

Mn/Ni katkılı Nanoyapılı ZnO Yarıiletken İnce Filmlerin Yüzey Morfolojileri, Optik Sabitleri ve Dispersiyon Enerji Parametreleri

Cihat AYDIN

Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 23119 ELAZIĞ
caydin@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 25.11.2017; Kabul/Accepted: 22.02.2018)

Özet

Sol-jel Spin-Coating tekniği ile hazırlanan nano yapılı yarı iletken ZnO ince filmlerin optik sabitleri ve dispersiyon enerji parametreleri optik karakterizasyon yöntemi kullanılarak belirlendi. ZnO ince filmlerinin yasak enerji aralığı 3,08-3,25 eV arasında bulunmuştur. ZnO ince filmlerinin kırılma indisi dağılımı, tek salınım modeline uymaktadır. ZnO ince filmlerin dispersiyon enerjisi ve osilatör enerji değerleri sırasıyla 6,46-9,85 eV ve 4,82-5,54 eV aralığında bulundu. ZnO ince filmlerinin dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları belirlendi. ZnO ince filmler için ϵ_2 eğrileri bir pik vermektedir ve bu pik, elektronların valans bandından iletim bandına foto uyarılmasından kaynaklanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: ZnO İnce Filmler, Yarıiletken, Optik Sabitler, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).

Surface Morphologies, Optical Constants and Dispersion Energy Parameters of Mn/Ni doped Nanostructured ZnO Semiconductor Thin Films

Abstract

Optical constants and dispersion energy parameters of ZnO thin films single crystal semiconductor grown by spin-coating were determined using optical characterization method. The optical band gap of the ZnO thin films was found to be in the range of 3,08-3,25 eV. The refractive index dispersion of the ZnO thin films obeys the single oscillator model. The dispersion energy and oscillator energy values of the ZnO thin films were found to be in the range of 6,46-9,85 eV and 4,82-5,54 eV, respectively. The real and imaginary parts of the dielectric constant of the ZnO thin films were determined. The plot of ϵ_2 for the ZnO thin films gives a peak and the presence of this peak is due to photoexcitation process, in which the electrons are excited from valence band to conduction band.

Keywords: ZnO Thin Films, Semiconductor, Optical Constants, Atomic Force Microscope (AFM).

1. Giriş

ZnO geniş bant aralığına sahip bir yarı iletkenidir (oda sıcaklığında 3,3eV) [1-3]. Piezoelektriklik, kimyasal kararlılık, biyo uyumluluk, görünür bölgedeki optik geçirgenlik, yüksek gerilim-doğrusal olmayan akım gibi üstün ve farklı özellikleri sayesinde malzemeler arasında eşsiz bir konuma sahiptir [4-6]. Bu özelliğinden dolayı bilimsel olarak üzerinde en çok çalışılan malzemelerden biridir. Elektronik cihazlarda, optoelektronik devrelerde ve bilgi teknolojisinde şeffaf elektrotlar, güneş pilleri, gaz sensörleri, fotodiyotlar, transistörler, varistörler, fotodedektörler ve yüzey akustik

dalga aygıtları gibi pek çok potansiyel kullanımı vardır [7-11].

Günümüz teknolojisinde yüksek kalitede ince filmler üretmek için çeşitli fiziksel ve kimyasal teknikler kullanılmaktadır. Bunlara; kimyasal buhar biriktirme (CVD), püskürtme ile kaplama, lazer destekli kaplama (PLD), sprey piroliz (SPD) ve sol-jel teknikleri örnek olarak verilebilir [1-14]. Teknolojik uygulamalar için ZnO ince filmlerinin kaplanmasına olanak sağlayan bu tekniklerden en kolay uygulanabilir ve en düşük maliyetli olanı ise sol-jel tekniğidir [15-20]. Bu teknikle, parametre sayısının fazla olmasından dolayı istenilen türde ince film elde etmek mümkündür.

Bu çalışmada pek çok avantajından dolayı sol-jel metodu kullanılarak homojen çözeltiler hazırlandı ve cam altlıklar üzerine eşit şartlarda kaplandı. Saf çinko oksit çözeltisi içerisine katılan eşit hacimdeki Mn ve Ni çözeltilerinin hazırlanan ince filmlerin yapısal karakterizasyonunu, yüzey morfolojilerini ve optik özelliklerini hangi ölçüde değiştirdiği ve ne tür etkileri olduğu araştırıldı. Mn ve Ni katkılı ZnO nano yapıları bu çalışmada başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve spin coater kaplama yöntemi kullanılarak cam altlıkların yüzeyinde homojen bir fiber ağ tabakası oluşturulmuştur. Bu yöntem mikro ölçekte yeni pek çok elektronik aygıt tasarım ve imalatında kullanılabilir. Karıştırılan çözeltilerin hacimleri, oranları veya konsantrasyonları değiştirilerek çinko oksit mikroyapı parametreleri kontrol edilebilir. Bu sebepten dolayı mikroyapı ve optiksel özelliklerdeki değişimlerin farklı hacimlerde yapılan karıştırma işleminin bir sonucu olduğu kabul edildi.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. İnce Filmlerin Hazırlanması

