



İSKENDERUN TEKNİK

ÜNİVERSİTESİ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK
LİSANS
TEZİ**

**Al, Ga KATKILI N-TİPİ ZnO SAYDAM
İLETKEN OKSİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ayşen KAYA

İLERİ METALURJİ VE MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

OCAK 2019



**Al, Ga KATKILI N-TİPİ ZnO SAYDAM İLETKEN OKSİTLERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ayşen KAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ METALURJİ VE MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**


OCAK 2019

AYŞEN KAYA tarafından hazırlanan “Al, Ga KATKILI N-TİPİ ZnO SAYDAM İLETKEN OKSİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile İskenderun Teknik Üniversitesi İLERİ METALURJİ VE MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Volkan AYLKCI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan: Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

Katı Hal Fiziği Anabilim Dalı, Çukurova Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Prof. Dr. Tolga DEPCI

Mühendislik Temel Bilimleri Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 11/01/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.



Prof. Dr. Tolga DEPCI
Mühendislik ve Temel Bilimler Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Yükseköğretim Kuruluna gönderilen kopya ile tarafından Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü'ne verilen basılı ve/veya elektronik kopyaların birebir aynı olduğunu,
 - Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.



İmza

Ayşen KAYA

11/01/2019

Al, Ga KATKILI N-TİPİ ZnO SAYDAM İLETKEN OKSİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Ayşen KAYA

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2019

ÖZET

Bu çalışmada saf ZnO, Al katkılı ZnO (AZO), Ga katkılı ZnO (GZO) ve Al-Ga birlikte katkılı ZnO (AGZO) ince filmler sol jel spin kaplama ve hidrotermal yöntem ile iki adımda cam yüzey üzerinde üretilmiştir. Yapısal, optik ve elektriksel özellikleri açıklanmıştır. 0,5 M ve 1,0 M olmak üzere iki farklı konsantrasyonlarda çinko asetat'ın dietanolamin ve bir miktar etanol içerisinde çözündürülmesiyle homojen bir çözelti elde edilmiştir. Spin kaplama ile oluşturulan tohum tabakaları 400 °C/5 sa tavlansmıştır. Farklı molarite ve katkılamalar ile maliyeti düşük, seri üretime uygun, ticarileşmesi yüksek olan anot malzemelerin bulunması amaçlanmıştır. İnce filmlerin morfolojik yapıları ve kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu'nda (SEM), ince filmlerdeki tanelerin yönelimi X-ışınımı difraksiyonu (XRD) ile analiz edilmiş ve elektriksel iletkenliği 4-noktalı akım voltaj karakteristiği ile ölçülmüştür. İnce filmlerin optik geçirgenlikleri UV-Vis-NIR spektrometresinde 200-800 nm dalga boyları arasında ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler : İnce film, AGZO, sol-jel spin kaplama, hidrotermal yöntem,
karakterizasyon.

Sayfa Adedi : 58

Danışman : Doç. Dr. Volkan AYLIKCI

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF Al, Ga DOPED N-TYPE ZnO
TRANSPARENT CONDUCTING OXIDES

(M. Sc. Thesis)

Ayşen KAYA

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY
ENGINEERING AND SCIENCE INSTITUTE

January 2019

ABSTRACT

In this work, undoped ZnO, Al doped ZnO, Ga doped ZnO and Al-Ga co-doped ZnO thin films were produced in two steps on glass substrate by sol-gel spin coating and hydrothermal method. Structural, optical and electrical properties were explained. A homogeneous solution was obtained by dissolving zinc acetate in diethanolamine and some ethanol in two different concentrations, 0.5 M and 1.0 M, respectively. Seed layers formed by spin coating, were annealed at 400 °C/5 h. It is aimed to find anode materials with low cost, suitable for serial production and high commercialization with different molarities and doping. Morphological structures and thicknesses of the thin films were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), orientation of the particles in thin films were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and electrical conductivity was measured by 4-point current voltage characteristic. Optical transmittance of thin films were measured by UV-VIS-NIR Spectrophotometer in the range between 200 and 800 nm.

Key Words :Thin film, AGZO, sol-gel spin coating, hydrothermal method, characterization.

Page Number : 58

Supervisor : Assoc. Prof. Volkan AYLIKCI

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarımın deneysel kısmı için laboratuvar ortam ve imkanlarını kullanımına aan Slovenya Ljubljana Üniwersitesi Josef Stefan Enstitüsü'ne ve orada bulunduğum süre içerisinde ve sonrasında da büyük sabır ve özveriyle değeri bilgilerini ve desteklerini veren hocalarım sayın Prof. Dr. Slavko BERNİK ve sayın Dr. Matejka PODLOGAR'a sonsuz teŐekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

Tez yazımının her aşamasında değeri görüş ve bilgileri ile birlikte tecrübelerini de esirgmeden her daim yardımcı olan çok değeri hocam tez danışmanım sayın Doç. Dr. Volkan AYLIKCI ve en az tez danışmanım kadar değeri görüş, katkı ve bilgilerini esirgmeden yardımcı olan hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Nuray KÜP AYLIKCI'ya sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili aileme ve sabırla moral desteğini veren dostlarıma sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	İ
ABSTRACT.....	İİ
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	vii
RESİMLERİN LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	7
2.1. İnce Film Depolama Yöntemleri.....	7
2.1.1. Sol jel metodu	7
2.1.2. Hidrotermal yöntem.....	9
2.2. Materyal	10
2.2.1. Çinkooksit'in genel özellikleri.....	10
2.2.2. Katalizörler	11
2.3. Yöntem.....	12
2.3.1. Altlık hazırlama basamakları	12
2.3.2. Sol jel yöntemi ile çözelti hazırlama işlemi.....	12
2.3.3. Spin kaplama yöntemi.....	12
2.3.4. Hidrotermal yöntem.....	13
2.3.5. Filmlerin analizinde kullanılan yöntemler	15
2.4. Araştırma Bulguları.....	16

	Sayfa
2.4.1. Hazırlanan ZnO tohum tabakaları verileri	16
2.4.2. İnce filmlerin SEM görüntüleri.....	18
2.4.3. Sentezlenen ince filmlerin optik özellikleri	31
2.4.4. Sentezlenen ince filmlerin iletkenliği	47
3. SONUÇ VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	57
DİZİN.....	58

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. ZnO'nun fiziksel özellikleri.....	2
Çizelge 2.1. ZnO'nun genel özellikleri.....	11
Çizelge 2.2. Farklı konsantrasyonlardaki katkılamaaların HT süresine bağlı optik geçirgenlik değerleri	44
Çizelge 2.3. Farklı konsantrasyonlarda üretilen ince filmlerin HT süresine bağlı kalınlık değerleri	44
Çizelge 2.4. Farklı HT zamanlarda büyütülen saf ZnO ve AZO filmleri için tabaka direnci ölçümleri.....	47
Çizelge 2.5. Farklı oranlarda katkılamalara sahip ZnO ince filmlerin katkı miktarı ile HT süresine bağlı tabaka direncinin ölçüm sonuçları	48
Çizelge 2.6. Aynı koşullar altında farklı iki katkılama yapılmış ince filmlerin ölçüm değerleri	48
Çizelge 3.1. Elde edilen katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin ölçüm sonuçları	50

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Sol jel yöntemiyle ince film kaplamasının şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.2. Daldırma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.3. Döndürerek kaplama yönteminin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.4. ZnO kristal yapıları a) Kübik rocksalt, b) Kübik zincblend ve c) Hegzagonal würtzite.....	10
Şekil 2.5. ZnO tohum tabakasının spin kaplama yöntemi ile şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.6. ZnO tohum tabakasının hidrotermal işlemi sonrası cam yüzey üzerindeki filmlerin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.7. Malzeme üretim akış şeması.....	14
Şekil 2.8. Homojen (a) ve homojen olmayan (b) tohum katmanlarından ZnO filminin XRD modelleri	17
Şekil 2.9. 90 °C’de 18 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş 0,5 M saf ZnO ince film ve boş camın optik geçirgenlik grafiği.....	32
Şekil 2.10. 90 °C’de 18 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş 1,0 M saf ZnO ince film ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	33
Şekil 2.11. 90 °C’de 18 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş 0,5 M ve 1,0 M saf ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	34
Şekil 2.12. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş 0,5 M saf ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği.....	35
Şekil 2.13. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş 1,0 M saf ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği.....	35
Şekil 2.14. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş 0,5 M ve 1,0 M saf ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	36
Şekil 2.15. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. AZO ince filmin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	37
Şekil 2.16. 90 °C’de 10 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. AZO ince filmin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	38
Şekil 2.17. 90 °C’de 8 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. AZO ince filmin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	39

Şekil	Sayfa
Şekil 2.18. 90 °C’de 6 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. AZO ince filmin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	40
Şekil 2.19. 90 °C’de 4 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. AZO ince filmin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	40
Şekil 2.20. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 4 at. AZO ince filmin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	41
Şekil 2.21. 90 °C’de 24 saat çeşitli konsantrasyonlarda hidrotermal yöntemle büyütülmüş AZO ince filmleri ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	42
Şekil 2.22. 90 °C’de farklı HT sürelerinde (6-24 saat) hidrotermal yöntemle büyütülmüş AZO ince filmleri ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	43
Şekil 2.23. 90 °C’de farklı HT süresinde (4-24) çeşitli konsantrasyonlarda hidrotermal yöntemle büyütülmüş AZO ince filmleri ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	43
Şekil 2.24. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. GZO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	45
Şekil 2.25. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al ve % 2 at. Ga ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	46
Şekil 2.26. 90 °C’de 4 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al ve % 2 at. Ga birlikte katkılı ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	46
Şekil 2.27. 90 °C’de 4 ve 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al ve % 2 at. Ga birlikte katkılı ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği	47

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. 0,5 M ZnAc çözeltisinin 1-defa (a) ve 2-defa (b) spin kaplama işlemi sonrasında 400 °C /5 sa tavlama işlemine tabi tutulmuş ZnO tohum tabakalarının SEM görüntüleri	16
Resim 2.2. 1,0 M ZnAc çözeltisinin 1-defa spin kaplama işlemi sonrasında 400 °C / 5 sa tavlama işlemine tabi tutulmuş ZnO tohum tabakalarının SEM görüntüleri.....	17
Resim 2.3. 90 °C’de 18 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş saf ZnO ince filmin yan kesit SEM görüntüsü	18
Resim 2.4. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü.....	20
Resim 2.5. 90 °C’de 8 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü.....	21
Resim 2.6. 90 °C’de 6 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü.....	22
Resim 2.7. 90 °C’de 4 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü.....	23
Resim 2.8. 90 °C’de 2 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü.....	25
Resim 2.9. 90 °C’de 1 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü.....	26
Resim 2.10. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 4 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst SEM görüntüsü	27
Resim 2.11. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Ga katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü	28
Resim 2.12. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al ve % 2 at. Ga katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü	29
Resim 2.13. 90 °C’de 4 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al ve % 2 at. Ga katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü	31

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

A°	Angstrom
α	Alfa
β	Beta
°C	Santigrat derece
cm ²	Santimetrekare
eV	Elektrovolt
γ	Gama
M	Molar
meV	Megaelektronvolt
ml	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
ohm	Direnç
pH	Asit baz dengesi
%	Yüzde
Ω	Ohm

Kısaltmalar

Açıklamalar

Al	Aluminyum
ark	Arkadaşları
at	Atomik
Cu	Bakır
DEA	Dietanolamin
dk	Dakika
FTO	Florinkalayoksit
g	Gram

Ga	Galyum
H	Saat
HT	Hidrotermal
ITO	İndiyumkalayoksit
In ₂ O ₃	İndiyumoksit
N	Azot
rpm	Devir sayısı
S	Sülfür
sa	Saat
sn	Saniye
SCOG	Uzaysal olarak sınırlı yönlendirilmiş büyüme
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Si	Silisyum
SnO ₂	Kalay oksit
TCOs	Saydam iletken oksitler
UV-VIS	Ultraviyole ve görünür ışık
XRD	X-ışını difraksiyonu
ZnAc	Çinko asetat
ZnO	Çinko oksit

