

**ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YÜKSEK DEĞERLİKLİ METAL KATKILI ZNO İNCE FİMLERİNİN
ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ, ELEKTRİKSEL
VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Çiğdem SUNGÜR

FİZİK ANABİLİM DALI

**ÇANKIRI
2018**

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Çiğdem SUNGÜR tarafından hazırlanan ‘Yüksek Değerlikli Metal Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Ultrasonik Sprey Pirofiz Yöntemi İle Üretilmesi, Elektriksel Ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi’ adlı tez çalışması 01.02.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE

Jüri Üyeleri :

Başkan: Doç. Dr. Gökhan KOÇAK

Üye: Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hakan ÇOLAK

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Tamer KEÇELİ

Enstitü Müdür V

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum “ **YÜKSEK DEĞERLİKLİ METAL KATKILI ZNO İNCE FİMLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZYÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ, ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ** ” konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan “Bilimsel İntihal Tespit Programı”yla tarandığını, “intihal içermediğini” beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim. (06/02/2018).

Çiğdem SUNGÜR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**YÜKSEK DEĞERLİKLİ METAL KATKILI ZNO İNCE FİMLERİNİN ULTRASONİK
SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ, ELEKTRİKSEL VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Çiğdem SUNGÜR

Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE

ZnO, oda sıcaklığında büyük eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) ve geniş bant yapısına (3.37 eV) sahip bir yarıiletken malzemedir. Sahip olduğu yapısal ve optiksel özelliklerden dolayı ZnO malzemeleri için çok değişik teknolojik uygulama alanları öngörülmektedir. Diğer taraftan katkısız ZnO'nin optik ve elektriksel özellikleri atmosferik oksijen varlığında süreklilik ve yüksek bir kararlılık sergilemez. Farklı katkı elementleri kullanılarak saf ZnO yarıiletken malzemesinin sahip olduğu özellikler kararlı hale getirilerek, geliştirilebilir. Bu sebeple bu tez çalışmasında, literatürde bulunmayan veya çok az kullanılmış olan +4' den daha yüksek yükseltgenme basamağına sahip Nb metali ile katkılanmış bir boyutlu (1D) ZnO nanoyapılı ince filmlerinin ultrasonik sprej piroliz yöntemiyle üretilmeleri, X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), dört nokta DC yöntemi ve mor ötesi-görünür bölge (UV-VIS) spektroskopisi yöntemleri ile karakterizasyonları yapılacaktır.

2018, 63 sayfa**Anahtar Kelimeler:** ZnO, Sprej piroliz, Nb katkısı, Nanorod

ABSTRACT

Master Thesis

**PRODUCTION OF HIGH VALENT METAL DOPED ZNO THIN FILMS BY
ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS, DETERMINATION OF THEIR ELECTRICAL
AND OPTICAL PROPERTIES**

Çiğdem SUNGÜR

Çankırı Karatekin University Graduate School of Naturel and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Dr. Ercan KARAKÖSE

ZnO is a semiconductor material at 25 ° C (room temperature), which has wide band-gap (3.37 eV) and exciton binding energy (60 meV). Many technological applications are foreseen for ZnO materials, which have interesting structural and optical properties. On the other hand, electrical and optical properties of pure ZnO are unstable due to atmospheric oxygen. Some properties of ZnO can be improved by applying heat treatment under reduced pressure and/or doping with different elements. Therefore, in this thesis which has been used + 4 oxidation step Nb doped one dimension (1D) ZnO nanostructured thin films with different metals that used in few studies will produce by ultrasonic spray pyrolysis and characterize by x-ray diffraction (XRD), scanning electron micsoscopy (SEM), four probe DC method and UV-VIS spectroscopy.

2018, 63 pages

Keywords: ZnO, Spray pyrolysis, Nb doped, Nanorod

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada emeğini, sabrını ve tecrubesini esirgemeyen, her turlu desteği sağlayan danışman hocam Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE' ye, maddi ve manevi desteğini hiç esirgemeyen aileme, çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Hakan ÇOLAK' a teőekkürlerimi sunarım.

Bu alıőma, TUBITAK 115F045 ve ankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Biriminin FF231215L40 numaralı projeleriyle desteklenmiőtir.

PROJE NO: TUBITAK 115F045, BAP FF231215L40

Çiğdem SUNGÜR

ankırı, Ocak 2018

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----|
| ÖZET..... | I |
| ABSTRACT..... | II |
| TEŞEKKÜR | III |
| İÇİNDEKİLER..... | IV |
| SİMGELER DİZİNİ..... | VI |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | VII |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | IX |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. İnce Film ve Teknolojideki Önemi..... | 2 |
| 1.2.ZnO tabanlı (TCO) yarıiletken malzemeler..... | 2 |
| 1.3. Literatür Özeti..... | 3 |
| 2.İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ..... | 13 |
| 2.1.Sol-Jel Yöntemi..... | 14 |
| 2.2. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi..... | 15 |
| 2.3. (CVD) Kimyasal Buhar Biriktirme Teknikleri..... | 15 |
| 2.4.Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Teknikleri..... | 17 |
| 2.5.Elektron Demeti Buharlaştırma Tekniği..... | 17 |
| 2.6.Termal Buharlaştırma Tekniği..... | 18 |
| 2.7. Magnetron Sputter Yöntemi..... | 18 |
| 2.8. Ultrasonik Sprey Piroлиз Yöntemi(USP)..... | 20 |
| 3. DENEYSEL SİSTEMLER VE DENEYLERİN YAPILIŞI..... | 22 |
| 3.1 Giriş..... | 22 |
| 3.2. Ultrasonik Sprey Piroлиз Yöntemiyle Numune Üretimi..... | 22 |
| 3.3 Deneyde Kullanılan Malzemeler..... | 23 |
| 3.3.1.Sol çözeltisi hazırlanması..... | 23 |
| 3.3.2. USP ile ZnO nanoyapıların hazırlanması..... | 24 |
| 3.4 Cam Altlıklar ve Yüzeylerinin Temizlenmesi..... | 28 |
| 3.5. ZnO Tohum Tabakasının Üretilmesi..... | 28 |
| 3.6. SEM İle Görüntü Analizi..... | 29 |
| 3.7. XRD Analizi..... | 30 |

| | |
|--|----|
| 3.8. Ultraviyole ve Görünür Işık Spektroskopisi..... | 30 |
| 3.9. Elektriksel Özellikler..... | 30 |
| 4. ZnO ÜRETİMİ VE TEST ÇALIŞMALARI..... | 32 |
| 4.1. ZnO Tohum Tabakasının Üretilmesi..... | 32 |
| 4.1.1. ZnO tohum Tabakası İçin UV-Vis Sonuçları..... | 32 |
| 4.1.2. ZnO tohum Tabakası İçin FE-SEM Sonuçları..... | 35 |
| 4.1.3. ZnO tohum Tabakası İçin XRD Analiz Sonuçları..... | 38 |
| 4.2. Katkısız ZnO Nanorod İnce Filmlerin Üretilmesi..... | 41 |
| 4.2.1. Katkısız ZnO Nanorod İnce Filmlerin FE-SEM Görüntüleri..... | 41 |
| 4.2.2. Katkısız ZnO Nanorod İnce Filmlerin Uv-Vis Analiz Sonuçları..... | 43 |
| 4.2.3. Katkısız ZnO Nanorod İnce Filmlerin XRD Analiz Sonuçları..... | 45 |
| 4.3. Nb Katkılı ZnO Nanorod İnce Filmlerin Üretilmesi..... | 47 |
| 4.3.1. Nb Katkılı ZnO Nanorod İnce Filmlerin FE-SEM Görüntüleri..... | 47 |
| 4.3.2. Nb Katkılı ZnO Nanorod İnce Filmlerin UV-Vis Analiz Sonuçları..... | 50 |
| 4.3.3. Nb Katkılı ZnO Nanorod İnce Filmlerin XRD Analiz Sonuçları..... | 51 |
| 4.3.4. Nb Katkılı ve Katkısız ZnO Nanorod İnce Filmlerin Elektriksel İletkenlik Sonuçları..... | 52 |
| 5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR..... | 54 |
| KAYNAKLAR..... | 66 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|--------|------------------------------|
| nm | Nanometre |
| °C | Santigrat derece |
| ZnO | Çinko oksit |
| TCO | N-tipi saydam iletken oksit |
| Nb | Niobyum |
| 1D | Bir boyutlu |
| XRD | X-ışınları difraksiyonu |
| USP | Ultrasonic sprej piroliz |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| DC | Dört nokta iletkenlik |
| UV-VIS | Mor ötesi-görünür bölge |
| SWCNT | Tek duvarlı karbon nanotüp |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1. Elektron geçiş yollarının kıyaslanması..... | 3 |
| Şekil 2.1. İnce Film Üretim Teknikleri..... | 13 |
| Şekil 2.2. Sol-jel yönteminin aşamaları..... | 14 |
| Şekil 2.3. Elektrokimyasal kaplama yöntemi..... | 15 |
| Şekil 2.4. Kimyasal Buhar Biriktirme tekniği..... | 16 |
| Şekil 2.5. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme sistemi..... | 16 |
| Şekil 2.6. Elektron demeti buharlaştırma tekniği..... | 17 |
| Şekil 2.7. Termal buharlaştırma tekniği..... | 18 |
| Şekil 2.8. Magnetron sputter yöntemi..... | 19 |
| Şekil 3.1. Sprey piroliz sistemi..... | 23 |
| Şekil 3.2. Sprey piroliz sisteminin şematik gösterimi..... | 24 |
| Şekil 3.3. USP yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve aerodinamiğinin şematik gösterimi..... | 25 |
| Şekil 3.4. Piroliz prosesinin şematik gösterimi..... | 26 |
| Şekil 3.5. Hekzagonal ZnO yapısı ve (0 0 1) doğrultusu..... | 27 |
| Şekil 3.6. ZnO nanoçubuğunun (0 0 1) doğrultusunda büyümesi..... | 27 |
| Şekil 3.7. ZnO nanoçubuğunun (0 0 1) doğrultusunda büyümesine sol miktarı etkisinin şematik gösterimi..... | 28 |
| Şekil 3.8. Standart dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçme tekniğinin şematik gösterimi..... | 31 |
| Şekil. 4.1. 0.1 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O derişimi için tohum tabakası UV-Vis spektrofotometre sonucu..... | 33 |
| Şekil.4.2. 0.2 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O derişimi için tohum tabakası UV-Vis spektrofotometre sonucu..... | 33 |
| Şekil.4.3. 0.3 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O derişimi için tohum tabakası UV-Vis spektrofotometre sonucu..... | 34 |
| Şekil.4.4. 0.5 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O derişimi için tohum tabakası UV-Vis spektrofotometre sonucu..... | 34 |
| Şekil. 4.5. 1 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O derişimi için tohum tabakası UV-Vis spektrofotometre sonucu..... | 35 |
| Şekil. 4.6. 0.1 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O derişimi için tohum tabakası FE-SEM görüntüsü..... | 36 |
| Şekil. 4.7. 0.2 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O derişimi için tohum tabakası FE-SEM görüntüsü..... | 36 |

VIII

| | |
|--|----|
| Şekil. 4.8. 0.3 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası FE-SEM görüntüsü..... | 37 |
| Şekil. 4.9. 0.5 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası FE-SEM görüntüsü..... | 37 |
| Şekil. 4.10. 1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası FE-SEM görüntüsü..... | 38 |
| Şekil. 4.11. 0.1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası XRD görüntüsü..... | 39 |
| Şekil. 4.12. 0.2 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası XRD görüntüsü..... | 39 |
| Şekil. 4.13. 0.3 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası XRD görüntüsü..... | 40 |
| Şekil. 4.14. 0.5 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası XRD görüntüsü..... | 40 |
| Şekil. 4.15. 1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası XRD görüntüsü..... | 41 |
| Şekil. 4.16. 0.5 M derişimde hazırlan ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüsü (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C ve (d) 450 °C’ de üretilen numuneler..... | 43 |
| Şekil. 4.17. 0.5 M derişimde hazırlan ZnO örneğine ait UV-Vis analiz sonuçları (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C ve (d) 450 °C’ de üretilen numuneler..... | 45 |
| Şekil. 4.18. 0.5 M derişimde hazırlan ZnO örneğine ait XRD analiz sonuçları (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C ve (d) 450 °C’ de üretilen numuneler..... | 46 |
| Şekil 4.19. 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %1 mol Nb^{5+} katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu..... | 48 |
| Şekil 4.20. 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %5 mol Nb^{5+} katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu..... | 49 |
| Şekil 4.21. 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %10 mol Nb^{5+} katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu..... | 50 |
| Şekil 4.22. 0.5 M Zn^{2+} derişiminde Nb^{5+} katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri..... | 50 |
| Şekil 4.23. 0.5 M Zn^{2+} derişiminde (a)%1, (b)%5 ve (c)%10 mol Nb^{5+} katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri..... | 52 |
| Şekil 4.24. 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %1, 5 ve 10 mol Nb^{5+} katkılı ZnO örneklerine ait elektriksel iletkenlik grafiği..... | 52 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---|---|
| Çizelge 1.1. 1D nanoyapılı ve nanopartiküllü ince film yapılarında elektron mobilite değerleri..... | 4 |
| Çizelge 1.2. III. ve IV. grup elementleri katkılanmış ZnO ince filmlerine yönelik çalışmalar..... | 5 |
| Çizelge 1.3. Geçiş metali katkılı ZnO ile ilgili çalışmalar..... | 8 |



1. GİRİŞ

Petrol kaynaklarının hızla tükenmesi ve çevreye verdiği zararlardan dolayı çevre dostu enerji kaynakları önümüzdeki yıllarda çok daha fazla kullanılacaktır. Örneğin; otomotiv endüstrisinde 2020 yılına kadar Avrupa’da 8 milyon elektrikli araç ve 1 milyona yakın şarj istasyonunun kurulacağı Avrupa Birliği Strateji Raporunda yer almaktadır. Gelişmiş ülkeler enerji stratejilerini ve sanayi alt yapılarını bu çerçevede şekillendirmekte ve bu doğrultuda yenilenebilir enerji kaynaklarını araştırmaya yönelik çalışmalara büyük destekler vermektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak güneş enerjisinin önemi son yıllarda daha da iyi anlaşılmıştır. Ülkemizin en önemli zenginliklerinden birisi güneş enerjisidir. Ülkemizin sürdürülebilir kalkınma hedefleri doğrultusunda Enerji Teknolojilerinde Yetkinlik Kazanma Stratejisi Raporunda Güneş enerjisi Tübitak tarafından öncelikli desteklenecek araştırma alanları arasında yer almaktadır. Fotovoltaik piller enerji üretiminde endüstriyel ve teknolojik olarak pek çok uygulama alanına sahiptir ve bu piller genellikle saydam bir elektrot kullanılarak üretilir. Bu amaçla fotovoltaik piller üretilirken yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüksek optik geçirgenliğe sahip, termal ve kimyasal kararlılığı yüksek n-tipi saydam iletken oksit ZnO tabanlı (TCO) yarıiletken malzemeleri yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

1.1. İnce Film ve Teknolojideki Önemi

İnce filmler, mikrometreden nanometre boyutlarına kadar uzanan malzeme tabakalarıdır. Nano boyutlu ince filmler, malzemelerin; elektriksel, optiksel, mekaniksel özelliklerinin artırılmasına büyük katkı sağlar. İnce filmlerin nanometre boyutunda üretilmesi malzemelere yeni özellikler kazandırarak düşük maliyetlerde işlevsel verimli küçük sistemlerin geliştirmesini sağlar. İnce film teknolojisi, entegre devre elemanları gibi verimli ve işlevsel küçük sistemleri üretmeyi amaçlar. Haberleşme, tekstil, enerji, elektronik, optik ve yarıiletken/süperiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, hafıza disklerinde, sensörlerde ve bilimsel ve endüstriyel alanlarda ince filmler yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. İnce film teknolojisi özellikle bilgisayarlar, haberleşme cihazları, LED'ler, yüksek çözünürlüklü monitörler, aydınlatma cihazları, bellekler ve kameralar gibi ileri teknoloji gerektiren alanlarda da kullanılır. Yenilenebilir enerji alanında ince film güneş pilleri oldukça önemli bir çalışma konusudur. Güneş pillerinin üretimi için ince film teknolojisi kullanılırken, düşük maliyette yüksek verim elde etmek amacıyla tamamen ince filmden oluşan güneş pillerinin kolay üretimi sağlanır. İnce film teknolojisiyle üretilen güneş pil çeşitlerini şu şekilde sıralayabiliriz; tandem güneş hücreleri, kuantum noktalı güneş pilleri, ara-bant güneş pilleri ve çok katmanlı güneş pilleri. İnce film teknolojisi için laboratuvar ortamında geliştirilen ürünler kolaylıkla ve rahatlıkla uygulanabilir ve seri üretime olanak sağlamaktadırlar. İnce film üretimi, entegre edilecek malzeme için pahalı olmayan, kaplanmak istenen malzemeye göre kolayca biriktirme işlemi yapılabilen bir yöntemdir.

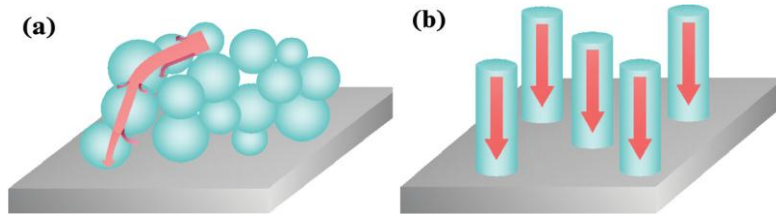
1.2. ZnO tabanlı (TCO) yarıiletken malzemeler

Günümüz modern dünyasında temel enerji kaynağı olarak petrol, doğal gaz ve kömür gibi tükenebilir fosil yakıtları kullanılmaktadır. Yakın gelecekte bu sınırlı fosil yakıtlar tükenecektir. Bununla birlikte bu kaynaklar enerji üretiminde yüksek karbon salınımlarıyla sera gazı etkisi yaratmakta ve doğaya zarar vermektedir. Bu sebeple alternatif temiz enerji kaynaklarının verimli bir şekilde kullanımı zorunlu hale gelmiştir. Günümüzde en önemli alternatif enerji kaynaklarından biri olan güneş enerjisine yönelik çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (Rai ve ark., 2012). Enerji üretiminde fotovoltaik piller endüstriyel ve teknolojik olarak pek çok uygulama alanına sahiptir ve bu piller genellikle saydam bir elektrot kullanımını gerektirir. Bu amaçla fotovoltaik piller üretilirken yüksek optik

geçirgenliğe ve elektriksel iletkenliğe sahip olabilen, termal ve kimyasal kararlılığı yüksek n-tipi saydam iletken oksit (TCO) yarıiletkenleri tercih edilmektedir (Ramirez ve ark., 2013). Kalay katkılı indiyum oksit (ITO) ve flor katkılı kalay oksit (FTO) en çok kullanılan ve tercih edilen TCO malzemelerdir. Fakat ITO indiyum kaynaklarının sınırlı olması, yüksek zehirlilik, düşük kararlılık ve yüksek maliyet gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Buna karşılık indiyum içermeyen FTO filmlerinin kullanımı, bu malzemenin ITO'ya göre daha düşük olan iletkenliği ve kimyasal kararlılığı sebebiyle sınırlıdır. Bunlardan başka daha ekonomik ve kolay şekilde üretilebilen çinko oksit (ZnO) tabanlı malzemelerde son zamanlarda dikkat çekmektedir. ZnO kimyasal ve termal yönden optoelektronik cihazlarda kullanıma uygundur (Liu ve ark., 2013). Oda sıcaklığında ZnO, 60 meV gibi büyük eksiton bağlanma enerjisine ve 3.37 eV gibi geniş bant aralığına sahip yarıiletken bir malzemedir. Dolayısıyla, optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleriyle ZnO çok farklı teknolojik alanlarında kullanılma potansiyeline sahiptir.

1.3. Literatür özeti

Özellikle son yıllarda, 1D nanoyapıların araştırılması fizik, kimya ve malzeme biliminin en çok ilgi gösterdiği konulardan birisi olmuştur. Bu özel yapılar geniş yüzey alanlarına ve yüksek verimlilik değerlerine sahip yeni nesil güneş hücrelerinin tasarlanmasını sağlamaktadır. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi nanopartiküllü ince filmlerle kıyaslandığında 1D nanoyapıları elektron geçişini tek eksen doğrultusunda daha verimli bir şekilde gerçekleştirmektedir (*Yogamalar ve ark., 2013 ve Han ve ark., 2012*).



Şekil 1.1 Elektron geçiş yollarının kıyaslanması: (a) nanopartiküllü ince film yapısı, (b) 1D nanoyapısı (*Han ve ark., 2012*)

1D nanoyapıların elektron mobilitesi yaygın olarak kullanılan nanopartiküllü yarıiletken filmlere göre birkaç kat daha fazladır ve yüksek verimlidir (Çizelge 1) (Yu ve ark., 2009). 1D nanoyapılı filmler geometrik avantajlarından dolayı elektrik ve optik özellikleri bakımından geleneksel üç boyutlu filmlere göre daha üstün özellikler sergilemektedir.

Çizelge 1.1. 1D nanoyapılı ve nanopartiküllü ince film yapılarında elektron mobilite değerleri

| Nanomalzemeler | Elektron mobilitesi ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) |
|---|---|
| SWCNT | $7.9-10 \times 10^4$ |
| Si nanotel | 1000 |
| Ge nanotel | 600-700 |
| ZnO nanotel | 1-5 |
| ZnO nanopartiküllü ince film | 0.017-0.066 |
| TiO ₂ nanopartiküllü ince film | $<10^{-3}$ |

SWCNT: tek duvarlı karbon nanotüp

Isıl işlem ve düşük basınç uygulanarak ve/veya farklı katkı elementleri kullanılarak nanoyapılı ZnO filmlerinin sahip olduğu bazı optik ve elektriksel özellikler geliştirilebilir. Katkılama yapmak malzemelerin fiziksel özelliklerini geliştirmek için kullanılan kolay ve en etkili yöntemlerden biridir (Hosono, 2007). Son yıllarda ZnO ince filmlerinin özelliklerini geliştirmek amacıyla, Sn (Sun ve ark., 2011), Ti (Raut ve ark., 2012), Cu (Wang ve ark., 2011), Ni (Mahmoud ve ark., 2011), Fe (Wang ve ark., 2013), Co (Wang ve ark., 2010), Ga (Lim ve ark., 2013), In (Guo ve ark., 2011), Al (Chong ve ark., 2012) gibi farklı elementlerin katkılanmasıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır (Mani ve ark., 2014). Bu amaçla ZnO ince filmlerini üretmede şimdiye kadar kimyasal buharla depolama yöntemi (metal organik buhar faz epitaksi (MOVPE) (Tabares ve ark., 2013), kimyasal buhar depolama (CVD) (Ying ve ark., 2011), buhar-sıvı-katı faz (vapor-liquid-solid) (Song ve ark., 2013)) gibi yöntemler pek çok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır. Bu metotların pek çoğu geniş yüzeylere kaplama imkânı ve düşük üretim maliyeti sağlamak

için uygun değildir. Günümüzde ise elektronik cihazların temelini oluşturan yarıiletken malzemelerin basit, ekonomik ve geniş yüzeylerde üretimine imkân veren tekniklerle üretilmesi önem taşımaktadır. Kimyasal püskürtme (ultrasonik sprej piroliz) yöntemi geniş yüzeylerde verimli malzeme üretimi ve maliyet bakımından diğer yöntemlerden daha ucuz bir yöntemdir (Kenanakis *et al.* 2014).