Katkısız ve farklı molarlarda, eşit hacimlerde, mangan-nikel karışımlarıyla katılan çözeltiler sol-jel prosesi kullanılarak hazırlandı. Cam altlıklar üzerine spin coater tekniği ile kaplandı. Başlangıç maddesi olarak Çinko Asetat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), Nikel (II) Asetat Tetrahidrat ($C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$) ve Mangan (II) Asetat Tetrahidrat ($C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$) kullanıldı. Çözücü olarak 2-metoksetanol, stabilizatör olarak da monoetanolin (MEA) kullanıldı. Her bir başlangıç malzemesinden 5M, 10 ml (0,005 mol) olacak şekilde 3 ayrı çözelti için madde miktarı hesaplandı. Çözücü içerisine katılan toz 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından stabilizatör olarak monoetanolin (MEA) eklenip tekrar 10 dakika karıştırıldı. Hazırlanmak istenen çözelti karışımları Saf ZnO, 8ml ZnO+1 ml Ni+1 ml Mn, 8,5ml ZnO+0,75 ml Ni+0,75 ml Mn, 9ml ZnO+0,5 ml Ni+0,5 ml Mn, 9,5ml ZnO+0,25 ml Ni+0,25 ml Mn şeklinde hacimce ölçülerek ayrı kaplara koyuldu. Tüm çözeltiler 60 ° C’de 1 saat manyetik karıştırıcıda homojenliği elde etmek

için karıştırıldı. Karıştırmanın ardından çözeltiyi yaşlandırmak amacıyla 72 saat dinlendirildi. Cam altlıklar ultrasonik banyo kullanılarak sırasıyla aseton, metil alkol ve deiyonize su ile 10 dakika boyunca temizlendi. Azot gazı ile temizlenen altlıkların yüzeyleri kurutuldu. Kaplama çözeltileri temizlenen altlıkların üzerine damlatıldı. Spin coater vasıtasıyla 1000 rpm hızda 30 saniye boyunca döndürüldü. Kaplama işleminden sonra çözücünün buharlaşması ve organik kirliliklerin uzaklaşması için altlıklar önceden ısıtılmış 150 ° C’ deki ısıtıcı üzerinde 5 dakika kurutuldu. Bu işlem 5 kez tekrarlandı. Kurutma işleminden sonra altlıklar hava atmosferinde, bir tüp fırın içerisinde 500 ° C’de 1 saat tavlandı.

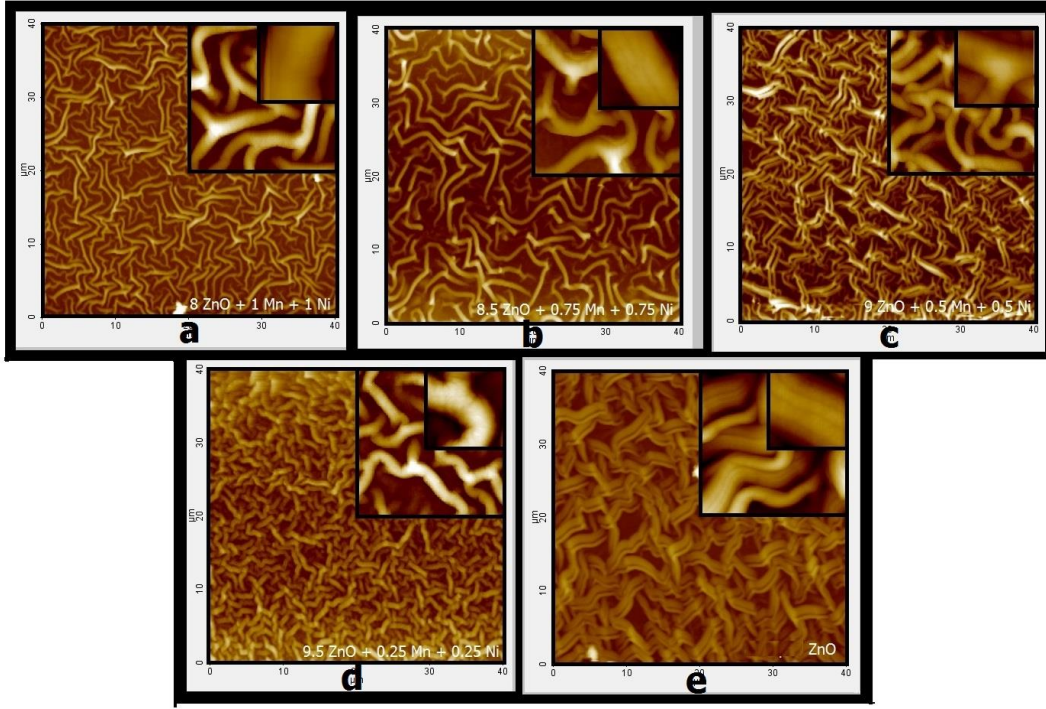
2.2. Karakterizasyon Teknikleri

Hazırlanan filmlerin yüzey morfolojisi Atomik kuvvet mikroskobu (AFM Park System XE-100E) ile incelendi. Filmlerin soğurma $T(\lambda)$, yansıma $R(\lambda)$ ve geçirgenlik $A(\lambda)$ ölçümleri Shimadzu UV-VIS-NIR 3600 model spektrofotometre ile 200–1000 nm dalga boyu aralığında alındı. Tüm ölçümler oda sıcaklığında yapıldı.