1. GİRİŞ

Fosil yakıtlarının kullanımındaki hızlı artış, sera gazı etkisinin küresel ısınma problemini beraberinde getirmesi ve buzulların erimesiyle birlikte dünya iklimindeki değişim habitat açısından tehlike arz etmektedir. Bu problemlerin üstesinden gelmek amacıyla son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ve geliştirilmesi amacıyla çalışmalar, araştırmalar ve yatırımlar hız kazanmıştır. Sanayileşmeye ve gelişmeye bağlı olarak dünya üzerinde ihtiyaç duyulan enerjinin sürdürülebilir olarak karşılanabilmesi için yapılan araştırmaların başında çevre dostu enerji kaynağı olan güneş enerjisi gelmektedir. Günümüzde güneş enerjisi ve hücrelerinin üretilmesi ve kullanımı alanında bilimsel ve teknolojik araştırmalar dünyada ve ülkemizde yoğun olarak sürdürülmekte olup güneş panellerinin yaklaşık % 91'i fotovoltaik kristal silisyum (Si) tabanlı güneş hücrelerinden oluşmaktadır. Fakat mevcut sistem ile istenilen ve ihtiyaç duyulan enerji üretim kapasitesinin çok gerisinde kalınmaktadır. Kapasitenin artırılması için güneş hücrelerini oluşturan n tipi ve p tipi yarıiletkenlerin değişik malzemeler ve metaller kullanılarak hazırlanması ve geliştirilmesi üzerine araştırmalar yoğun bir şekilde yapılmaktadır. Günümüzde ise saydam iletken oksit olarak tanımlanan ZnO ince filmlerinin TiO₂'ye alternatif olarak güneş pillerinde anot malzemesi olarak kullanılması yönündeki çalışmalar devam etmektedir. ZnO, üstün fiziksel özelliklerinden ve çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılabilirdiğinden malzeme biliminde önemli bir yere sahiptir. Bu malzemeler elektriksel ve optik özellikleri bakımından güneş hücreleri, LCD plazma ekranlar, opto-elektronik arayüz ve devreler gibi birçok ticari uygulama alanında önemli bir yer tutmaktadır. Kalay-oksit (SnO₂), indiyum-oksit (In₂O₃), florin kalay-oksit (FTO), indiyum kalay-oksit (ITO) ve çinko-oksit (ZnO) yarı iletkenleri belirtilen bu malzeme sınıfındadır. İndiyum elementinin doğada az bulunması, fiyatının yüksek oluşu, termal kararsızlık, korozyon direncinin olmaması ve kaplamanın çeşitli ortamlardaki yetersiz tutunmasından dolayı sınırlamalar getirmektedir [1-53].

Saydam iletken oksitlerden (TCOs) ZnO, üstün elektriksel ve optik özelliklere sahip, maliyetinin düşük, doğada bol miktarda bulunabilmesi, zehirsiz olmasının yanı sıra elektron hareketliliği yüksek ve ayrıca geniş soğurma bant aralığına sahip olmasından dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarına en cazip alternatif olarak araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Çizelge 1.1) [1-15].

Çizelge 1.1. ZnO'nun fiziksel özellikleri

Malzeme adı	Kristal yapı	Kafes parametresi a (Å) c (Å)	Enerji bant aralığı (eV)	Bağlanma enerjisi meV
ZnO	Hegzagonal würtzite	3,25 5,21	3,37	60

Al katkılı ZnO çözeltisi uygun termal işlem altında sol-jel metodu ile hazırlanmıştır ve spin kaplama yöntemi ile cam ve Si (100) wafer yüzey üzerine kaplanmıştır. Tavlama sıcaklığı ve katkılama oranlarının ince filmler üzerine etkisi araştırılmıştır. Bütün katkılı filmlerde görünür bölgede yüksek geçirgenlik elde edildiği ve katkılamanın üretilen ince filmlerin elektriksel özelliklerini geliştirdiği bildirilmiştir [16].

Katkısız ve Al katkılı ZnO ince filmler için ITO yüzey üzerine sol-jel yöntemiyle hazırlanmış çözelti spin kaplama ile ZnO tohum katmanı oluşturulmuştur ve ardından hidrotermal yöntem ile farklı süreler için büyütme yapılmıştır. Al içeriğinin artışı ile ZnO nano yapısının optik ve yapısal özelliklerinde değişmelerin gözlemlendiği rapor edilmiştir [17].

Farklı Al katkılamaları ile ZnO çözeltisi sol-jel tekniği ile hazırlanmış çoklu kaplama döndürme metodu ile yüzey üzerine kaplanmıştır ve 80 °C / 1 saat düşük sıcaklıkta hidrotermal yöntemine tabi tutulmuştur. % 1 at. Al katkılı ZnO ince filmlerin tane boyutu 30-40 nm görünür bölgede yaklaşık % 90 optik geçirgenlik ve ayrıca $1,9 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ düşük direnç gösterdiği rapor edilmiştir [18].

Katkısız ve Al katkılı ZnO koloidal süspansiyon çözeltisi farklı Al içerikleri ile sol-jel döndürerek (spin) kaplama tekniğiyle cam altlık yüzey üzerine kaplanmıştır. Üretilen filmlerin karakterizasyonunun sonucunda katkılamanın yüzey morfolojisini, tane boyutunu ve porozitesini etkilediğini ve % 2 at. Al içeriğinin $8,5 \times 10^{-2} \text{ ohm cm}$ düşük öz dirençli olduğunu gözlemlendiği rapor edilmiştir [19].

Çeşitli Al içerik değerlerinde hazırlanan Al katkılı ZnO ince filmleri sol-jel spin kaplama tekniği ile hazırlanmıştır. Al içeriğinin optik ve yapısal özellikleri üzerine etkisi tartışılmıştır. Optik parametreleri 250-750 nm dalga boyları arasında ölçülmüştür. Foton enerjisinin artması ile AZO ince filmlerin optik iletkenliğinde arttığı bildirilmiştir. Katkılamanın artması ile partikül boyutunun azaldığı kaydedilmiştir [20].

Farklı konsantrasyonlarda (% 0-2,0 mol.) Al katkılı ZnO ve Ga katkılı ZnO (GZO) ince filmler sol-jel spin kaplama yöntemi ile cam altlık yüzey üzerinde hazırlanmıştır. Al ve Ga miktarlarındaki artışa bağlı olarak tabaka direncinin % 1 mol. Al için $4,3 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$ ve %

1,5 mol. Ga için ise $3,3 \times 10^3 \Omega / \text{sq}$ düşük tabaka dirençleri ölçülmüştür. Ayrıca bütün filmlerde görünür bölgede % 85 geçirgenliğin gözlemlendiği bildirilmiştir [21].

Borosilikat yüzey üzerine sol jel spin kaplama yöntemi ile Al katkılı ZnO (AZO), N katkılı ZnO (NZO) ve Al-N birlikte katkılı ZnO (ANZO) ince filmler hazırlanmıştır. Karakterizasyon sonucunda katkılama ile filmlerin optik geçirgenliğinin arttığı bildirilmiştir [22].

Çok odaklı polikristalin ZnO ince filmleri amorf yüzey üzerinde tohum tabakasının yapısı araştırılmış ve SCOG (uzaysal olarak sınırlı yönlendirilmiş büyüme) mekanizması kullanılarak düşük sıcaklık altında ZnO ince filmlerin geçirgenlik ve iletkenlikleri için en uygun koşulların bulunması amaçlanmıştır. Zn-asetat (ZnAc) çözeltisinin, tavlama sıcaklığı ile tavlama süresinin tohum tabakasına etkisi ile büyütmenin iletkenlik ve geçirgenliğe etkisini yorumladıkları bildirilmiştir. Optik geçirgenlik ve iletkenlik 0,05 M Zn-asetat için tavlama sıcaklığının $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ve bu filmlerde homojen tohum tabakasında tane boyutu 20 nm ve optik geçirgenlik % 82 olduğu rapor edilmiştir [23].

Al ve Ga birlikte katkılı ZnO (AGZO), AZO ve GZO ince filmleri % 0,5 - 4 at. aralığında farklı katkılı içeriğe sahip ince filmler sol jel daldırma yöntemi ile hazırlanmıştır. İnce filmlerin görünür bölgede yaklaşık % 85 geçirgenliğe sahip olduğu ve enerji bant aralıkları 3,3 eV olarak rapor edilmiştir. Yapıya dahil edilmiş olan Al ve Ga'un filmlerdeki partikül büyüklüğünü azalttığı belirtilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri üzerine yapılan çalışmada katkısız ZnO'ya nazaran katkılı filmlerin öz direncinin daha düşük olduğu saptanmıştır [24].

ZnO ince filmler sol-jel spin kaplama yöntemi ile silikon yüzeyler üzerinde $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de oksijenli ortamda 1 ile 4 saat farklı tavlama sürelerinde üretilmiştir. Bütün filmler hegzagonal würtzite yapıya sahiptir. ZnO partiküllerinin tane büyüklüğü, tavlama süresindeki artışla 65 ila 160 nm arasında arttığı gözlenmiştir. Hem oksijen hem de Zn ile ilgili kusurlar emisyon sürecinde rol oynadığı ve buna bağlı olarak Si, Zn boşluk emisyonunu düşürürken, oksijen atmosferinde tavlama nedeniyle oksijen kusuru ile emisyonu arttırdığı rapor edilmiştir [25].

Saf ZnO ince filmler spin kaplama yöntemi ile cam altlık yüzey üzerinde tohum tabakası oluşturularak farklı molaritelerdeki sülfür (S) katkılama işlemi hidrotermal metot ile yapılmıştır. Burada S katkısının fotokatalitik etkisi, optik özellikleri, yapısal morfolojisi ve ayrıca antibakteriyal özellikleri araştırılmıştır. Bant aralığının katkılama sonucunda daraldığı bildirilmiştir [26].

Ga (% 0,5 at.) katkılı ZnO ince filmleri Al (% 1 at.) ve B (% 1 at.) ile ayrı ayrı katkılanarak alkali içermeyen cam yüzeyler üzerinde sol jel yöntemi ile üretilmiştir. Ardından döndürerek kaplama yöntemi ile ince filmler hazırlanmıştır. Üretilen GZO, GZO:Al, GZO:B ince filmlerin karakterizasyonu sonucunda katkılar ile tane büyüklüklerinin azaldığı ve buna bağlı olarak yüzeydeki pürüzlülüğün azalması ile her bir ince filmin görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Al katkılı ince filmin üretilmiş diğer ince filmlere nazaran daha iyi elektriksel özelliğe sahip olduğu kayıt edilmiştir [27].

Nanokristal ZnO ve Ga katkılı ZnO ince filmleri sol-jel spin kaplama tekniği ile polimer güneş hücreleri için hazırlanmıştır. Karakterizasyon sonucunda tane boyutları karşılaştırıldığında saf olan ince filmlere nazaran Ga katkılı ince filmlerin tane boyutunun neredeyse yarı yarıya düşmüş olduğu gözlenmiştir. Üretilen Ga katkılı ve katkısız ZnO polimer güneş hücrelerinin (ITO/GZO/P3HT:PC₇₁BM/MoO₃/Al) güç dönüşüm verimliliklerinin sırasıyla % 3,25 (GZO) ve % 1,96 (saf ZnO) ölçüldüğü rapor edilmiştir [28].

İki farklı Al kaynağı (Al(NO₃)₃ ve AlCl₃) kullanılarak ZnO ince filmleri sol jel spin kaplama metodu ile farklı katkılama miktarlarında cam yüzey üzerine kaplanarak farklı tavlama sıcaklıklarında sentezledikleri rapor edilmiştir. Karakterizasyon sonucunda katkı konsantrasyonunun artışına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün azaldığını, enerji bant aralığının düştüğünü ve filmlerin geçirgenliğinin arttığını bildirilmiştir. Sonuçlara bağlı olarak Al katkılı ZnO ince filmlerin fotovoltaik uygulamalar için kullanışlı bir yapı olduğu belirtilmiştir [29].

Al katkılı ZnO ve Ga katkılı ZnO ince filmleri % 0-4 at. aralığında sol jel spin kaplama yöntemi ile cam yüzeyler üzerinde hazırlanmıştır. Görünür bölgede filmlerin geçirgenlikleri % 80 - % 95 aralıklarında ölçülmüştür. Yüzey morfolojileri kıyaslandığında katkı oranının artışına bağlı olarak tane büyüklüklerinin azaldığı rapor edilmiştir. Ayrıca % 1 at. Al ile % 2 at. Ga'a sahip ZnO ince filmlerin en düşük elektriksel özelliğe sahip oldukları gözlenmiştir [30].

Saf ZnO, Ga katkılı ZnO, In katkılı ZnO ve Ga-In birlikte katkılı ZnO ince filmleri cam yüzey üzerinde spin kaplama yöntemiyle sentezlenmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri, morfolojisinin yanı sıra optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Optik geçirgenliğinin ve iletkenliğin katkılama değerlerindeki değişim ile kafes gerilmesine bağlı olarak iletkenliğin saf ZnO ince filmlere nazaran artış gösterdiği rapor edilmiştir [31].

