu verir. Enerji ayrımlı X-ışını floresans spektrometresinde ölçümleri gerçekleştirdiğimiz deney geometrisi Şekil 17'de ölçüm sisteminin genel görünüşü ise Şekil 18'de verilmektedir.



Şekil 17. X-ışını floresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi



Şekil 18. X-ışını ölçüm sisteminin genel görünüşü

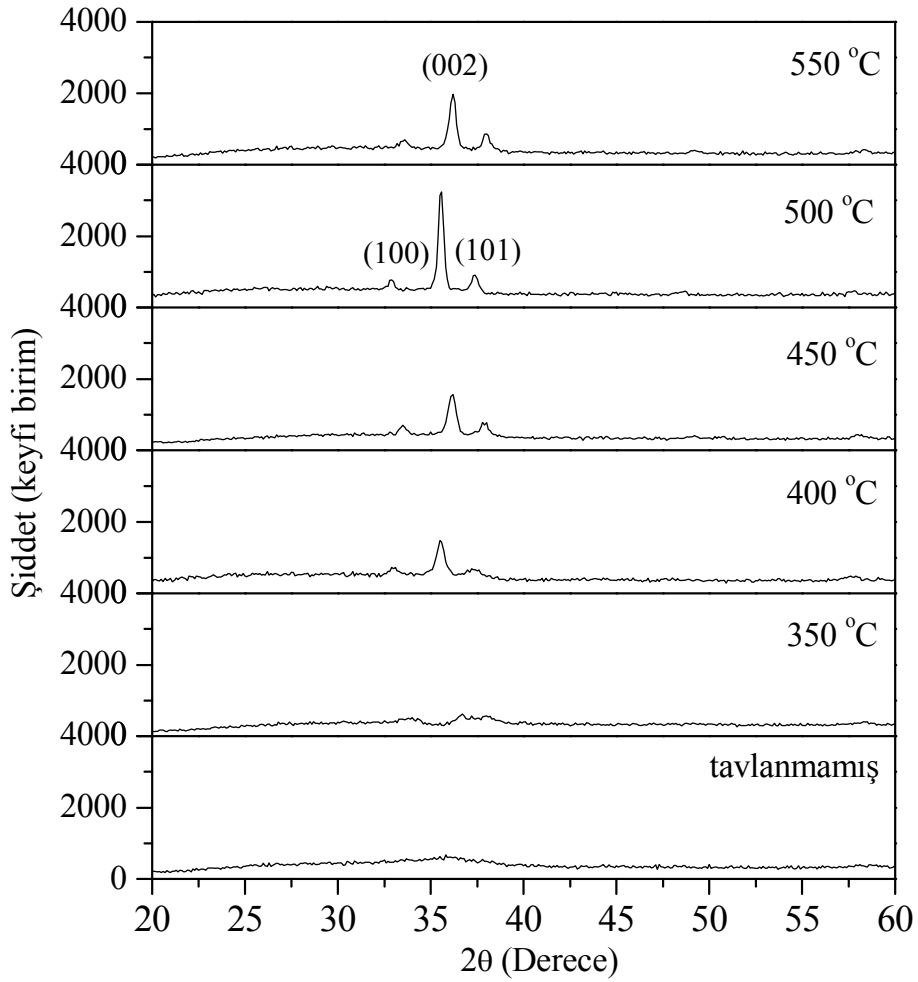
2.8. Spektrumlar ve Verilerin Değerlendirilmesi

Karakteristik X-ışınları ile ilgili çalışmalarda numunelerin uyarılması sonucu elde edilen karakteristik spektrumların, dolayısıyla da spektrumu oluşturan pik şiddetlerinin doğru ölçülmesi çok önemlidir. Özellikle küçük numaralı elementlerin karakteristik X-ışınları spektrumlarına ait pikler üst üste binmektedir. Bununla birlikte incelenen elementin karakteristik piklerinden başka kaçak pikler, satellite (uydu) pikleri, çoklu saçılmalardan meydana gelen kuyruklanmalar, üst üste binme pikler, sayaç atomlarının karakteristik X-ışını gibi piklerde meydana gelir. Bu piklerin analiz edilerek numuneye ait gerçek karakteristik X-ışını piklerinin elde edilmesi gerekmektedir.

3. BULGULAR

3.1. Yapısal Özelliklerin İncelenmesi

Tablo 2’de verilen ZnO ince film örneklerinin Rigaku D/Max-IIIC difraktometresi ile yapılan X-ışını kırınım analizi sonucu spektrumları Şekil’19 da, X-ışını kırınım spektrumundaki parametrelerden hesaplanan parçacık boyutu ve örgü sabitleri Tablo 4’de, 2θ ve d -değerleri Tablo 5’de verilmiştir.



Şekil 19. Elde edilen ZnO ince film örneklerinin X-ışınları kırınım spektrumları

Tablo 4. Elde edilen ZnO ince film örnekleri için hesaplanan parçacık boyutu (D) ve örgü sabiti (c).