ZnO içine katkı malzemesi olarak III. ve IV. grup elementlerinin farklı yöntemler kullanılarak katkılanmasına yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda ki çizelgede özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. III. ve IV. grup elementleri katkılanmış ZnO ince filmlerine yönelik çalışmalar

| Katkılanan Tür | Kullanılan Sentez Yöntemi | Gözlenen Sonuç | Kaynak |
|------------------|---|---|----------------------------|
| | Darbeli Lazer Depolama (PLD) | - Al katkısıyla resistivity (r_o) düşmüştür ve % 4 Al' de $(r_o)_{\min} = 2 \times 10^{-4} \Omega.cm$ dir, - Transmittance $T > 80'$ dir. | <i>Kodu ve ark., 2014</i> |
| Al ³⁺ | Metal Organik Kimyasal Buhar Depolama (MOCVD) | - Yapılan katkılamayla r_o azalmıştır ve $(r_o)_{\min} = 6.2 \times 10^{-4} \Omega.cm$, - % $T = 91$. | <i>Myong ve ark., 1997</i> |
| | Sol-Jel | - Tavlama sıcaklığı arttıkça r_o azalmıştır, - Transmittance % $T = 86.7'$ dir. | <i>Liu ve ark., 2014</i> |
| | Sprej Piroliz | - 550 C ⁰ tavlama sıcaklığında %4 Al katkısında en düşük direnç değeri $(r_o)_{\min} = 6.2 \times 10^{-4} \Omega.cm$ ölçülmüş, - $T > 80$. | <i>Xu ve ark., 2010</i> |

| | | | |
|--|------------------------------|--|----------------------------|
| In ³⁺ | Sprey Piroliz | - Katkıyla $(r_o)_{\min} = 8 \times 10^{-3} \Omega.cm$ lik bir değer gözlenmiştir, - Katkıyla görünür bölgede % T > 85 dir. | Alejandre ve ark., 2012 |
| In ³⁺ , Al ³⁺ | Sprey Piroliz | - $\lambda = 250-1000$ nm aralığında katkılı filmlerde % T = 95, Al katkılı filmlerde % T = 85, - In katkısıyla r_o değeri Al katkısına göre daha çok düşmüştür ve $(r_o)_{\min} = 6.7 \times 10^{-3} \Omega.cm$ olmuştur. | Benouis ve ark., 2007 |
| In ³⁺ | Sprey Piroliz | - Katkıyla $(r_o)_{\min} = 3 \times 10^{-3} \Omega.cm$ lik bir değer gözlenmiştir, - Katkıyla görünür bölgede % T > 85 dir. | Lucio-Lopez ve ark., 2006 |
| | Darbeli Lazer Depolama (PLD) | - Katkıyla r_o artmıştır, $(r_o)_{\min} = 3 \times 10^{-3} \Omega.cm$, - Katkıyla görünür bölgede ki % T azalmıştır. | Holmelund ve ark., 2002 |
| Sn ⁴⁺ | Sprey Piroliz | - Katkıyla UV-görünür bölgede ki % T azalmıştır, - Katkıyla tanecik boyutu artar, - Katkıyla bant aralığı enerjisi 3.1 eV'dan 3.3 eV'a çıkmıştır. | Chahmat ve ark., 2012 |
| | | -Yapılan Sn katkısıyla numune kalınlığıyla birlikte T artmıştır, T > 80. | Chahmat ve ark., 2014 |
| Ga ³⁺ | Sol-Jel | - Katkıyla $(r_o)_{\min} = 2.2 \times 10^{-2} \Omega.cm$ ölçülmüş, - T =90.6 civarındadır. | Mahdhi ve ark., 2014 |
| | " | Yapılan Ga katkısıyla Transmittance % T > 85' dir. | Ebrahimifard ve ark., 2014 |

| | | | |
|------------------|--|---|---------------------|
| Ti ³⁺ | Radyo Frekansı (RF) Manyetron Püskürtme | - Film kalınlığı 30 nm'den 950 nm'ye çıkınca $r_o = 3.94 \times 10^{-2} \Omega.cm$ 'den $r_o = 1.05 \times 10^{-3} \Omega.cm$ 'ye düşmüştür, - Film kalınlığı arttıkça görünür bölge % T 85.4'ten 76.7'ye düşmüştür. -Yapılan Ti katkısına bağlı olarak T azalmış en iyi T değeri %2.8 Ti' de gözlenmiştir. | Chang ve ark., 2011 |
| | | - Katkıyla $(r_o)_{min} = 9.69 \times 10^{-3} \Omega.cm$ lik bir değer gözlenmiştir. | |
| Zr ⁴⁺ | DC Manyetron Püskürtme | - Üretilen filmlere basınç uygulanmış, basınç 2.5 Pa' dan 3 Pa' a çıkınca direnç $r_o = 1.8 \times 10^{-3} \Omega.cm$ ölçülmüştür, - T > 86 civarındadır. | Zhang ve ark., 2009 |
| | Radyo Frekansı (RF) Manyetron Püskürtme | - 210 nm kalınlıklı filimin direnci $r_o = 3.02 \times 10^{-4} \Omega.cm$ ölçülmüştür, - T= 83-86 civarındadır | Liang ve ark., 2008 |
| Si ⁴⁺ | DC Manyetron Püskürtme | - Katkıyla $r_o = 3 \times 10^{-3} \Omega.cm$ 'den $r_o = 6.2 \times 10^{-4} \Omega.cm$ 'ye düşmüştür, - Yapılan katkıyla 300-800nm dalga boyunda Transmittance % T > 80 ölçülmüştür. | Luo ve ark., 2012 |

Katkı malzemesi olarak ilgi çeken geçiş metalleri ile ilgili çalışmalarını özetleyen çizelge aşağıda görülmektedir.

Çizelge 1.3. Geçiş metali katkılı ZnO ile ilgili çalışmalar

| Katkılanan Tür | Kullanılan Sentez Yöntemi | Üretilen Yapı Formu | Katkı Miktarı (%) | Reaksiyon Sıcaklığı (°C) | Gözlenen Sonuç | Kaynak |
|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------------|--|-----------------------------|
| Mn ²⁺ | Spin kaplama ve Sol-Jel | İnce film | 0-3 | 400 | - % 3 oranında Mn katkısıyla ZnO optic band genişliği artmıştır ve değeri 3.43 eV' dur. | <i>Xin ve ark., 2014</i> |
| Co ²⁺ | Radyo Frekanslı (RF) ve Sol-Jel | " | 2-50 | 250-550 | - %3 Mn katkısında Katkıyla % T= 75 olarak bulunmuştur. | <i>Bu, 2014</i> |
| | " | " | 5-25 | - | - Co seviyesi arttıkça %T= 93 den %T= 81' e düşmüştür. | |
| Mn ²⁺ , Sn ⁴⁺ | İyon Ekleme Yöntemi | " | 0-0.1 | - | - %T= 85 ve $r_o = 10^{-3} \Omega.cm$ ölçülmüştür. | <i>Mir ve ark., 2009</i> |
| | | | | | -Mn katkılmasıyla %T= 85 den %T= 80' e düşmüştür. Direnç ise $r_o = 10^4$ den $10^6 \Omega.cm$ ye çıkmıştır. | |
| Fe ²⁺ /Fe ³⁺ | Sol-Jel ve termal Yöntem | " | 0-9 | 180-500 | - Fe katkısıyla elektrik direnç artıyor. Fe değerliğe 3 | <i>Azimirad ve ark.2014</i> |

| | | | | | | |
|----------------|----------------------------------|---|-----|---------|---|----------------------------|
| | | | | | elektronla katkıda bulunuyor. | |
| V^{4+} | Manyetron Püskürtme | " | 0-4 | 200-600 | - V katkısıyla r_o keskin bir biçimde azalmıştır $200^0 C'$ de $(r_o)_{min} = 5 \times 10^{-4} \Omega.cm$ ve $600^0 C'$ de $(r_o)_{min} = 1 \times 10^{-3} \Omega.cm$ dir. $200^0 C'$ nin altında % T= 83 olarak bulunmuştur. | <i>Okuda ve ark., 2014</i> |
| | | | - | 100-600 | - O_2 ve N_2 un V katkılı ZnO filme etkisi araştırılmış. $500^0 C$ nin üzerinde 400-1100 nm görünür ışık boyunda % T= 80 olarak bulunmuştur. $-(r_o)_{min} = 5 \times 10^{-4} \Omega.cm$ ölçülmüştür. | <i>Chiba ve ark., 2014</i> |
| Cu^+/Cu^{2+} | Kimyasal Sprey Püskürtme Tekniği | " | 0-3 | 335-435 | - Kristal yönelimi c eksenine boyunca (002) düzlemine paralel olup yapılan katkıyla % T= 80 ila 90 civarında olmuştur. | <i>Mhamdi ve ark. 2014</i> |

| | | | | | | |
|------------------|--|---|---|----------|--|-----------------------------|
| Ni ²⁺ | " | " | - | room-400 | - 473 K de $(r_o)_{\min} = 7.7 \times 10^{-3} \Omega.cm$ ölçülmüştür. Görünür bölgede %T= 90 dır. | <i>Li ve ark. 2007</i> |
| | Sprey Proliz | " | - | - | -Ni/Zn oranı 0.002 olduğunda minimum $(r_o)_{\min} = 2 \times 10^{-3} \Omega.cm$ ölçülmüştür. -%T=75 ve 85 olarak bulunmuştur. | <i>Bouaoud ve ark. 2013</i> |
| Nb ⁵⁺ | Darbeli Lazer Depolama (PLD) | " | - | 100-500 | - 350 ⁰ C de $(r_o)_{\min} = 5 \times 10^{-4} \Omega.cm$ ölçülmüştür. Görünür bölgede %T= 85'in üzerinde bulunmuştur. | <i>Lin ve ark. 2009</i> |
| Ta ⁵⁺ | Radyo Frekanslı (RF) Manyetron Püskürtme | " | - | 350-450 | - 400 ⁰ C de $(r_o)_{\min} = 3.5 \times 10^{-4} \Omega.cm$ ölçülmüştür. Görünür bölgede %T= 90'in üzerinde bulunmuştur. | <i>Feng ve ark. 2009</i> |

| | | | | | | |
|------------------|--|-----------|---|---------|---|-------------------------|
| | Radyo Frekanslı (RF) Manyetron Püskürtme | İnce film | - | 25-400 | - Katkıyla $(r_o)_{\min} = 8 \times 10^{-3} \Omega.cm$ lik bir değer gözlenmiştir, - Katkıyla görünür bölgede % T > 85 dir. (% T) > 80 dir. | Soumahoro ve ark., 2014 |
| Mo ⁶⁺ | Sprey Proliz | " | 3 | 25-400 | - % 1.77 Mo ⁶⁺ katkılı ince filmde $(r_o)_{\min} = 8.9 \times 10^{-4} \Omega.cm$ dir, - Görünür bölgede % T > 80 dir. | Swapna ve ark., 2012 |
| | Darbeli Lazer Depolama (PLD) | " | - | 550-600 | - | Ngom ve ark., 2011 |
| W ⁶⁺ | Radyo Frekanslı (RF) Manyetron Püskürtme | " | 2 | 200-325 | Sıcaklıkla r ve T değerinin arttığını gözlemlemişler. 250 ° C' de $(r_o)_{\min} = 3.54 \times 10^{-3} \Omega.cm$ ve % T=75 dir | Zhang ve ark., 2013 |

Literatürde bulunan ve yukarıda ki çizelgelerde özetlenen farklı katkı türlerinin değişik yöntemler kullanılarak katkılanmasıyla elde edilen ZnO yapılarıyla ilgili çalışmalara bakıldığında III. ve IV. grup elementleri ile geçiş metalleri gibi farklı elementlerin ZnO' e katkılanması ile ilgili çok sayıda sistematik çalışma mevcuttur. Katkı malzemesi olarak en yaygın olarak kullanılan element alüminyumdur. Fakat bazı elementler, örneğin bazı nadir toprak elementleri ve/veya yüksek değerlikli elementler, ile ilgili (Bharati ve ark., 2011,

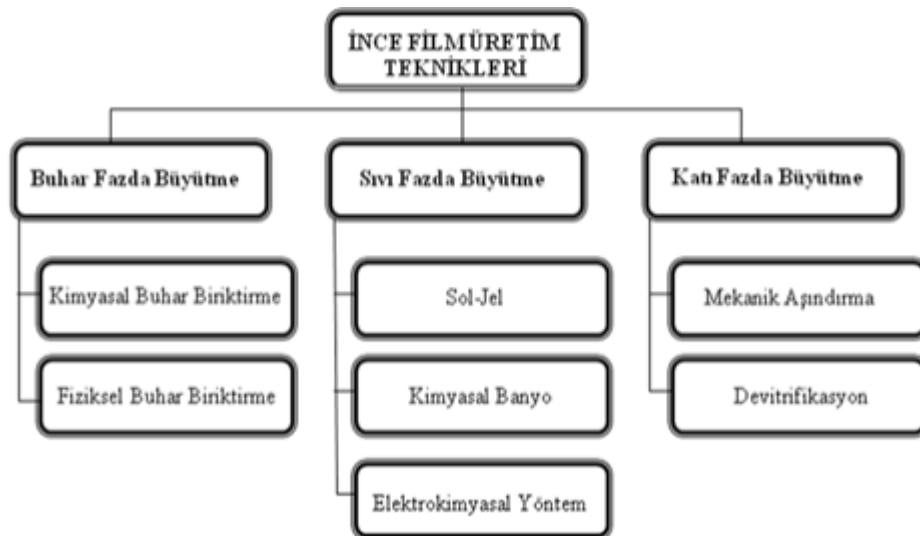
Yongsheng ve ark., 2009, Mereu ve ark., 2013) spray proliz yöntemiyle üretilen az sayıda çalışma mevcuttur. Bu tez çalışmasında ultrasonik spreylere proliz yöntemi kullanılarak nano yapıları ZnO ince filmleri +4' den daha yüksek yükseltgenme basamağına sahip Nb metali ile katkılanacaktır. Katkılama, ZnO kristal örgüsünde yer alan Zn^{2+} iyonlarıyla katkılanan elementin iyonlarının yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Burada, katkı malzemesi olarak düşünülen metal iyonunun Zn^{2+} iyonundan daha küçük iyonik yarıçapa sahip olması önemlidir.

Dörtlü koordinasyonda Zn^{2+} iyonunun yarıçapı 0.74 Å iken, Nb^{5+} 0.69 Å'lık iyonik yarıçaplara sahiptirler (*Weast, 1975-1976*). Bu nedenle katkı malzemesi olarak düşünülen metalin rahatlıkla ZnO kristal örgüsü içine girebilecekleri düşünülmektedir. Diğer taraftan, ZnO, hekzagonal sıkı paketleme yapısına sahip Zn^{2+} ve O^{2-} iyonlarından oluşan iyonik bir malzemedir. Hekzagonal (altıgen) yapı için örgü parametreleri $a=b \neq c$ ve $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$ olduğu bilinir. ZnO' in iyonik yapısı +2 ve -2 iyonik yüklerden kaynaklanır ve iyonik bağ kuvveti iyonların yükleri ne kadar büyük olursa o kadar kuvvetli olacaktır. Kararlılığı ve iletkenliği arttırmak için de yüksek yükseltgenme basamağına sahip katkı metalleri en iyi çözüm yoludur.

Diğer taraftan kristal örgü içerisinde bir iyon çifti için birden fazla etkileşim söz konusudur. ZnO örgüsünde bir iyon ile ona en yakın zıt yüklü dört iyon arasındaki çekime ilaveten aynı yüklü 8 iyonla da itme kuvveti söz konusudur ve bu geometrik etkileşimlerin toplamı Madelung enerjisi olarak ifade edilir. Coulomb çekim enerjisiyle dengelenen madelung enerjisi kararlı yapıyı meydana getirir. Yapılacak yüksek değerlikli iyon katkısı Coulomb çekim enerjisine katkıda bulunarak dengeyi elektriksel iletkenlik lehine çevirir ki buda elektriksel iletkenliğe serbest elektron sayısını artırarak katkıda bulunur (*Borwein ve ark., 1985*). Bu nedenle bu tez çalışmasında elektriksel iletkenlikte kararlılığı sağlamak ve daha iyi iletkenlik değerleri elde etmek için ZnO'e +4' den daha yüksek yükseltgenme basamağına sahip Nb metali tercih edilmiştir. Bu tez çalışmasının amacı; fotovoltaik pillerde saydam iletken oksit (TCO) tabakası olarak kullanılabilen 1D nano yapıları ZnO ince filmlerini literatürde bulunmayan veya çok az kullanılmış olan katkısız ve yüksek değerlikli Nb^{5+} ile katkılayarak (doping) ultrasonik spreylere proliz yöntemiyle üretmek ve üretilen malzemelerin elektriksel ve optiksel özelliklerini araştırmaktır. Bu amaçla katkısız ince film ve Nb^{5+} katkılı 1D ZnO nanoyapılı ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri x-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), mor ötesi-görünür bölge (UV-VIS) spektroskopisi ve dört nokta dc yöntemleri ile yapılacak analizlerle belirlenecektir.

2. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ

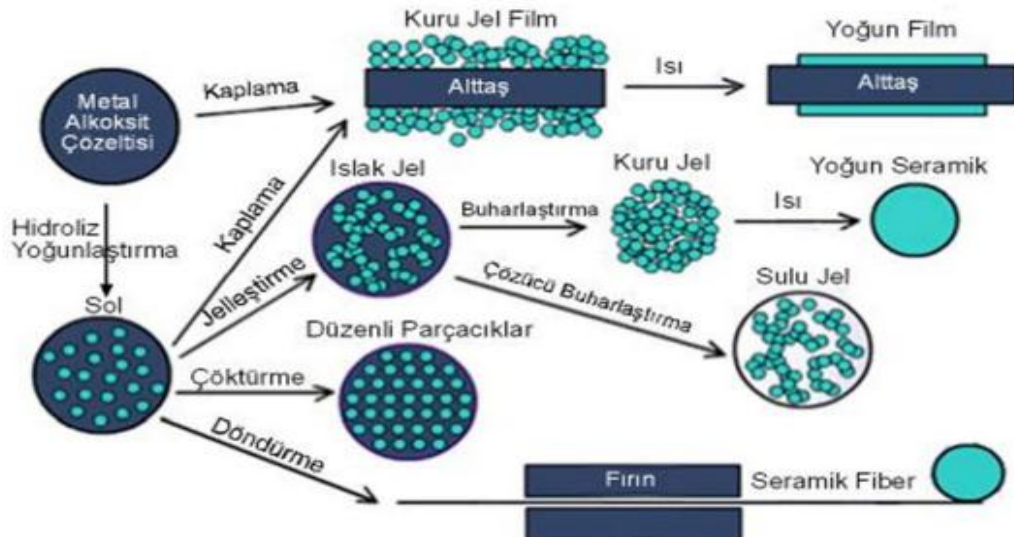
İnce filmler ilk olarak seramik ve cam üzerinde kullanılmış olup, sonraları ise cam yüzeylerin üzerinde güneş pilleri elde etmek için kullanılmışlardır. İnce film üretim teknikleri temel olarak malzemenin yüzeyinde fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirmesine olanak veren teknikler, malzemenin bulunduğu duruma göre şekilde görüldüğü gibi alt gruplara ayrılmıştır.



Şekil 2.1 İnce Film Üretim Teknikleri

2.1 Sol-Jel Yöntemi

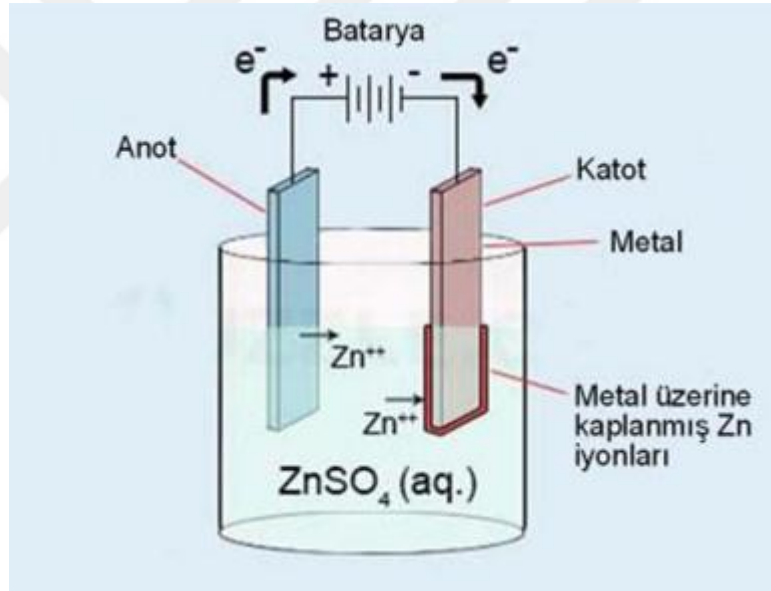
Sol-Jel yöntemi ince film elde etmek için çok kullanışlı bir yöntem olup sol-jel aşamasında sistemdeki malzeme sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapacaktır. Bu yöntemle birçok seramik malzemeler ve cam malzemeler üretilebilir fakat bunlar oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, monolitik seramik ve camlar, ince film kaplamalar, mikro gözenekli inorganik zarlar, seramik fiberler, aşırı gözenekli aerojel malzemeler olabilir. “Sol” için başlangıç malzemesi olarak metal inorganik tuzlar veya metal inorganik bileşenler tercih edilebilir. Katı yapının sürekliliği, jele elastik özellik kazandıracaktır. Bu yöntemin güzel avantajları vardır, yöntemde kullanılan aletler ve malzemeler gayet basit düzeydedir. Sol-jel yöntemiyle kaplanarak elde edilmiş olan filmlerin kalınlığı yüzeyin her yerinde aynı oranda olup saf bir kaplama tespit edilmiştir. Saf ve homojen olan filmlerin düşük ısılarda hazırlanması enerji tasarrufu sağlamak için hazırlanan ortamla etkileşme göstermez. Bu nedenle her türlü geometrik şekillere sahip malzemelerin üzerine kaplama yapılır. En büyük yarar, kaplanan filmin mikro yapısını kontrol ederek kolay şekilde yapılabilmesini sağlamaktır. Bu yöntemde gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırılma indisli filmler yapmak mümkün olacaktır. Fakat bu avantajlarının yanı sıra bu yöntemin bazı dezavantajları da vardır, malzeme maliyeti fazladır bundan dolayı kaplamanın olduğu sırada malzeme kaybı fazla olacaktır. Ayrıca buradaki kimyasal maddeler sağlık açısından zararlı olabileceği gibi filmlerde de kullanılacak olan karbon çözeltilisinin film üzerinde kalma ihtimali çok yüksek olacaktır.



Şekil 2.2. Sol-jel yönteminin aşamaları

2.2 Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi

Elektrokimyasal kaplama yöntemi elektrik enerjisinin harcanarak kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmesi sonucunda kaplama işleminin yapılmasıdır. Çoğunlukla metal veya iletken yüzeylerde metal kaplanması amacı ile kullanılan bir yöntemdir. Bakır-sülfat (CuSO_4), çinko-sülfat (ZnSO_4) sulu çözeltilerinin metal iyonlarını içermiş olan sıvıların içindeki katoda bağlanmış olan iletkenin yüzeyi elektrik alan etkisi ile metal iyonlarla kaplanmaktadır. Çözeltideki iyon dengesinin sağlanması için anot kısmına, kaplanacak metalin katı hali bağlanması ile gerçekleşir. Şekil 2.3' de bu yöntem gösterilmiştir.

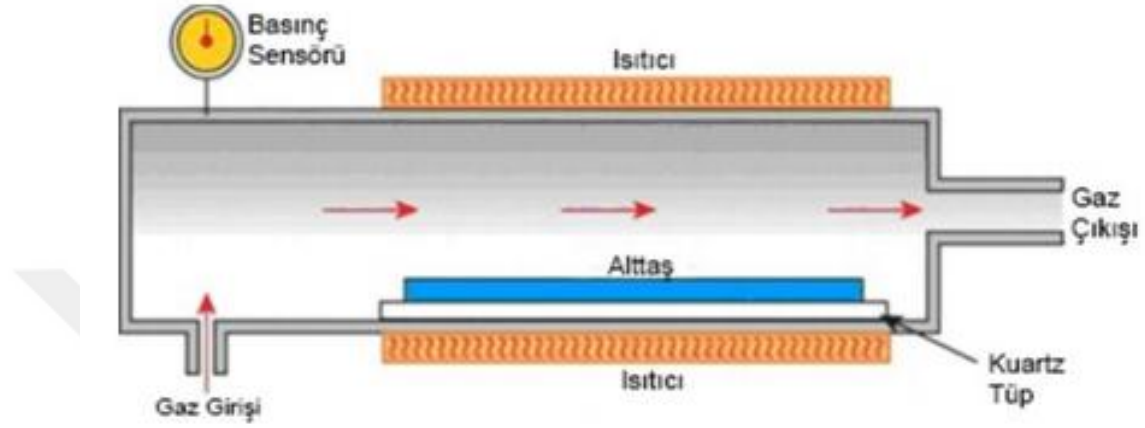


Şekil 2.3 Elektrokimyasal kaplama yöntemi

2.3 (CVD) Kimyasal Buhar Biriktirme Teknikleri

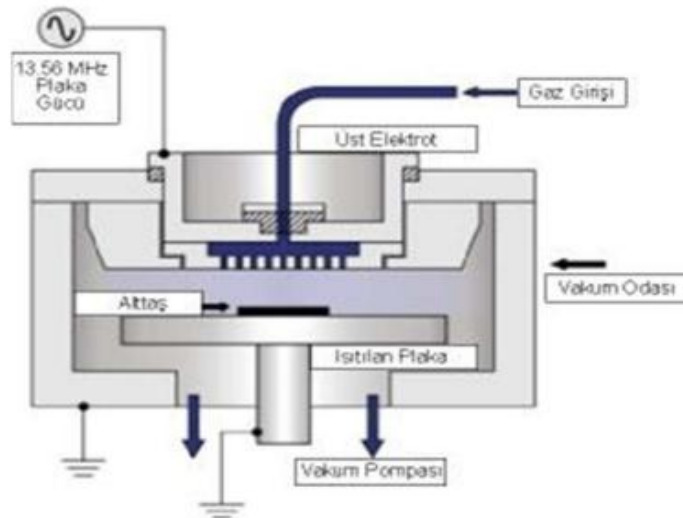
CVD yöntemi gaz fazda olan maddeler için uygun koşullar içerisinde kaplama yüzeyi ile reaksiyon göstermesi ve bu sayede katı filmin elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Kimyasal reaksiyonu enerji alacak reaksiyon olarak düşünebiliriz. Bu durumda kimyasal reaksiyonlar meydana getirmek için ısı, elektrik ve ışık enerjileri gereklidir. Bu yöntem düşük basınç ve vakumlu ortamda yapılır. Genellikle yüksek sıcaklığa ulaşan reaktif odalar veya plazma desteği ile uygulanan bu yöntem silisyum-nitrür (Si_xN_y) ve silisyumdioksit

(SiO₂) gibi dielektrik film kaplamalarında kullanılır. Oluşan bu gazlar stokiyometrik oranları elde edecek şekilde odaya gönderilip ve burada ısıtılarak oda üzerine radyo frekansı elektrik alanı veya yüksek sıcaklıkta bu uygulama ile birlikte reaktif duruma getirilecek olan gazlar tepkime gerçekleştirerek oda üzerindeki film büyümesini oluşturmaktadır. Şekil 2.4' de CVD tekniği gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği

Bu yöntemde tepkime oluşabilmesi için 1000 °C sıcaklık gerekir. Yüksek sıcaklık işleminin kolay olmayışı ve sistemlerin ömrünü azaltmasından ötürü bunlara alternatif olarak plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) teknikleri tercih edilir. Bu oluşan sistemlerde tepkime enerjisi 13,56 Mhz'lik radyo frekansı (RF) elektrik alanı ile sağlanmaktadır. Oda 300 °C civarında ısıtılarak tepkime gazları RF gücü ile iyonlaştırılmış olur ve bu tepkime için gerekli sıcaklık moleküler düzeyde plazma ile sağlanarak oda ısıtılmadan da tepkime gerçekleştirilebilir. PECVD sistemi Şekil. 2.5' de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.5. Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Sistemi

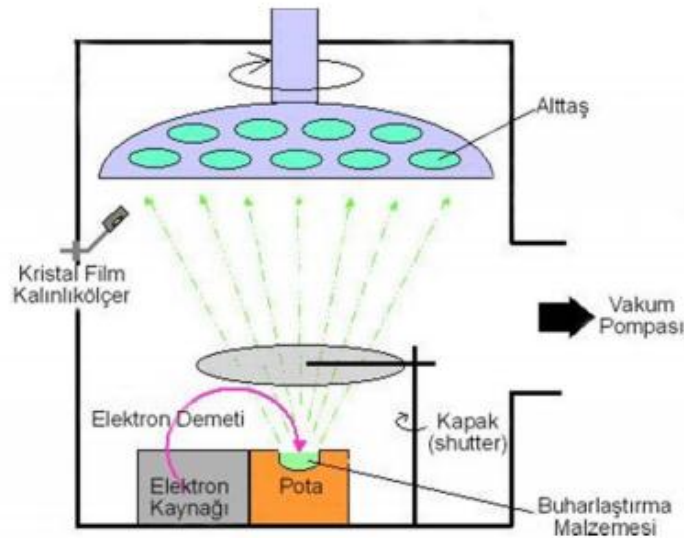
2.4. (PVD) Fiziksel Buhar Biriktirme Teknikleri

Bu sistem vakumlu ortamda kaplanması istenen malzemeyi buharlaştırma ya da atomik, moleküler şekilde koparılıp oda (alttaş) üzerine kaplanma olayına dayanır. Bu yöntemlerde kaplanması istenen malzeme vakumlu ortamda iyon demeti, elektron demeti ile ya da ısı olarak buharlaştırma işlemi ile yapılır ve kaynak karşısında yerleştirilen alttaş üzerine kaplanması sağlanır. Bundan farklı şekilde plazma ortamındaki ağır iyonlar ile kaynak malzemelerini (hedef malzemeleri) dövmesinin, kaynaktan koparılmış atomun ve moleküllerin oda üzerinde tutunmasını sağlayan “Sputter (saçtırma)” tekniği uygulanmaktadır.