Al ve Cu ZnO nanorodları birlikte çeşitli oranlarda katkılanarak ITO kaplı cam yüzey üzerine sol-jel döndürerek kaplama metodu ile kaplanmış ve hidrotermal yöntemle de sentezlenmiştir. Sentezlenen katkılı filmlerin elektrokimyasal ve optik özellikleri, elektriksel özellikleri ve yüzey morfolojisi karakterize edilmiştir. XRD ve FESEM sonuçlarına göre ZnO würtzite yapısında bozunma olmadan büyümenin gözlemlenmiş olduğu rapor edilmiştir. Cu katkılı ZnO'ya nazaran Al ve Cu ile birlikte olan katkılamlardaki Al miktarının artışı sonucunda kristal tane boyutunun da arttığı belirtilmiştir [32].

Farklı (300 °C-500 °C) tavlama sıcaklıklarının ZnO ince filmler üzerindeki mikroyapı ve optik özelliklerine etkisini incelemek için numuneler sol-jel spin kaplama yöntemi ile hazırlanmıştır. Karakterizasyon sonucunda tane boyutu 14 nm ile 28 nm arasında değiştiği ve tavlama sıcaklığı arttıkça bant aralığının da 3,29'dan 3,23 eV'a düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip oldukları rapor edilmiştir [33].

Ga katkılı (% 0 at. - % 10 at.) ZnO ince filmler silikon yüzey üzerinde sol-jel spin kaplama yöntemi ile hazırlanmıştır. Karakterizasyon sonucunda Ga miktarındaki artış ile filmlerin tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğünün azaldığı ve hazırlanan filmlerin görünür bölgede % 80 civarında bir geçirgenlik gözlemlendiği rapor edilmiştir. % 5 at. oranında Ga katkılı ince filmin öz direncinin en az $3,4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ olduğu belirtilmiştir [34].

ZnO ince filmleri cam yüzeyler üzerinde sol-jel spin kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen ince filmler 300 °C ile 600 °C aralıklarında tavlama sıcaklığına tabi tutularak oluşan yapılar incelenmiştir. Karakterizasyon sonucunda XRD analizinde filmlerin (002) düzlemi boyunca tercih edilen bir büyüme yönelimli altıgen bir yapıya sahip würtzite yapı gözlemlenmiştir. Tane boyutlarının 23 ve 47 nm arasında olduğu hesaplanmıştır. Filmlerin geçirgenliklerinin görünür bölgede % 80 ile % 90 aralığında olduğu rapor edilmiştir [35].

% 1-3 at. Al katkılı ZnO ince filmler ITO kaplı cam yüzey üzerine sol-jel spin kaplama metodu ile kaplanmıştır. Spin işlemi 10 defa yapılmış olup optiksel, elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Karakterizasyon sonucunda % 2 ve % 3 Al katkısının görünür bölgede iyi kristallik gözlemlendiği ve şeffaf iletken elektronik uygulamalar için potansiyel bir aday olduğunu bildirmişlerdir [36].

Bu çalışmada cam alt tabakalar üzerinde saf ZnO, Al katkılı ZnO (AZO), Ga katkılı ZnO (GZO) ve Al-Ga birlikte katkılı ZnO (AGZO) ince filmler büyütülmüştür. Bunun için çinko asetat dihidrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ana malzeme olarak tercih edilmiştir. Spin kaplama ve hidrotermal metot ile hazırlanmış olan ince filmlerin XRD ile yapı bilgisi, SEM ile ince filmlerin kalınlıkları ve yüzey morfolojileri, UV-Vis-NIR spektrofotometresi

kullanılarak optiksel özellikleri ve 4-noktalı akım voltaj karakteristiği ile ölçüm alınarak elektriksel özellikleri açıklanmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

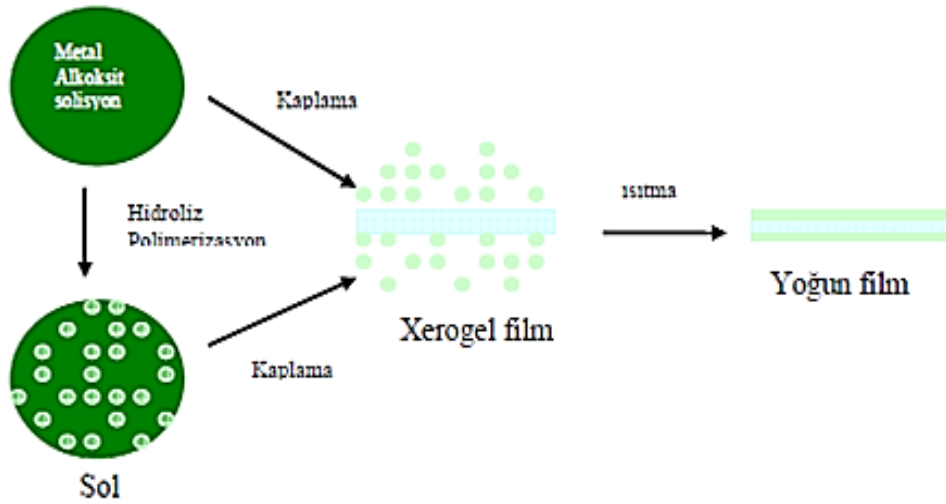
İnce film, kalınlığı bir nanometreden bir kaç mikrometre kalınlığa kadar değişen malzemelere denilmektedir. Özellikleri dikkate alındığında; mikroelektronikte, çoğu elektronik araçlarda ve haberleşme sistemlerinde, sensörlerde, fotovoltaiik sistemlerde ve benzeri çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanım alanına sahiptirler [2, 8, 11, 37-39].

2.1. İnce Film Depolama Yöntemleri

Günümüzde bilinen birçok ince film üretim yöntemleri vardır. Fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar depolama, elektrokimyasal depolama, kimyasal banyo metodu, sol-jel yöntemi ve hidrotermal metot bunlardan bazılarıdır [38]. Deneysel kısımda kullanılan yöntemlerden, tohum tabakası için sol-jel spin kaplama tekniği ve ardından büyütme işleminde tercih edilmiş olan hidrotermal yöntemden kısaca alt bölümde bahsedilmiştir.

2.1.1. Sol jel metodu

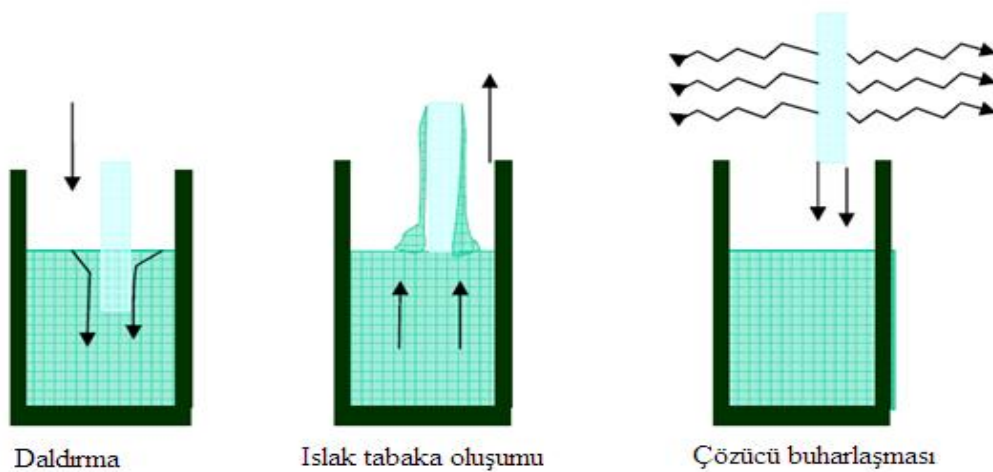
Sol-jel yöntemi yarı iletkenlerin sentezi için kullanılan bir ince film tekniğidir (Şekil 2.1). Bu yöntemde belirli bir sıcaklık altında ön başlangıç malzemesi olarak inorganik metal tuzları veya metal inorganik bileşenleri, su ve asit yada baz ile belirli oranlarda bir araya getirilerek doğrudan oluşturulur. Bu işlem sonucunda sol-jel oluşur. Kolloidal parçacıklar katılaşma aşamasında birbiri içine geçen katı faz ve çözücü fazdan oluşan iki ağ oluşur. Kimyasal bileşim kontrolünün kolay olması, ekipman maliyetinin düşük olması ayrıca düşük sıcaklıklarda homojen üretim imkanı sunması en önemli avantajlarındandır. Bu çözelti döndürerek kaplama (spin coating), daldırma ile kaplama (dip coating) ve püskürtme ile kaplama (spray pyrolysis) yöntemlerinden biri ile tercih edilen yüzey üzerine kaplanır. Bu yöntemlerle elde edilen filmler amorf bir yapıya sahip olduklarından dolayı ısı işleme tabi tutularak ince film haline getirilir [2, 6, 7, 38, 40, 41].



Şekil 2.1. Sol jel yöntemiyle ince film kaplamasının şematik gösterimi

Daldırma ile kaplama metodu

Homojen kaplamaların elde edilmesinde kullanılan ve en çok bilinen kaplama yöntemlerindedir. Bu yöntemde kaplanacak malzeme hazırlanmış olan sol çözeltisi ile dolu bir kap içerisine belirli bir hızda daldırılması sonrasında bekletilmeden yeniden aynı hızla çıkartılarak otomatik olarak gerçekleştirilmektedir. Kaplanan malzeme daha sonra ısı işleme tabi tutulmaktadır. Yöntem basamakları daldırma, yüzeyin kaplanması, yukarı çekip çıkartma, süzülme ve buharlaşmadan oluşmaktadır (Şekil 2.2). Bu yöntem de çok katlı düzgün bir kaplama yapılabilme olup kaplama kalınlığı kolayca kontrol edilebilmektedir [1, 38].



Şekil 2.2. Daldırma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi

Döndürerek (spin) kaplama yöntemi

Kaplanacak olan altlık malzeme yatay olarak cihaza yerleştirilir ve yüzey üzerine hazırlanan sol çözeltisi damlatılır. Çeşitli hız ve sürelerde bir eksen etrafında döndürülen parça üzerindeki çözeltinin merkezkaç kuvvetinin etkisiyle altlık yüzey üzerine homojen bir şekilde dağılımı sağlanır. Amorf yüzeye sahip olan çözelti ısıtılarak ince film oluşturulur (Şekil 2.3). Bu yöntemde film kalınlığı, dönüş hızı ve süresi, tabaka sayısı (spin katman sayısı), çözelti molaritesi ve tavlama sıcaklıklarının değişikliği farklı sonuçların elde edilmesini sağlar. Düşük maliyet ve seri üretim kolaylığı avantajları arasındadır [1, 38].



Şekil 2.3. Döndürerek kaplama yönteminin şematik gösterimi

2.1.2. Hidrotermal yöntem

Bir diğer ince film tekniklerinden biri olan hidrotermal yöntem, 1845 yılında Schafhaul tarafından hidrotermal sentez olarak yayımlanan bu yöntem ilk başlarda jeologlar tarafından yer kabuğundaki doğal süreçteki mineralizasyon işlemlerini anlayabilmek amacıyla kullanılmaktaydı. Şimdilerde ise bu yöntem yeni malzemeler için ayrı bir üretim tekniği olarak kabul görmekte ve kullanılmaktadır. Hidrotermal metot düşük sıcaklıkta atmosfer basıncından yüksek bir basınçla kapalı sistem içerisinde heterojen veya homojen kimyasal reaksiyonlarla uygulama kolaylığı sunması ve mekanik öğütme ile kalsinasyon gibi fazladan işlemlere gerek duyulmamasından dolayı da araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Kapalı sistem sayesinde herhangi bir organik çözücünün azalmasının önüne geçilmekte olup ve aynı zamanda kirlilik minimize edilmektedir. Çözücü su, alkol veya başka bir organik çözücü olabilmektedir. Başlangıç maddelerinin çözücü içinde tam çözünmesi açısından sıcaklık ve pH değerlerinin kontrol edilerek istenilen deney

koşulları gerçekleştirilebilmektedir. Bu teknik genellikle malzemelerin kristalizasyonunda ve kristalin büyümesinde kullanılmaktadır [1, 3, 6, 42-48]

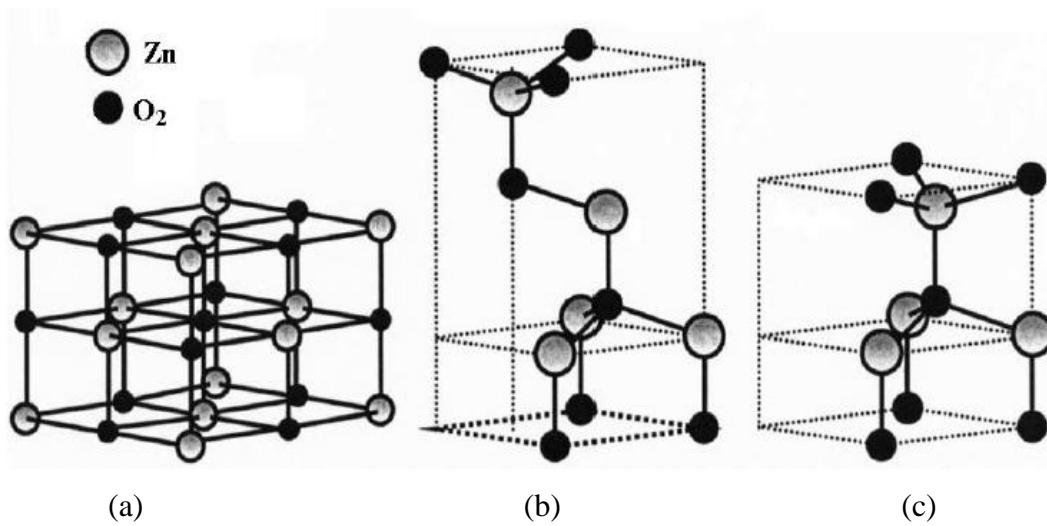
Bu çalışmada cam altlık üzerine saf (katkısız) ZnO, Al katkılı ZnO (AZO), Ga katkılı ZnO (GZO) ve Al-Ga birlikte katkılı ZnO (AGZO) ince filmler hidrotermal yöntem ile büyütülmüştür. Öncesinde ise 0,5 M ve 1,0 M ZnO çözeltisi sol jel yöntemi ile hazırlanmış ve ardından spin kaplama yöntemi ile cam yüzey üzerine depolama yapılmıştır.