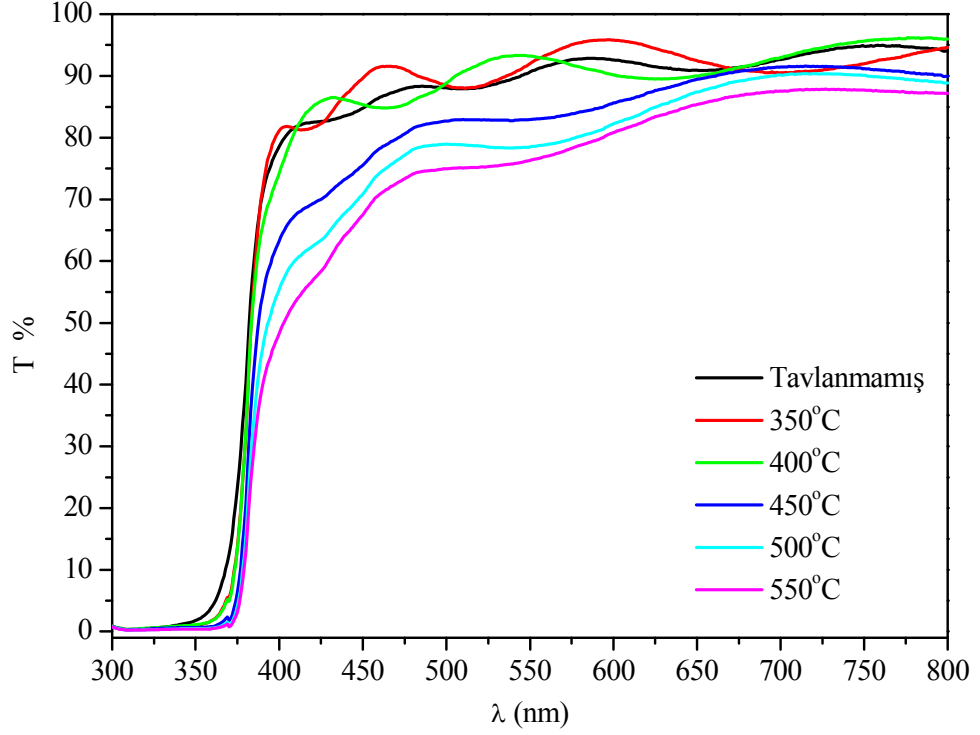
İnce Film Örnekleri	Tavlama Sıcaklığı (T °C)	c (Å)	D (Å)
ZnO	400	5,0598	111,8
ZnO	450	4,9652	126,7
ZnO	500	5,0461	222
ZnO	550	4,9652	164,9

Tablo 5. Elde edilen ZnO ince film örneklerinin 2θ ve d -değerleri

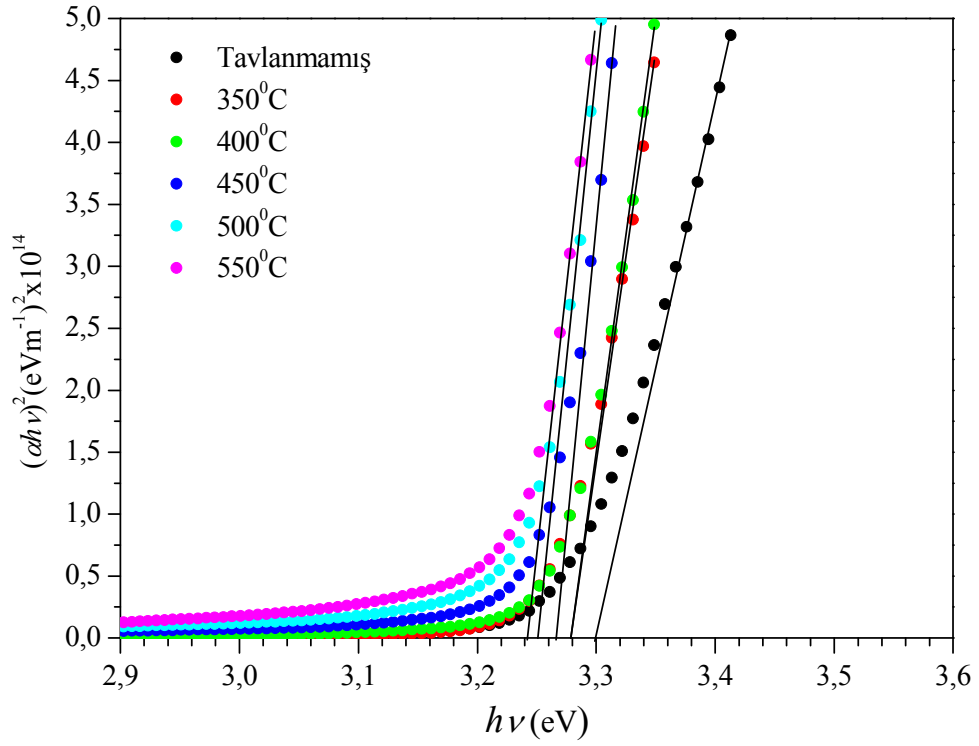
İnce Film Örnekleri	Tavlama sıcaklığı (T °C)	Miller indisleri	2θ	d (Å)
ZnO	400	(002)	35,5	2.5287
ZnO	450	(002)	36,2	2,4814
ZnO	500	(002)	35,6	2,5218
ZnO	550	(002)	36,2	2,4814

3.2. Optik Özelliklerin İncelenmesi

Molecular Devices SpectraMax M5 spektrofotometresi kullanılarak ölçülen örneklerin optik geçirgenlik eğrileri Şekil 20’de, $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisine göre değişimini Şekil 21’de ve Şekil 21 den hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri Tablo 6’ da verilmiştir.