2.5. Elektron Demeti Buharlaştırma Tekniği

Bu yöntemde, ısıtılan metal tabakadan ortaya çıkmış elektronlar yoğunlaşarak demet halinde kullanılır. Burada demet halinde olan malzeme manyetik alanlar ile bükülerek kaynak malzemenin olduğu yere gönderilir. Malzemenin yüksek sıcaklığa çıkmasına neden olan elektron demet enerjisi sayesinde buharlaşma sağlanır. Bu teknik ile metal, alaşım, dielektrik malzemelerin buharlaşma işlemi yapılabilir. Teknik genellikle metallerin kaplanması için kullanılır.

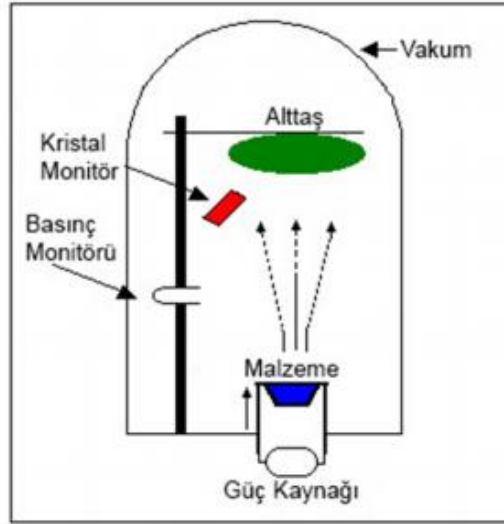
Şekil 2.6’da elektron demeti ile malzeme buharlaştırmasını anlatan yapı gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Elektron demeti buharlaştırma tekniği

2.6 Termal Buharlaştırma Tekniği

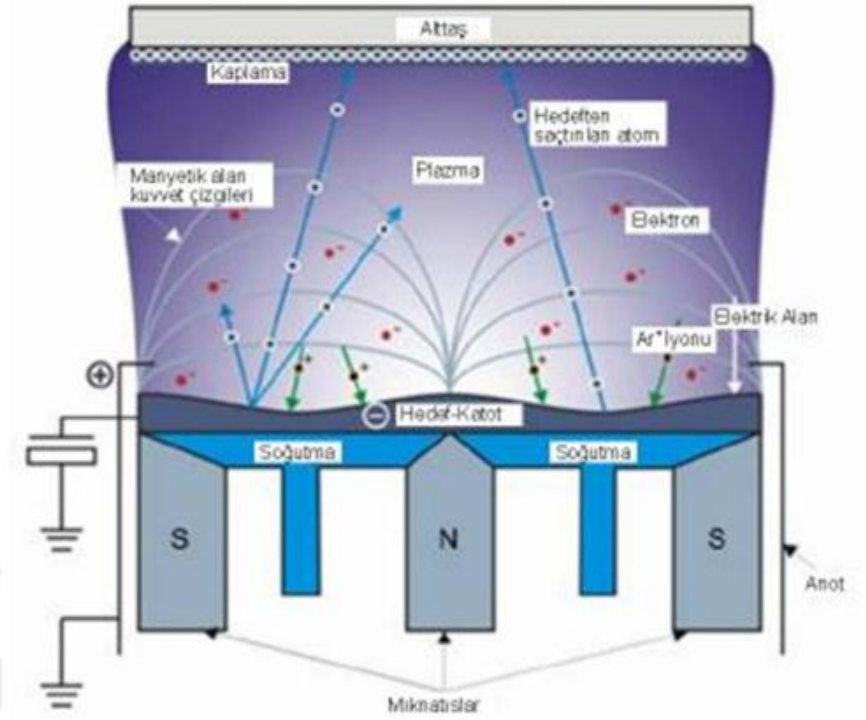
Bu teknik, yükselmiş vakumlu bir ortamda kaplanması istenen malzemelerin buharlaştırma esasına dayanarak fiziksel buhar toplama yöntemi olarak da bilinir. Bulunan vakumlu ortamda yüzeyinden yüksek akım geçiren pota elektriksel akımla ısıtılır ve bu sayede içinde bulunan malzeme eriyip buharlaşması sağlanır.



Şekil 2.7 Termal buharlaştırma tekniği

2.7 Magnetron Sputter Yöntemi

Bu yöntem enerjili parçacıklar ve hedef olan malzemelerden atomu ve molekülü kopartma işlemi olarak bilinir. Koparılan parçacıklar odaya ulaşır ve kaplama işlemi gerçekleşir. Burada bu yöntemle benzer şekilde fiziksel olaylar gerçekleşir. Bu kaynakta plazmanın güçlenmesi için farklı mıknatısları bulundurur. Kaynağın dış kısmında nötr elektrotlar, orta kısımda negatif elektrotlar bulunur. Uygulanan bu işlemin gazı genel olarak argon gazıdır. Argon gazının büyük atom ağırlıklarına sahip olmasından ve hiçbir malzeme ile reaksiyona girmemesinden dolayı tercih sebebidir.



Şekil 2.8 Magnetron sputter yöntemi

Metal oksit ya da metal nitrür hedeflerini kullanarak reaktif olmayan ortamlarda magnetron sputter olayı gerçekleştirilebilir. Ancak ağır Ar^+ iyonları çarpması ile metal atomlarının ve oksijenlerin arasındaki bağlarda kırılma olayı izlenebilir. ZnO filmin oluşmasında oksijen eksikliğinden dolayı oluşmuş kusurlu yapıların varlığı görülmüştür. Oksijenin eksikliğinden film elektriksel direncini düşüren, n-tipi iletkenliğin ise artırılmasını sağlayan durumlar olacaktır. Oksijenin eksikliğinden ötürü oluşmuş olan filmin Zn (çinko) bakımından zenginleşmiş olduğu ve çinkonun kolay iyonlaşması aynı zamanda kolay elektron verebilecek yapıda olduğu için n-tipi iletkenlik durumu artar. Bu işlem sırasında harcanan oksijenin miktarına göre Zn/O oranı incelenen çalışmalarda oksijensiz uygulanan sputter işlemi oksijendeki miktarın eksik kaldığını öngörmüş olup ve bu çalışmada argon gazının (Ar) akışına ilave edilen O_2 gaz miktarı ile buradaki oran "1"e çok yaklaştığından dolayı, optimize edilebilirliği anlaşılmıştır. Reaktif sputter işleminde O_2 gazının miktarındaki artış filmin yüzeyindeki morfolojisini düzenlemiştir. Filmin kalitesindeki değer bu şekilde artmıştır.

2.8 Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi(USP)

Bu yöntem ilk olarak Grenoble Nükleer Araştırma Merkezinde (CENG) geliştirilmiş olup 1971 yılında Pirozol tekniği ismi ile patentini alınmıştır. Chamberlin ve Skarman tarafından güneş pilini uygulamalarda kullanabilmek için CdS ince filmlerinin 1966'da elde edilmesiyle uygulanmış ve sonrasında SnO_x, In₂O₃, PbO, ZnO, ZrO₂, YSZ, Indium Tin Oxide (ITO) gibi birçok materyallere uygulanmıştır. USP yöntemi, elde edilmiş film için hazırlanacak sulu çözeltileri karıştırarak sıcak tabanın üzerine, havaya azot gazının yardımı ile püskürtülmesi olayıdır. Sprey piroliz yöntemi ince film elde etme metotları arasında kolay ve en ucuz olanıdır. Ultrasonik sprej piroliz yöntemi film kalitesi, film kalınlığı, taban sıcaklığı, püskürtme oranı gibi deneysel parametreler ile değişebilir. Püskürtme başlığında alt taban uzaklığı, püskürtmedeki başlığın çapı, saf su oranı, hidroklorik asit gibi parametrelerin yüksek kalitede filmleri elde etmek için önemli olmuştur. Püskürtülen çözeltide damlacık büyüklüğü, film kalitesi üzerinde büyük etki sağlar.

USP yöntemi temelde 4 kısımdan oluşur. Bunlar;

1. Ultrasonik dalgaların konumu ile başlangıçtaki çözeltilerin aerosol damlacıkları oluşum aşaması,
2. Damlacık taşıyıcı gaz ile fırına verilerek 200 °C üzerindeki sıcaklık alanına girmiş bölge üzerinde buharlaşmanın ve çekilmenin gerçekleştirilmesi,
3. Termal bozunması olay veya redüksiyon olay aşaması,
4. Partikülün oluşumu aşamalarıdır.

Aerosol oluşumu prosesin temelini oluşturur. Başlangıçtaki çözeltiden aerosol damlacıkların oluşması ve gerçekleşen yüksek frekansta (10kHz-100MHz) ultrasonik dalga ile durumun gerçekleşmesidir. Bu dalga başlangıçtaki çözelti sıvısının yüzeyinde ve ortamın gaz yüzeyi arasına gönderilecek damlacıklar oluşmasını sağlar. Aerosol oluşmasını takip eden durumda damlacıkların taşıyıcı gaz yardımıyla fırın ortamına gönderilir. 200 °C ve üzeri sıcaklıktaki alana girebilen aerosolde çökme, buharlaşma/kuruma, parçalanma damlacıktaki seviyede gerçekleşmektedir. Burada oluşmuş olan difüzyon, eş zamanlı olarak çözünen ve çözücüde gerçekleşecek, yüzeyin ve hacimin çökmesinin aşamasında bozunma veya redüksiyon sayesinde partikülün oluşmasına neden olacaktır. Bu durumlar aerosol damlacığı ile ortamın arasında kütle ve ısı etkileşimleri sonucunda gerçekleşir. Ürün özelliklerini; başlangıçtaki çözeltilerin konsantrasyonu, fiziksel özellikleri,

ultrasonik atomizör frekansı, çalışma sıcaklığı, aerosolün fırında bulunma süresi ve damlacığın boyutu etkiler.



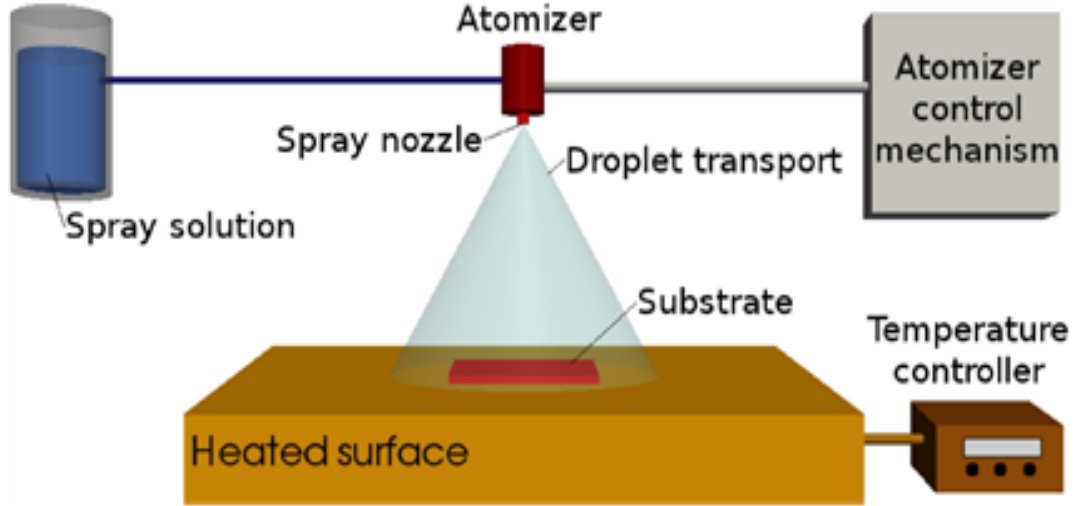
3.DENEYSEL SİSTEMLER VE DENEYLERİN YAPILIŞI

3.1 Giriş

Bu tez çalışmasında, fotovoltaik pillerde saydam iletken oksit (TCO) tabakası olarak kullanılabilen 1D nano yapılı ZnO ince filmlerini katkısız ve Nb metaliyle katkılayarak ultrasonik spreylendirme yöntemiyle üretilen ZnO ince filmlerinin elektriksel ve optiksel özelliklerini araştırılacaktır. Bu amaçla katkısız ve Nb⁵ katkılanan 1D Çinko oksit nanoyapılı ince filmlerinin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri x-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), mor ötesi-görünür bölge (UV-VIS) spektroskopisi ve dört nokta dc yöntemleri ile yapılacak analizlerle belirlenecektir.

3.2 Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemiyle Numune Üretimi

Ultrasonik spreylendirme yöntemi dört ana aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada gaz ara yüzeyine uygulanmış ses ötesi dalgaların ve başlangıç çözeltisi ile aerosoldeki damlacıkların oluşturulmasıdır. Damlacıklarda azot (N₂) ve redüklenme istenmesinden ötürü hidrojen (H₂) gazının veya atmosfer gazının eşliği ile fırın içerisine belirli bir akıştaki oranlarıyla taşınmaktadır.



Şekil 3.1 Sprey Piroliz sistemi

Burada sistemi üç ana bölgeye ayırabiliriz.

1. Başlangıçtaki çözeltinin atomizasyonu,
2. Damlacıktaki aerosol transferi,
3. Damlacığın buharlaşma, tabana yayılma, kurutulma ve filmin büyümesi aşamalarıdır.

3. 3 Deneyde Kullanılan Malzemeler

ZnO kaynağı olarak kullandığımız $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzundan yola çıkarak USP yöntemi ile ZnO filmi büyütme sürecini sol çözeltisi hazırlanması ve spreylendirme aşamaları olmak üzere iki ana başlıkta inceleyebiliriz.

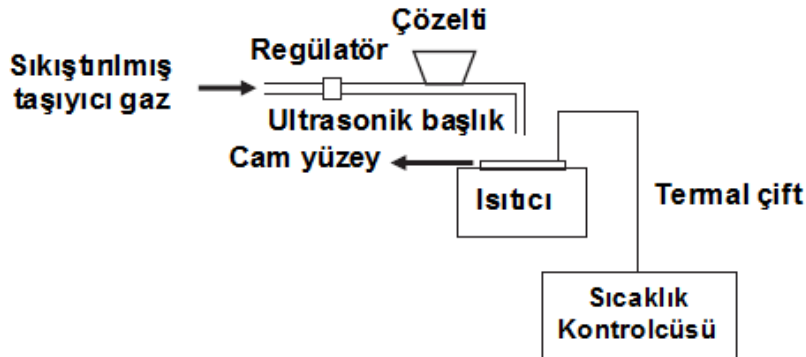
3. 3. 1 Sol çözeltisi hazırlanması

ZnO filmi hazırlanmasında kullanılan çözücünün inorganik tuzları çözebilmesi için yüksek bir dielektrik sabitine sahip olması gerekir. Genellikle, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol (isopropanol, IPA), 1-bütanol ve 2-metoksietanol gibi düşük karbon sayılı alkoller çözücü olarak kullanılırlar. $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ alkolik ortamda $Zn_x(OH)_y \cdot (CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ yapısında hidroksit çinko asetat kompleks yapıları oluşturur. Oluşan bu kompleks yapılar hidroliz olur ve ZnO nanoyapılarını içeren solların oluşumunu sağlayan inorganik polimerizasyon gerçekleşir (Liao ve ark., 2013). $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

ve alkolden oluşan karışım ortamında alkanolaminler (mono-, di-, tri-etanolamin) gibi fonksiyonel gruplara sahip kimyasal türler şelat ligandı olarak görev yaparlar. Bu şelat ligantları alkolik ortamda çinko tuzlarının çözünmesini kolaylaştırırlar. Bu şelat ligantlarının olmadığı ortamda $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın alkolde çözünürlüğü düşüktür. Şelat ligantları çözünmenin tamamlanmasına ve solün kararlı olmasına yardımcı olurlar ve $Zn(OH)_2$ türlerinin hızlı bir şekilde çökmesini engelleyerek kararlı bir ortam oluşmasını sağlarlar. Alkanolaminlerin amino ($-NH_2$) ve/veya hidroksil (OH^-) grupları, alkoksit (RO^-) yapılarında bulunan metal atomlarını (Zn^{2+}) koordine ederek çözünürlüğünü artırır ve metal alkoksitlerini ($Zn-OR$) hidrolize karşı kararlı hale getirirler. $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın 2-metoksietanol içerisindeki çözeltisi başlangıçta bulanıktır fakat monoetanolamin (MEA) ilavesi ile çözelti homojen açık berrak bir hal alır. MEA, çift dişli bir liganttır ve ya iki uçtan Zn^{2+} katyonuna bağlanarak koordine eder ya da her iki diş ucundan birer tane Zn^{2+} katyonuna bağlanarak iki metal arasında köprü oluştururlar. MEA, Zn^{2+} katyonları ile kompleks oluşturarak, kondenzasyona uğramalarını geciktirirler. MEA ortamının pH değerini yükseltir ve böylece ZnO oluşumunu kolaylaştırır. Zn^{2+} Lewis asidi merkezi için üç nükleofilik tür (MEA, OH^- ve CH_3COO^-) yarışır. Bir OH^- grubunun atağı ile Zn-oxo-asetat türleri oluşur (*Chakrabarti ve ark., 2004*). Sentez aşamaları kısaca yukarıda açıklanan sol çözeltisi ZnO nano yapıların üretilmesi için USP sisteminde kullanılır.

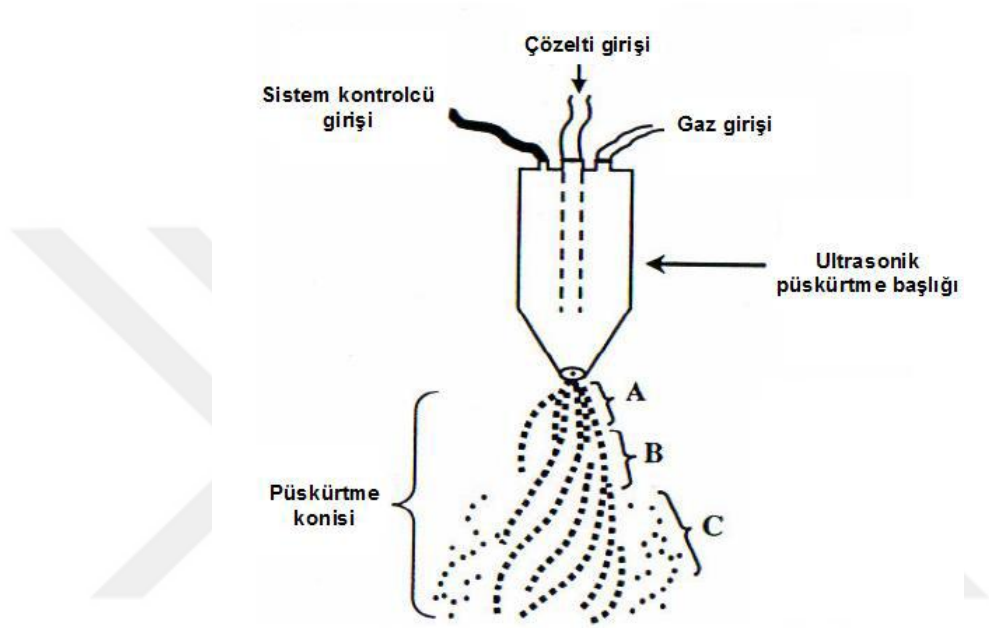
3. 3. 2 USP ile ZnO nanoyapıların hazırlanması

Aşağıda şematik gösterimi verilen USP sistemiyle aşağıda örnek olarak verilen reaksiyon gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 Sprey piroliz sisteminin şematik gösterimi

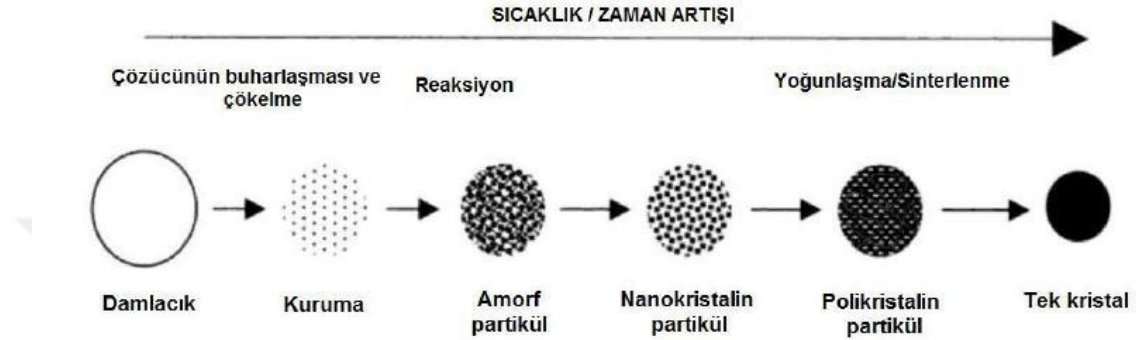
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ başlangıç maddesinden yola çıkarak USP yöntemi ile cam yüzey üzerinde gerçekleşen ZnO film büyütme sürecini aşağıdaki gibi özetleyebiliriz. Öncelikle ultrasonik sprey vasıtasıyla atomize olmuş sol çözeltisi taşıyıcı gaz vasıtasıyla ısıtıcı tabla üzerinde sabit bir sıcaklık değerinde tutulan cam yüzey üzerine püskürtülür.



Şekil 3.3 USP yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve aerodinamiğinin şematik gösterimi

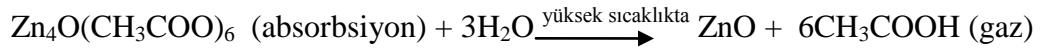
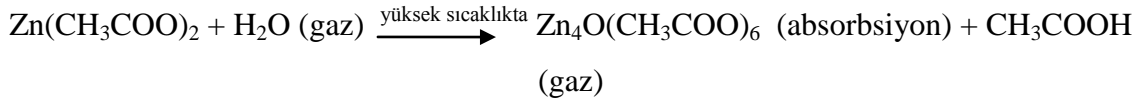
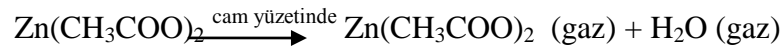
Sistemde yer alan püskürtme başlığı, püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılmıştır. A bölgesinde, çözelti, taşıyıcı gaz yardımıyla başlığın ucundan ivmelendirilir (tez çalışmamızda taşıyıcı gaz olarak atmosfer gazı kullanılmıştır). Akış girdaplı ve koni şeklindedir. Damlacıklar sıkışık haldedir. B bölgesinde, atmosfer gazı girdaplı akış yapan çözeltiye kesme kuvvetleri uygular ve sonuçta atomize damlacıklar oluşur. Damlacıkların hızı, A bölgesindekiyle göre daha düşüktür. Akış püskürtücünün ucundan B bölgesinin sonuna kadar bir helis görünümündedir. C bölgesi tabana daha çok yakındır. Bu yüzden istenmeyen bir durum ortaya çıkarmaktadır. Bu bölgenin oluşumu, püskürtücü ucundaki aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortulardan kaynaklanmaktadır. Tortuları önlemek için her püskürtme işlemi sonunda püskürtücüden saf su geçirilerek püskürtücü temizlenmiştir.

Bölgedeki damlacıkların hızı A ve B bölgesindeki damlacıkların hızlarından daha düşüktür. Bu nedenle, çözelti geniş bir yüzeye dağılmaktadır ve daha küçük parçalar ayrılmaktadır. Damlacıklar sıcak tabana ulaştığı anda, kimyasal ayrışmanın olduğu piroliz işlemi meydana gelir (*Tosun ve ark., 2008*).



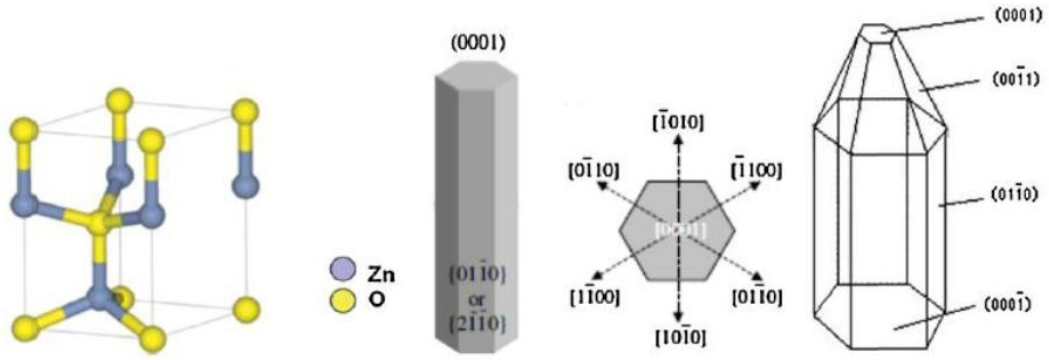
Şekil 3.4 Piroliz prosesinin şematik gösterimi (*Gogotsi ve ark., 2006*).