2.2. Materyal

2.2.1. Çinkooksit'in genel özellikleri

Kristal yapısı

Saf ZnO, ortam koşulları altında hegzagonal(altıgen) sıkı paket yapıda (würtzite) yarı iletken bir metal oksittir. Hegzagonal sıkı paket örgü parametreleri $a = b \neq c$ ve $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ olduğu bilinmektedir. İdeal çap oranı (c/a) 1,633'tür. ZnO kristal kafes parametreleri $a=b=0,325$ nm, $c=0,52066$ nm olduğu belirtilmiştir. ZnO yapısının $c/a=1,602$ 'dir [2,49-53].



Şekil 2.4. ZnO kristal yapıları a) Kübik rocksalt, b) Kübik zincblend ve c) Hegzagonal würtzite

Şekil 2.4'de ZnO tek birim kafes hücresi görülmektedir. Büyük çaplı atomlar Zn^{2+} ve küçük çaplı olan O^{2-} atomlarıdır. Würtzite tipi kristal yapısı tetrahedral köşelerinde her bir çinko atomu etrafında dört oksijen atomu ile çevrilidir ve bunun tersi de geçerlidir [1, 2].

Fiziksel özellikleri

ZnO, n-tipi bir yarı iletken olup geniş bir bant aralığına sahiptir. Görünür bölgede optik bant aralığı $\sim 3,37$ eV'dir. Ayrıca ZnO'nun eksiton bant enerjisi 60 meV'dir. Bu özellikler ve geniş bant aralığı çeşitli yerlerde uygulama alanları ile hem teknolojik hem de bilimsel anlamda önem kazandırmıştır. Oda sıcaklığında boşluk (delik) konsantrasyonu 10^{20} cm⁻³ ve ~ 200 cm²Vs⁻¹ elektron hareketliliğine sahip olduğu yapılan araştırmalar sonucu bildirilmiştir (Çizelge 2.1). Bu yarı iletkenin kimyasal özelliklerinin elverişli durumda olması ve çeşitli yüzey altlıklar üzerine kaplanabilmektedir [2, 49-53].

Çizelge 2.1. ZnO'nun genel özellikleri

Kafes parametreleri	a=b=0,325 nm, c=0,52066 nm c/a oranı =1,602
Kararlı kristal yapısı	Hegzagonal sıkı paket (würtzite)
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Elektron Hall mobilitesi	n tipi iletkenlik için 200 cm ² /Vs p tipi iletkenlik için 5-50 cm ² /Vs
Yasak enerji bant aralığı	3,4 eV, direkt
Taşıyıcı konsantrasyonu	katkısız $<10^6$ cm ⁻³ n tipi katkılama maksimum $>10^{20}$ cm ⁻³ elektron p tipi katkılama maksimum $<10^{20}$ cm ⁻³ boşluk
Erime noktası	1975 °C

ZnO yarıiletkenleri çeşitli katkılamalar yapılmasına imkan sağlayarak görünür ve kızılötesi bölgelerde bant aralığını düşürmektedir. Böylece iletkenliğinin artması sonucu optik uygulamalarda güneş hücreleri ve benzeri uygulamalarda alternatif olarak kullanılabilir. Bununla birlikte yüksek sıcaklık ve ışımaya gerektiren kısa dalga boylu LED ve lazer diyotların ZnO bazlı cihazların oda sıcaklığında kullanımı için de iyi bir adaydır [2, 49-53].

2.2.2. Katalizörler

İnce filmlerin kalınlığına ve kalitesine etki eden faktörlerden olan katalizörün yapısı ve konsantrasyonlardır. Katalizörler çözeltinin pH dengesini değiştirerek oluşacak reaksiyona girmeyerek ve hızını arttırarak katkıda bulunurlar [38]. Aynı zamanda başlangıç çözeltisinin pH'ı toz büyüklüğünü, büyüme alışkanlığını ve morfolojisini etkilediği bilinmektedir [45].

Bu tez çalışmasında güneş hücrelerinin önemli bir parçası olan yüksek soğurma verimine sahip anot malzemelerinin geliştirilmesi için saf (katkısız) ZnO, Al katkılı ZnO (AZO), Ga katkılı ZnO (GZO) ve Al-Ga birlikte katkılı ZnO (AGZO) ince filmler üzerine çalışılmıştır.

2.3. Yöntem

2.3.1. Altlık hazırlama basamakları

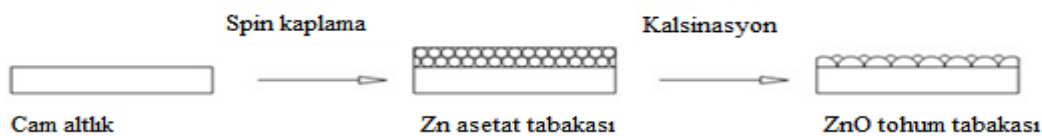
Her bir cam altlık yüzeyi (2 cm x 2 cm) sırasıyla sabun-su karışımı (10 dk), saf su (5 dk), aseton (5 dk), saf su (5 dk) ve etanol (10 dk) içinde ultrasonik cihaz yardımıyla durulanmıştır. Daha sonra alt tabakalar bir etüv içinde 100 °C'de 1 saat süreyle kurutulup spin kaplama işlemi için hazır hale getirilmiştir.

2.3.2. Sol jel yöntemi ile çözelti hazırlama işlemi

Tohum tabakası için sol jel yöntemi ile 0,5 M ve 1,0 M çinko asetat (ZnAc) çözeltileri çinko asetat dihidrat'ın dietanolamin (DEA) ve bir miktar etanol ilavesiyle çözünmesi suretiyle DEA ve Zn^{2+} molar oranı 1:1 olacak şekilde ayrı ayrı hazırlanmıştır. İnce filmlerin hepsinde tohum tabakası spin kaplama yöntemiyle ve katkılamayla büyütme işlemi ise hidrotermal metot ile iki adımda üretilmiştir.

2.3.3. Spin kaplama yöntemi

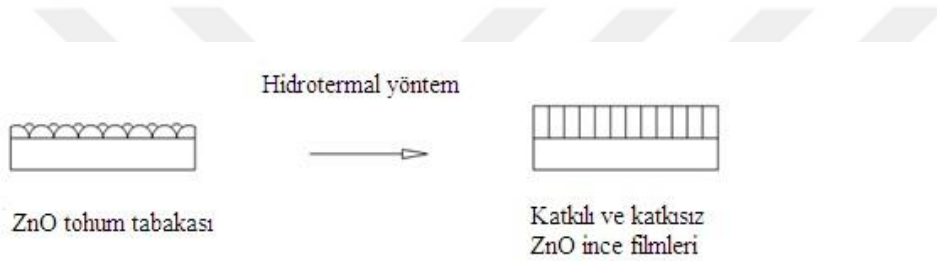
İlk adımda sol-jel yöntemi ile hazırlanan ZnAc çözeltisi cam altlık yüzey üzerine 3000 rpm / 35 sn spin kaplama yöntemi ile ince filmlerin tohum tabakası oluşturulmuştur. Ardından bir kaç dakika kadar 150 °C ve takibinde 30 dk. 300 °C'de kurutma işlemi yapılmıştır. İnce film tabakası daha sonra 400 °C'de 5 saat tavlama işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 2.5).



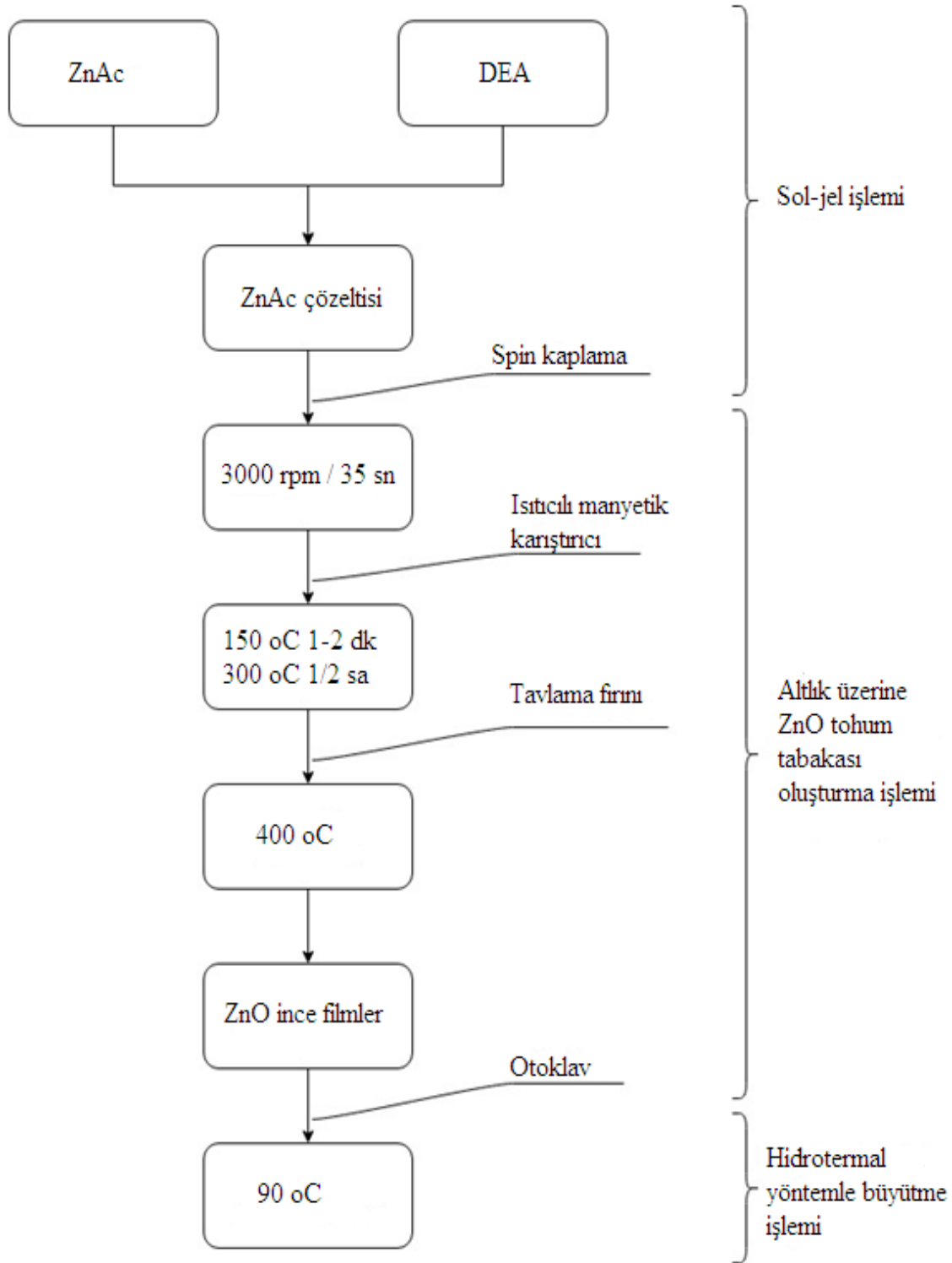
Şekil 2.5. ZnO tohum tabakasının spin kaplama yöntemi ile şematik gösterimi