Şekil 20. Elde edilen ZnO ince film örneklerinin optik geçirgenlik (T%) grafiği



Şekil 21. Elde edilen ZnO ince film örneklerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği

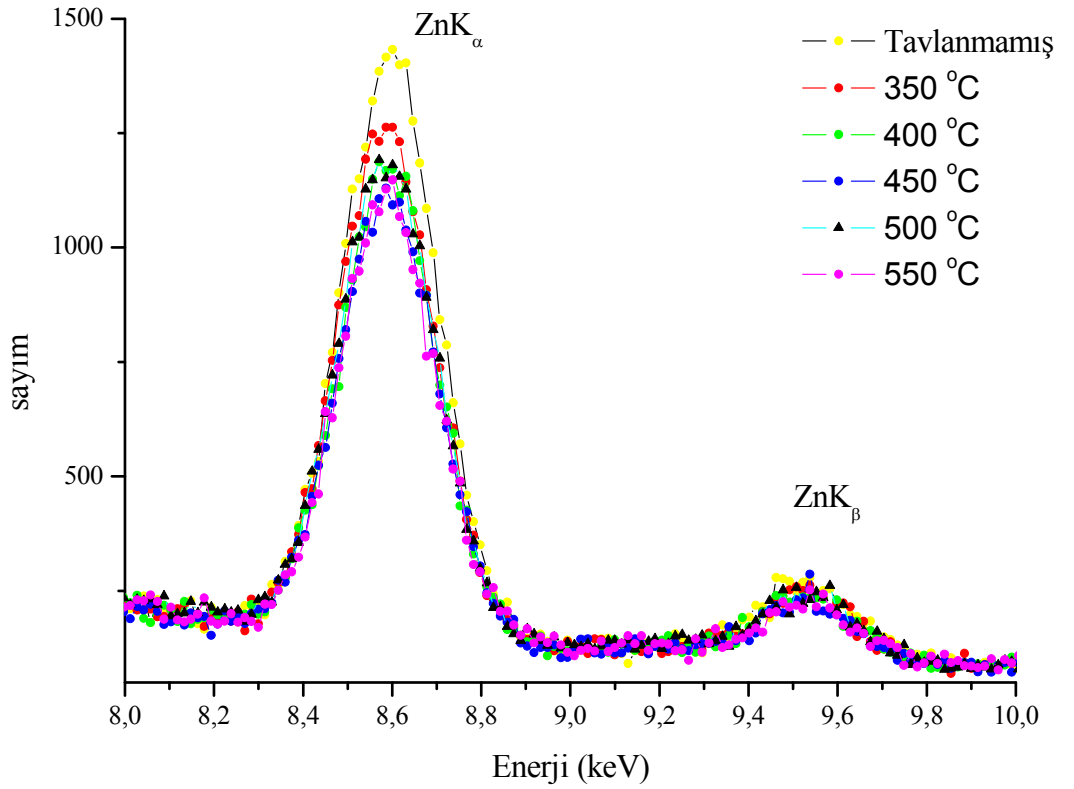
Tablo 6. Elde edilen ZnO ince film örnekleri için şekil 21'den hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri

Tavlama sıcaklığı (°C)	E_g (eV)
Tavlanmamış	3,30
350	3,28
400	3,28
450	3,27
500	3,25
550	3,24

3.3. Numunelerin Uyarılmasıyla Elde Edilen X-ışınları ve Spektrumları

Farklı sıcaklıklarda elde edilen ZnO ince film örneklerinin X-ışını şiddet oranları ve K kabuğu floresans tesir kesitlerini hesaplamak için, örnekler standart 59,54 keV enerjili foton yayımlayan 50 mCi'lik ^{241}Am radyoaktif nokta kaynağı ile uyarıldı. Örnekler 3000 saniyelik gerçek sayma zamanı süresince sayıldılar. Örneklerin uyarılmaları sonucu meydana gelen karakteristik K X-ışınlarının sayılmasında, yarı maksimumdaki tam genişliği (rezolüsyonu) 5,96 keV'de 0,15 keV olan Ultra LEGe detektörü kullanıldı.

Örneklerin uyarılması sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınlarının sayılması ile elde edilen spektrum örneği sayım-enerji olarak Şekil 22'de verildi.