Piroliz olayında ise yüksek taban sıcaklığı ve yapıda yer alan H₂O etkisiyle buharlaşma gerçekleşir. Böylelikle Zn(CH₃COO)₂ gazının tabana teması sağlanmış olur. Yüksek sıcaklık ve H₂O etkisiyle taban üzerinde ZnO kristali çökmeye başlar ve eş zamanlı olarak CH₃COOH gazı oluşur (*Ma ve ark., 2014*). Böylelikle tabana çöken ZnO nano yapısının oluşum aşaması şematik olarak aşağıdaki gibi yazılabilir;



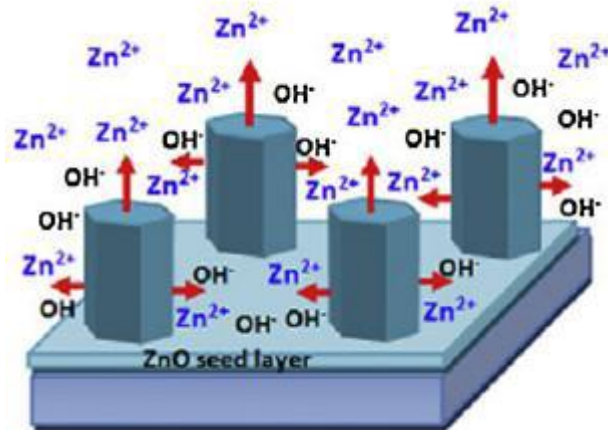
Reaksiyon esnasında kullanılan yüksek sıcaklığın piroliz etkisi ilk oluşan ve tabanda yer alan ZnO düzensiz kristallerin nanoçubukların büyümesi için kısmen çekirdek (nuclei) ortamı gibi davranır. Piroliz işlemi esnasında sıcaklığın artmasıyla Zn₄O(CH₃COO)₆ çözünür ve ZnO'nun tabanda kritik birikimi ZnO çekirdeklerinin üst üste binerek arayüzey serbest enerjisini düşürür. Çünkü yüzeydeki moleküller enerjik olarak daha içte bulunan

düzenli ve istiflenmiş moleküllere göre daha az kararlıdır (entropileri daha yüksektir). (0 0 1) yüzeyi diğer yüzeylerden daha düşük enerjili olduğu için, ZnO nanoçubuklarının büyümesi c-ekseni doğrultusunda gerçekleşir (Chae ve ark., 2010)



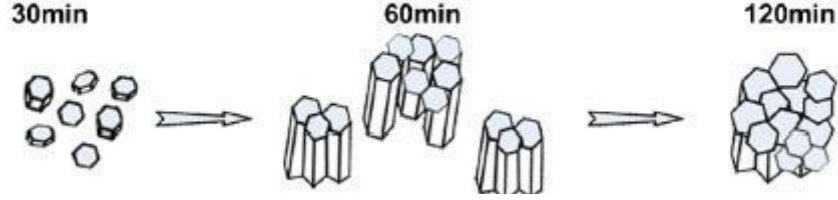
Şekil 3.5 Hekzagonal ZnO yapısı ve (0 0 1) doğrultusu

ZnO nanoçubukları belli sıcaklıklarda hızlı bir şekilde büyür, çünkü bu sıcaklıklarda reaksiyon çözeltisi yüksek konsantrasyonda $Zn_4O(CH_3COO)_6$ (absorbsiyon) + $3H_2O$ içerir. Bu esnada, çözeltinin pH değeri, ZnO'in izoelektronik pH noktasının (~8.7–10.3) çok altındadır ve ZnO kristalleri pozitif yüklüdür. Pozitif yüklü ZnO çözeltideki negatif yüklü iyonlar için bir çekim merkezidir ve nanoçubukların büyümesini hızlandırır (Xu ve ark., 2010).



Şekil 3.6 ZnO nanoçubuğunun (0 0 1) doğrultusunda büyümesi

Diğer taraftan yapılan çalışmalar taban sıcaklığının yanı sıra püskürtme hızının ve sol çözelti miktarının oluşan nanoyapıya doğrudan etkisinin bulunacağını göstermektedir (Kenanakis ve ark., 2014).



Şekil 3.7 ZnO nanoçubuğunun (0 0 1) doğrultusunda büyümesine sol miktarı etkisinin şematik gösterimi

3.4 Cam Altlıklar ve Yüzeylerinin Temizlenmesi

Cam altlık olarak mikroskop camı kullanıldı. Kaplama işlemi öncesinde her bir mikroskop camı deterjanlı su ve fırça yardımıyla yıkanarak önce musluk suyu ile sonra saf su ile durulandı. Ön temizlik işlemi yapılan cam altlıklar daha sonraki aşamada kral suyu olarak bilinen HCl-HNO₃ asit karışımında, çeker ocak ortamında, yaklaşık 24 saat bekletildi. Asit çözeltisinde çıkarılan cam altlıklar saf su ile durulama işlemi sonrasında sırasıyla etanol ve saf su çözeltilerinde ultrasonik banyo ortamında 15'er dakika süreyle bekletildi ve sonrasında yüksek basınçlı azot gazı ile kurutularak kullanıma hazır hale getirildi. Her bir cam altlığın nihai temizlenme işlemi kaplama işleminin hemen öncesinde yapıldı.

3.5. ZnO Tohum Tabakasının Üretilmesi

Yüzey temizliği yapılan cam altlıklar üzerine tohum tabakası kaplama için stok sol çözeltileri hazırlandı. Çözelti hazırlama işleminde, çinko kaynağı uygun bir çözücü içinde, farklı derişimlerde, hazırlandı. Çözücü içine stabilizatör olarak monoetanolamin (MEA) veya dietanolamin (DEA) ilave edildi. Çoğu çözelti için Zn²⁺/stabilizatör mol oranı 1:1 olarak ayarlandı. Bazı çözeltilerde stabilizatör aşırı miktarlarda ilave edildi. Çözeltiler, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak 60°C'de 2 saat süreyle karıştırılarak hazırlandı. Hazırlanan başlangıç stok sol çözeltisi kaplama işlemi öncesinde ağzı kapalı bir şekilde, oda sıcaklığında, karanlık ortamda yaklaşık 24 saat (bazı çalışmalarda 48 saat) bekletilerek

dinlendirildi, bu şekilde aging (yaşlandırma) işlemi yapılmış oldu. Hazırlanan stok sol çözeltilisinden her kaplama işleminde farklı hacimlerde püskürtme işlemi gerçekleştirildi. Yapılan ilk deneysel çalışmalar sırasında tabla sıcaklığı 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500 ° C olarak seçildi yapılan deneylerde 350, 400 ve 450 ve 500° C taban sıcaklığının en uygun film büyütme sıcaklık değerleri olduğu tespit edildi. Yapılan ilk deneylerde ısıtıcı tabla ile sprey başlık arasındaki mesafe 15 cm olarak ayarlandı. Ayrıca en uygun seed layer optimizasyonu yapılırken büyütülen bu tabakanın nanorod şeklinde olma ihtimali de araştırıldı.

3. 6 SEM İle Görüntü Analizi

Numunelerin SEM fotoğraflarının çekimleri Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi bulunan Quanta FEG 250 marka bilgisayar kontrollü alan etkili FE-SEM ile yapıldı. Alan etkili tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) sisteminin üç modu vardır bunlar yüksek vakum, düşük vakum ve ESEM modlarıdır ve bu sayede sistem yüksek performanslı görüntüleri almaktadır. Ayrıca enerji dağılımlı spektrometrisi, dalga boyu dağılımlı x-ışını spektroskopisi ve elektron geri yansımali kırınım gibi analitik sistemler ile sistem donatılmıştır. Buna ek olarak, sistem emisyon tabancası (FEG) içerip, parlak alanlı ve karanlık alanlı örnek görüntüleme için bir S / TEM dedektörü içerir. Sistemin haznesi 50mm, 100mm ve 150mm olup, motorize z aralığı ise sırasıyla 25mm, 60mm ve 65mm' dir. Cihazın teknik özellikleri ise yüksek vakumda 0.8 nm çözünürlük 30 kV (STEM), 1.0 nm çözünürlük 30 kV (SE), 2.5 nm çözünürlük 30 kV (BSE) ve 3.0 nm çözünürlük 1 kV (SE).

3. 7 XRD Analizi

X-ışınları toz difraksiyon desenleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TAUM) bulunan Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre ile yapıldı.

Bragg Brentano geometrisine göre çalışan bir sistem olup, Ölçümlerde 40 kV ve 40 mA'de elde edilen Cu K α ışınları kullanıldı. Sistemdeki monokromatize X-ışınını elde edebilmek için grafitli monokromatör ya da filtreler kullanılır. Ölçümler 10° ≤ 2 θ ≤ 90° aralığında 0.002 ° (2 θ)' lık açı tarama miktarı ile yapıldı. X-ışını demetinin kalınlığını uygun hale getirmek için difraktometre girişine 1 mm'lik ve çıkışına da 0.1 mm'lik filtreler

yerleştirildi. Numuneden difrakte olan X-ışınları NaI (Tl) tipi sintilasyon dedektörü ile toplanmakta ve sisteme bağlı bulunan bilgisayar ünitesi yardımı ile değerlendirilir. Sinyal işleyici ünitesi, sayıcıdan gelen elektronik pulslardan istenmeyen pulsları ayırmak, difraksiyon piklerinin genliğini arttırmak, pulsların şiddetlerini sayısal değerlere çevirmek, bunları voltaj akım değerlerinde bilgisayara göndermek için kullanılmaktadır.

3. 8 Ultraviyole ve Görünür Işık Spektroskopisi

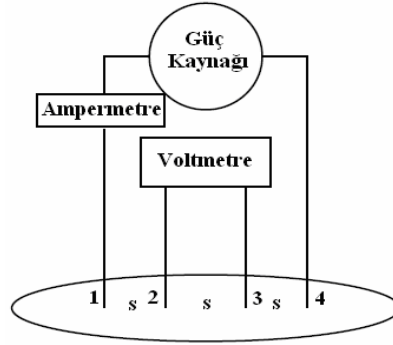
Ultraviyole ve Görünür Işık Spektroskopisi (UV-Vis) analizleri Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Lambda 35 UV-Vis spektrometre cihazı ile yapıldı. Spektrofotometre Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorpsiyonun arttığını gösterir. Ölçüm için seçilen dalga boyu aralığı: 350-900 nm olarak belirlenmiştir. Örnek olarak derişimin belirli bir dalga boyundaki absorpsiyonunun ölçülerek elde edilmesi verilebilir. UV-Vis spektroskopisi genellikle çözüldükteki moleküller ya da inorganik iyon ve komplekslerin ölçülmesinde kullanılacaktır. Birçok molekülde UV ya da Vis dalga boylarını absorplayarak farklı moleküllerden farklı dalga boylarını absorplayabilirler. Bir absorpsiyon spektrumunda molekülün yapısını gösteren birçok absorpsiyon bantları vardır.

3. 9 Elektriksel Özellikler

Elektriksel iletkenlik ölçümleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma laboratuvarında bulunan dört nokta dc cihazı ile yapıldı. İletkenlikleri ve öz dirençleri (dirençlilik) ölçülen malzemenin karakteristik bir özelliğidir. Bir numunede elektriksel iletkenliğin belirlenebilmesi için ölçülen akım şiddeti ve voltajı ile hesaplanan öz direnç değeriyle, numunenin geometrik yapı arasında ilişki bulunur. Bu amaçla öz direnç hesaplanırken kullanılan Ohm Kanunu;

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot G \quad (1)$$

(1) denklemindeki ρ öz direnci, V gerilimi, I akımı, G ise numune boyutunu yani yüzey geometrik sınırı ve kalınlığı, elektriksel kontakların numunenin yüzeyindeki yerini ve diziliş düzenini gösteren katsayıdır ve “Geometrik Düzeltme Katsayısı/Faktörü” (Resistivity Correction Factor, RCF) olarak bilinir. Birçok araştırmacı direnç ölçümünde 2-nokta ölçüm metodunu kullanmaktadır fakat bu yöntemle bulunan R toplam direnç değeri numune direnci dışında başka dirençler de içerir. Bu dirençler iletken telin (R_{tel}), numuneye akım ileten iğne uçlarının (R_{in}), gerekse problarının numune üzerine tutturulan iletken lehim (R_{pasta}), kontak ucu ve numunenin temas ara yüzeyi dirençleri (R_{kontak}) toplamıdır. Bu amaçla numunedeki hesaplanan ρ öz direnci olması gereken değerden daha yüksektir. Bu durum özellikle kontak direncin numune direncine oranla daha yüksek olan iletkenlerin ve yarıiletkenlerin öz direncini belirlemede görülür. Bu yüzden yalnızca numune direnci belirleyen bir direnç ölçme yöntemi daha uygun olur. Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçme yönteminde kullanılmış olan kontak dirençlerin ölçümünde hesaba giremez ve hesaplanan değer yalnızca numune öz direncidir. Bu yüzden dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçme tekniği diğer yöntemlere göre daha sağlıklı sonuç verir. Bu nedenle kuracağımız sistemde kontaktların ikisi numunenin üzerinden geçen akımın ölçülmesi için, diğer ikisi de herhangi iki noktanın arasındaki potansiyel farkını ölçebilmek için kullanılacaktır. (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Standart dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçme tekniğinin şematik gösterimi

4. ZnO ÜRETİMİ VE TEST ÇALIŞMALARI

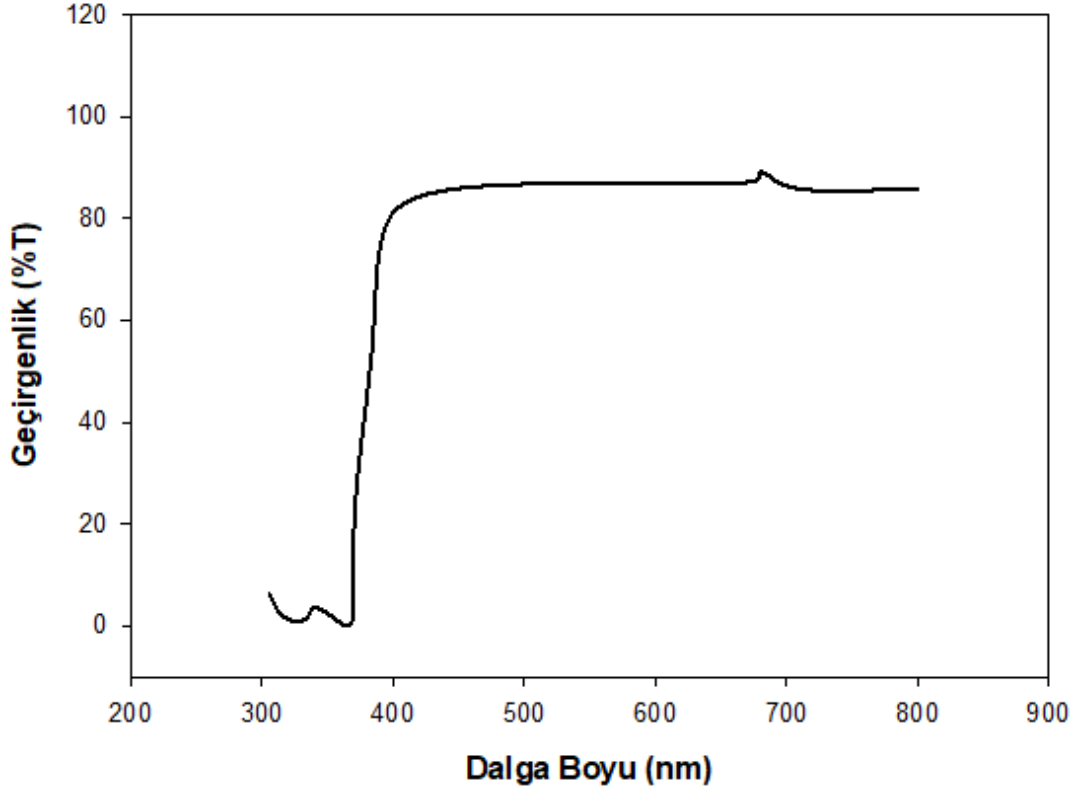
Bir boyutlu (1D) ZnO nanoyapılı ince filmlerinin ultrasonik spreylendirme yöntemiyle üretilme aşaması üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada spreylendirme yöntemiyle ZnO tohum tabakası hazırlanmıştır, ikinci aşamada katkısız (1D) ZnO nanoyapılı ince filmleri tohum tabakasının üzerinde büyütülmüştür, üçüncü aşamada ise Nb⁺⁵ katkılı ince filmler tohum tabakası üzerinde üretilmiştir.

4.1 ZnO Tohum Tabakasının Üretilmesi

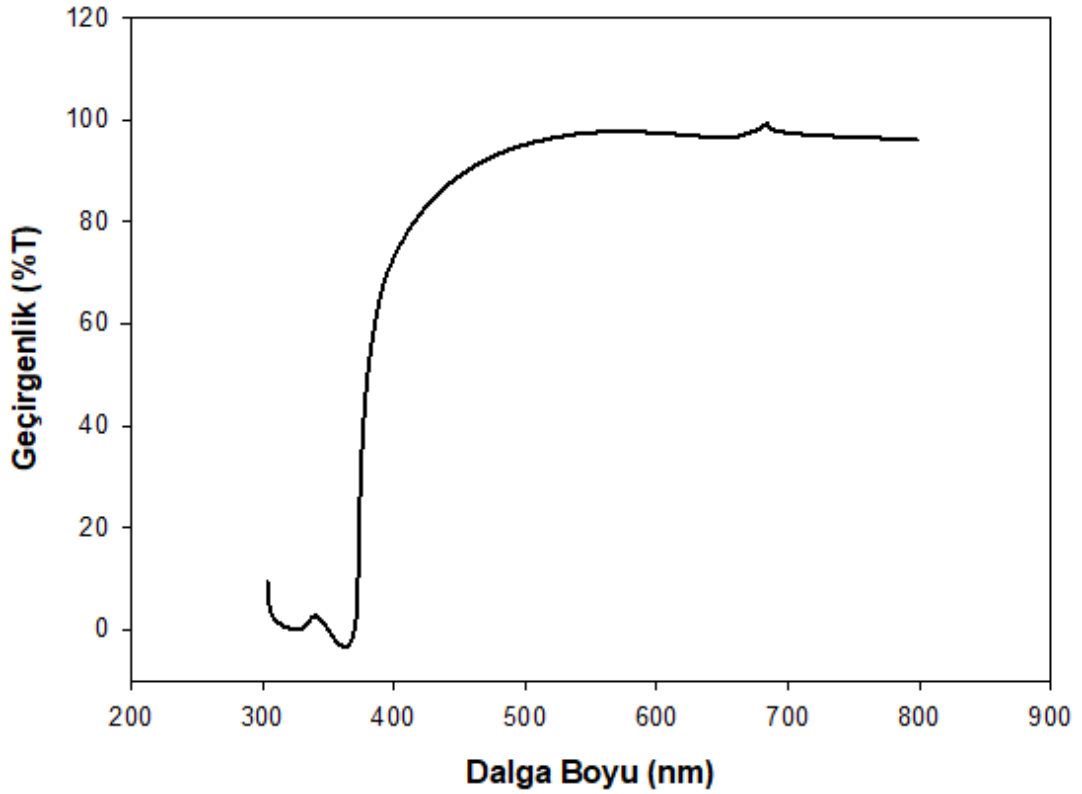
ZnO tohum tabakası hazırlanmasında, etanol ve 2-metoksietanolün çözücüleri ve 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 1 M Zn(NO₃)₂.6H₂O derişimi kullanılmıştır, stabilizatör olarak Zn²⁺ ile 1:1 mol oranında heksametilentetramin (HMT) ve en uygun film büyütme sıcaklığında 400 ° C olarak seçilmiştir.

4.1.1. ZnO tohum Tabakası İçin UV-Vis Sonuçları

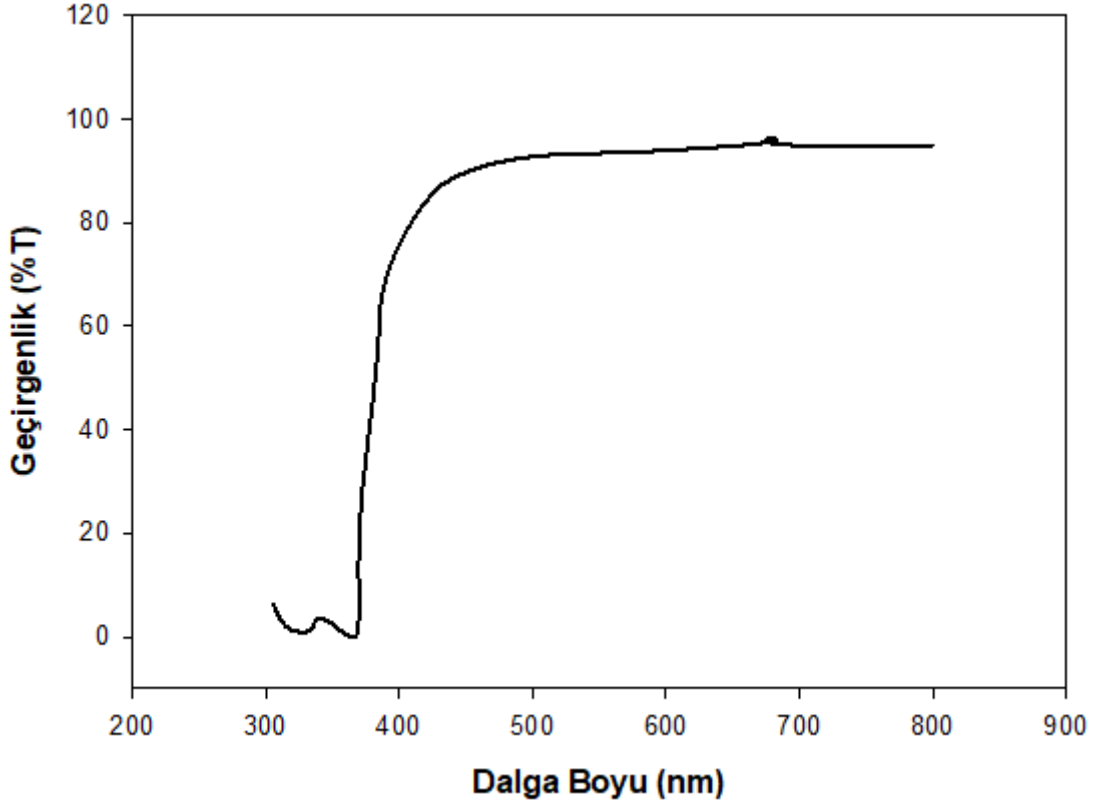
Tohum tabakaları hazırlanma sürecinde UV-Vis sonuçları öncelikli olarak analiz edilmiştir. Optik UV-Vis sonuçlarına göre 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 ve 1 M derişimde üretilen ZnO filmlerin geçirgenlik değerleri sırasıyla %84, %94, %93, %97 ve %82 olarak ölçülmüştür. ZnO tohum tabakası için UV-Vis sonuçlarına göre en uygun derişim 0.5 M olarak belirlenmiştir.