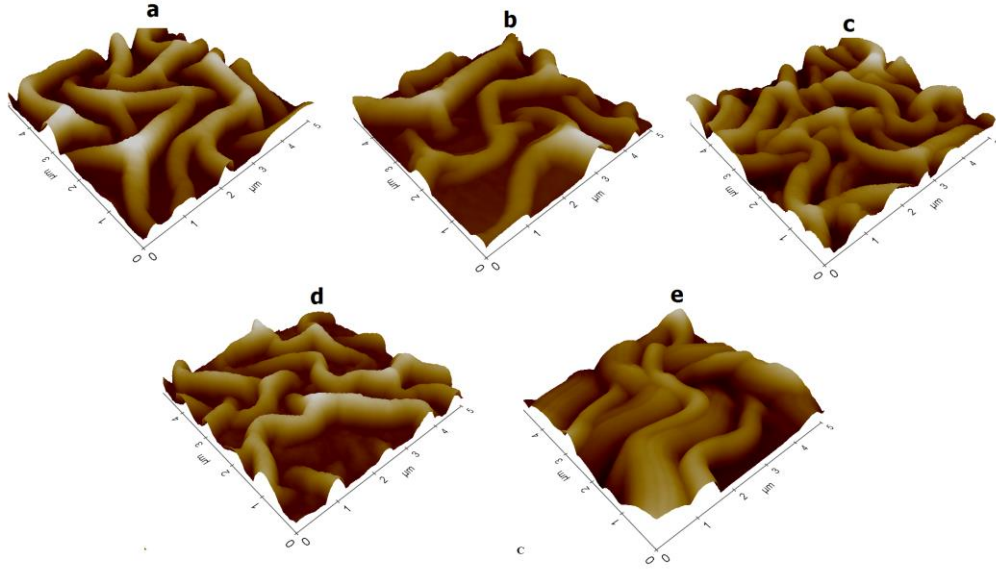
3. Sonuçlar

3.1. Hazırlanan Nanoyapılı İnce Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu

Nanoyapılı ince filmlerin yüzey morfolojisi ve tane boyutu analizleri Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile karakterize edildi. Elde edilen katkısız ve farklı molar oranlarında eşit miktarda Mn ve Ni ile katkılandırılmış ZnO ince filmlerin 2 boyutlu ($40 \mu m \times 40 \mu m$), ($5 \mu m \times 5 \mu m$) ve ($1 \mu m \times 1 \mu m$) ile 3 boyutlu ($5 \mu m \times 5 \mu m$) AFM görüntüleri Şekil 1’de görülmektedir. Elde edilen görüntülerin PARK SYSTEM XE1 yazılım programı kullanılarak analiz edilmesi sonucu, tüm numuneler için hesaplanan fiber kalınlıkları (D_f), fiberleri oluşturan tane boyutları (D_t) ve yüzey pürüzlülüğü (R_q) değerleri Tablo 1’de listelenmiştir.



Şekil 1. Hazırlanan nano yapılı ince filmlere ait 2 boyutlu ($40\mu\text{x}40\mu$, $5\mu\text{x}5\mu$ ve $1\mu\text{x}1\mu$) AFM yüzey görüntüleri
a) 8ml ZnO+1 ml Ni+1 ml Mn b) 8,5ml ZnO+0,75 ml Ni+0,75 ml Mn c) 9ml ZnO+0,5 ml Ni+0,5 ml Mn
d) 9,5ml ZnO+0,25 ml Ni+0,25 ml Mn e) 10 ml (saf) ZnO



Şekil 2. Hazırlanan nano yapılı ince filmlere ait 3 boyutlu ($40\mu\text{x}40\mu$, $5\mu\text{x}5\mu$ ve $1\mu\text{x}1\mu$) AFM yüzey görüntüleri
a) 8ml ZnO+1 ml Ni+1 ml Mn b) 8,5ml ZnO+0,75 ml Ni+0,75 ml Mn c) 9ml ZnO+0,5 ml Ni+0,5 ml Mn
d) 9,5ml ZnO+0,25 ml Ni+0,25 ml Mn e) 10 ml (saf) ZnO

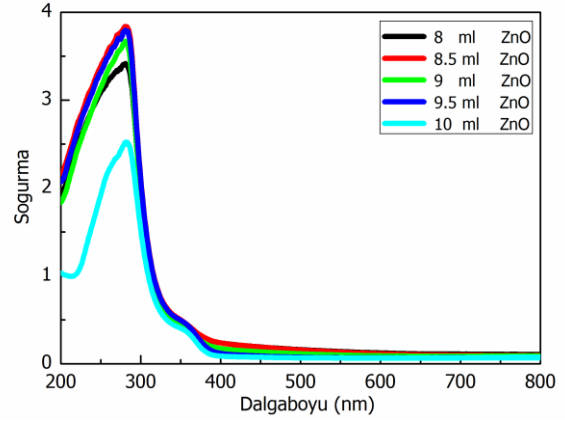
Filmlerin AFM görüntülerinden, numunelerin tamamının nanoparçacıklardan oluşan mikro fiber şeklinde bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Numuneyi oluşturan fiber kalınlıkları 0,625 ile 1,302 μm aralığında değişmektedir. Numunedeki ZnO oranına bağlı olarak fiber kalınlığı lineer olarak artmaktadır. ZnO esaslı fiberlerin alt tabaka üzerindeki dağılımı numuneyi oluşturan çözeltilerin molar oranına bağlı olarak değişmektedir. Bu dağılım, yüzey pürüzlülüğünde de bir değişikliğe neden olmaktadır. Katkısız ve Mn-Ni katkı ZnO ince filmlerdeki mikrofiberleri oluşturan tanelerin boyutu, değişen kimyasal bileşim ile lineer olmayan bir değişim göstermektedir. En düşük tane boyutu, 9 ml ZnO numunesinde gözlemlenirken, en büyük tane boyutuna da 9,5 ml ZnO bileşimine sahip numunede rastlanılmıştır. Tane boyutlarındaki bu değişiklikler, ZnO çözeltisi içerisine eşit miktarda ve farklı oranlarda ilave edilen Mn ve Ni atomlarının ZnO' in yapısı içerisine dahil olduğu göstermektedir. Numuneler için ölçülen farklı tarama alanlarına ait yüzey pürüzlülüğü, fiberler ve fiberleri oluşturan tanelerin boyutları Tablo 1' de gösterilmektedir. Tablo 1 incelendiğinde, katkısız ZnO filminin yüzey pürüzlülük değerinin Mn ve Ni elementlerinin yapıya girmesiyle birlikte artışı dikkat çekmektedir. Bu durum yüzeyde oluşan tanelerin boyutlarının ve yüksekliklerinin Mn-Ni katkısı ile artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca katkı ZnO numunelerinin film yüzeylerindeki tane boşluklarının daha fazla olması, tanelerin yüzeye yükselti olarak homojen dağılmaması ve tanelerin sıkı paketlenmeden oluşması pürüzlülük değerlerinin artmasına sebep olabilir.