Şekil 22. Farklı sıcaklıklardaki ZnO ince film örneklerinin K X-ışını spektrum örneği

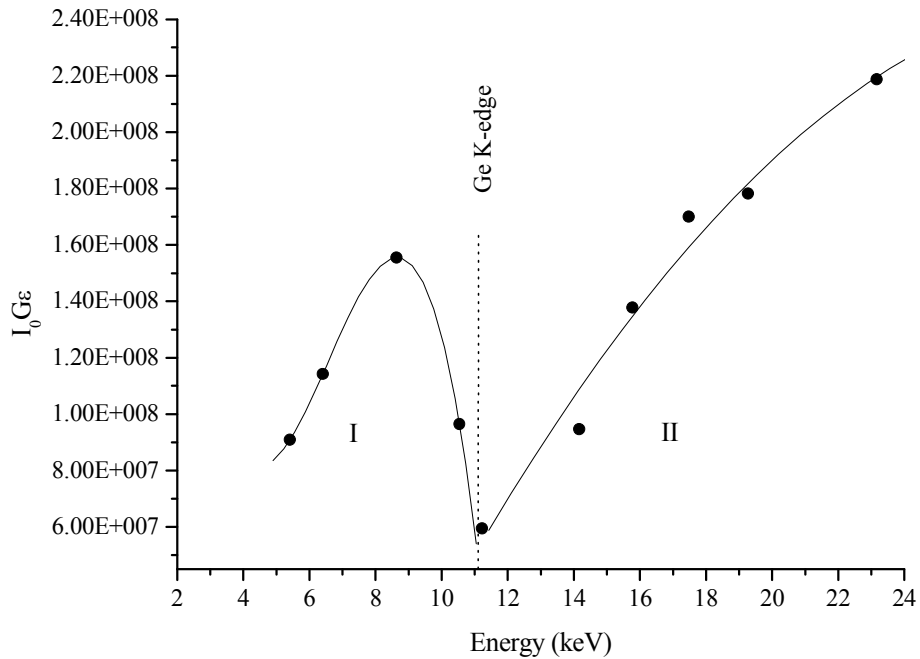
3.4. Ultra-LEGe Detektörünün Verimlilik Eğrisi Tayini

Detektör verimi, deney geometrisi ile değiştiğinden her deneysel çalışma için yapılması gerekir. Böylece detektör verimi yardımıyla K_{β}/K_{α} şiddet oranları ve floresans tesir kesitleri hesaplanabilir.

Bu çalışmamızda numunelerin uyarılmasında 59,54 keV enerjili foton yayımlayan ^{241}Am radyoaktif halka kaynağı kullanılarak kaynak için detektör verimi hesaplandı. $I_0G\epsilon$ değerlerinin ortalama karakteristik K X-ışını enerjilerine karşı elde edilen grafikleri sırasıyla Şekil 23’ de verilmiştir. Gelen foton akışı, X-ışını dedektörünün mutlak verimliliği ve geometrik faktörü ile ilişkili parametreler içeren $I_0G\epsilon$ değeri, aynı geometride Cr, Fe, Zn, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ru and Cd ikincil kaynakları kullanılarak örneklerin K_{β} ve K_{α} X-ışını spektrumu toplanarak bulundu. Bununla birlikte bu grafiğin regresyonu sonucu elde edilen fit denklemleri, aşağıdaki denklem kullanılarak $I_0G\epsilon$ enerjinin bir fonksiyonu olacak şekilde deneysel verilere uygun hale getirilerek aynı şekiller üzerinde gösterilmiştir.

$$I_0G\epsilon = A_0 + B_1 E_x + B_2 E_x^2 + B_3 E_x^3 + B_4 E_x^4 + \dots \quad (37)$$

Bu denklemlerdeki E_x , K_{α} ve K_{β} X-ışınlarının enerjisi olup A_0 , B_1 , B_2 , B_3 , B_4 katsayıları ise sabit değerlerdir.



Şekil 23. Ultra LEGe detektörü için Am-241 radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen verim eğrisi

3.5. K_{β}/K_{α} Şiddet Oranları

Bu çalışmada, $Z=30$ atom numarasına sahip olan Zn'nin için K_{β}/K_{α} şiddet oranları, deneysel olarak 59,54 keV enerjili foton yayımlayan ^{241}Am radyoaktif halka kaynağı kullanılarak ölçülmüştür. Ultra LEGe detektörü kullanılarak ölçülen atom numarası $Z=30$ olan element için deneysel olarak K_{β}/K_{α} karakteristik X-ışını şiddet oranı

$$\frac{IK_{\beta}}{IK_{\alpha}} = \frac{N_{K\beta}}{N_{K\alpha}} \cdot \frac{\beta_{K\alpha}}{\beta_{K\beta}} \cdot \frac{\varepsilon_{K\alpha}}{\varepsilon_{K\beta}} \quad (38)$$