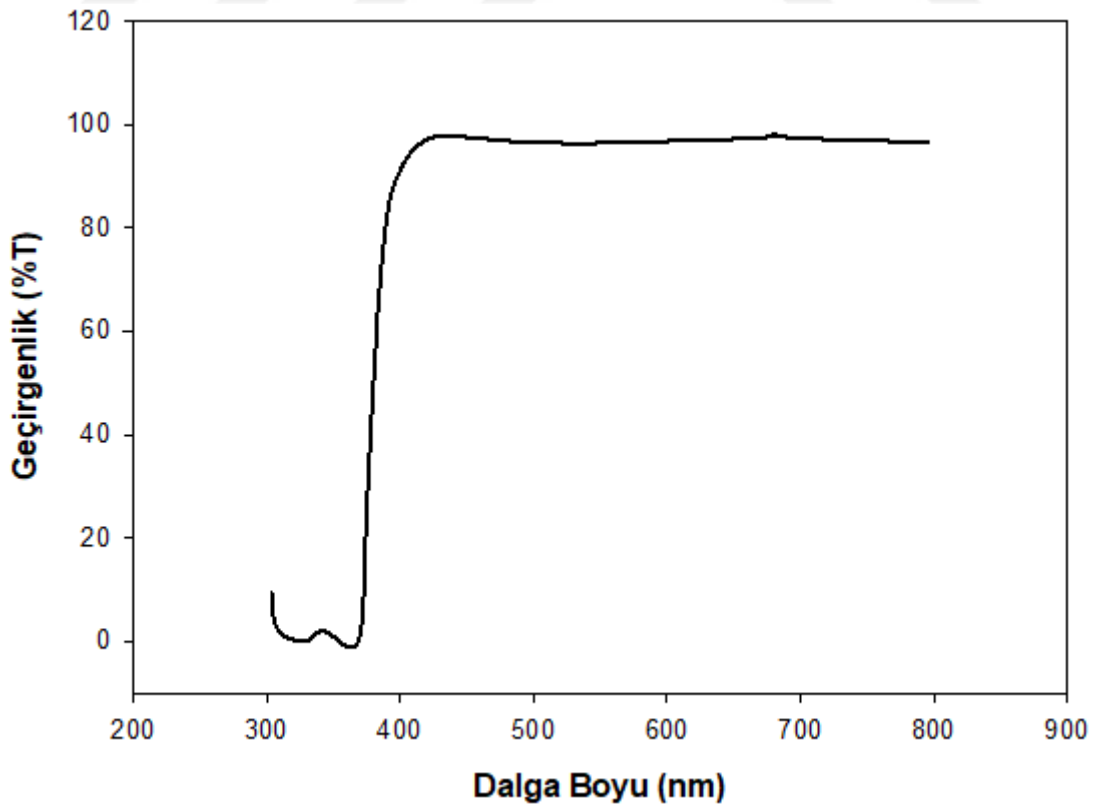
Şekil. 4.1. 0.1 M Zn(NO₃)₂.6H₂O derişimi için tohum tabakası UV-Vis spektrofotometre sonucu



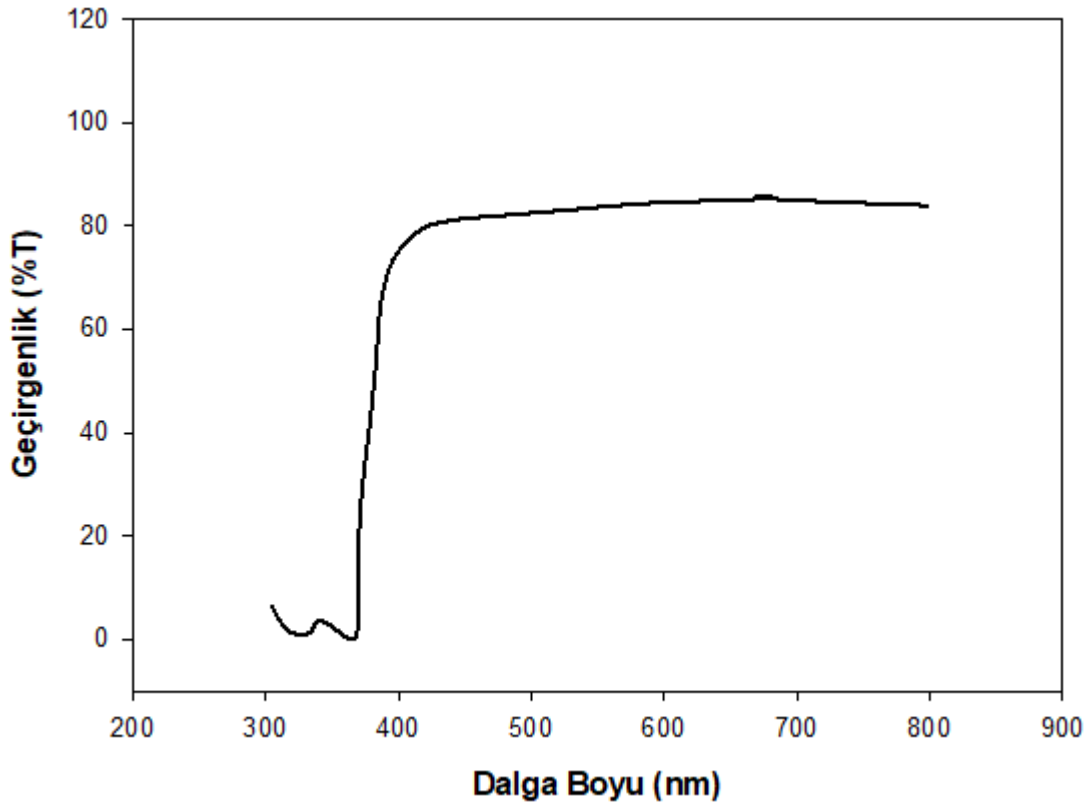
Şekil. 4.2. 0.2 M Zn(NO₃)₂.6H₂O derişimi için tohum tabakası UV-Vis spektrofotometre sonucu



Şekil. 4.3. 0.3 M Zn(NO₃)₂.6H₂O derişimi için tohum tabakası UV-Vis spektrofotometre sonucu



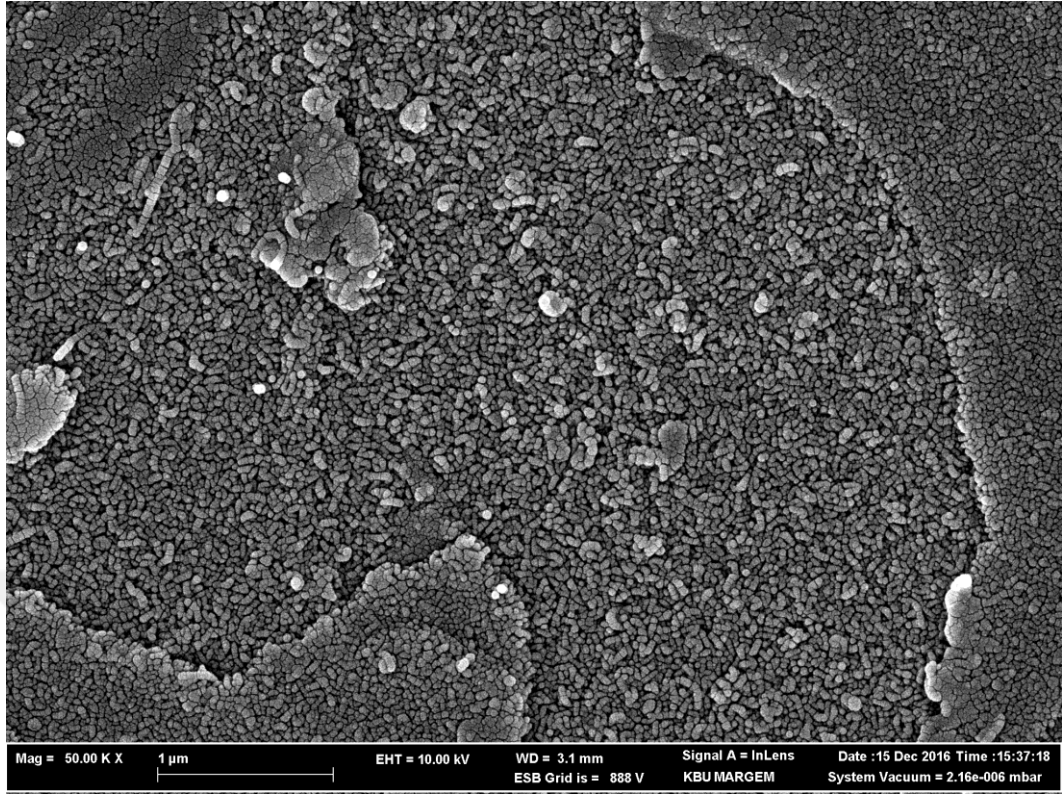
Şekil. 4.4. 0.5 M Zn(NO₃)₂.6H₂O derişimi için tohum tabakası UV-Vis spektrofotometre sonucu



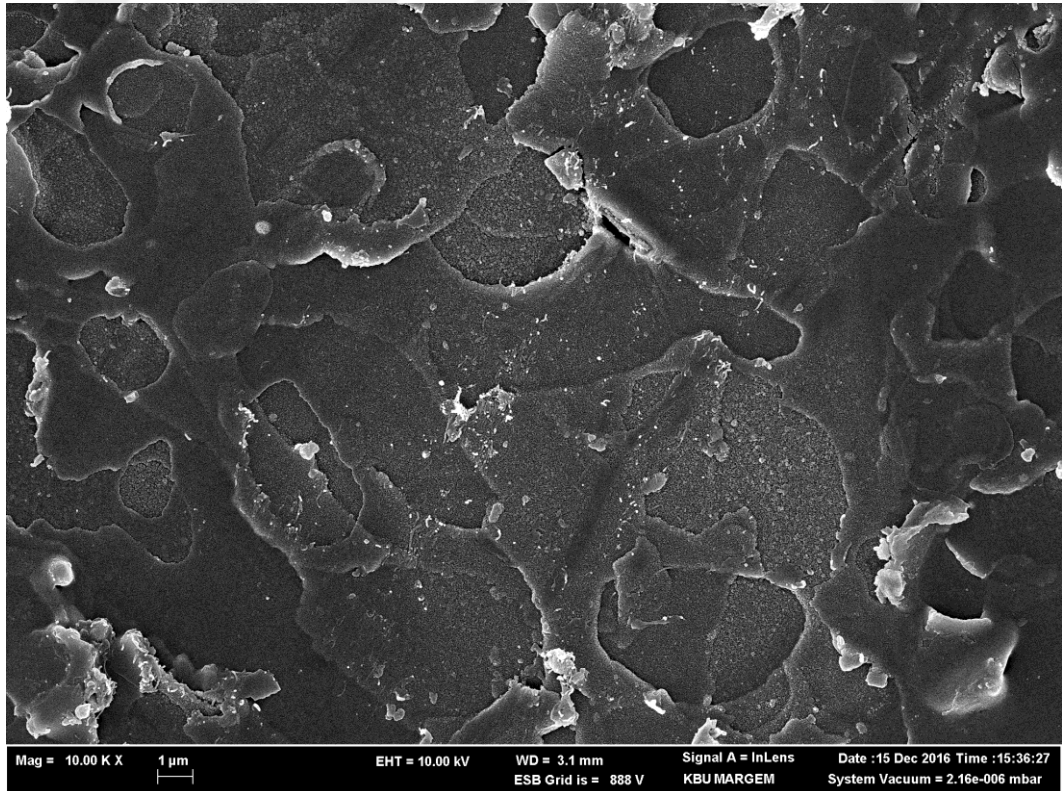
Şekil. 4.5. 1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası UV-Vis spektrofotometre sonucu

4.1.2. ZnO tohum Tabakası İçin FE-SEM Sonuçları

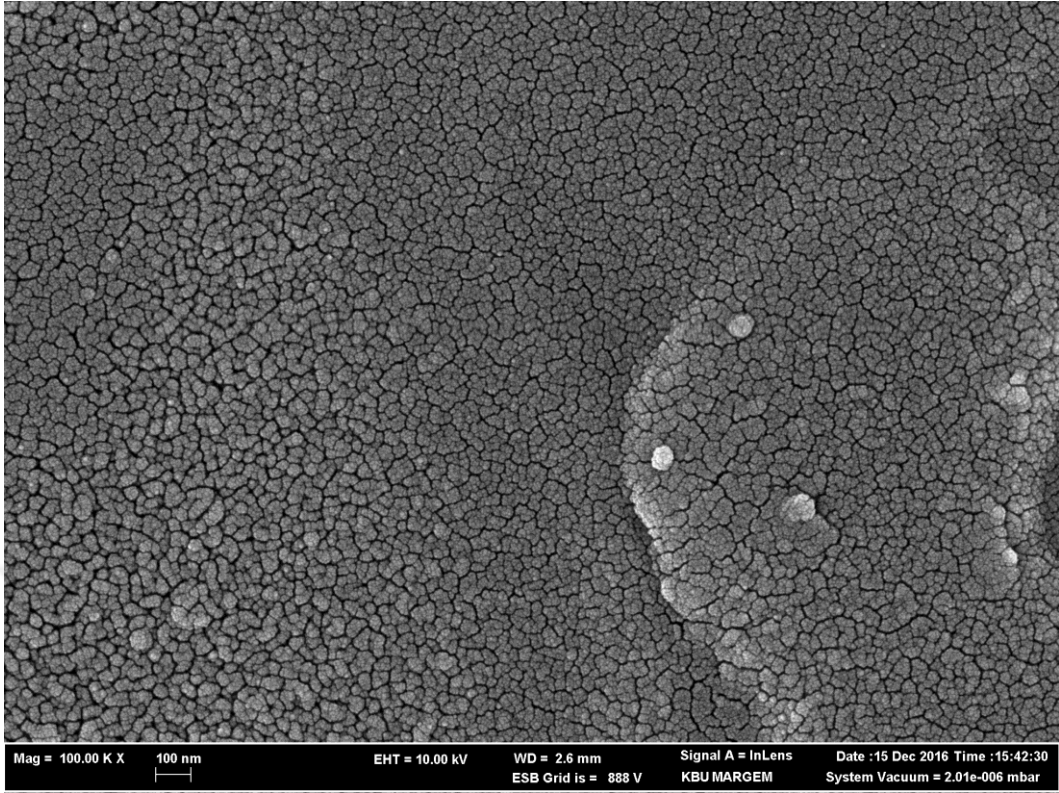
Tohum tabakası olarak üretilen 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 ve 1 M derişimde ZnO ince filmlerine ait FE-SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. FE-SEM görüntülerine bakıldığında, 2-metoksietanol ve etanol çözücüler içinde hazırlanan sol çözeltilisinden elde edilen filmlerden 0.3, 0.5M derişimde üretilen ZnO ince filmlerin daha homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Bundan sonraki tohum tabakası üretim çalışmalarında Zn^{2+} derişimi 0.5 M olacak şekilde stok sol çözeltileri hazırlanmıştır.



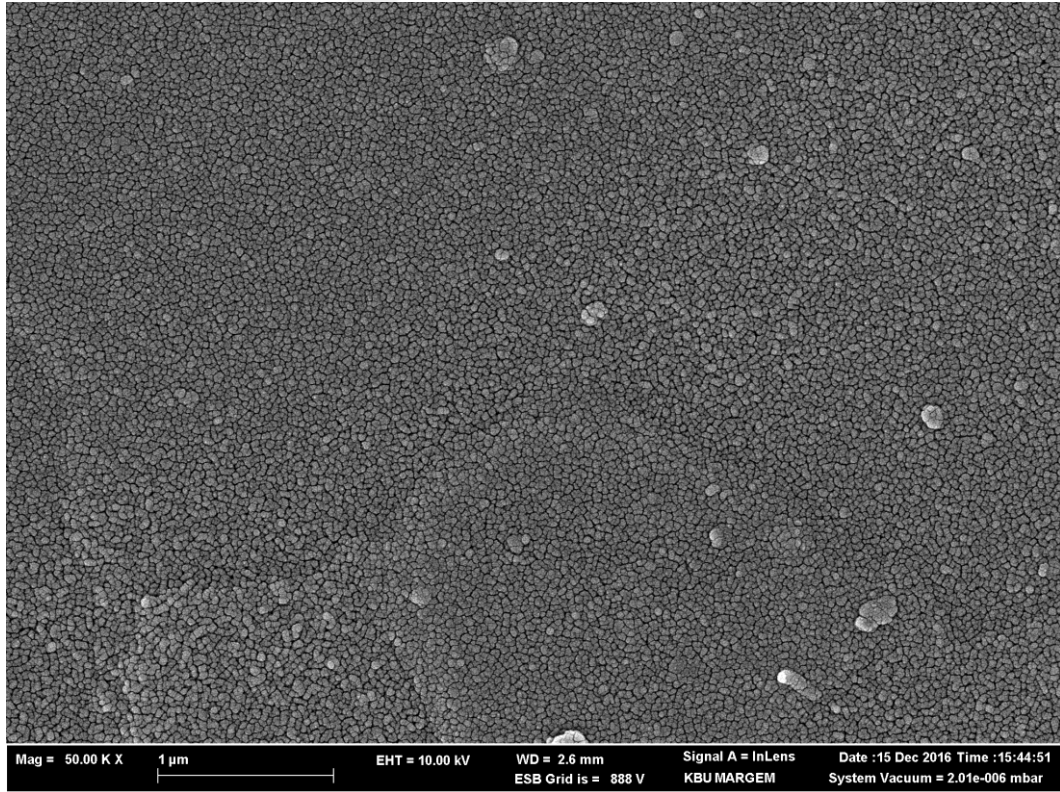
Şekil. 4.6. 0.1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası FE-SEM görüntüsü



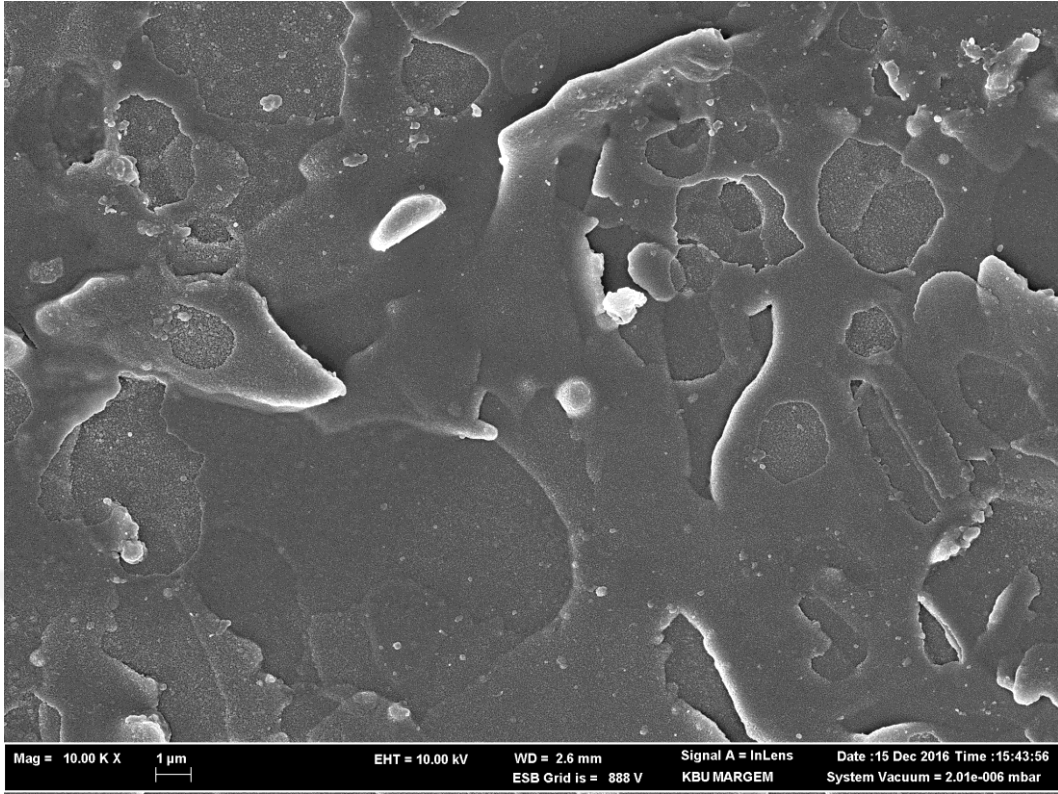
Şekil. 4.7. 0.2 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası FE-SEM görüntüsü



Şekil. 4.8. 0.3 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası FE-SEM görüntüsü



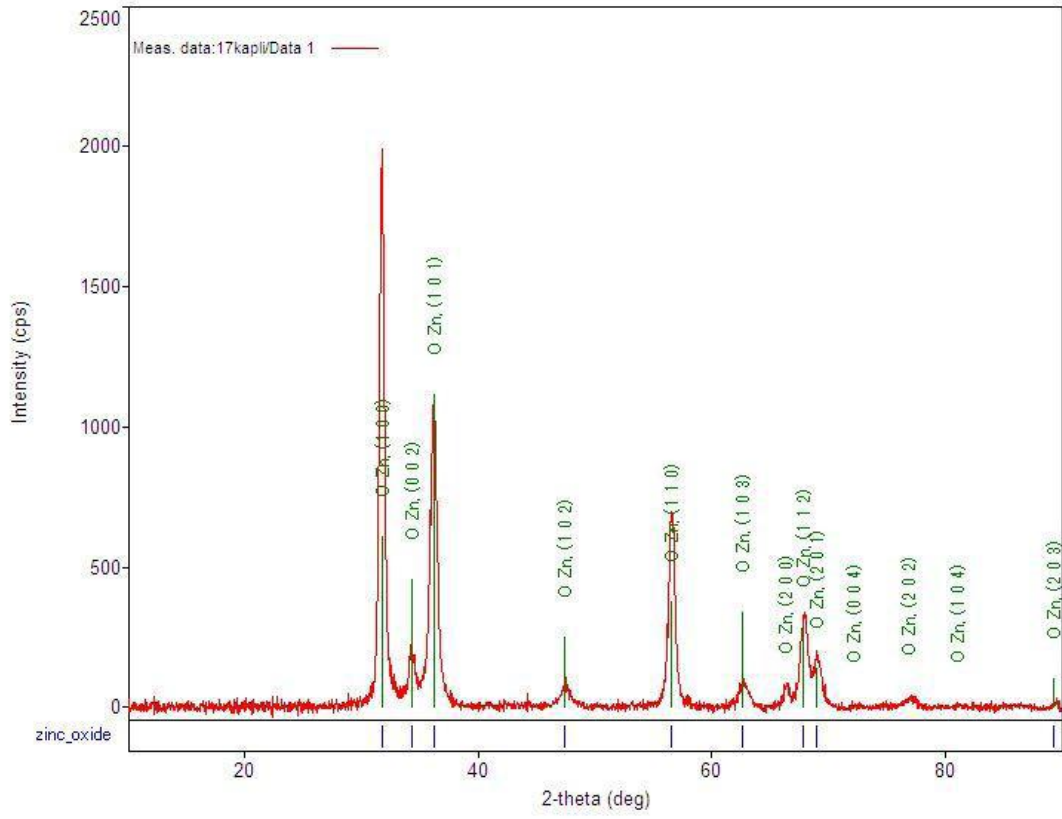
Şekil. 4.9. 0.5 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası FE-SEM görüntüsü



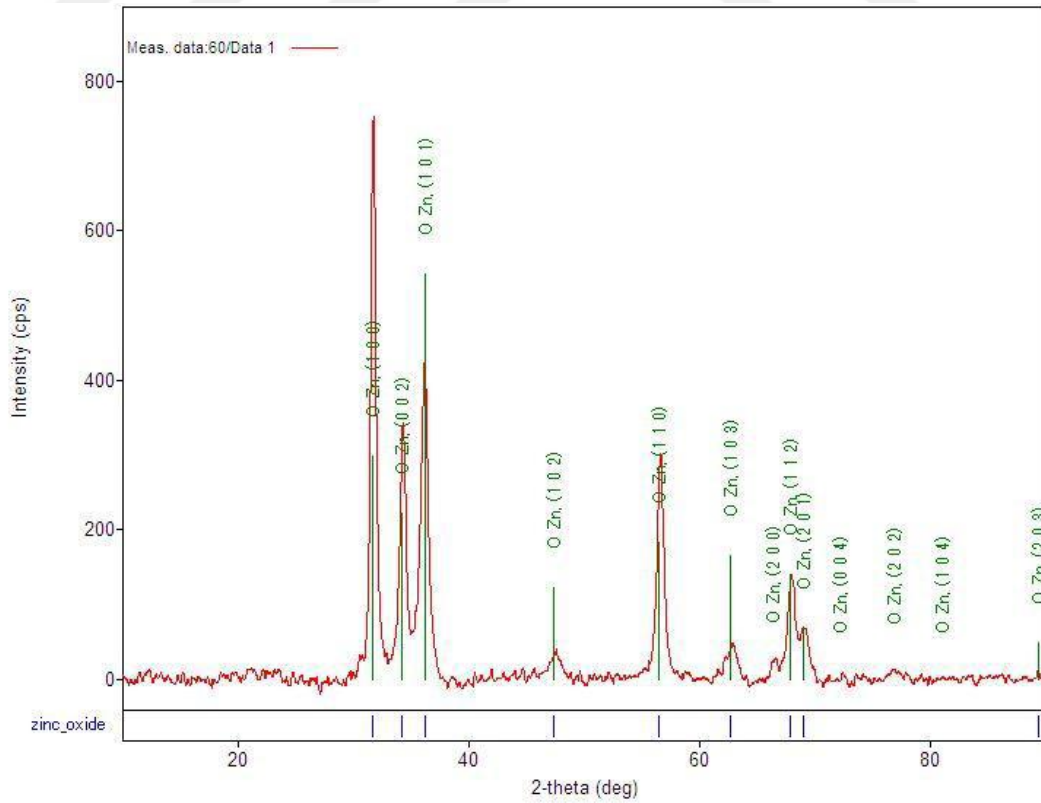
Şekil. 4.10. 1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası FE-SEM görüntüsü

4.1.3. ZnO tohum Tabakası İçin XRD Analiz Sonuçları

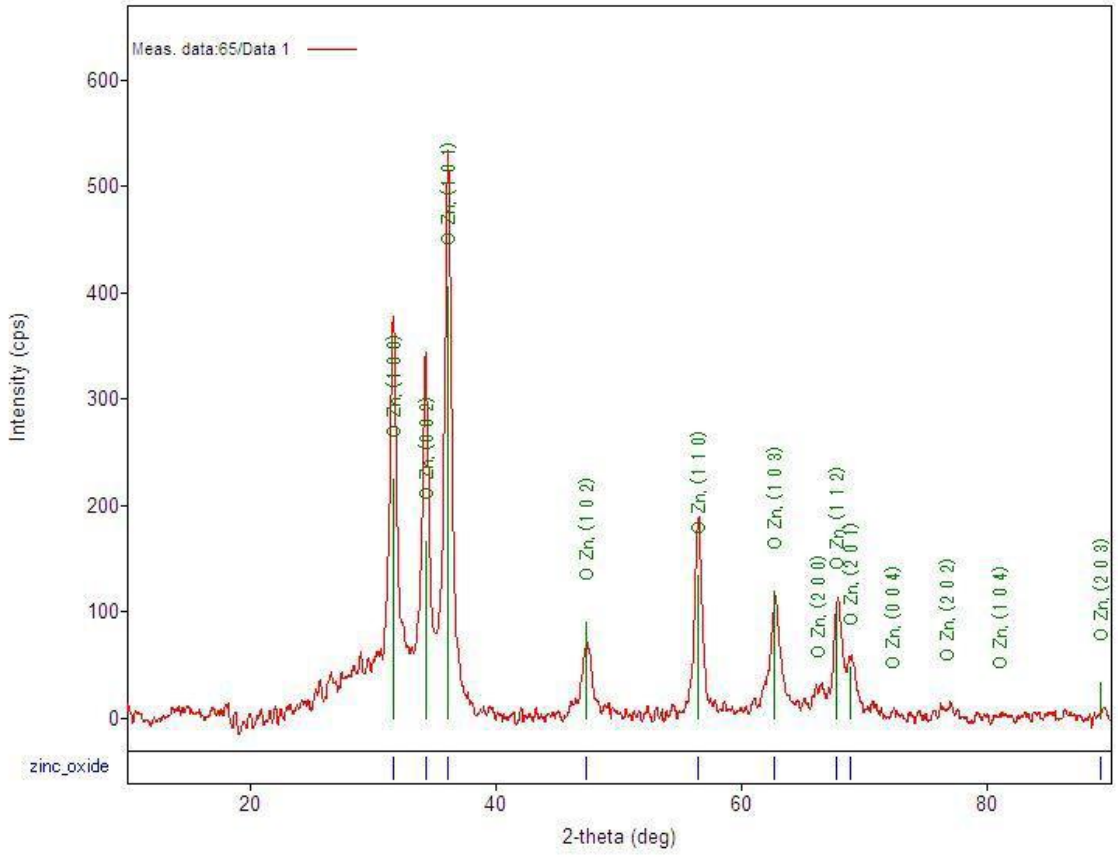
XRD desenlerine bakıldığında 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarında hazırlanan örneklerin kristal kalitesinin daha yüksek kalitede olduğu sonucuna varılmıştır. XRD analizinde oluşan yapılar tamamen ZnO kristal yapısına ait olup herhangi bir yabancı pike rastlanmamıştır.