Tablo 1. Numunelere ait yüzey morfolojisi değerleri

Numune Adı	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)	Boyut	
		Fiber (μm)	Tane (nm)
8ml ZnO	73,95	0,625	42,085
8,5ml ZnO	152,482	0,833	44,204
9ml ZnO	54,682	0,938	41,537
9,5ml ZnO	67,011	1,25	47,232
10 ml ZnO (saf)	40,2	1,302	44,037

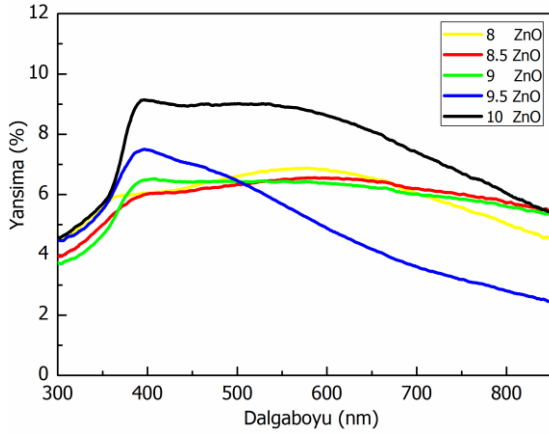
3.2. Katkısız ve Katkılı Nanoyapılı İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Üretilen filmlerin optik özellikleri, oda sıcaklığında elde edilen soğurma (T), yansımaya (R) ve geçirgenlik spektrumları yardımıyla karakterize edilmiş ve bu eğriler sırasıyla Şekil 3., Şekil 4. ve Şekil 5.'te gösterilmiştir.



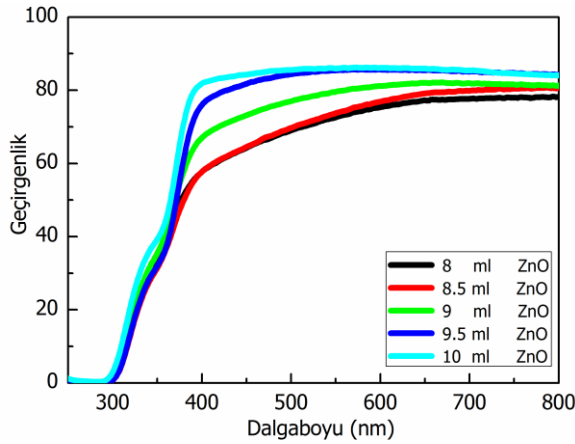
Şekil 3. Numunelere ait soğurma spektrumları

Şekil 3'te farklı Mn-Ni konsantrasyonlarındaki ZnO esaslı ince filmlerin 200-800 nm dalga boyu aralığında kaydedilen soğurma spektrumu sergilenmektedir. Numunelerin yüksek şeffaflığa sahip olmasından dolayı görünür bölgedeki ortalama soğurma, yaklaşık % 2 ile 4 aralığındadır. Katkısız ZnO numunesinde bu aralıktaki diğer tüm filmlerden daha düşük soğurma görülmekte ve ortalama değeri yaklaşık% 2,4 olarak gözlemlenmektedir. Katkısız ZnO için düşük soğurma değerinin, diğer numunelere göre film kalınlığının yüksek olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Genel olarak ince filmlerin düşük soğurma yüzdelilerinin, film kalınlığından kaynaklandığı iyi bilinmektedir.



Şekil 4. Numunelerin yansımaya grafikleri

ZnO esaslı nano yapıları ince filmlere ait yansımaya eğrileri Şekil 4 te verilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde, saf ZnO çözeltisiyle hazırlanan numunenin diğer dört numuneden daha yüksek yansımaya spektrumu sergilediği açıkça göze çarpmaktadır. Ayrıca, yansımaya grafiklerinden, Mn ve Ni katkıları ZnO filmlerin tamamı için de yansımaya spektrumlarının, 200-800 nm dalga boyu aralığında yansımaya değerini düşürdüğü, ve yansımaya oranlarında lineer olmayan değişikliklere sebep olduğu fikrine varılmaktadır.



Şekil 5. Numunelerin geçirgenlik grafikleri

Numunelere ait geçirgenlik eğrileri Şekil 5 görülmektedir. Şekil 5 incelendiğinde, Mn ve Ni çözeltilerinin ilavesi ile filmlerin kalınlıklarının artması, filmlerde geçen ışığın şiddetini azaltır ve optik yoğunluk değerlerinin artmasına neden olur. Bu durum katkılı filmlerin geçirgenlik değerlerinin azalmasına bir sebebi olabilir.