denkleminde faydalanılarak hesaplandı. Burada $N_{K\beta}$ ve $N_{K\alpha}$, karakteristik X-ışınlarının detektörde ölçülen şiddetleridir. $\beta_{K\alpha}$ ve $\beta_{K\beta}$, K_{β} ve K_{α} karakteristik X-ışınları için soğurma düzeltmesi faktörüdür. $\varepsilon_{K\alpha}$ ve $\varepsilon_{K\beta}$ ise K_{β} ve K_{α} karakteristik X-ışınları için detektör verimliliği olup I_0Ge 'nin enerjisinin bir fonksiyonu olarak elde edilen fit denkleminde ilgili enerji yerine konularak elde edilmiştir. $N_{K\beta}$, $N_{K\alpha}$, $\beta_{K\alpha}$, $\beta_{K\beta}$, $\varepsilon_{K\alpha}$, $\varepsilon_{K\beta}$ ve deneysel olarak bulunan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. $N_{K\beta}$, $N_{K\alpha}$, $\beta_{K\alpha}$, $\beta_{K\beta}$, $\epsilon_{K\alpha}$, $\epsilon_{K\beta}$ ve deneysel olarak bulunan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerler

İnce Film Örnekleri	Tavlama sıcaklığı T (°C)	$N_{K\beta}$	$N_{K\alpha}$	$\beta_{K\alpha}$	$\beta_{K\beta}$	$\epsilon_{K\alpha}$	$\epsilon_{K\beta}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$
Zn	Tavlınmamış	3014	22545	0,9914	0,9934	160916698	160102699	0,142±0,008
Zn	350	2635	19618	0,9942	0,9956	160916698	160102699	0,142±0,008
Zn	400	2532	18120	0,9946	0,9959	160916698	160102699	0,148±0,008
Zn	450	2369	17876	0,9946	0,9959	160916698	160102699	0,141±0,008
Zn	500	1989	17213	0,9944	0,9957	160916698	160102699	0,123±0,007
Zn	550	2376	16734	0,9953	0,9964	160916698	160102699	0,151±0,009

3.6. Deneysel Olarak K X-Işınları Floresans Tesir Kesitlerinin Hesaplanması

Deneysel olarak K X-Işınları floresans tesir kesiti hesaplanmasında aşağıdaki denklemden yararlanıldı. Burada floresans tesir kesiti,

$$\sigma_{K_i} = \frac{N_{K_i}}{I_0 G \varepsilon_{K_i} \beta_{K_i} m_i} \quad (i = \alpha, \beta), \quad (19)$$

ile verilir. Tablo 3, floresans tesir kesiti hesabında kullanılan numuneler ve özelliklerini, Tablo 8, 9'da sırasıyla deneysel olarak ince film örnekleri için bulunan σ_{K_α} ve σ_{K_β} floresans tesir kesitleri verilmektedir.

Tablo 8. Deneysel olarak Zn metali için bulunan $\sigma_{K\alpha}$ floresans tesir kesitleri

İnce Film Örnekleri	Tavlama Sıcaklığı T(°C)	$N_{K\alpha}$	$I_0G\varepsilon$	$\beta_{K\alpha}$	m_i (gr/cm ²)	$\sigma_{K\alpha}$ (cm ² /gr)	$\sigma_{K\alpha}$ (b/atom)
ZnO	Tavlınmamış	22545	154755196,1	0,9914	$3,44 \times 10^{-4}$	0,4278	46,48±2,55
ZnO	350	19618	154755196,1	0,9942	$2,28 \times 10^{-4}$	0,5589	60,72±3,33
ZnO	400	18120	154755196,1	0,9946	$2,12 \times 10^{-4}$	0,5544	60,23±3,31
ZnO	450	17876	154755196,1	0,9946	$2,15 \times 10^{-4}$	0,5395	58,62±3,22
ZnO	500	17213	154755196,1	0,9944	$2,26 \times 10^{-4}$	0,4959	53,88±2,96
ZnO	550	16734	154755196,1	0,9953	$1,88 \times 10^{-4}$	0,5791	62,92±3,46

Tablo 9. Deneysel olarak Zn metali için bulunan $\sigma_{\kappa\beta}$ floresans tesir kesitleri

İnce Film Örnekleri	Tavlama Sıcaklığı T(°C)	$N_{\kappa\beta}$	$I_0G\varepsilon$	$\beta_{\kappa\beta}$	m_i (gr/cm ²)	$\sigma_{\kappa\beta}$ (cm ² /gr)	$\sigma_{\kappa\beta}$ (b/atom)
ZnO	Tavlınmamış	3014	145230387,5	0,9934	$3,44 \times 10^{-4}$	0,0608	6,61±0,36
ZnO	350	2635	145230387,5	0,9956	$2,28 \times 10^{-4}$	0,0798	8,67±0,47
ZnO	400	2532	145230387,5	0,9959	$2,12 \times 10^{-4}$	0,0824	8,95±0,49
ZnO	450	2369	145230387,5	0,9959	$2,15 \times 10^{-4}$	0,0761	8,27±0,45
ZnO	500	1989	145230387,5	0,9957	$2,26 \times 10^{-4}$	0,0610	6,63±0,36
ZnO	550	2376	145230387,5	0,9964	$1,88 \times 10^{-4}$	0,0875	9,51±0,52