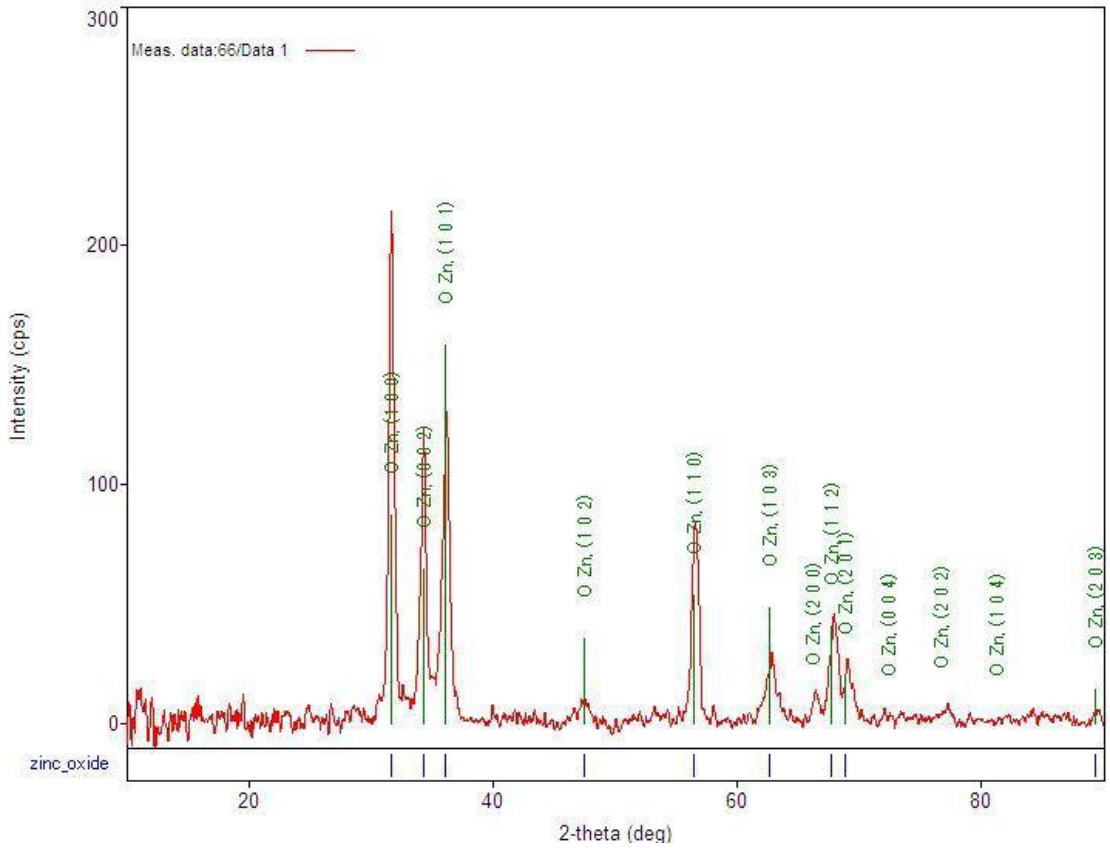
Şekil. 4.11. 0.1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ derişimi için tohum tabakası XRD görüntüsü



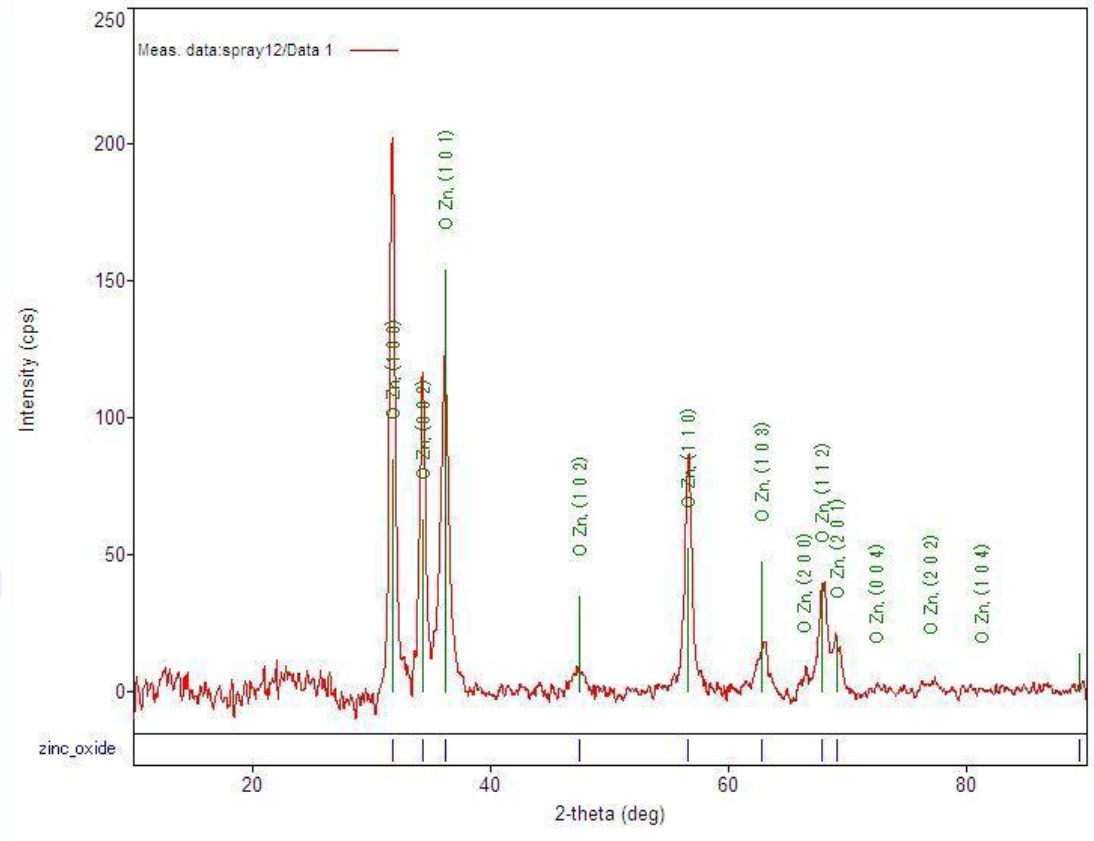
Şekil. 4.12. 0.2 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ derişimi için tohum tabakası XRD görüntüsü



Şekil. 4.13. 0.3 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ derişimi için tohum tabakası XRD görüntüsü



Şekil. 4.14. 0.5 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ derişimi için tohum tabakası XRD görüntüsü

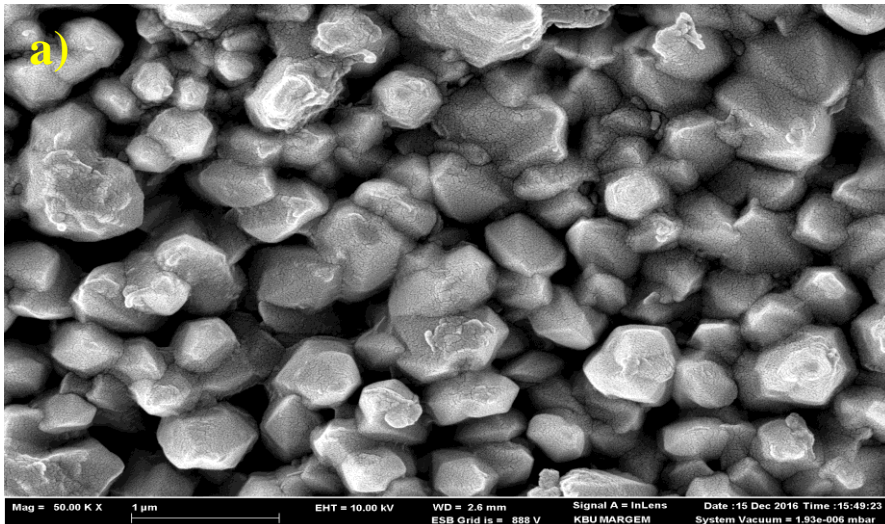


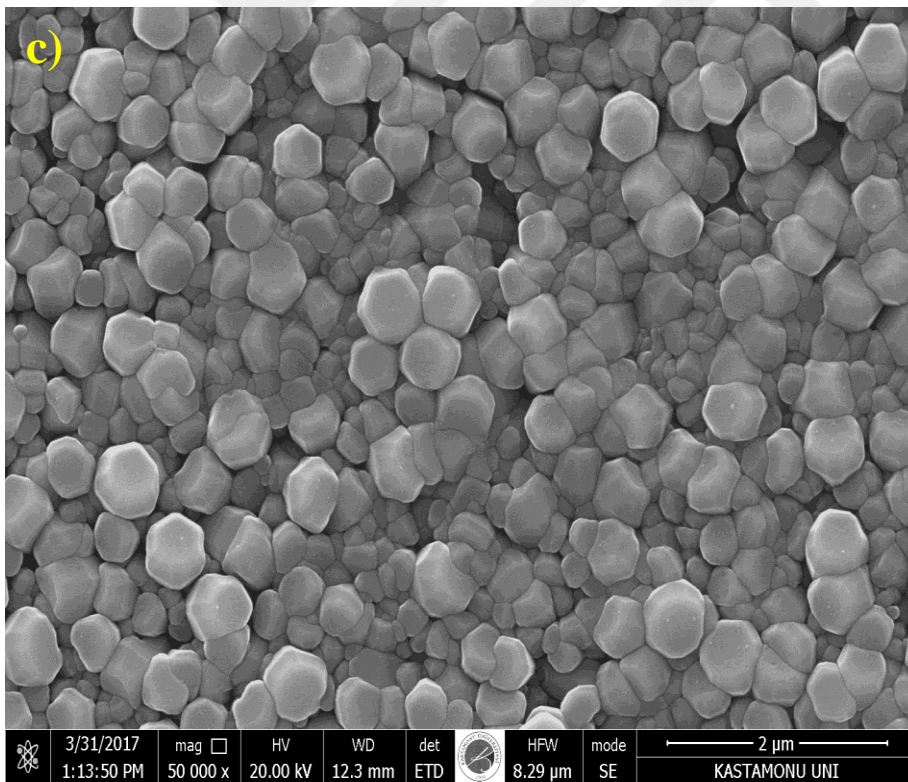
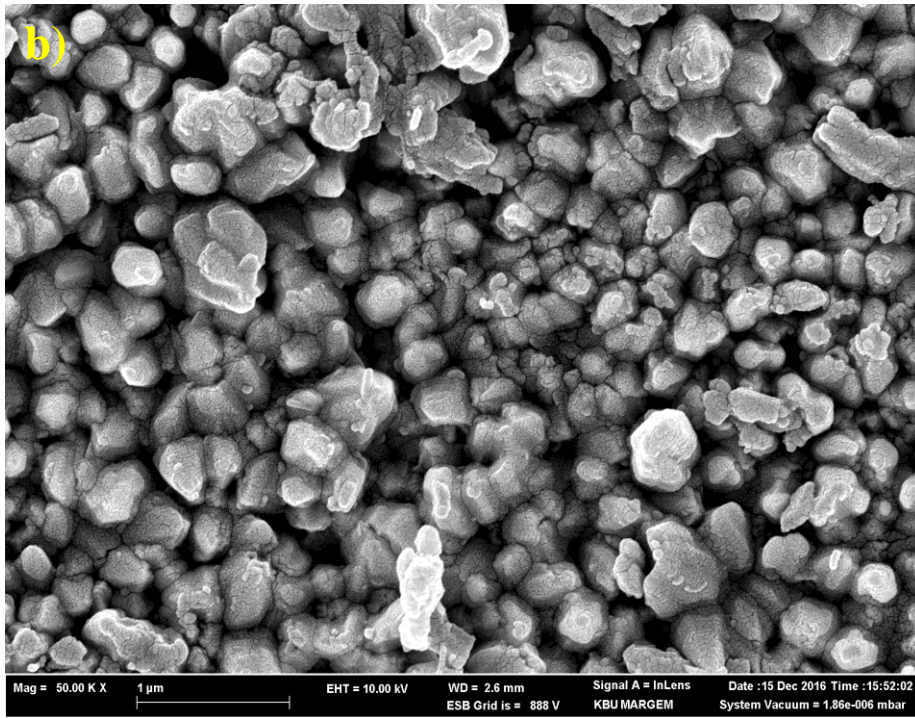
Şekil. 4.15. 1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ derişimi için tohum tabakası XRD görüntüsü

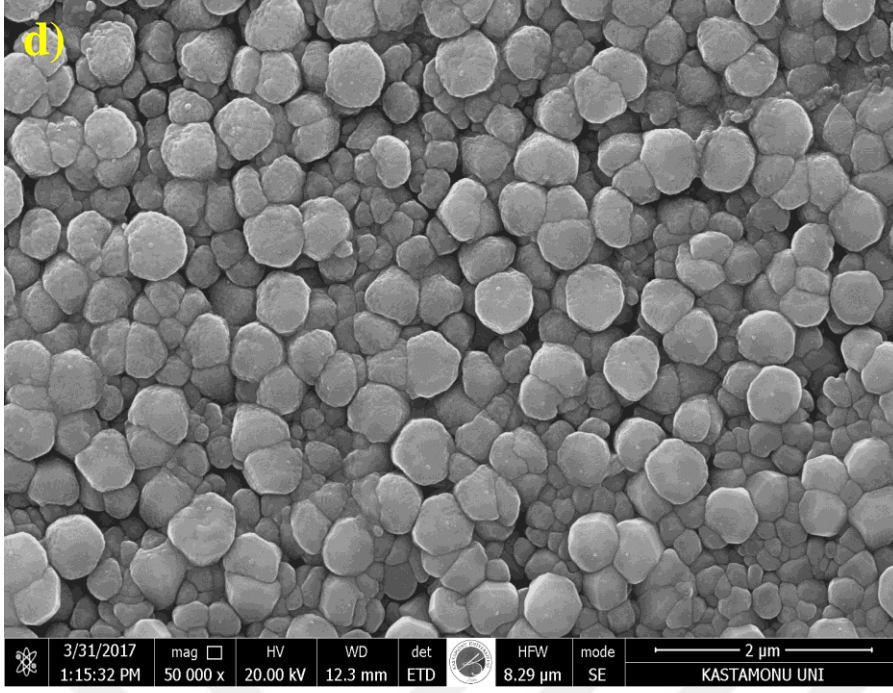
4.2 Katkısız ZnO Nanorod İnce Filmlerin Üretilmesi

Cam altlıklar üzerine ZnO nanoçubuk yapılarının üretilmesi aşamasında ZnO tohum tabakası kullanılarak sprej piroliz yöntemiyle nanoçubuk yapılarının büyütülmesi gerçekleştirildi. Kullanılacak stok sol çözeltisi 2-metoksietanol ve etanol içinde 0.5 M derişimde hazırlandı. Her bir kaplama 300, 350 ve 400°C'de gerçekleştirildi. Şekil 4.16 farklı derişim ve püskürtme hacimlerinde hazırlanan ZnO nanoçubukları göstermektedir

4.2.1 Katkısız ZnO Nanorod İnce Filmlerin FE-SEM Görüntüleri



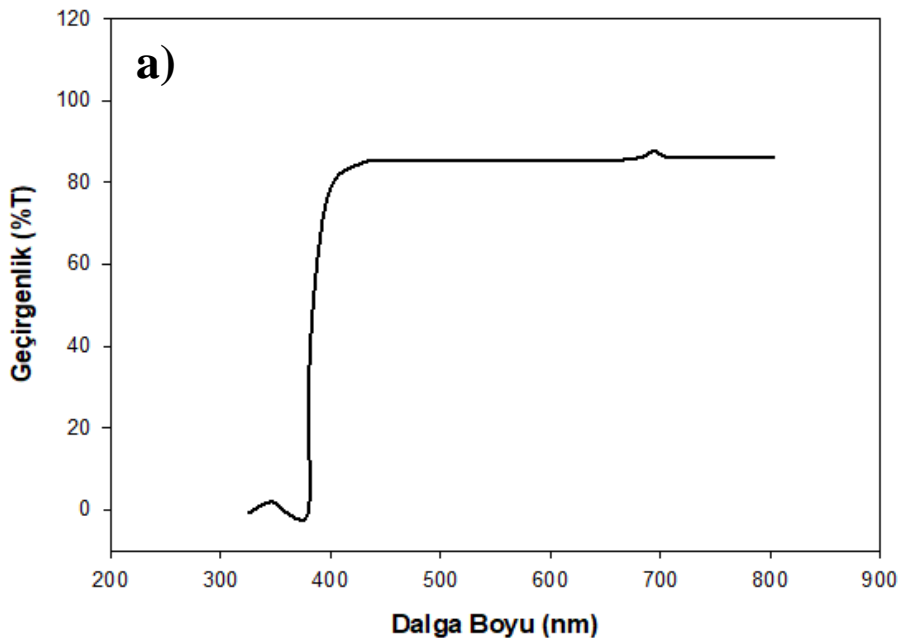


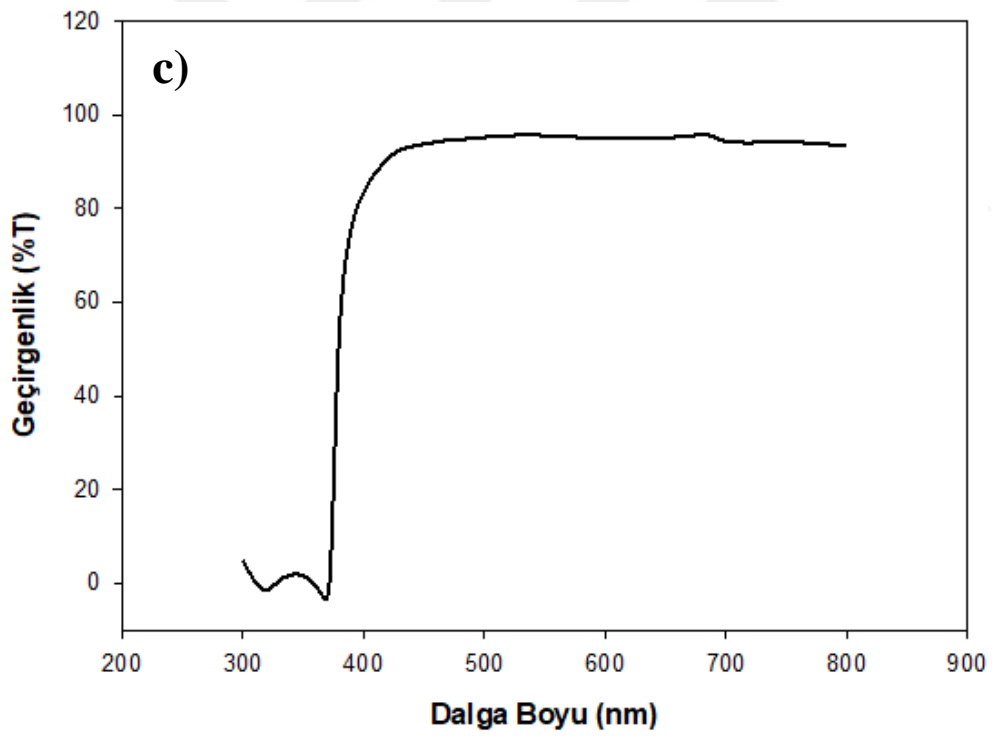
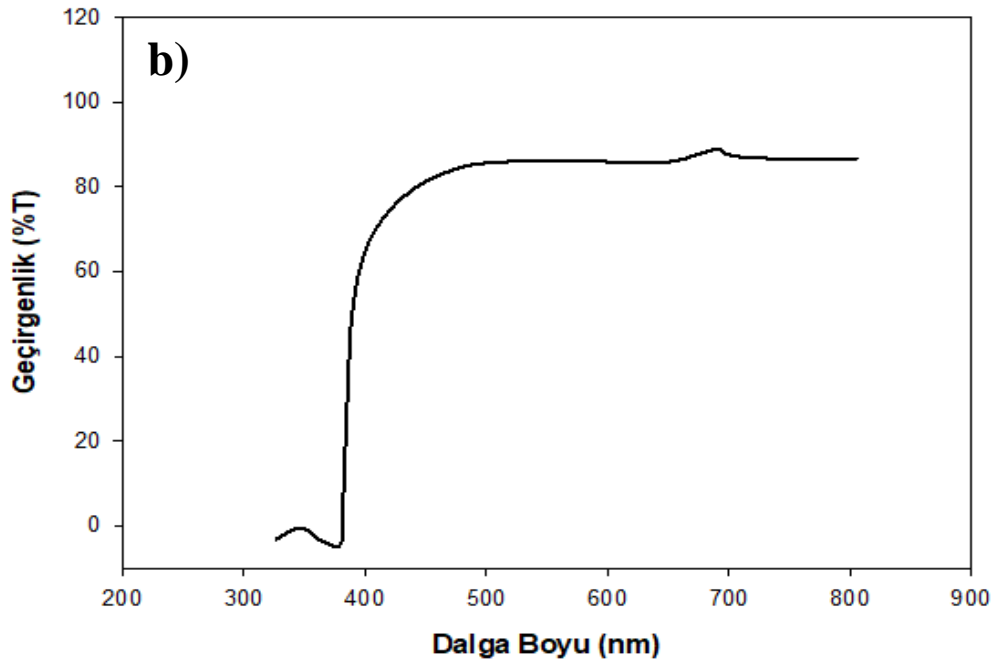


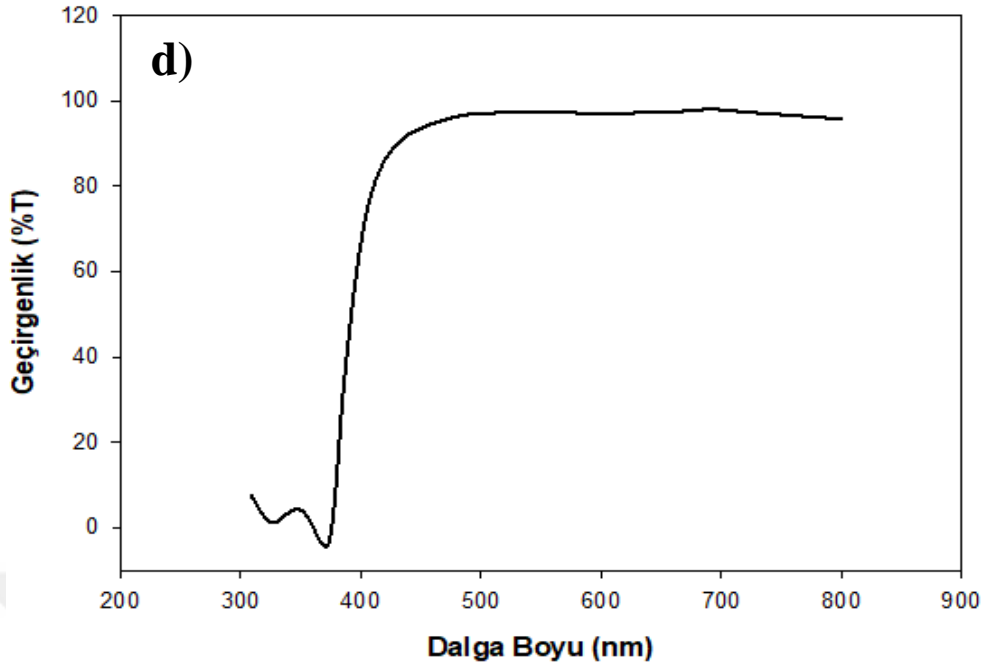
Şekil. 4.16. 0.5 M derişimde hazırlan ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüsü (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C ve (d) 450 °C' de üretilen numuneler

Şekil. 4.16. 0.5 M derişimde hazırlan ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüsü olup (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C ve (d) 450 °C üretilen numuneleri göstermektedir. FE-SEM görüntüleri incelendiğinde en uygun 1D nanorod üretim sıcaklığının 400 °C olduğu görülmektedir. 400°C'de piroliz sıcaklığında 5 ml/dk püskürtme hızıyla elde edilen örneklere ait FE-SEM görüntülerine bakıldığında, yapıların altıgen (hekzagonal) olduğunu görülmektedir. Taban geometrisine bağlı olarak da altıgen yapının dağılımı değişmektedir ve yapı hekzagonal yapı ZnO yapısıdır (Soberanis ve ark., 2006).