2.3.4. Hidrotermal yöntem

İkinci adımda elde edilen ZnO tohum tabakaları hidrotermal metot ile katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO, Ga katkılı ZnO, Al-Ga katkılı ZnO ince filmlerin büyütme işlemi yapılmıştır. Hidrotermal işlemi 24 ml saf su içine 0,2 g Zn nitrate hegzahidrat, 0,05 g sodyum sitrat dihidrat ve katkılı filmler için Al ve Ga içerikleri % 2 at. konsantrasyonunda olacak şekilde 1,5 ml NH₃ çözeltisi ilave edilerek pH dengesi 4,2 ile 11,5 aralığında ayarlanıp 90 °C'de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 18 ve 24 sa olmak üzere farklı zaman aralıklarında büyütme işlemi için otoklavda kapalı bir kapta işleme tabi tutulmuştur. İşlem bittikten sonra bütün filmler saf su ile durulanıp açık havada kurutulmuştur (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. ZnO tohum tabakasının hidrotermal işlemi sonrası cam yüzey üzerindeki filmlerin şematik gösterimi



Şekil 2.7. Malzeme üretim akış şeması

2.3.5. Filmlerin analizinde kullanılan yöntemler

Bu çalışmada cam altlık üzerine saf (katkısız) ZnO, Al katkılı ZnO (AZO), Ga katkılı ZnO (GZO) ve Al-Ga birlikte katkılı ZnO (AGZO) ince filmlerin yüzey ve kesitleri taramalı elektron mikroskopunda (FEG-SEM JEOL JSM 7600F, Jeol, Japan), optik geçirgenliği 200 ve 800 nm arasında UV/Vis/NIR Spectrometresinde (Parkin Elmer Lambda 950), filmlerdeki tanelerin yönelimi XRD (PANalytical B.V., Netherlands) ile analiz edilmiştir. Elektriksel iletkenliği 4-noktalı akım voltaj karakteristiği (Probe station, Lake Shore CPX-VF) ile ölçülmüştür.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

İnce filmlerin yapısal özellikleri, gözenek dağılımı, mikrografilerin tane boyutu, kristal morfolojisi ile kalınlık ölçümleri Slovenya Josef Stefan Enstitüsü'nde bulunan taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM JEOL JSM 7600F, Jeol, Japan) ile yapılmıştır.

Optik ölçümler (UV-VIS-NIR spektroskopisi)

Filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri Slovenya Josef Stefan Enstitüsü'nde bulunan UV-VIS-NIR spektrometresi (Parkin Elmer Lambda 950) ile ölçülmüştür.

X-Işını kırınımı (XRD)

İnce filmlerin kristal yapısı ve tane büyüklüğü hesabı Slovenya Josef Stefan Enstitüsü'nde bulunan X-Işını difraktometresi (PANalytical B.V., Netherlands) ile analiz edilmiştir.

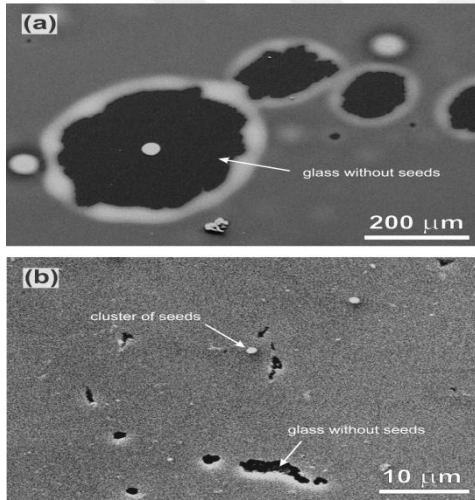
Dört noktalı akım voltaj karakteristiği

Filmlerin elektriksel özelliklerinin ölçümleri Slovenya Josef Stefan Enstitüsü'nde bulunan 4-noktalı akım voltaj karakteristiği (Probe Station, Lake Shore CPX-VF) ile ölçülmüştür.

2.4. Araştırma Bulguları

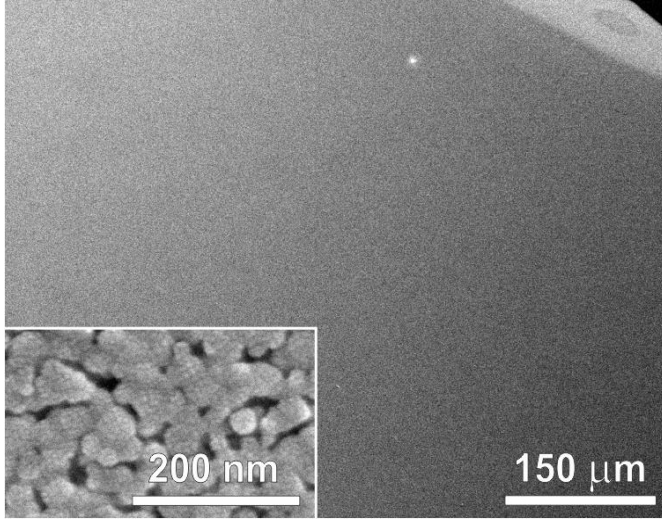
2.4.1. Hazırlanan ZnO tohum tabakaları verileri

Yöntemi yukarıda verilerek hazırlanan 0,5 M ZnAc çözeltisi bir ve iki defa spin kaplama işlemine tabi tutularak 400 °C /5 sa tavlama işlemi yapılmıştır (Resim 2.1). Resim 2.1a ve Resim 2.1b kıyaslandığında bir defa yapılan spin işlemine karşılık iki defa yapılan spin tabaka sayısı homojen olmayan bir görünüme sahiptir [54]. İki defa spin kaplama işlemi yapılan numunenin yüzeyi diğerine nazaran daha homojen görünüme sahip olsa da yüzeyde görülen ve burada da homojen olmayan adacıklar ile yüzeydeki pürüzlülüğün olduğu gözlenmiştir ve bu durum istenilen başarılı büyütmenin yapılamayacağını da göstermektedir.



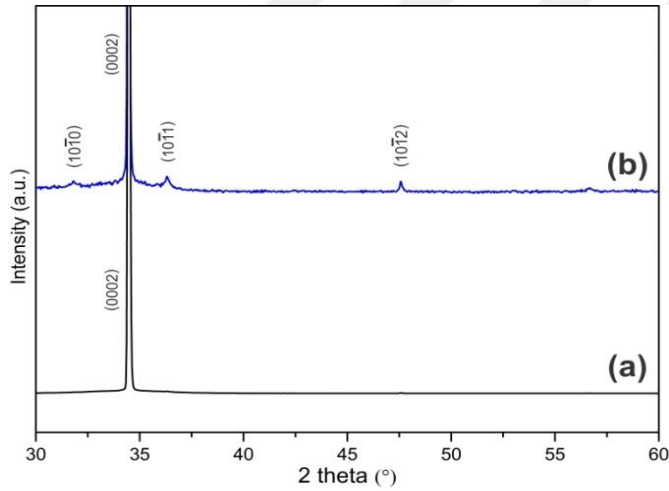
Resim 2.1. 0,5 M ZnAc çözeltisinin 1-defa (a) ve 2-defa (b) spin kaplama işlemi sonrasında 400 °C /5 sa tavlama işlemine tabi tutulmuş ZnO tohum tabakalarının SEM görüntüleri

1,0 M olarak hazırlanan Zn-asetat çözeltisi 1 defa spin kaplama işlemine tabi tutularak cam yüzey üzerinde tohum tabakası hazırlanmıştır. Resim 2.2’de görüldüğü gibi tohum tabakası Resim 2.1’e nazaran daha homojendir ayrıca boş alan ve adacıklar gözlenmemiştir [54]. Bu homojen ve pürüzsüz durum köşeler için de geçerli olmaktadır. Şekil 2.8’de olan iki yüzey arasındaki homojen farklılığını XRD sonuçları da desteklemektedir [54].



Resim 2.2. 1,0 M ZnAc çözeltisinin 1-defa spin kaplama işlemi sonrasında 400 °C / 5 sa tavlama işlemine tabi tutulmuş ZnO tohum tabakalarının SEM görüntüleri

İnce filmlerin XRD ölçüm verileri



Şekil 2.8. Homojen (a) ve homojen olmayan (b) tohum katmanlarından ZnO filminin XRD modelleri

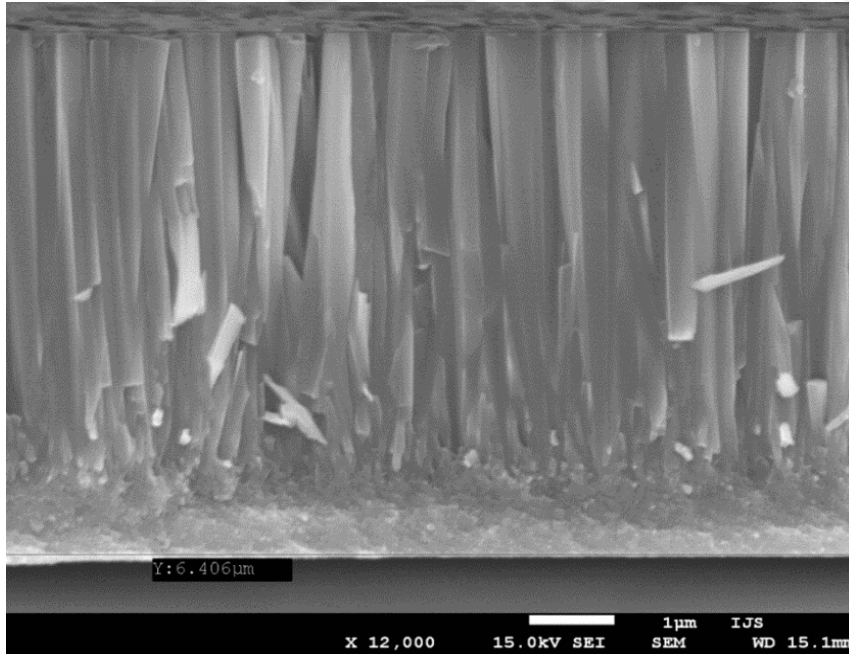
XRD analizi sonucunda gözlenen nano tanelerin boyutları 30 ila 60 nm arasında bir çapa sahip olduğu kayıt edilmiş olup tohum taneciklerinin würtzite yapılı ZnO olduğunu göstermiştir (JCPDS : ZnO: 89-1397) [54].

2.4.2. İnce filmlerin SEM görüntüleri

İnce filmlerin yüzey ve kalınlıkları 15 kV'luk bir voltaj kullanılarak SEM cihazı ile araştırılmıştır. Ayrıca orta kısımdaki bölgeleri incelemek için büyütülen filmlere sahip alt tabakalar da kesilmiştir.

Saf ZnO ince film

Saf ZnO ince filmin yan kesit SEM görüntüsü Resim 2.3'te gösterilmiştir. Bu numune için 1,0 M çözelti ile spin kaplama cam altlık üzerine 2 defa hazırlanmıştır. Tohum tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak 1 μm 'dir. Numune 90 °C'de 18 saat hidrotermal yonteme tabi tutulmuştur. Kalınlık 6,4 μm olarak ölçülmüştür. Yan kesit görüntüsünde döndürerek kaplama işleminde meydana gelen tabakalar arasında olan kırılmalar gözlemlenmiştir ve bu durum homojen büyümeyi zorlaştırarak iletkenliği düşürmüştür. Bundan dolayı tohum tabakasının 1 defa spin kaplama işleminin yeterliliği araştırılmıştır ve olumlu bir sonuç kaydedilmiştir.