Tablo 10. Elde edilen ZnO ince film örneklerinde 500 °C de deneysel olarak bulunan Zn'nin $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ şiddet oranının literatürdeki teorik ve deneysel değerlerle karşılaştırılma

Element	Deneysel (500 °C) ZnO	Hansen (1970)	Scofield (1974)	Ertuğrul (2001)	Ertuğral (2007)	Khan ve Karimi (1980)	Salem ve ark., (1974)	Çevik ve ark., (2007)
³⁰ Zn	0,1230	0,135	0,141	0,136	0,137	0,139	0,138	0,136

4. SONUÇLAR

Farklı sıcaklıklarda tavllanmış ZnO ince film örneklerinin Şekil 19’da X-ışını kırınım spektrumları incelendiğinde pik şiddetleri ve genişlikleri filmler arasında farklılıklar ortaya çıkarmaktadır. Spektrum üzerindeki piklerin şiddetlerine, yarı pik genişliklerine ve zemin (background) şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. İyi bir kristalleşme seviyesine sahip malzemenin XRD spektrumu (X-ışını kırınım spektrumu), şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde bulunan yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahiptir. Eğer zemin şiddeti yüksek, yarı pik genişlikleri geniş ve pik şiddetleri düşük ise kristalleşme seviyesinin kötü olduğu söylenebilir (Askeland, 1998) Spektrum üzerinde zemin şiddetinin yüksek olması düşük şiddete sahip pikleri görüntülenmeyecek hale getirir. Elde edilen kırınım spektrumlarında farklı şiddet ve genişliklere sahip çeşitli piklere ait 2θ ve d -değerleri Tablo 5’de verilmektedir. Buna göre, $2\theta=35,6^\circ$ ile gönderilen pik en şiddetli piktir.

Tablo 4’de ZnO ince film örnekleri için $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ arasında artan tavlama sıcaklığı ile örneklerin parçacık boyutunun büyüdüğü gözlemlendi. 550°C ’de ise kristal yapının tekrar bozulduğunu ve bununla paralel olarak parçacık boyutunun azaldığı gözlemlendi.

Şekilde 20’de ZnO ince film örnekleri için optik geçirgenlik grafiği incelendiğinde yaklaşık 375 nm dalga boyundan sonra ince filmlerin optik geçirgenlikleri hızlı bir artış göstermiştir. $350\sim 500^\circ\text{C}$ arasında değişen tavlama sıcaklığının artması ile ince film örneklerinin optik geçirgenliklerinin azaldığı gözlemlendi. ZnO ince film örnekleri için optik geçirgenliğin yaklaşık %65~%90 arasında olduğu belirlendi.

Şekil 21’de elde edilen ZnO ince film örnekleri için yaklaşık 3,2 eV değerine kadar soğurma değerinin çok yavaş arttığı, bu enerji değerinden itibaren hızlı bir artışın olduğu ve temel soğurma olayının başladığı gözlenmiştir.

Elde edilen ince film örnekleri için örgü sabiti c Tablo 4’te verildi. 500°C hesapladığımız c örgü sabiti değeri ile ZnO filmi için JSPDS standart datalarına göre (Krunks ve ark., 1999) $c=5,20661 \text{ \AA}$ olarak verilen örgü sabiti değerinin uyumlu olduğu belirlendi.

Elde edilen ZnO ince film örnekleri için hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri Tablo 6’da gösterilmiştir. Yasak enerji aralığı değerlerinin ince film örnekleri için artan tavlama sıcaklığı ile düştüğü gözlemlendi. Bu değerler literatürdeki diğer üretim teknikleriyle karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir (Aghamalyon ve ark., 2003). Bunun nedeni ise artan tavlama sıcaklığı ile tanecik büyüklüğünün artması ve yapıdaki kusurların azalmasıdır.

Bir elementin fiziksel ve kimyasal yapısı çevresinden çok etkilenir. Karakteristik X-ışını çizgilerinin elementin kimyasal durumundan etkilendiği iyi bilinir. Bir kimyasal bağın oluşumu esnasında, elektronlar yeniden düzenlenir. Bu etki bütün elektron enerji seviyeleri üzerine yansır. Bu durum bazen K seviyesi üzerine diğerlerinden fazla yansır.

Dış kabuk elektronlarındaki değişim K_{β} X-ışınlarının yayımlanma olasılığını artırır. Prensipte olarak, K_{β} X-ışınları grubu 3d, 3p ve 1s seviyeleri arasındaki geçişlerden meydana gelir. Bunun yanı sıra, K_{α} X-ışınları 2p ve 1s seviyeleri arasındaki geçişlerden oluşur. Orbital enerji seviyeleri gitgide artan baş kuantum sayıları ile birbirine yakın olur. Bu durum dış enerji seviyeleri elektron yoğunluğunun değişmesine duyarlıdır. 3d metallerinin valans durumu 3d ve 4s seviyeleridir. Dış seviyeler atomun iç seviyelerinden daha fazla yabancı element etkisini hissederler. Bu nedenle, K_{β} X-ışınları grubu K_{α} X-ışınlarından daha güçlü yabancı element etkisini hisseder ve bu yüzden K_{β} şiddet oranları ve floresans tesir kesitleri çok güçlü etkilenir (Tıraşoğlu ve ark., 2007).