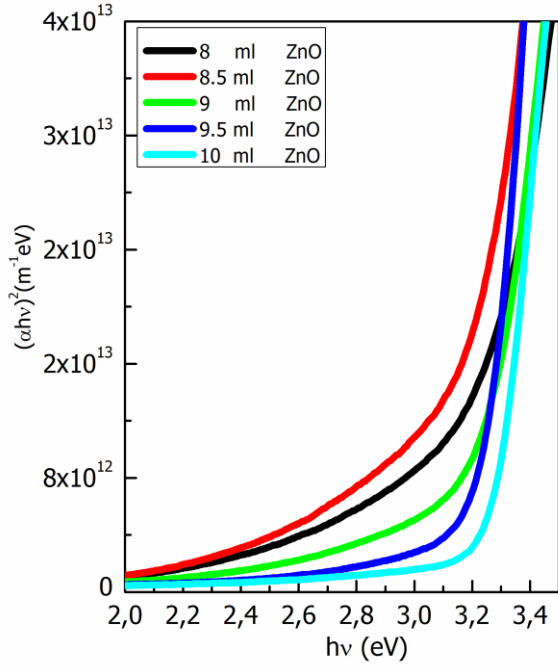
3.2.1. Filmlerin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından faydalanılarak belirlenen diğer bir parametre ise yasak enerji aralığıdır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının direkt olarak belirlenmesinde belkide en basit yöntem temel soğurma spektrumundan faydalanarak optik metodu kullanmaktır. Enerjisi bilinen bir foton tarafından valans bandından iletim bandına uyarılması olarak bilinen ve soğurmanın keskin bir artış gösterdiği bölge temel soğurma bölgesi olarak tanımlanır. Temel soğurma sınırında yarıiletkenlerde doğrudan band geçişi ve dolaylı band geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı meydana gelebilir.

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde kullanılan optik metot aynı zamanda optik geçişler hakkında da bilgi verir. Bu metotta yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden belirlenir. Bu değişimin lineer kısmının doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir. Yasak enerji aralığının hesaplanmasında [21-29]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m$$

formülü kullanılmıştır. Burada, α ; soğurma katsayısı, $h\nu$; foton enerjisi, E_g ; Yasak Enerji Aralığı, $n=1/2$ (direkt geçişler için) ve A ; sabittir. m değeri 2 ise materyal dolaylı band aralığına, eğer $1/2$ ise materyal doğrudan band aralığına sahiptir. Elde edilen grafiklerde m yerine $1/2$ konulduğunda en iyi lineerlik belirlenmiştir. Böylece yarıiletken ince film numunelerin doğrudan band geçişine sahip oldukları belirlenmiştir. Üretilen katkısız ve katkılı ZnO nano yapıları ince filmlerin yasak enerji aralığını belirlemek için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı çizilen grafikleri Şekil 6' da gösterilmiştir. Şekil 6 daki eğrilerin yardımıyla numunelerin yasak enerji aralıkları belirlenmiş ve Tablo 2' de gösterilmiştir. Hesaplanan yasak enerji aralıklarının Mn ve Ni katkısı ile düştüğü görülmüştür.



Şekil 6. Numunelerin $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafikleri

Tablo 2. Filmlerin optik parametreleri

Numune Adı	E_g (eV)	E_o (eV)	E_d (eV)
8 ml ZnO	3,11	5,43	8,63
8.5 ml ZnO	3,08	5,54	8,88
9 ml ZnO	3,15	5,25	8,02
9.5 ml ZnO	3,21	4,82	6,46
10 ml (saf) ZnO	3,25	5,02	9,85

3.2.2. Numunelerin Kırılma İndislerinin Belirlenmesi ve Dielektrik Sabitleri

Yarı iletken malzemelerin kırılma indisi ve dielektrik özelliklerinin belirlenmesi, malzemenin optik özelliklerinden faydalanılarak uygun kullanım alanının belirlenmesinde, cihaz tasarımında ve doğru modellemesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Sol-jel tekniği ile üretilen nano yapıları ince filmlerin n ve k değerleri, geçirgenlik ve yansımaya spektrumlarından belirlenmiştir. ZnO esaslı ince filmlerin kompleks kırılma indisi aşağıdaki ilişki ile ifade edilebilir [30]:

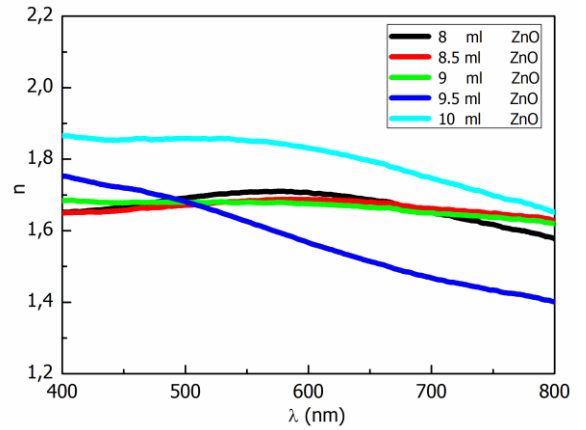
$$\hat{n} = n(\lambda) + ik(\lambda)$$

Burada, n ; kırılma indisi, k ise sönüm katsayısıdır. Numunelere ait yansımaya değerleri yardımıyla, kırılma indisini (n) hesaplamak için Fresnel formülü olarak adlandırılan aşağıdaki formül kullanılır [31]:

$$n(\lambda) = \frac{(1 + R(\lambda)) + \sqrt{4R(\lambda) - (1 - R(\lambda))^2 k(\lambda)^2}}{1 - R(\lambda)}$$

Fresnel formülü yardımıyla hesaplanan n ve k değerlerinin dalgaboyu ile değişimleri Şekil 7 ve Şekil 8'de gösterilmektedir.