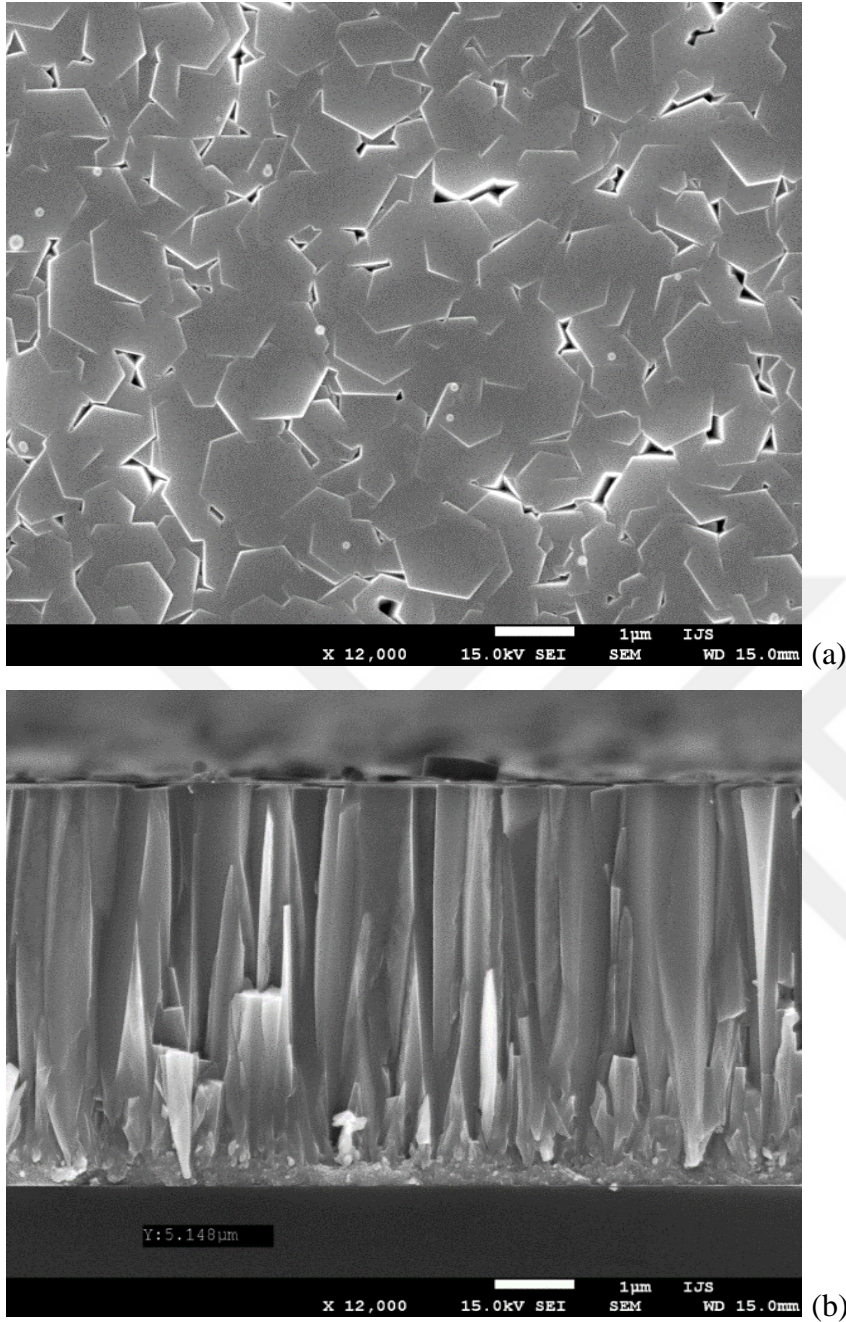


Resim 2.3. 90 °C'de 18 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş saf ZnO ince filmin yan kesit SEM görüntüsü

Al katkılı ZnO ince filmleri

Hazırlanmış AZO (% 2 at. Al katkılı ZnO) ince filmin üst ve yan kesit SEM görüntüleri Resim 2.4a-b'de gösterilmektedir. Bu numune için spin kaplama cam altlık üzerine 1 defa yapılmıştır. Hidrotermal işlemi sonucunda tohum tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak 0,3 μm 'dir. Numune 90 $^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat hidrotermal yönteme tabi tutulmuştur. Kalınlık 5,1 μm olarak ölçülmüştür.

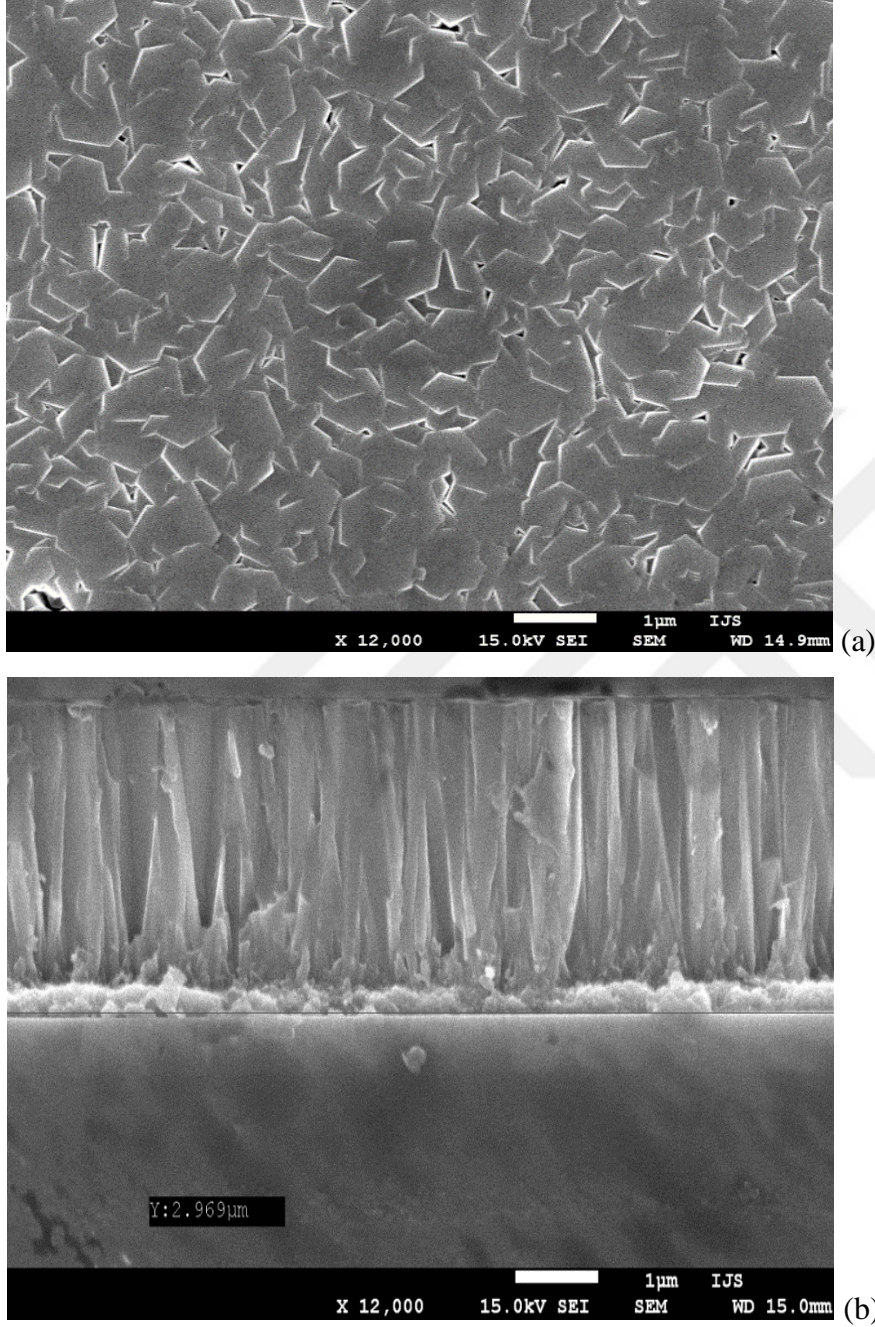




Resim 2.4. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü

Resim 2.5’te gösterilen SEM görüntüleri için hazırlanmış AZO ince filmlerin tohum tabakasının kalınlığı 0,3 μm ’dir. Tohum tabakası 400 °C’de 5 saat tavlama ile 1,0 M Zn-asetat çözeltisi sadece bir defa spin kaplama birikimi ile hazırlanmıştır. Ardından 90 °C’de 8 saat hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Resim 2.5b yan kesit SEM görüntüsüne göre % 2 at. Al katkılı ZnO ince filminin kalınlığı 3,0 μm olarak ölçülmüştür. Resim 2.4a ve

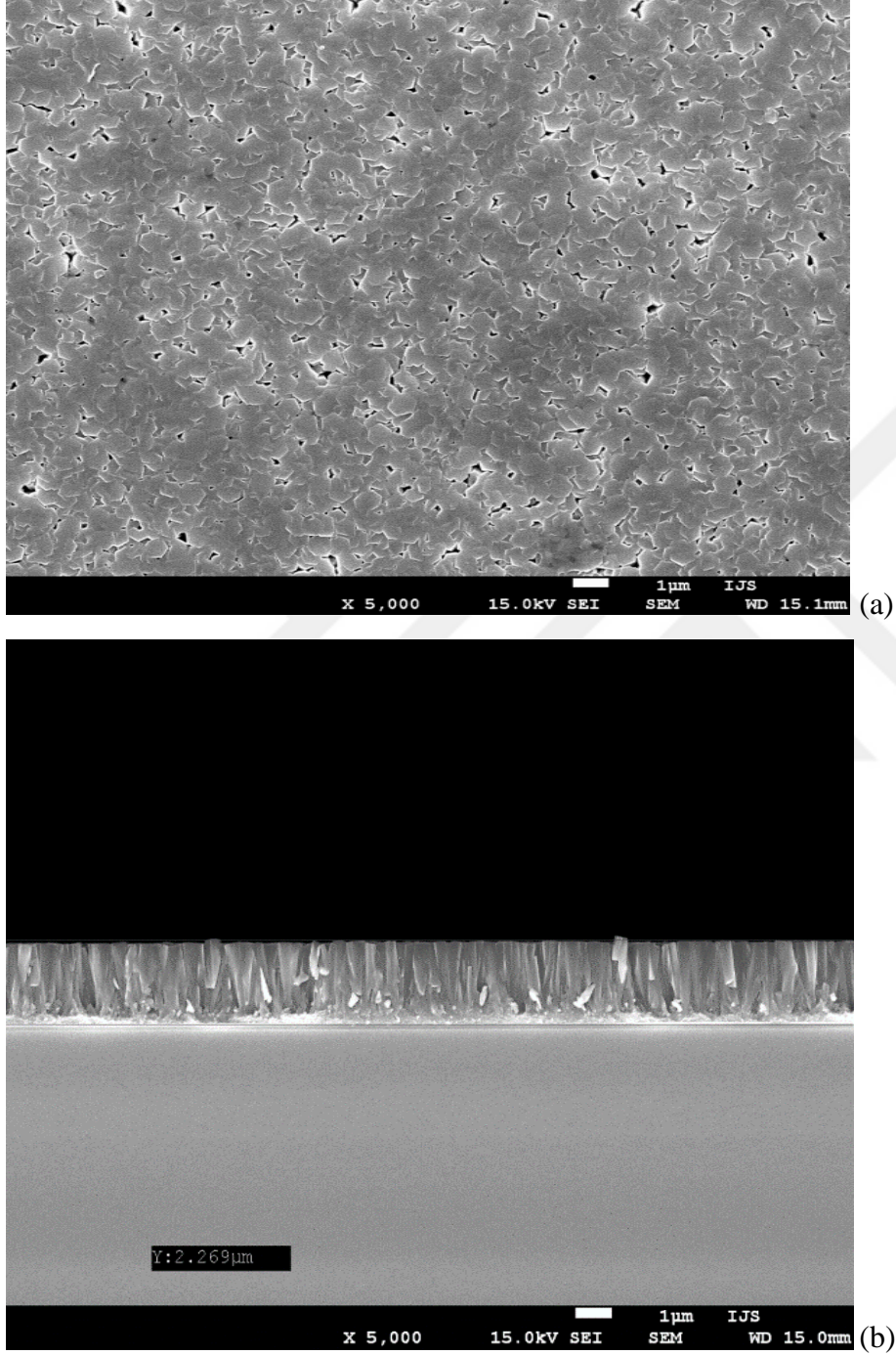
Resim 2.5a üstten görünüşleri karşılaştırıldığında filmin yüzeyindeki ZnO tanelerinin, HT süresi daha uzun olduğunda çok daha büyük olduğunu göstermektedir.