Tablo 7’de, ZnO ince film örnekleri için şiddet oranlarının 350 °C’den başlayarak kristal yapının en iyi olduğu 500 °C’ye kadar azaldığı ve bu sıcaklıktan sonra 550 °C’de tekrar arttığı gözlemlendi. Bunu sebebi, ZnO ince film örneklerinde de artan tavlama sıcaklığı ile bileşiği oluşturan elementler arasında elektron transfer süreci ve her bir element için valans enerji seviyelerinde yeniden düzenlenme süreci meydana gelir. Verilen bir bileşikte X-ışını yayımlayan atomlardaki bu değişimler atomların 2p orbitalinden daha fazla 3d ve 3p orbitalini değiştirir. 350~500 °C arasında tavlama sıcaklığının artması ile elektron enerji seviyesinin değişmesi ve kimyasal bağ yapısının güçlenmesi ile 3d, 3p ve 1s seviyeleri arasındaki K_{β} X-ışınları geçişleri azaldığından dolayı K_{β}/K_{α} şiddet oranı azalır. 550 °C’de ise kristal yapının bozulmaya başlamasıyla beraber K_{β} X-ışını şiddetinin arttığı tespit edildi.

Tablo 8 ve 9’da K_{β}/K_{α} şiddet oranı değişimlerine paralel olarak 350~500 °C arasında artan tavlama sıcaklığıyla birlikte $\sigma_{K_{\alpha}}$ ve $\sigma_{K_{\beta}}$ floresans tesir kesiti değerleri azalmakta ve 550 °C değerinde ise artmaktadır.

Tablo 10’da saf Zn metali için literatürde hesaplanan teorik ve deneysel K_{β}/K_{α} şiddet oranlarını, kristal yapının en iyi oluştugu 500 °C deki ZnO ince film örneğinin şiddet oranı ile karşılaştırdığımızda hesapladığımız değerin daha düşük olduğunu gözlemledik. Bunun sebebi, artan tavlama sıcaklığı ile ZnO bileşiminin kimyasal yapısı ve elektron dağılımının değişmesi ile birlikte K_{β} X-ışını foton yayımlama olasılığının azalmasıdır.

Sonuç olarak XRF parametrelerinde hesaplanan K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları ve K kabuğu floresans tesir kesiti değerlerinde artan ısıl işlem sıcaklığına göre gözlenen değişimlerin, ZnO ince film örneklerinin optik ve yapısal özelliklerini belirleyen parametrelerle tam bir uyum içinde olduğu gözlemlendi.

5. ÖNERİLER

Bu konudaki yapılan çalışmaların vakum ortamında yapılarak řu ana kadar yapılan çalışmalarından farklılığı araştırılabilir. Ayrıca bu bölgedeki elementlerin teorik olarak daha önce hesaplanan K tabakasına ait floresans verimleri, deneysel olarak ölçülebilir.

Farklı radyoizotop kaynak kullanılarak aynı elementler için literatürden gerekli teorik ve deneysel verileri toplayarak L ve M tabakasına ait şiddet oranları ve floresans tesir kesitleri teorik ve deneysel olarak belirlenebilir.

Bu konudaki çalışmaların XRF tekniğinde gelişen analizör ve detektör teknolojisine paralel olarak tekrar edilmesinde fayda olduğu düşünölmektedir.

M tabakasına ait geçişler incelenerek kimyasal etki çalışılabilir.

KAYNAKLAR

Teng, X.M., Pan, H.T., Ye C., and Li, G.H., 2006. Photoluminescence of ZnO thin films on Si substrate with and without ITO buffer layer. J. phys. D: Appl. Phys., 39 471-476.

Young-Hwan Lee, Ju-Hyun Jeong, Young-Sun Jeon and Kyu-seog Hwang., 2008. Sol-gel derived-highly transparent c-axis Oriented ZnO thin films. J. Korean Oph. Opt. Soc. 13, 71-76.

Chung-Jong Yu, Nark-Eon Sung, Han-Koo Lee, Hyun-Joon Shin, Young-Duck Yun, Seen-Woong Kang, and Ik-Jae Lee, 2011. Structural properties of low-temperature grown ZnO thin films determined by X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy, Thin Solid Films, 529,4366-4370.

Çevik, U., Kaya, S., Ertuğral, B., Baltaş, H., and Karabıdak S.M., 2007. K-shell X-ray fluorescence cross-sections and intensity ratios for some pure metals at 59.5 and 123.6 keV, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 262, 165-170.

Baltas, H., Ertuğral, B., Kantar, C., Şasmaz, S., Yılmaz E., and Cevik, U., 2011. $K\beta/K\alpha$ X-ray İntensity ratios for Co, Ni, Cu and Zn in phthalocyanines complexes. Acta Physica Polonica, 119, 764-768.