4.2.2 Katkısız ZnO Nanorod İnce Filmlerin Uv-Vis Analiz Sonuçları



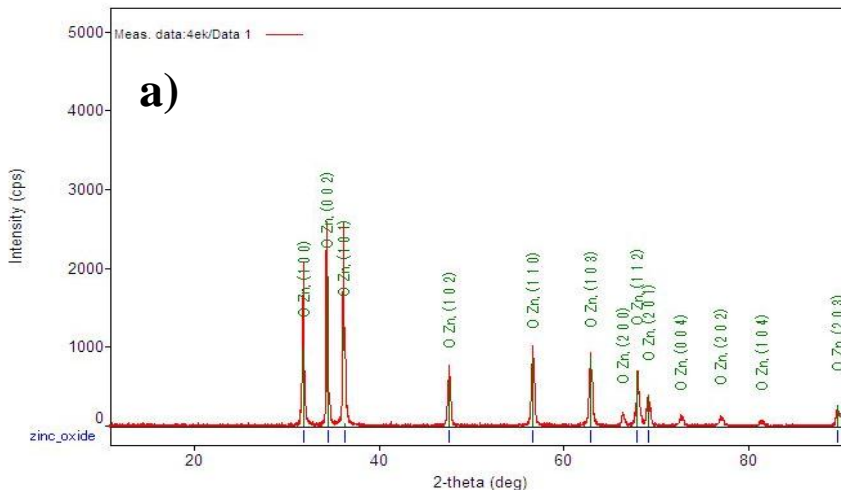


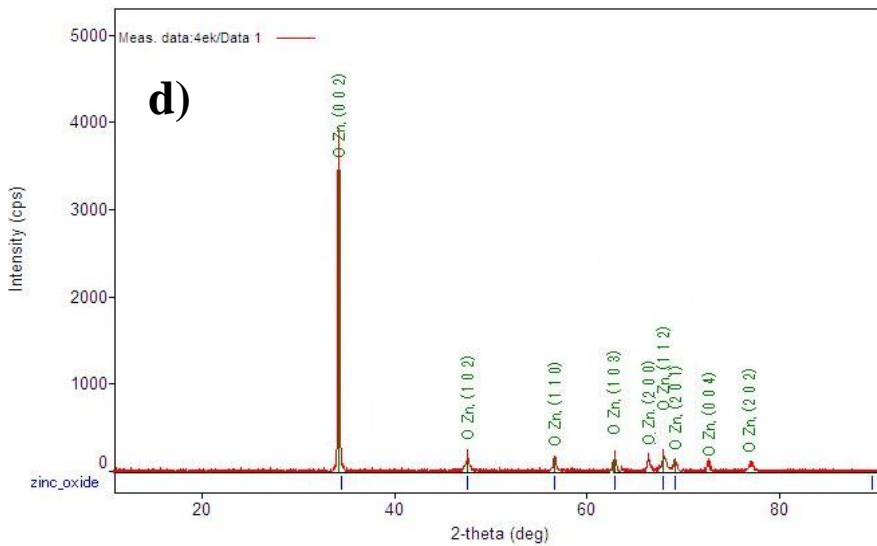
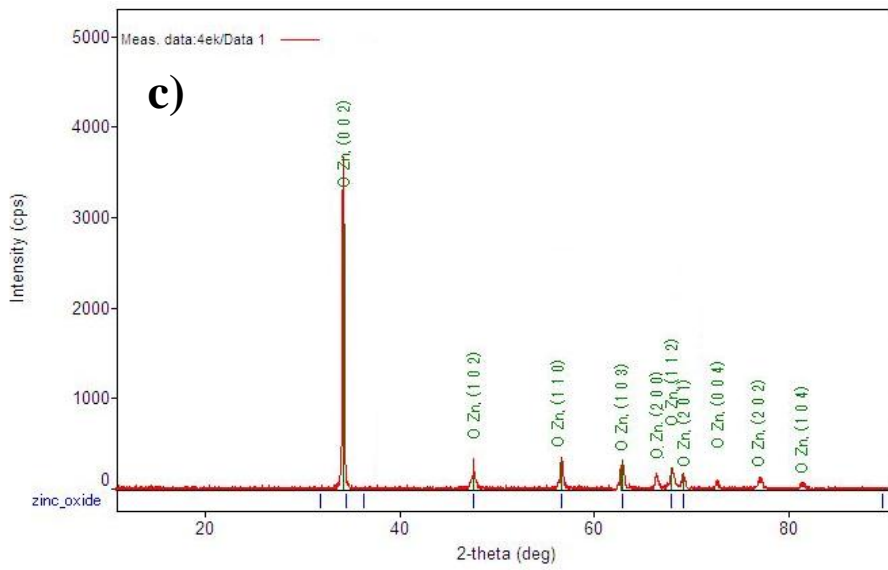
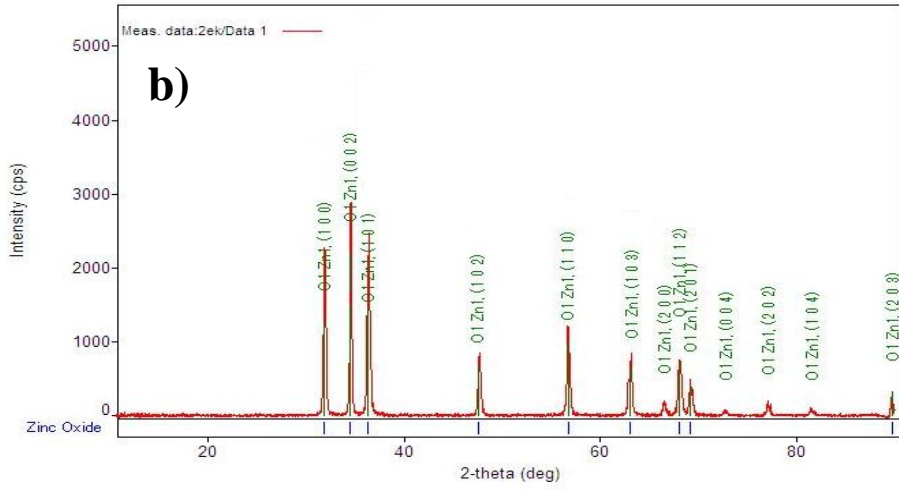


Şekil. 4.17. 0.5 M derişimde hazırlan ZnO örneğine ait UV-Vis analiz sonuçları (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C ve (d) 450 °C’ de üretilen numuneler

Optik geçirgenlik grafiklerine bakıldığında, tohum tabakası üzerine büyütülen nanoçubuk yapısına ait absorpsiyon kenarlarının 374 nm olduğu belirlenmiştir ve buradan ZnO nanoçubuk yapısı için bant aralığı 3.32 eV olarak hesaplanmıştır. ZnO nanoçubuk yapısının optik geçirgenliği, 400-800 nm aralığında ortalama olarak % 90’ dır. ZnO nanoçubuk yapısına ait geçirgenlik grafiğinde, absorpsiyon kenarından sonra ani keskin yükseliş aynı zamanda kristalinitenin yüksek olduğu bizlere gösterir. Nanoçubuk yapısının geometrik yapısı nedeniyle bir boyutlu geçirgenliğin arttığı öngörülmektedir. 400 °C’ de üretilen numunelerin optik geçirgenliği %96 civarında olup en yüksek geçirgenliğe sahiptir.

4.2.3 Katkısız ZnO Nanorod İnce Filmlerin XRD Analiz Sonuçları





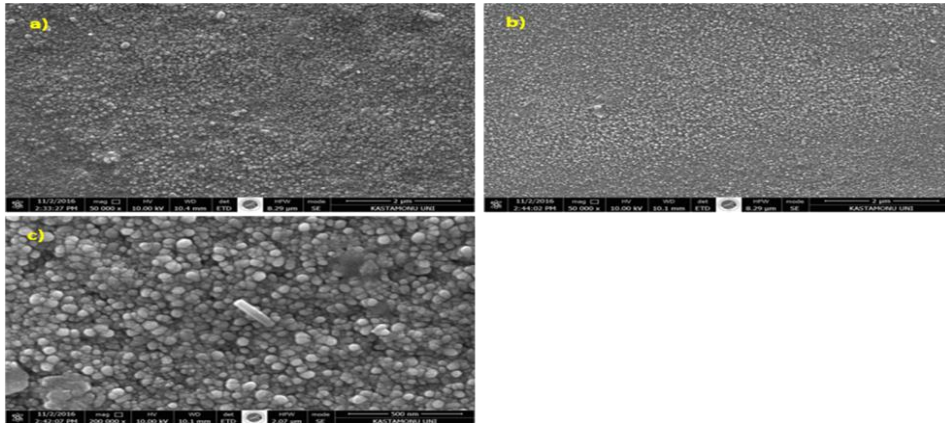
Şekil. 4.18. 0.5 M derişimde hazırlan ZnO örneğine ait XRD analiz sonuçları (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C ve (d) 450 °C' de üretilen numuneler

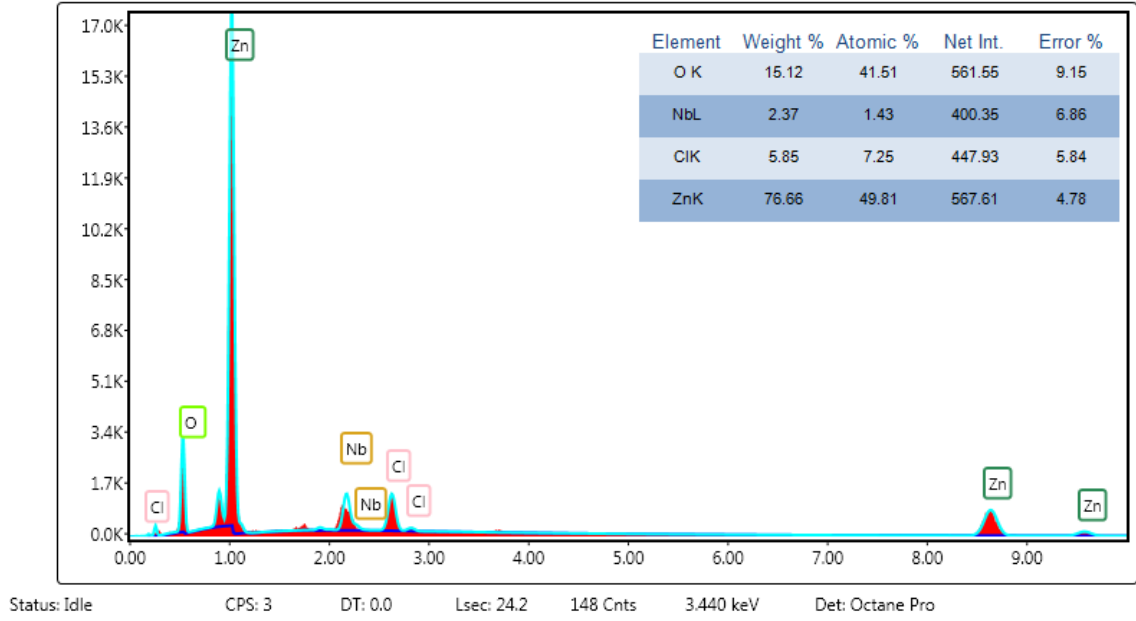
ZnO nanoçubuk yapıları örneklerine ait XRD desenine bakıldığında $2\theta = 34.38^\circ$ de şiddeti yüksek bir pik gözlenmektedir. 400 °C ve 450 °C’ de üretilen numunelerin (0 0 2) yönündeki pik şiddetinin 300 °C ve 350 °C’ deki örneklerle göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu pik (0 0 2) düzlemine aittir ve 400-450 °C’ de üretilen numunelerde ZnO’nun büyüme yönünün c-ekseni doğrultusunda olduğunu göstermektedir (Xian ve ark., 2013). (0 0 2) yönündeki pik şiddeti UV değerine ve yapıdaki homojenliğe bağlı olarak artmaktadır. Ayrıca (0 0 2) yüksek olması, başka fazlara ait piklerin ve zemin ışımalarının kristalitenin yüksek olduğunu bizlere göstermektedir.

4.3 Nb Katkılı ZnO Nanorod İnce Filmlerin Üretilmesi

Tohum tabakası üzerine Nb⁵⁺ metal katkı ZnO nanoçubuk yapılarının büyütülmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Tohum tabakası hazırlanmasında, etanol ve 2-metoksietanolün çözücüler ve 0.5 Zn(NO₃)₂.6H₂O derişimi kullanılmıştır, stabilizatör olarak Zn²⁺ ile 1:1 mol oranında heksametilentetramin (HMT) ve en uygun film büyütme sıcaklığında 400⁰ C’ de tohum tabakaları üretilmiştir. Çözelti hazırlama işlemleri beher içerisinde gerçekleştirilmiştir. Metal tuzları hem tohum hemde nanoçubuk üretim aşamalarında katılanmıştır. Çözelti karışımı içine % 1-10 mol oranlarında ilgili Nb⁵⁺ metal tuzlarının DI su içindeki çözeltileri eklenmiştir. Nb⁵⁺ kaynağı olarak NbCl₅.6H₂O (% 99.9, Sigma marka), Zn²⁺ kaynağı olarak Zn(NO₃)₂.6H₂O kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler 400⁰ C taban sıcaklığında ve 15 cm püskürtme mesafesinde üretilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar da aşağıda özetlenmiştir.

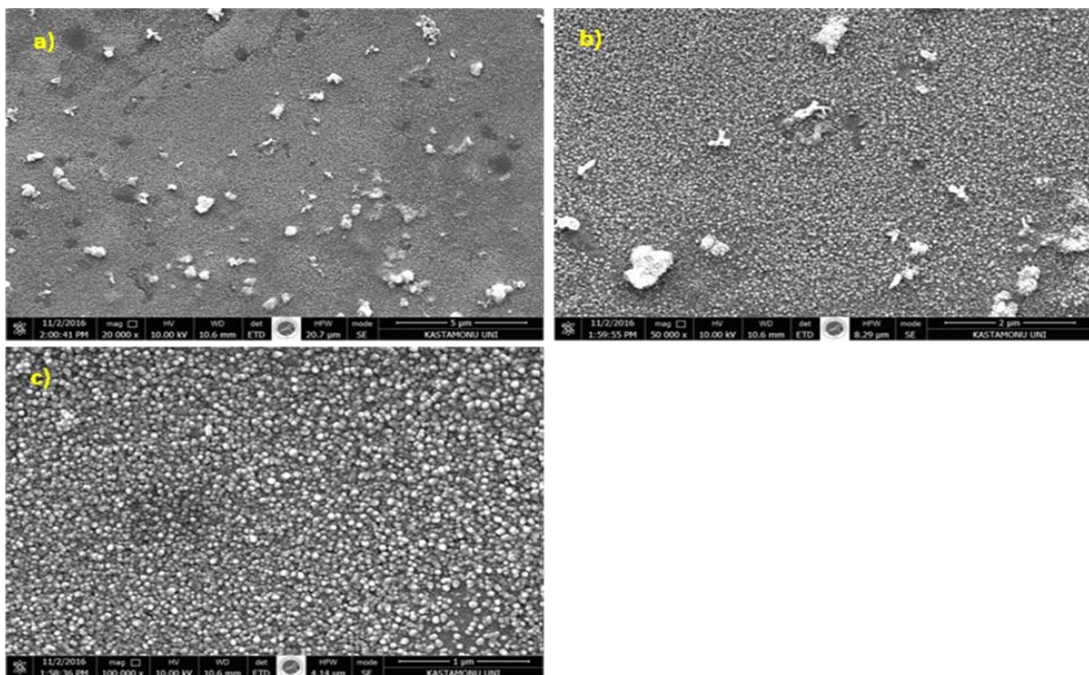
4.3.1 Nb Katkılı ZnO Nanorod İnce Filmlerin FE-SEM Görüntüleri

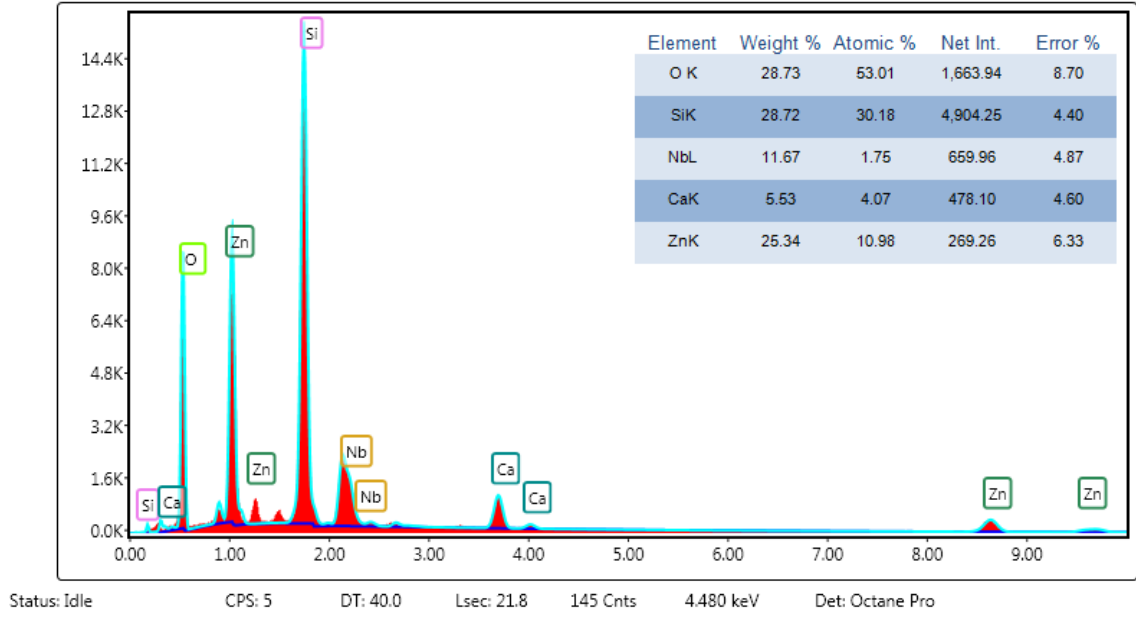




Şekil 4.19. 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %1 mol Nb^{5+} katkı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu.

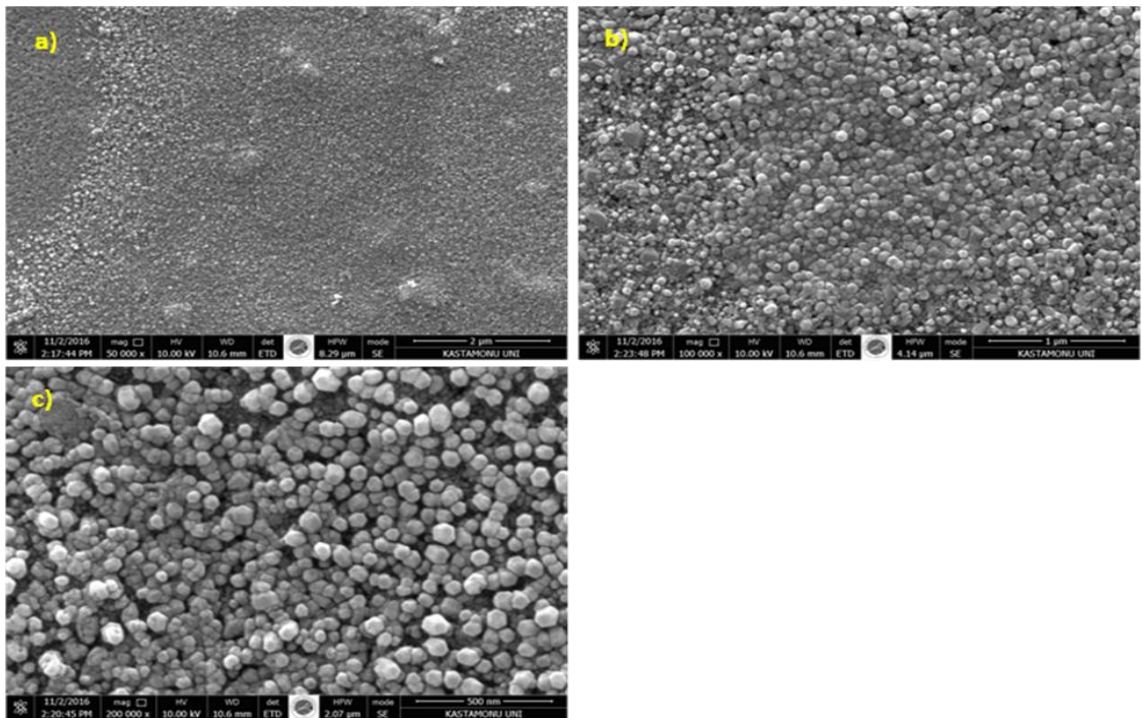
Şekil 4.19 farklı büyütme oranlarında 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %1 mol Nb^{5+} katkı ZnO örneğine ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu yer almaktadır. %1 mol Nb^{5+} katkısıyla oldukça küçük nanorodlar oluşmuştur (Babiker ve ark.2014). EDX analizi bize Nb^{5+} in yapıya atomik %1.43 miktarında girdiğini göstermektedir.

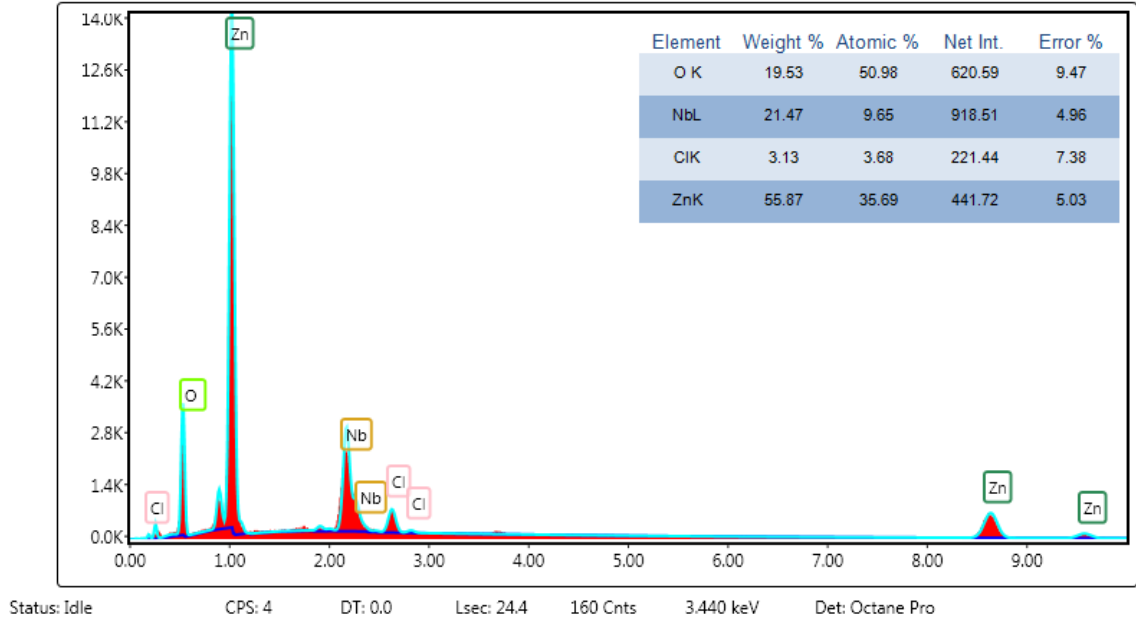




Şekil 4.20. 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %5 mol Nb^{5+} katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu.

Şekil 4.20' de farklı büyütme oranlarında 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %5 mol Nb^{5+} içeren numunelere ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları yer almaktadır. %1 mol Nb^{5+} katkısına kıyasla %5 mol Nb^{5+} katkılı numuneler daha küçük nanorod çapına sahiptir.

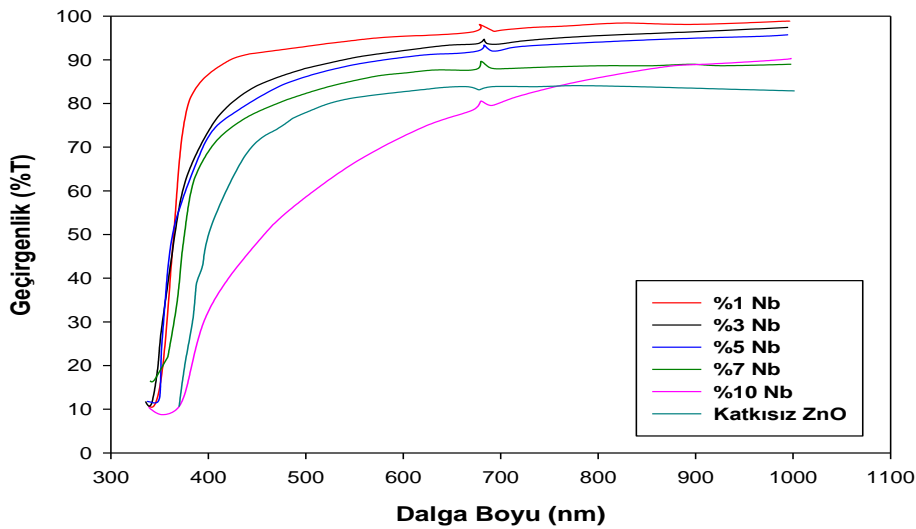




Şekil 4.21. 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %10 mol Nb^{5+} katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu.

Şekil 4.21’ de farklı büyütme oranlarında 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %10 mol Nb^{5+} içeren numunelere ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları yer almaktadır. %10 mol Nb^{5+} katkısı rod çaplarını arttırmıştır. Yapı oldukça sık rodlardan oluşmaktadır. EDX analiz neticesinden yapı içerisinde atomik %9.66 Nb^{5+} olduğu anlaşılmaktadır.

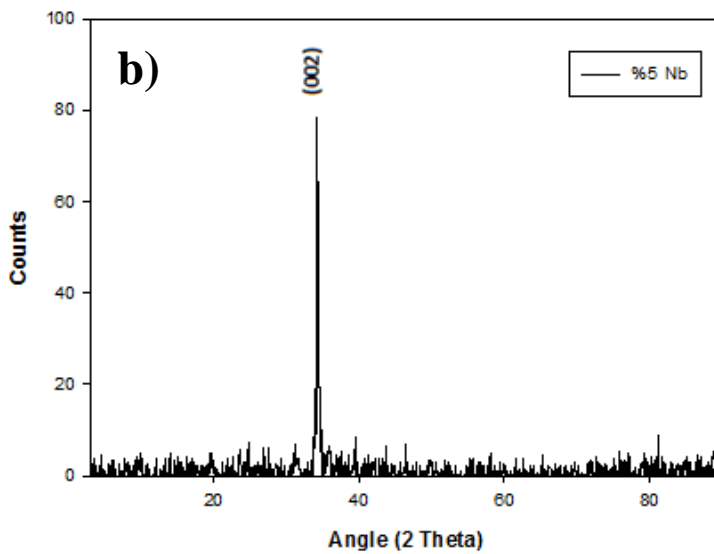
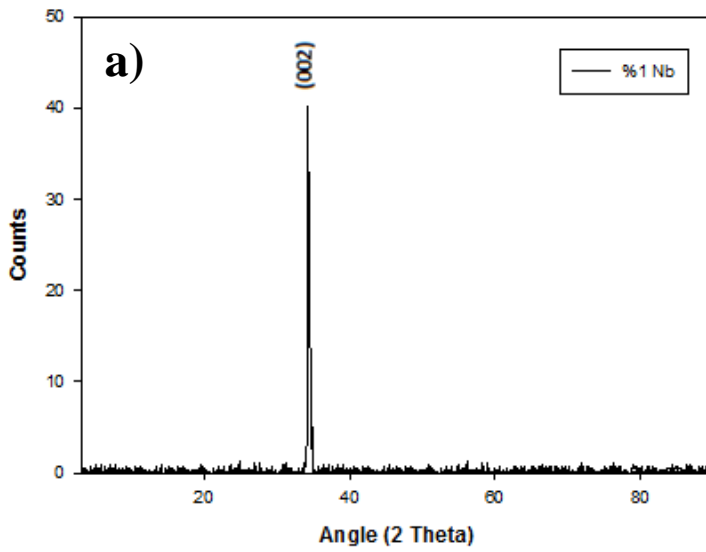
4.3.2 Nb Katkılı ZnO Nanorod İnce Filmlerin UV-Vis Analiz Sonuçları

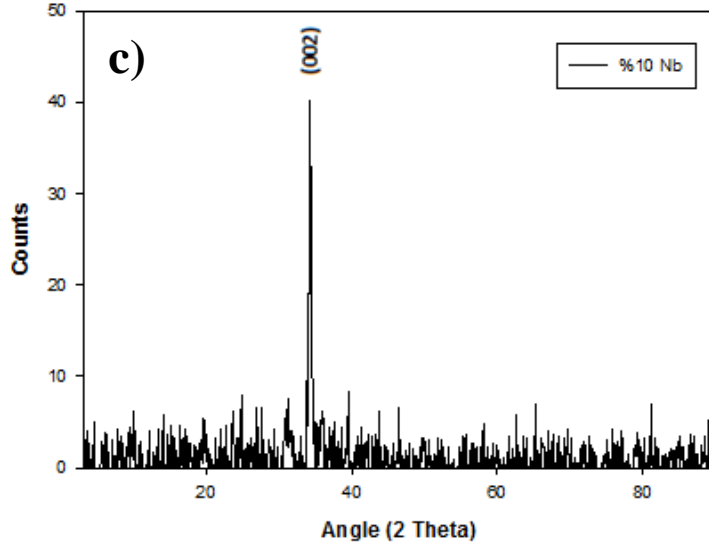


Şekil 4.22. 0.5 M Zn^{2+} derişiminde Nb^{5+} katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri

Şekil 4.22’ de % 1-10 mol Nb⁵⁺ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri görülmektedir. Nb katkılı ince filmlerin optik geçirgenlik değerleri katkısız ZnO filmine göre daha yüksektir. %1, 3 ve 5 Nb katkılı numunelerin optik geçirgenlik değeri ortalama %90’ ın üzerindedir. % 1 mol Nb⁵⁺ katkılı örneğe ait optik geçirgenlik değeri en yüksektir ve % 1 molde daha yüksek katkılı örnekler için Nb⁵⁺ katkısı optik geçirgenlik değerini düşürmektedir. Bu durum XRD analizinde görüleceği gibi katkı oranının artmasıyla birlikte zeminde oluşan safsızlık piklerinden kaynaklanmaktadır (Li ve ark., 2007).