Resim 2.5. 90 °C’de 8 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü

Cam altlık üzerinde 90 °C’de 6 saat daha kısa HT süresi ile hazırlanan AZO ince filminin üst ve yan kesit SEM görüntüleri Resim 2.6a-b’de görülmektedir. % 2 at. Al ile katkılı ZnO filminin kalınlığı 2,3 μm’dir ve filmin üst kısmındaki tanelerin önemli ölçüde daha

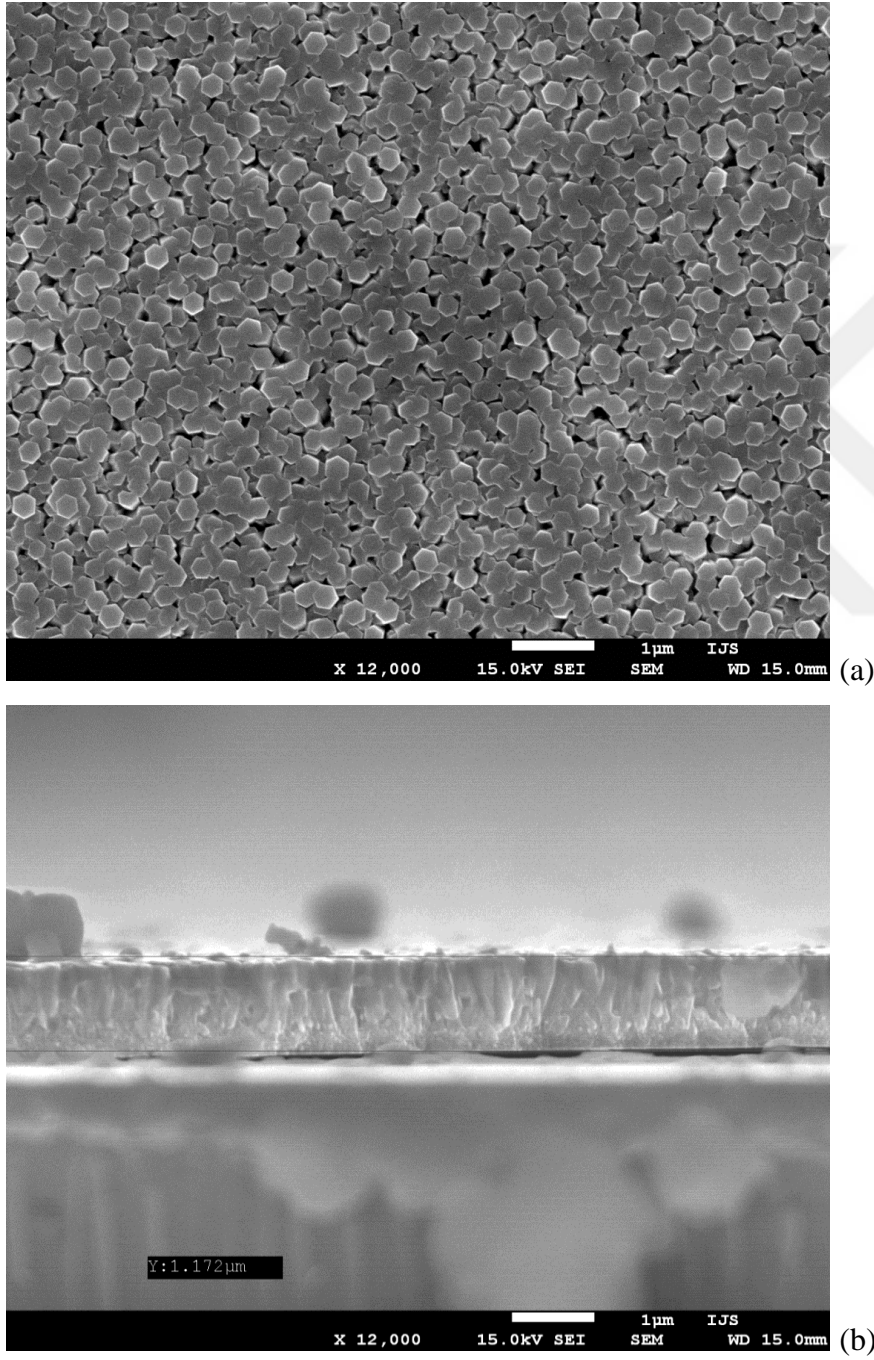
küçük olduğunu göstermektedir. 6 saatlik hidrotermal yöntem sonrası ortalama tane boyutu $1\ \mu\text{m}$ 'den düşüktür.



Resim 2.6. $90\ ^\circ\text{C}$ 'de 6 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü

Resim 2.7a-b'de AZO (% 2 at. Al katkılı ZnO) ince filmin üst ve yan kesit SEM görüntüleri gösterilmektedir. Bu numune için spin kaplama cam altlık üzerine 1 defa

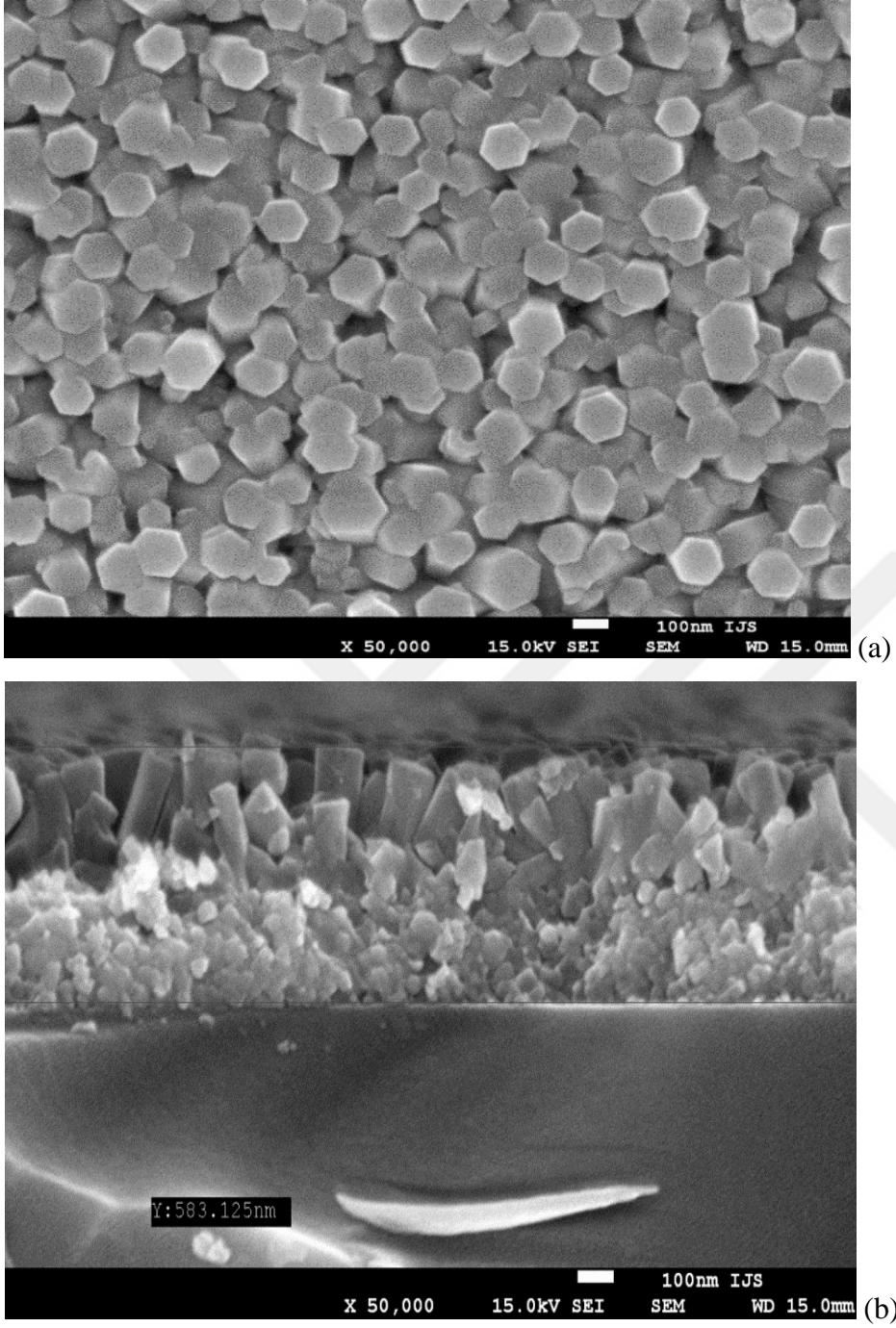
yapılmıştır. Hidrotermal işlemi sonucunda tohum tabakasının kalınlığı diğerlerinde olduğu gibi yaklaşık olarak $0,3 \mu\text{m}$ 'dir. Numune $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat hidrotermal yönteme tabi tutulmuştur. Kalınlık $1,1 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Yüzey kesitinde tanelerin kısmen birbiri ile yoğunlaştığı ve würtzite yapıya sahip olduğu görülmektedir (Resim 2.7a). Numunenin yan kesitinde tanelerin olası tek yönde büyümeye başladığı gözlenmiştir (Resim 2.7b).



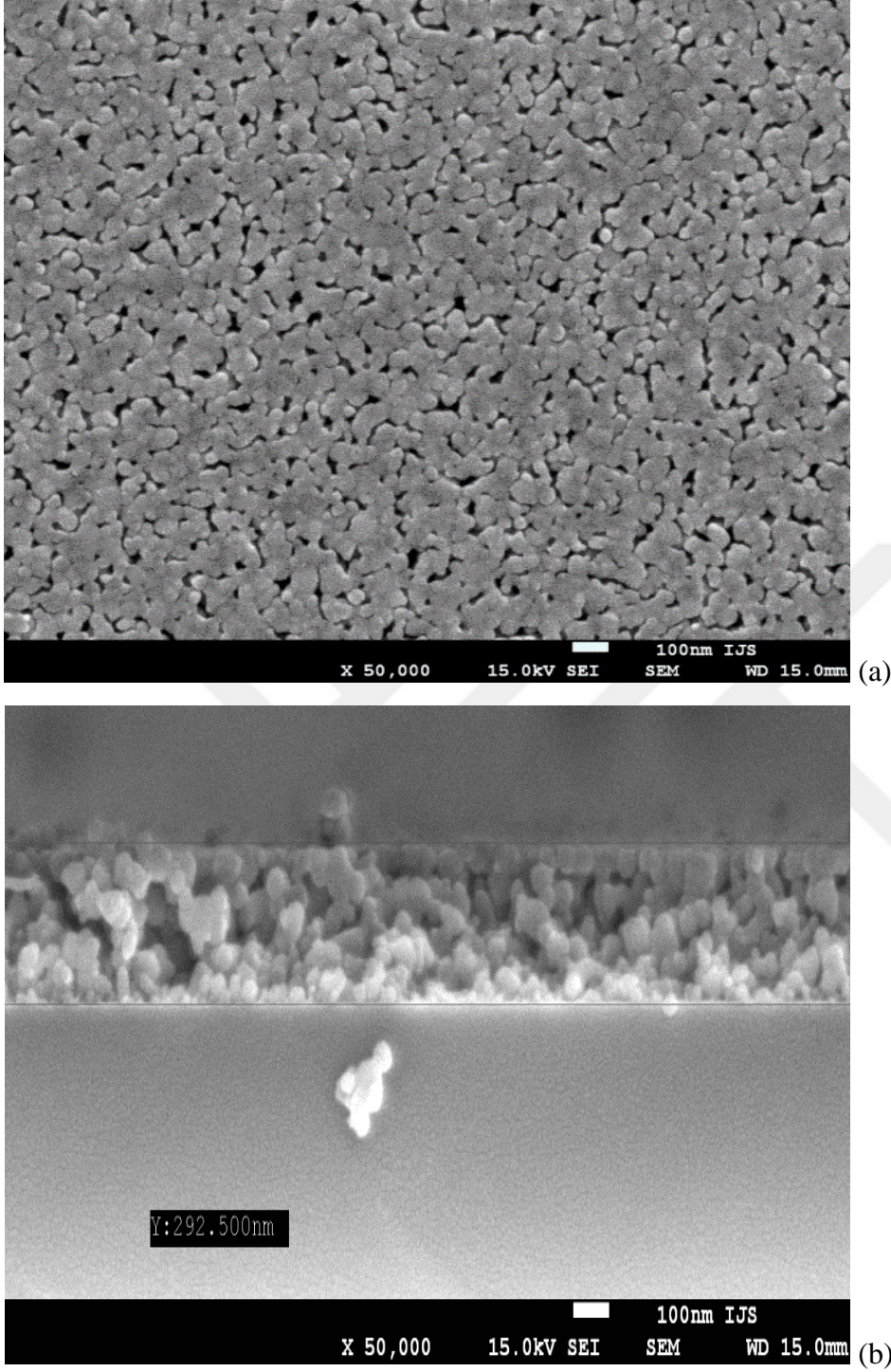
Resim 2.7. $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü

Resim 2.8b yan kesit SEM görüntüsü tohumlardan büyümeye başlayan AZO tanelerini göstermektedir. Tohumlar mümkün olan her yönde büyümektedir. HT süresi 2 saat olduğunda cam üzerindeki AZO film kalınlığı 0,6 μm 'dir. Büyütülen film çok gözeneklidir ve filmin gözenekliliği daha uzun HT zamanı ile azalmaktadır (Resim 2.8a). ZnO tanelerinin HT koşullarında büyümeye başlamasının biraz zamana ihtiyacı vardır ve ayrıca 1 saatlik hidrotermal büyütmenin yeterli gelmediği gözlemlenmiştir (Resim 2.9a-b). Tanelerin sütunsal büyümesi SEM görüntüsünden görülemez sadece hazırlanmış tohum tabakasının bir parçası şeklinde yuvarlak olarak gözlemlenmiştir. Film kalınlığı 300 nm civarındadır ve bu film tabakasında yalnızca büyümenin beklenemeyecek kadar kısa olduğunun bir başka göstergesidir.