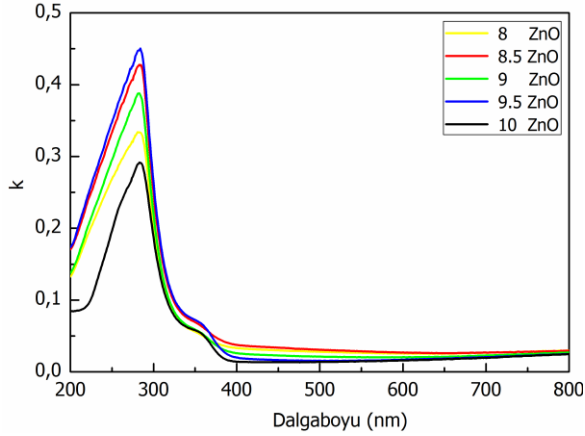
Filmlerin elde edilen kırılma indislerine göre çizilen n - λ grafikleri Şekil 7'de gösterilmiştir. Bu grafikten görüldüğü gibi genel olarak artan dalga boyu ile kırılma indisi değeri azalmaktadır. En yüksek kırılma indisi değerine katkısız ZnO numunesinin sahip olduğu görülmektedir. İlave edilen Mn ve Ni katkısı kırılma indisi değerlerinin düşmesine sebep olmuştur. Bu düşüşün nedeni katkı maddeleri ile numunelerin kimyasal bileşiminin değişmesi sonucunda taşıyıcı konsantrasyonundaki artışa veya katkılanan elementlerin ZnO bünyesindeki elektronların kutuplanma kabiliyetini düşürmesine atfedilebilir.



Şekil 7. Katkısız ve Mn-Ni katkılı ince filmlere ait kırılma indisinin dalga boyu ile değişimi

Şekil 8' de katkısız ve farklı oranlarda Mn ve Ni çözeltisi içeren ZnO filmleri için λ (200-800nm) ile sönüm katsayısının (k) değişimi görülmektedir. Şekil 48' de görüldüğü gibi, k değerinin tüm numuneler için $\lambda = \sim 290$ nm değeri için keskin bir biçimde düştüğü gözlemlenmektedir. Katkısız ZnO numunesinin katkılı numunelere kıyasla, daha düşük k

değerine sahip olduğu ve k değerinin tüm numunelerde artan dalga boyuyla öncelikle arttığı daha sonra orantılı bir şekilde azaldığı görülmektedir.

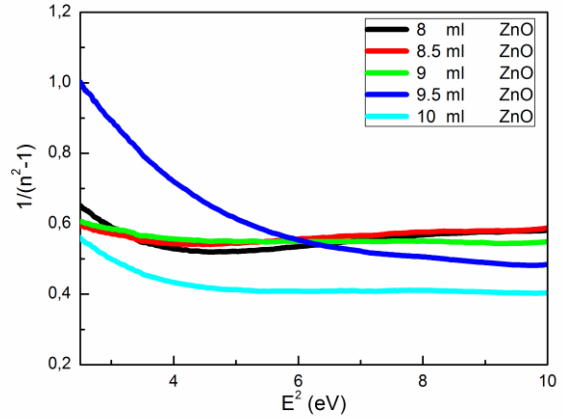


Şekil 8. Katkısız ve Mn-Ni katkılı ince filmlere ait sönüm katsayısının dalga boyu ile değişimi

Dispersiyon, optik materyallerin araştırılmasında önemli bir rol oynamaktadır çünkü optik iletişimde görüntü dağılımı için kullanılacak cihazların tasarımında önemli bir faktördür. Bu çalışmada elde edilen nano yapılı ince filmlerin kırılma indisi dağılımı Wemple ve Didomenico (WD) modeli ile analiz edilmiştir. Dispersiyon teorisi, düşük emilim bölgesinde, kırılma indisinin (n) etkili tek salınım modeline göre aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir [32].

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_o}{E_o^2 - (h\nu)^2}$$

Bu denklemde E_o ; salınım enerjisi, E_d ; dispersiyon enerjisi ve $h\nu$; foton enerjisidir. Numunelere ait E_o ve E_d değerleri Şekil 9' da verilen $(n^2-1)^{-1}$ 'ye karşı E^2 grafikleri yardımıyla hesaplanmış ve bu değerler Tablo 2' de verilmiştir. Tablo 2' de görüldüğü gibi, elde edilen E_o değerleri katkısız ZnO numunesi ile kıyaslandığında sadece 9,5 ml ZnO numunesinde bu değer düşüştüğü, bunun dışında diğer tüm katkı oranlarının E_o değerini artırdığı söylenebilir.



Şekil 9. Katkısız ve Mn-Ni katkılı ince filmlerin $1/(n^2-1) - (h\nu)^2$ grafikleri

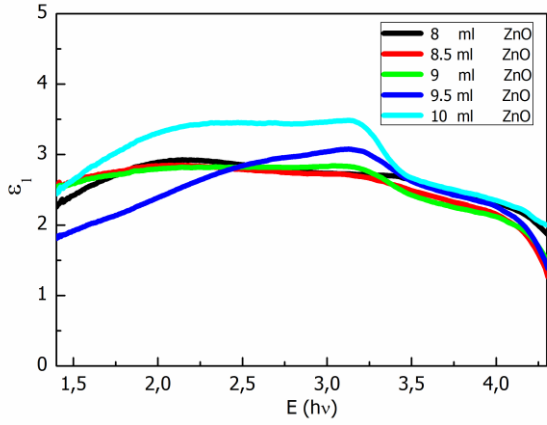
Herhangi bir katı maddenin polarize edilebilirliğinin, dielektrik sabitiyle orantılı olduğu bilinmektedir. Bu, yasak enerji aralığı içindeki durum yoğunluğuyla ilgilidir. Bu bağlamda, karmaşık dielektrik sabitinin gerçel ve sanal kısımlarını incelemek önemlidir. Dielektrik sabiti, $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ şeklinde yani, kompleks dielektrik sabitinin gerçel ve sanal kısımları olarak tanımlanır. Bu durum aşağıdaki şekilde ifade edilir [32]:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2$$