4.3.3 Nb Katkılı ZnO Nanorod İnce Filmlerin XRD Analiz Sonuçları

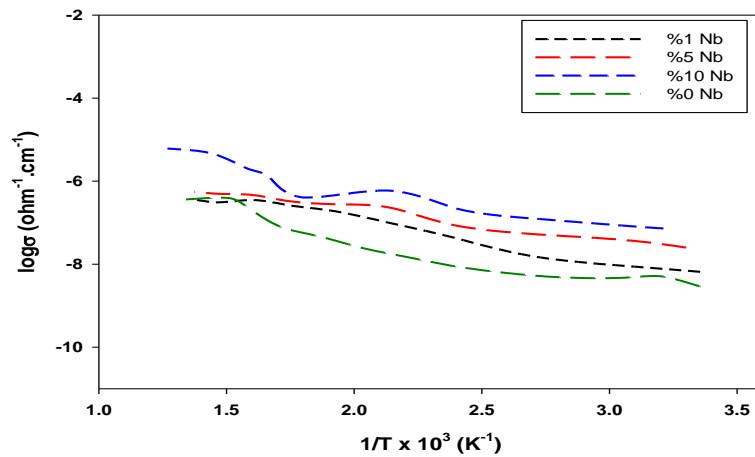




Şekil 4.23. 0.5 M Zn^{2+} derişiminde (a)%1, (b)%5 ve (c)%10 mol Nb^{5+} katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri.

Şekil 4.23' de 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %1, 5 ve 10 mol Nb^{5+} katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri yer almaktadır. % 1 mol Nb^{5+} katkılı örneğe ait XRD desenine bakıldığında $2\theta = 34.5^\circ$ de yer alan (0 0 2) pikinin şiddetli olduğu görülmektedir ve bu kristal yapısı hekzagonal olarak indislenmiştir. Yani Nb^{5+} iyonları ZnO kristal örgüsüne girmiştir ve ZnO kristal tipinde bir değişiklik yapmamıştır. Yine bu desende kristal kalitesinin yüksek olduğu görülmektedir. %5 mol üzerinde ise yapıya Nb^{5+} atomlarının girmekte zorlandığı tahmin edilmektedir.

4.3.4 Nb Katkılı ve Katkısız ZnO Nanorod İnce Filmlerin Elektriksel İletkenlik Sonuçları



Şekil 4.24. 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %1, 5 ve 10 mol Nb^{5+} katkılı ZnO örneklerine ait elektriksel iletkenlik grafiği.

Şekil 4.24, 0.5 M Zn^{2+} derişiminde %0, 1, 5 ve 10 mol Nb^{5+} katkılı ZnO örneklerine ait elektriksel iletkenlik grafiği olup sıcaklık değeri arttıka yine iletkenlik değeri artmaktadır. Yine % 1, 5 ve 10 mol Nb^{5+} katkılı ZnO örneklerinin elektriksel iletkenlik değeri katkısız numuneye kıyasla daha yüksektir. Katkılı numunelerde ise en düşük iletkenlik değeri %1 Nb^{5+} katkılı ZnO numunesine aittir. Yukardaki iletkenlik sonuçları bize yüksek değerlikli metal katkılarının iletkenliğe pozitif etkide bulunduğunu göstermektedir. Şekil 3' de şemalandırılan ZnO nanoçubuklara metal katkısının e- yoğunluğuna etkisi bu pozitif etkiyi desteklemektedir. Ayrıca katkı metallerinin morfolojik yapıyı değiştirmesi ve her bir metalin karakteristik özellikleri de iletkenliği etkilemiştir (Lee ve ark, 2001).



5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

İstenilen özelliklerde amaca uygun malzeme üretim çalışmaları, malzemelerin kontrollü üretim yöntemleriyle üretilmesiyle başlar. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki farklı şartlar altında yapılan malzeme sentezi ve üretimi, farklı mikroyapı özelliklerine sahip malzemelerin üretilmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada, bir boyutlu (1D) ZnO nanoyapılı ince filmlerinin ultrasonik spreyle piroliz yöntemiyle üretilme aşaması üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada spreyle piroliz yöntemiyle ZnO tohum tabakası hazırlanmıştır, ikinci aşamada katkısız (1D) ZnO nanoyapılı ince filmleri tohum tabakasının üzerinde büyütülmüştür, üçüncü aşamada ise Nb⁵⁺ katkılı ince filmler tohum tabakası üzerinde üretilmiştir.

Tez çalışması sonucunda elde edilen veriler aşağıdaki maddeler halinde özetlenebilir.

1. ZnO tohum tabakası hazırlanmasında, etanol ve 2-metoksietanolün çözücüleri ve 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 1 M Zn(NO₃)₂.6H₂O derişimi kullanılmıştır. Stabilizatör olarak Zn²⁺ ile 1:1 mol oranında heksametilentetramin (HMT) ve en uygun film büyütme 0.5M Zn(NO₃)₂.6H₂O derişiminde 400⁰ C' de gerçekleştirilmiştir. 0.5 M derişimde üretilen ZnO filmlerin geçirgenlik değerlerinin %97 olduğu tespit edilmiştir.

2. ZnO tohum tabakası kullanılarak spreyle piroliz yöntemiyle katkısız nanoçubuk yapılarının büyütülmesi gerçekleştirildi. Kullanılacak stok sol çözeltisi 2-metoksietanol ve etanol içinde 0.5 M derişimde 400⁰C'de gerçekleştirildi. 400 ⁰C' de üretilen numunelerin optik geçirgenlik değeri %96 civarında olup üretilen numuneler (0 0 2) yönünde büyümüştür.

3. Tohum tabakası üzerine Nb⁵⁺ metal katkılı ZnO nanoçubuk yapılarının büyütülmesi esnasında etanol ve 2-metoksietanolün çözücüleri ve 0.5 Zn(NO₃)₂.6H₂O derişimi kullanılmıştır, stabilizatör olarak Zn²⁺ ile 1:1 mol oranında heksametilentetramin (HMT) ve en uygun film büyütme sıcaklığında 400⁰ C' olarak seçilmiştir. Metal tuzları hem tohum hemde nanoçubuk üretim aşamalarında katkılanmıştır.

4. %1 mol Nb⁵⁺ katkısına kıyasla %5 mol Nb⁵⁺ katkılı numuneler daha küçük nanorod çapına sahiptir, diğer taraftan %10 mol Nb⁵⁺ katkısıyla nanorod çapları daha da artmıştır.

Nb katkılı ince filmlerin optik geçirgenlik değerleri katkısız ZnO filmine göre daha yüksektir. %1, 3 ve 5 Nb katkılı numunelerin optik geçirgenlik değeri ortalama %90' ın üzerindedir.

5. 0.5 M Zn²⁺ derişiminde %1, 5 ve 10 mol Nb⁵⁺ katkılı ZnO örneklerine ait XRD analiz sonucuna göre $2\theta = 34.5^\circ$ de yer alan (0 0 2) pik şiddetinin en yüksek olduğu görölmektedir ve burada gözlemlenen kristal yapısı hekzagonal wurtzite olarak indislenmiştir.

Bu tez çalışmamızda Nb katkılı ZnO malzemelerin güneş pillerinde, yüksek optik ve elektriksel iletkenliklerinden dolayı TCO tabakası için tercih edilebilir olduğunu gözlemledik. Ayrıca farklı katkı oranlarına kıyasla %5 M , Nb katkılı malzemenin en uygun katkı oranı olduğuna karar verdik.

KAYNAKLAR

- Alejandre E.Z., Martinez J.C., Garibo A.R., Arrieta M.L.P., Xicohténcatl R.B. et al. 2012. “Structural, electrical and optical properties of indium chloride doped ZnO films synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis technique”, *Thin Solid Films* 524, 44–49.
- Azimirad R., Khayatian A., Safa S., Kashi M.A. 2014. “Enhancing photoresponsivity of ultra violet photodetectors based on Fe doped ZnO/ZnO shell/core nanorods”, *Journal of Alloys and Compounds* 615, 227–233.
- Babiker M., Wang D., Wang J., Li Q., Sun J., Yan Y., Yu Q., Jiao S. 2014, Cu-doped ZnO nanorod arrays: the effects of copper precursor and concentration, *Nanoscale Research Letters* 9, 199.
- Bedia A. , Bedia F.Z., Aillerie M., Maloufi N., Hamady S.O.S., Perroud O., Benyoucef B. 2014."Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique", *Optical Materials*, 36, 1123-1130.
- Benhaliliba M., Benouis C.E, Mouffak Z., Ocak Y.S., Tiburcio-Silver A., Aida M.S., Garcia A.A., Tavira A., Sanchez Juarez A. 2013. “Preparation and characterization of nanostructures of in-doped ZnO films deposited by chemically spray pyrolysis: Effect of substrate temperatures”, *Superlattices and Microstructures*, 63, 228–239.
- Benouis C. E., Sanchez-Juarez A., Aida M.S. 2007. “Physics Properties Comparison Between Undoped ZnO and AZO, IZO Doped Thin Films Prepared By Spray Pyrolysis”, *Journal of Applied Sciences*, 7, 220-225.
- Bharati P., Aslam M., Misra D. S., Bahadur D. 2011. “Structural, Optical and Magnetic Properties of Gd-Doped ZnO Nanorods by a Novel Aqueous Solution Method”, *International Journal of Nanoscience*, 10, 629-634.
- Borwein D., Borwein J.M., Taylor K.F. 1985. "Convergence of Lattice Sums and Madelung's Constant", *Journal of Mathematical Physics*, 26, 2999–3009.
- Bouaoud A., Rmili A., Ouachtari F., Louardi A., Chtouki T., Elidrissi B., Erguig H. 2013., “Transparent conducting properties of Ni doped zinc oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer”, *Materials Chemistry and Physics*, 137, 843-847.

- Breedon M., Rahmani M.B., Keshmiri S.H., Wlodarski W., Zadeh K.K. 2010. "Aqueous synthesis of interconnected ZnO nanowires using spray pyrolysis deposited seed layers", *Materials Letters*, 64, 291-294.
- Bu I.Y.Y. 2014. "Optoelectronic properties of sol-gel derived ZnO:Co: Effect of Co concentration", *Superlattices and Microstructures*, 75, 657-666.
- Castañeda L. 2011., "Present Status of the Development and Application of Transparent Conductors Oxide Thin Solid Films", *Mater. Sci. Appl.* 02, 1233-1242.
- Chae K. W., Zhang Q., Kim J. S., Jeong Y. H., Cao G. 2010, "Low-Temperature Solution Growth of ZnO Nanotube Arrays", *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1, 128-134.
- Chahmat N., Haddad A., Souya A.A., Ganfoudi R., Attaf N., Ghers M. 2012, "Effect of Sn Doping on the Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis", *Journal of Modern Physics*, 3, 1781-1785.
- Chahmat N., Souier T., Mokri A., Bououdina M., Aida M.S., Ghers M. 2014., "Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films", *Journal of Alloys and Compounds*, 593, 148-153.
- Chang H.P., Wang F.H., Chao J.C., Huang C.C., Liu H.W. 2011., "Effects of Thickness and Annealing on the Properties of Ti-Doped ZnO Films by radio Frequency Magnetron Sputtering", *Current Applied Physics*, 11, 185-190.
- Chakrabarti S., Ganguli D., Chaudhuri S. 2004, Substrate Dependence of Preferred Orientation in Sol-Gel-Derived Zinc Oxide Films, *Materials Letters*, 58, 3952-3957.
- Chong X., Li L., Yan X., Hu D., Li H., Wang Y. 2012, "Synthesis, Characterization and Room Temperature Photoluminescence Properties of Al Doped ZnO Nanorods", *Physica E*, 44, 1399-1405.
- Chiba H., Mori T., Okuda S., Washio K. 2014, "Thermal stability of conductive and transparent V-doped ZnO thin films", *Thin Solid Films* 557, 203-206.
- Çolak H., Türkoğlu O. 2011, "Effect of Doping and High-Temperature Annealing on the Structural and Electrical Properties of Zn_{1-x}Ni_xO (0 ≤ x ≤ 0.15) Powders", *Journal of Materials Science and Technology*, 27, 944-950.
- Ebrahimifard R., Golobostanfard M.R., Abdizadeh H. 2014., "Sol-gel derived Al and Ga co-doped ZnO thin films: An optoelectronic study", *Applied Surface Science* 290, 252-259.

- Feng C., Yi-Ding W., Zhi Y.J., Long C.M., Yu H.L. 2009., “Characterization of Ga-doped ZnO Nanorods Synthesized via Microemulsion Method”, *Chinese Physics Letters*, 26, 114203, 1-3.
- Gogotsi, Y., 2006., “Nanomaterials Handbook”, CRC Press, Taylor and Francis (2006).
- Greene L. E., Law M., Goldberger J., Kim F., Johnson J. C., Zhang Y., Saykally R. J., Yang P. 2003., “Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays”, *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 3031-3034.
- Greene L. E., Law M., Tan D. H., Montano M., Goldberger J., Somorjai G., Yang P. 2005., “General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds”, *Nano Letters*, 5, 7, 1231-1236.
- Guo L., Shen X., Zhu G., Chen K. 2011., “Preparation and gas-sensing performance of In₂O₃ porous nanoplatelets”, *Sensors and Actuators B*, 155, 752–758.
- Han N., Wang F., Ho J. C., One-Dimensional Nanostructured Materials for Solar Energy Harvesting, *Nanomaterials and Energy*, 1, 1, 4-17, (2012).
- Holmelund E., Schou J., Tougaard S., Larsen N. B. 2002., “Pure and Sn-Doped ZnO Films Produced by Pulsed Laser Deposition”, *Applied Surface Science*, 197-198, 467-461.
- Hosono H. 2007., “Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application”, *Thin Solid Films*, 515, 6000–6014.
- Htay M.T., Itoh M., Hashimoto Y., Ito K. 2008., “Photoluminescence properties and morphologies of submicron-sized ZnO crystals prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 541–545.
- <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node56.html>, 2014
- Jin Z.C., Hamberg I., Granqvist C.G. 1988., “Optical Properties of Sputter Deposited ZnO:Al Thin Films”, *Journal of Applied Physics*, 64, 5117-5131.
- Kenanakis, G., Katsarakis, N., Koudoumas, E. 2014., “Influence of precursor type, deposition time and doping concentration on the morphological, electrical and optical properties of ZnO and ZnO:Al thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis”, *Thin Solid Films*, 555, 62–67.
- Kodu M., Arroval T., Avarma T, Jaaniso R., Kink I., Leinberg S., Savi K., Timusk M. 2014., “Effect of oxygen on active Al concentration in ZnO: Al thin films made by PLD”, *Applied Surface Science* 320, 756–763.

- Lee J.B., Le H.J., Seo S.H.Park., J.S. 2001, "Characterization of undoped and Cu-doped ZnO films for surface acoustic wave applications", *Thin Solid Films* 398-399, 641-646.
- Li T., Qiu H., Wu P., Wang M., Ma R. 2007., "Characteristics of Ni-doped ZnO:Al films grown on glass by direct current magnetron co-sputtering", *Thin Solid Films* 515, 3905–3909.
- Liang Y.C., Liu C.C., Kuo C.C., Liang Y.C. 2008., "Structural and opto-electronic properties of transparent conducting (2 2 2)-textured Zr-doped In₂O₃/ZnO bilayer films", *Journal of Crystal Growth* 310, 3741– 3745.
- Liao Y., Zhou X., Xie X. , Yu Q. 2013, The Effects of Solvents on the Highly Oriented ZnO Films Prepared Using Sol–Gel Method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24, 4427-4432.
- Lim S.K., Hong S.H., Hwang S.H., Kim S., Park H. 2013., "Characterization of Ga-doped ZnO Nanorods Synthesized via Microemulsion Method", *Journal of Material Science and Technology*, 29, 1, 39-43.
- Lin S.S., Huang J.L., Sajgalik P. 2005., "The properties of Ti-doped ZnO films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology* 191, 286 – 292.
- Lin J.M., Zhang Y.Z., Ye Z.Z., Gu X.Q., Pan X.H., Yang Y.F., Lu J.G., He H.P., Zhao B.H. 2009., "Nb-doped ZnO transparent conducting films fabricated by pulsed laser deposition", *Applied Surface Science* 255, 6460–6463.
- Liu Y., Li Y., Zeng H. 2013., "ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance and Processing", *Journal of Nanomaterials*, 2013, 196521-196529.
- Liu X., Pan K., Li W., Hu D., Liu S., Wang Y. 2014., "Optical and gas sensing properties of Al-doped ZnO transparent conducting films prepared by sol–gel method under different heat treatments", *Ceramics International*, 40, 9931-9939.
- Lucio-Lopez M.A., Luna-Arias M.A., Maldonado A., Olvera M.L., Acosta D.R. 2006., "Preparation of Conducting and Transparent Indium-Doped ZnO Thin Films by Chemical Spray", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 733–741.
- Luo J.T., Zhu X.Y., Chen G., Zeng F., Pan F. 2012., "The electrical, optical and magnetic properties of Si-doped ZnO films", *Applied Surface Science* 258, 2177–2181.
- Ma H. L., Liu Z. W., Zeng D. C., Zhong M. L., Yu H. Y., Mikmekova E. 2013, "Nanostructured ZnO films with various morphologies prepared by ultrasonic spray pyrolysis and its growing process", *Applied. Surface Science*, 283, 1006-1011.

- Mahdhi H., Ayadi Z.B., Alaya S., Gauffier J.L., Djessas K. 2014., "The effects of dopant concentration and deposition temperature on the structural, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films", *Superlattices and Microstructures*, 72, 60–71.
- Mahmoud W.E., Al Harbi T. 2011., "Synthesis and field emission properties of nickel oxide nanoplatelets prepared by simple novel technique", *Superlattices Microstructures*, 50, 21–25.
- Mani G.K., Rayappan J.B.B. 2014., "Novel and facile synthesis of randomly interconnected ZnO nanoplatelets using spray pyrolysis and their room temperature sensing characteristics", *Sensors and Actuators B*, 198, 125–133.
- Mereu R.A., Mesaros A., Vasilescu M., Popa M., Gabor M.S., Ciontea L., Petrisor T. 2013., "Synthesis and characterization of undoped, Al and/or Ho doped ZnO thin films", *Ceramics International* 39, 5535–5543.
- Mhamdi A., Mimouni R., Amlouk A., Amlouk M., Belgacem S. 2014., "Study of copper doping effects on structural, optical and electrical properties of sprayed ZnO thin films", *Journal of Alloys and Compounds* 610, 250–257.
- Mir L.E., Ayadi Z.B., Rahmouni H., Ghoul J.E., Djessas K., Bardeleben H.J. 2009., "Elaboration and characterization of Co doped, conductive ZnO thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering at room temperature", *Thin Solid Films* 517, 6007–6011.
- Möller H.J. 1983., "Solar cells-A technology assessment", *Solar Energy*, 31, 483-502.
- Myong S.Y., Baik S.J., Lee C.H., Chao W.Y., Lim K.S. 1997., "Extremely Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Photo-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (Photo-MOCVD) Using $\text{AlCl}_3(6\text{H}_2\text{O})$ as New Doping Material", *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, L1078-L1081.
- Ngom B.D., Chaker M., Manyala N., Lo B., Maaza M., Beye A.C. 2011., "Temperature-Dependent Growth Mode of W Doped ZnO Nanostructures", *Applied Surface Science*, 257, 6226–6232.
- Okuda S., Matsuo T., Chiba H., Mori T., Washio K. 2014., "Conductive and transparent V-doped ZnO thin films grown by radio frequency magnetron sputtering", *Thin Solid Films* 557, 197–202.
- Paul G.K., Bandyopadhyaya S., Sena S.K., Sen S. 2003., "Structural, optical and electrical studies on sol-gel deposited Zr doped ZnO films", *Materials Chemistry and Physics*, 79, 71–75.

- Rajeswari Yogamalar N., Chandra Bose A. 2013., “Synthesis, Dopant Study and Device Fabrication of Zinc Oxide Nanostructures”, *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials*, 2, 1, 1-20.
- Ramírez E.B., Bizarro M., Alonso J.C. 2013., “Synthesis and characterization of thin film electroluminescent devices all-prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *Thin Solid Films*, 548, Pages 255–258.
- Rai P., Yu Y.T. 2012., “Citrate assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanoparticles for gas sensor application”, *Sens. Actuators, B* 173, 58–65.
- Raut N.C., Mathews T., Panda K., Sundaravel B., Dash S., Tyagi A.K. 2012., “Enhancement of electron field emission properties of TiO₂nanoplatelts by N doping”, *Royal Society of Chemistry* 2, 812–815.
- Shinde V.R., Gujar T.P., Lokhande C.D., Mane R.S., Han S.H. 2006., “Mn doped and undoped ZnO films: A comparative structural, optical and electrical properties study”, *Materials Chemistry and Physics*, 96, 326–330.
- Song Y., Yin W., Fernandes C., Ruda H.E. 2013., “Fabrication of one-dimension ZnSe and ZnO nanostructures via anodic alumina template assisted vapor–liquid–solid growth”, *Thin Solid Films*, 548, 130-137.
- Soumahoro I., Colis S., Schmerber G., Leuvrey C., Barre S., et. al. 2014., “Structural, optical, spectroscopic and electrical properties of Mo-doped ZnO thin films grown by radio frequency magnetron sputtering”, *Thin Solid Films* 566, 61–69.
- Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S. 2012. “İnce film üretim teknikleri / Thin film production techniques”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 28 (5), 389-404.
- Steglich M. , Bingel A., Jia G. , Falk F. 2012., “Atomic layer deposited ZnO:Al for nanostructured silicon heterojunction solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 103, 62-68.
- Sun P., Cao Y., Liu J., Sun Y., Ma J., Lu G. 2011., “Dispersive SnO₂nanosheets:hydrothermal synthesis and gas-sensing properties”, *Sensors and Actuators B*, 156, 779–783.
- Swapna R., Kumar M.C.S., The role of substrate temperature on the properties of nanocrystalline Mo doped ZnO thin films by spray pyrolysis, *Ceramics International* 38, 3875–3883, (2012).

- Tabares E.G., Martin D., Garcia I, Stolle I.R. 2013., “Understanding phosphorus diffusion into silicon in a MOVPE environment for III–V on silicon solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 116, 61–67.
- Vayssieres L. 2003., “Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions”, *Advanced Materials*, 15, 464-466.
- Wagner T., Sauerwald T., Kohl C.D., Waitz T, Weidmann C., Tiemann M., Gas sensor based on ordered mesoporous In₂O₃, *Thin Solid Films*, 517, 6170–6175, (2009).
- Wang J., Du G., Zeng R., Niu B., Chen Z., Guo Z., et al. 2010., “Porous Co₃O₄ nanoplatelets by self-supported formation as electrode material for lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, 55, 4805-4811.
- Wang X., Tian W., Liu D., Zhi C., Bando Y., Golberg D. 2013, “Unusual formation of Fe₂O₃ hexagonal nanoplatelets in N-doped sandwiched graphene chamber for high-performance lithium-ions batteries”, *Nano Energy*, 2, 257–267.
- Wang Z.L. 2004. , “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (R829–R858).
- Wang J., Zhang W. 2011., “Fabrication of CuO nanoplatelets for highly sensitive enzyme-free determination of glucose”, *Electrochimica Acta* 56, 7510–7516.
- Weast, C., *Handbook of Chemistry and Physics*, 56. ed., Crc Press, 1975-1976.
- Xin M., Hu L.Z., Liu D.P., Yu N.S. 2014., “Effect of Mn doping on the optical, structural and photoluminescence properties of nanostructured ZnO thin film synthesized by sol–gel technique”, *Superlattices and Microstructures*, 74, 234-241.
- Xu J., Wang H., Yang L., Jiang M., Wei S., Zhang T. 2010. “Low temperature growth of highly crystallized ZnO:Al films by ultrasonic spray pyrolysis from acetylacetone salt”, *Materials Science and Engineering: B*, 167, 182-186.
- Ying X., Penghua M., Yubo D., Yanqing C. 2011., “Effect of the Substrate Temperature on Crystalline and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by CVD”, *Advanced Materials Research*, 881, 239-242.
- Yongsheng L., Wenqin L., Renfu L., Haomiao Z., Xueyuan C. 2009., “Near-Infrared Luminescence of Nd³⁺ and Tm³⁺ Ions Doped ZnO Nanocrystals”, *Optics Express*, 17, 9748-9753.
- Yu K., Chen J. 2009., “Enhancing Solar Efficiencies Through 1-D Nanostructures”, *Nanoscale Research Letters*, 4, 1, 1-10.

- Zhang C., Chen X.L., Geng X.H., Tian C.S., Huang Q., Zhao Y., Zhang X.D. 2013., “Temperature-dependent growth and properties of W-doped ZnO thin films deposited by reactive magnetron sputtering”, *Applied Surface Science* 274, 371–377.
- Zhang H., Lei C., Liu H., Yuan C. 2009., “Low-temperature deposition of transparent conducting ZnO:Zr films on PET substrates by DC magnetron sputtering”, *Applied Surface Science* 255, 6054–6056.