Baltaş, H., and Çevik, U., 2009. Variation of K X-ray fluorescence Cross-sections of Cu, Y and Ba in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductor. Solid State Commun., 149, 231-235.

Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Ertuğrul, M., and Küçükonder, A., 1997. Chemical Effect on L X-ray Intensity Ratios of Mercury, Lead, and Bismuth. Applied Spectroscopy Reviews, 32 167-173.

URL-1, <http://iys.inonu.edu.tr/webpanel/dosyalar/1259/file/yarinot-2.pdf> (01 Aralık 2011, 13:24).

Demirci, B., 2006. İndiyum Katkılı ZnO İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri. Anadolu Üniversitesi, Fizik Anabilimdalı, Eskişehir.

Besler, B., 2007. Elektrokimyasal Büyütme ile Üretilen ZnO'nun Katodik Potansiyel Değişimine Bağlı Olarak Kristalografik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Bilgen, Y., 2008. Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen Nanokristal ZnO:Ga İnce Filmlerinin Optik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

Kaya, S., 2007. Bazı Saf Metaller için $K\beta/K\alpha$ Şiddet Oranı ve Floresans Tesir Kesitlerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Tomakin, M., 2008. CdS İnce Film Örneklerinin Soğuk Altlık Üzerinde Üretilmesi, Yapısal, Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Çevik, U., 1994. Doğu Karadeniz Dip Tortularının X-Işını Floresans Yöntemiyle Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Hansen, J. S., Freund, H. U. ve Fink. R. W., 1970. Nucl. Phys. A. 142 ,604.

Scofield, J.H., 1974. Relativistic Hartree–Slater Values for K and L X-Ray Emission Rates. Atom. Data Nucl. Data. 14, 121–137.

Ertuğrul, M., Söğüt, Ö ., Şimsek, Ö . ve Büyükkasap, E., 2001. Measurement of K_{β}/K_{α} Intensity Ratios for Elements in the Range $22 \leq Z \leq 69$ at 59.5 keV. J. Phys. B. 34, 909–91.

Çevik, U., Kaya, S., Ertuğral B., Baltaş, H., and Karabıdak, S.M., 2007. K-shell X-ray fluorescence cross-sections and intensity ratios for some pure metals at 59.5 and 123.6 keV. Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. B. 262, 165-170.

Salem, S.I., Panossian, S.L., and Krause R.A., 1974. Experimental K and L relative X-ray emission rates. At. Data Nucl. Data Tables. 14, 91-109.

Ertuğral, B., Apaydın, G., Çevik, U., Ertuğrul, M., and Kobya, A.İ., 2007. K_{β}/K_{α} X-ray intensity ratios for elements in the range $16 \leq Z \leq 92$ excited by 5.9, 59.5 and 123.6 keV photons. Radiat.Phys.Chem., 76, 15-22.

Khan, M.R., and Karimi, M., 1980. X-ray spectrom 9, 32.

Türkmen, İ., Gul, R., Celik, C., 2007. A Taguchi approach for investigation of some physical properties of concrete produced from mineral admixtures. Building and Environment, 43, 1127-1137.

URL-2, <http://80.251.40.59/eng.ankara.edu.tr/hsari/bolum-11-yariiletkenler-1.pdf>

Tıraşoğlu, E., Söğüt, Ö., Tekbıyık, A., Apaydın, G., and Ertuğrul, B., 2007. Measurement of K shell fluorescence cross-section of Ca and K compounds. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 103, 275-280.

Farag, A.A.M., Cavaş, M., Yakuphanoglu, F., and Amanullah, F.M., 2011. Photoluminescence and optical properties of nanostructure Ni doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating technique. Journal of Alloys and compounds, 509, 7900-7908.

Askeland, D.R., Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti., Ankara s. 712, 1998.

Look, D.C., Hemskey, J.W., and Szelove, J.R., 1999. Residual native shallow donor in ZnO. Phys. Rev. Lett., 82, 2252-2255.

Krunks, M., Bijakina, O., Verena, T., Mikli, V., and Mellikkok E., 1999. Structural nad optical properties of sprayed CuInS2 films, Thin Solid Films, 338, 125-130.

Aghamalyan, N.R., Gambaryan, I.A., Goulanian, E.Kh., Hopsevyan, R.K., Kostanyan, R.B., Petrosyan, S.I., Vardanyan, E.S., and Zerrouk, A.F., 2003. Influence of thermal annealing on optical and electrical properties of ZnO films prepared by electron beam evaporation. Semicond. Sci. Technol., 18,525-529.

ÖZGEÇMİŞ

11.05.1987 tarihinde Giresun'un Tirebolu ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Tirebolu'da tamamladı. 2005 yılında K.T.Ü Rize Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2009 yılında bölüm birincisi olarak lisans öğrenimini tamamladı. Aynı yıl Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Tezli Yüksek Lisans öğrenimine başladı. İlk yıl İngilizce hazırlık programına katıldı.

Murat ŞİRİN halen öğrenimine devam etmektedir.