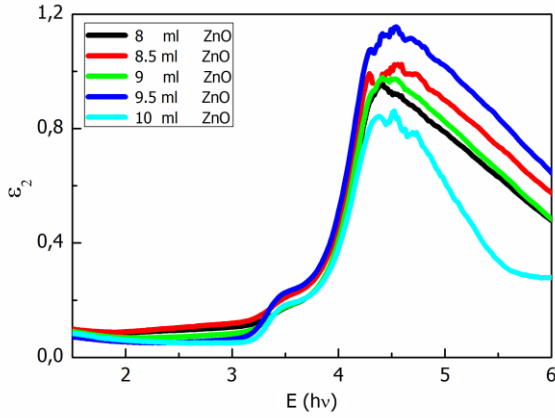
ve

$$\epsilon_2 = 2nk$$

Dielektrik sabitinin gerçel (ϵ_1) ve sanal kısımlarının (ϵ_2) foton enerjisine ($h\nu$) bağımlılığı Şekil 10 ve Şekil 11'de gösterilmektedir. Grafikler incelendiğinde, tüm nano yapılı ince filmler için gerçel ve sanal dielektrik sabitin görünür bölgede değiştiği gözlenmektedir. Tüm numunelerde, ortalama ϵ_1 değerlerinin; ϵ_2 ' den daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, Mn ve Ni katkılamanın genel olarak ϵ_1 değerlerini düşürdüğü, ϵ_2 değerlerini ise artırdığı göze çarpmaktadır. Gerçel ve sanal kısımlar arasındaki bu fark filmlerin enerji bant aralıklarındaki durum yoğunlukları ile (DOS) ile ilişkilendirilmektedir.



Şekil 10. Tüm numuneler için dielektrik sabitinin reel kısmının enerji ile değişimi



Şekil 11. Tüm numuneler için dielektrik sabitinin sanal kısmının enerji ile değişimi

4. Tartışma ve sonuç

Katkısız ve farklı oranlarda Mn ve Ni katkı ZnO esaslı nanoyapılı ince filmler sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlandı. Numunelerin yasak enerji aralığı (E_g), kırılma indisi (n), soğurma katsayısı (k), dispersiyon enerji parametreleri (E_0 ve E_d) ve dielektrik sabitleri (ϵ_1 ve ϵ_2) gibi optik sabitleri araştırıldı. Hesaplanan optik parametrelerin tamamının, Mn ve Ni katkısı ile değiştiği görüldü. Sonuç olarak; bu çalışmada ZnO filmlerine göre daha düşük optik bant aralığına sahip Mn ve Ni katkı ZnO filmlerinin üretilmiş olması, bu filmlerin gün ışığında fotoaktif hale gelmesini sağlayacağı için özellikle fotokatalizör uygulamalarında kullanılabilmesi fikrini akla getirmektedir. Teknolojik uygulamalarda önemli bir yeri olan polikristal yarıiletken film üretimine yönelik bu

çalışma, özellikle maliyet açısından pahalı vakumlu sistemlere alternatif ZnO filmlerinin üretilmesi ve katkılama imkanı ile özelliklerinin değiştirilmesine olanak sağlaması açısından önem arz etmektedir. Ayrıca bu çalışma, gelecekte ZnO filmlerinin farklı elementler ile katkılanarak çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi ve ileri elektronik uygulamalarında kullanım potansiyelinin araştırılması üzerine yapılacak çalışmalar için alt yapı oluşturması açısından da ayrı bir öneme sahiptir.

Kaynaklar

1. Lu, J.J., Lin, T.C., Tsai, S.Y., Mo, T.S., Gan, K.J. (2011). Structural, magnetic and transport properties of Ni-doped ZnO films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **323**(6),829-832.
2. Ohno, H. (1998). Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, **281**(5379), 951-956
3. Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J. And Ferrand, D. (2000). Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, **287**, 1019-1022.
4. Pandey, B., Ghosh, S., Srivastava, P., Kabiraj, D., Shripati, T., Lalla N.P. (2009). Synthesis of nanodimensional ZnO and Ni-doped ZnO thin films by atom beam sputtering and study of their physical properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **41**(7), 1164-1168.
5. Aljawfi R. N., Mollah S. (2011). Properties of Co/Ni codoped ZnO based nanocrystalline DMS. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **323**, 3126-3132.
6. Jongh, P.E., Meulenkaamp, E.A., Vanmaekelbergh, D., Kelly J.J., (2000). Charge carrier dynamics in illuminated, particulate ZnO electrodes, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7686-7693.
7. Jeong, S.H., Kho, S., Jung, D., Lee, S.B., Boo, J.-H., (2003). Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their surface characteristics, *Surf. Coat. Technol.* **174**, 187-192.
8. Sato, K., Katayama, Yoshida H., (2001). Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO. *Physica E*, **10**, 251.
9. Sharma, P.K., Kumar, M., Pandey A.C., (2011). Green luminescent ZnO:Cu²⁺ nanoparticles for their

- applications in white-light generation from UV LEDs. *J. Nanopart. Res.*, **13**, 1629.
10. Kittilstved, K.R., Liu, W.K., Gamelin D.R. (2006). Electronic structure, origins of polarity-dependent high-TC ferromagnetism in oxide-diluted magnetic semiconductors. *Nat. Mater.*, **5**, 291.
 11. Kaneva, N., Yordanov, G., Dushkin, C., (2010). Manufacturing of patterned ZnO films with application for photoinitiated decolorization of malachite green in aqueous solutions, *Bull. Mater. Sci.*, **33**, 111-117.
 12. Kaneva, N.V., Yordanov, G.G., Dushkin, C.D., (2009). Photocatalytic action of ZnO thin films prepared by the sol-gel method, *React. Kinet. Catal. Lett.* **98**, 259-263.
 13. Zheng, G., Yang, A., Wei, H., Liu, X., Song, H., Guo, Y., Jia, C., Jiao, C., Yang, S., Zhu, Q., Wang, Z., (2010). Effects of annealing treatment on the formation of CO₂ in ZnO thin films grown by metal-organic chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 2606-2610.
 14. Lemlikchi, S., Abdelli-Messaci, S., Lafane, S., Kerdja, T., Guittoum, A., Saad, M., (2010). Study of structural and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 5650-5655.
 15. Deng, Z.W., Chen, M., Gu, G.X., Wu, L.M., (2008). A facile method to fabricate ZnO hollow spheres and their photocatalytic property. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 16-22.
 16. Wang, C. Y. and Adhikari, S., (2011). ZnO-CNT composite nanotubes as nanoresonators. *Phys. Lett. A*, **375**, 2171-2175.
 17. Wang, Z. L. (2008). Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: A new nanomaterial family for nanotechnology. *ACS Nano*, **2**, 1987-1992.
 18. Liangyuan, C., Zhiyong, L., Shouli, B., Kewei, Z., Dianqing, L., Aifan, C., and Chiun Liu, C., (2010). Synthesis of 1-dimensional ZnO and its sensing property for CO. *Sens. Actuators B*, **143**, 620-628.
 19. Krunk, M., Katerski, A., Dedova, T., and Oja Acik, I. (2008). Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array. *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 1016-1019.
 20. Kou, J., Li, Z., Guo, Y., Gao, J., Yang, M., and Zou, Z. (2010). Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in GaN: ZnO solid solution-assisted process: Direct hole oxidation mechanism. *J. Mol. Catal. A*, **325**, 48-54.
 21. Aydın C., Benhaliliba M., Al-Ghamdi Ahmed A., Gafer Zarah H., El-Tantawy Farid, Yakuphanoglu F., (2013). Determination of optical band gap of ZnO:ZnAl₂O₄ composite semiconductor nanopowder materials by optical reflectance method, *Journal of Electroceramics*, **31**, 265-270.
 22. Orhan A., Aydın C., Aydın H., Al-Ghamdi A. A., El-Tantawy F., Yakuphanoglu F., (2015). Synthesis and optical properties of iron doped gallium nitride nanostructures by sol gel method, *Microsystem Technologies*, **21**, 6, 1219-1224
 23. Wang, X., Zhang, Y., Wu, Z., (2010). Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol-gel strategy, *Materials Letters*, **64**, 486-488.
 24. Wang, X., Lin, Y., Ding, X., Jiang, J., (2011). Enhanced visible-light-response photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 6585-6588.
 25. Azam A., Jawad A., Ahmed A. S., Chaman M., Naqvi A.H., (2011). Structural, optical and transport properties of Al³⁺ doped BiFeO₃ nanopowder synthesized by solution combustion method, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 2909-2913
 26. Phokha S., Pinitsoontorn S., Maensiri S., Rujirawat S., (2014). Structure, optical and magnetic properties of LaFeO₃ nanoparticles prepared by polymerized complex method, *J Sol-Gel Sci Technol*, **71**, 333-341.
 27. Aydın H., Tataroglu A., Al-Ghamdi Ahmed A., Yakuphanoglu F., El-Tantawy Farid, Farooq W.A., (2015). A novel type heterojunction photodiodes formed junctions of Au/LiZnSnO and LiZnSnO/p-Si in series, *Journal of Alloys and Compounds*, **625**, 18-25
 28. Soylu M., Aydın H., Al-Ghamdi Ahmed A., Farooq W. A., Yakuphanoglu F., (2014). Study of optical and electrical assessments of the quaternary MgZnSnO system containing different Mg content, *J Mater Sci: Mater Electron*, **25**, 4235-4245.
 29. Yang X, Zhang Y., Xu G., Wei X., Ren Z., Shen G, Han G, 2013. Phase and morphology evolution of bismuth ferrites via hydrothermal reaction route, *Materials Research Bulletin*, **48**, 1694-1699.
 30. Aydın, H., Aydın, C., Al-Ghamdi, A., Farooq, w.a., Yakuphanoglu, F. (2016). Refractive index dispersion properties of Cr-doped ZnO thin films by sol-gel spin coating method. *Optik*, **127**, 1879-1883.

31. Aydın H., El-Nasser H.M., Aydın C., Al-Ghamdi Ahmed. A., Yakuphanoglu F., (2015). Synthesis and characterization of nanostructured undoped and Sn-doped ZnO thin films via sol-gel approach, *Applied Surface Science*, **350**, 109-114.

32. Aydın, H., Mansour, Sh.A., Aydın, C., Al-Ghamdi Ahmed., Omar, A., Al-Hartomy, A., El-Tantawy, F., Yakuphanoglu F., (2012). Optical properties of nanostructure boron doped NiO thin films. *J Sol-Gel Sci Technol.* **64**, 728-733.