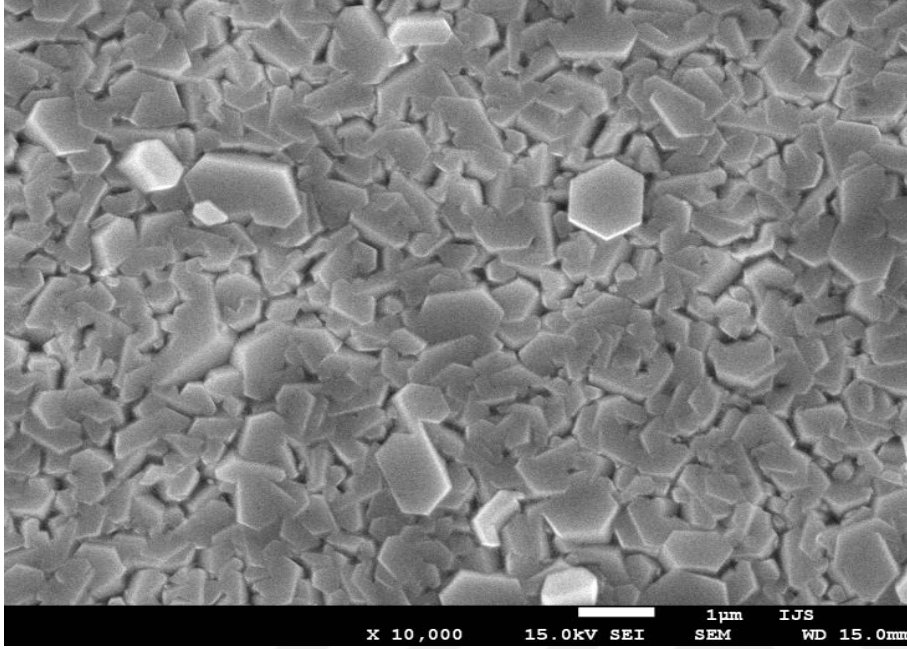
Resim 2.8. 90 °C’de 2 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü



Resim 2.9. 90 °C’de 1 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü

Tohum tabakası 400 °C’de 5 sa tavlama ile 1,0 M Zn-asetat çözeltisi sadece bir defa spin kaplama birikimi ile hazırlanmıştır. 90 °C’de 24 saatlik HT süresi ile cam zemin üzerinde hazırlanan % 4 at. Al katkılı ZnO ince filminin üst SEM görüntüsü Resim 2.10’da

görülmektedir. Artan Al miktarı ile düzgün olmayan bir film meydana gelmiştir ve tanelerin büyüklüğü ile birlikte şekillerinin de birbirine benzemediği gözlenmiştir.

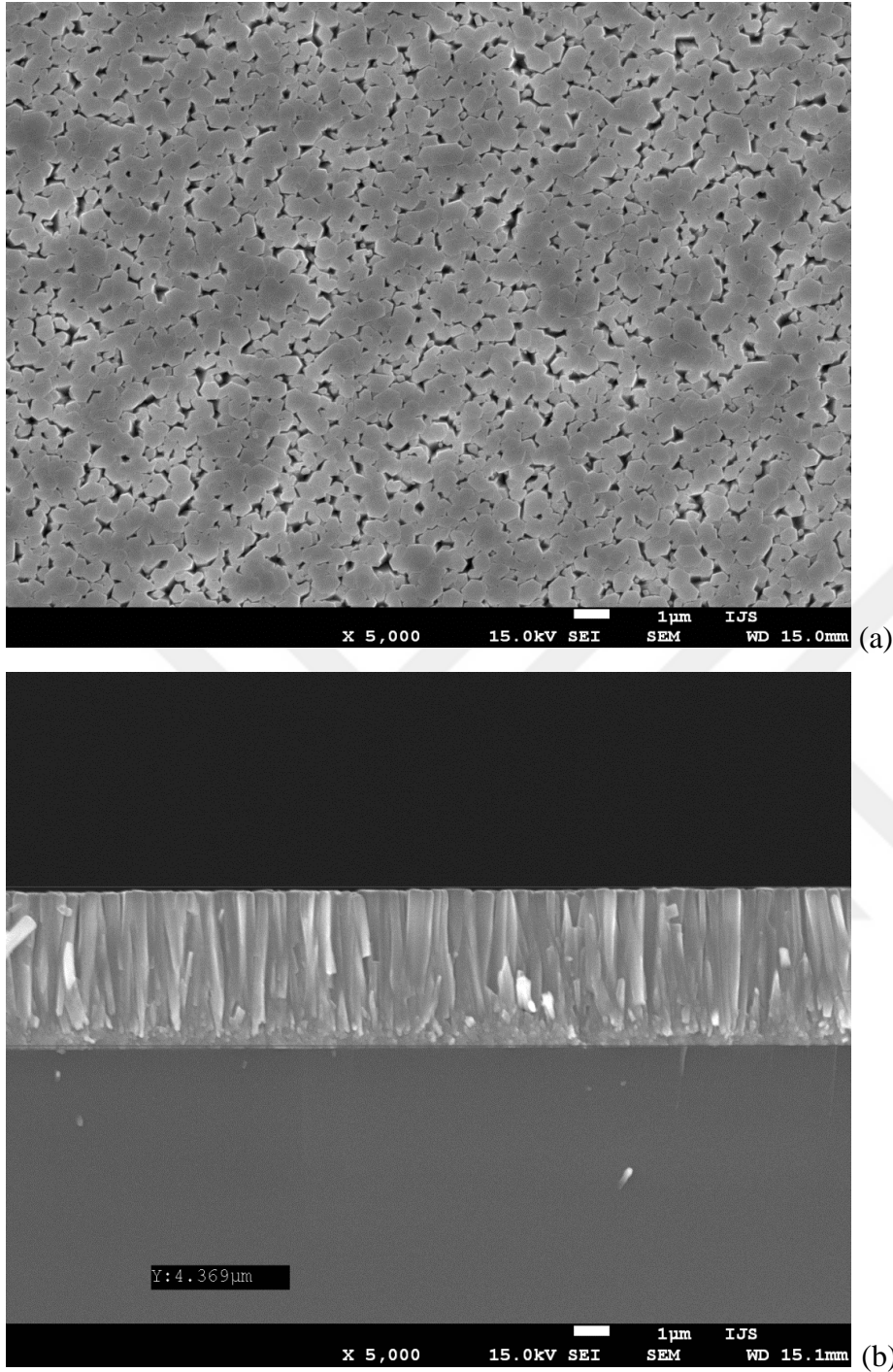


Resim 2.10. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 4 at. Al katkılı ZnO ince filmin üst SEM görüntüsü

Resim 2.10 ile Resim 2.4a kıyaslandığında Al miktarındaki artış film oluşumu sırasında homojen kristal büyümeyi olumsuz etkileyeceği ve buna bağlı olarak yüzeyde pürüzlülüğün oluşması ile iletkenlik ölçüm sonucunu da kötü yönde etkileyeceği düşünülmektedir. Az miktarda Al eklenmesi film oluşumu için faydalıdır ve yoğunlaştırma işlemi üzerinde de olumlu bir etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır.

Ga katkılı ZnO ince filmleri

Tohum tabakası 400 °C’de 5 sa tavlama ile 1,0 M Zn-asetat çözeltisi sadece bir defa spin kaplama birikimi ile hazırlanmıştır. 90 °C’de 24 saatlik HT süresi ile cam zemin üzerinde hazırlanan GZO ince filminin üst ve yan kesit SEM görüntüleri Resim 2.11a-b’de görülmektedir. % 2 at. Ga katkılı ZnO filminin kalınlığı 4,4 µm’dir ve filmin üst kısmındaki tanelerin küçük boyutlu olduğu görülmektedir.

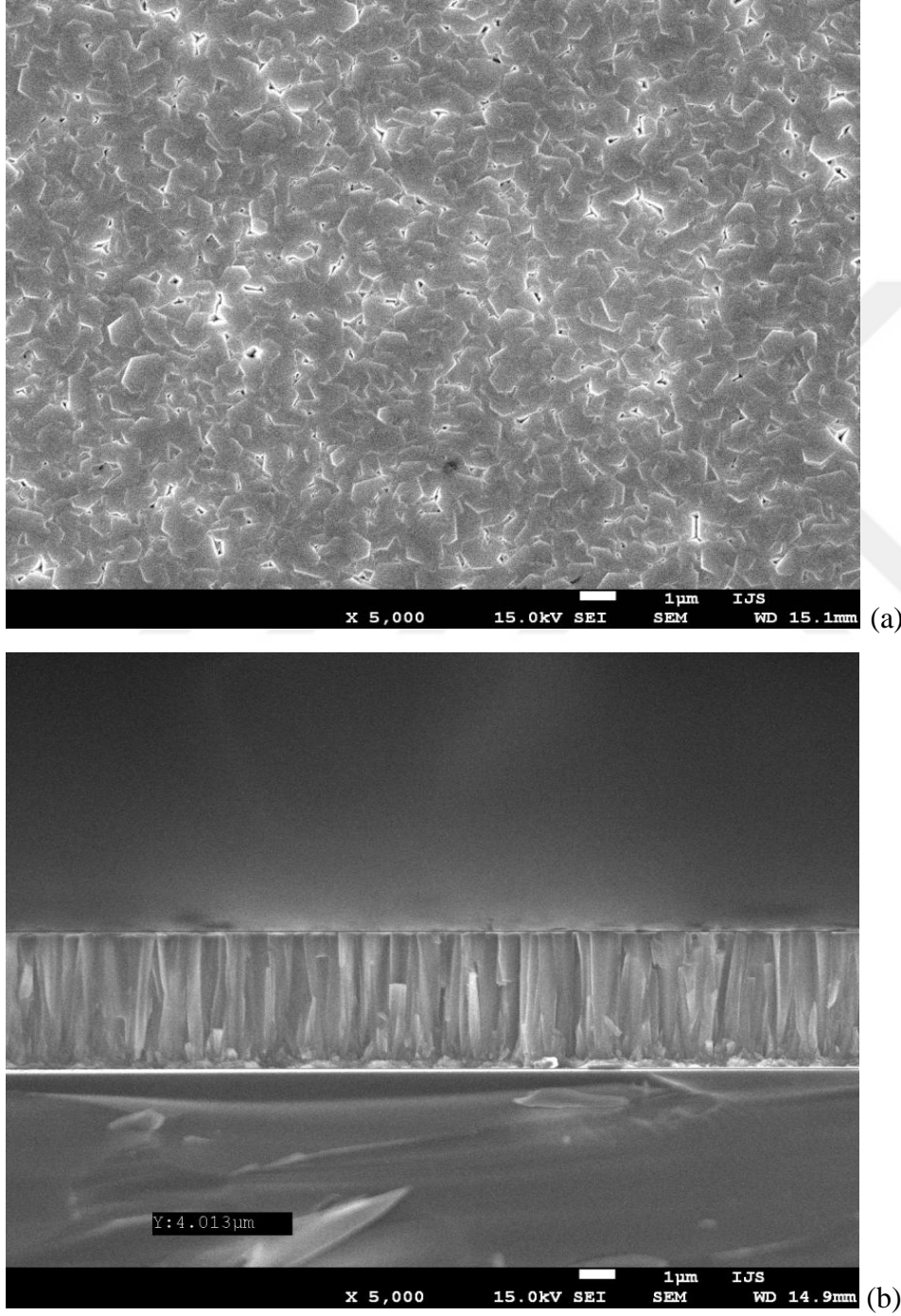


Resim 2.11. 90 °C'de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Ga katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü

Al ve Ga birlikte katkılı ZnO ince filmleri

1,0 M Zn-asetat çözeltisi sadece bir defa spin-kaplama birikimi ile 400 °C'de tavlama ile tohum tabakası oluşturulmuştur. 90 °C'de 24 saatlik HT süresi ile cam zemin üzerinde

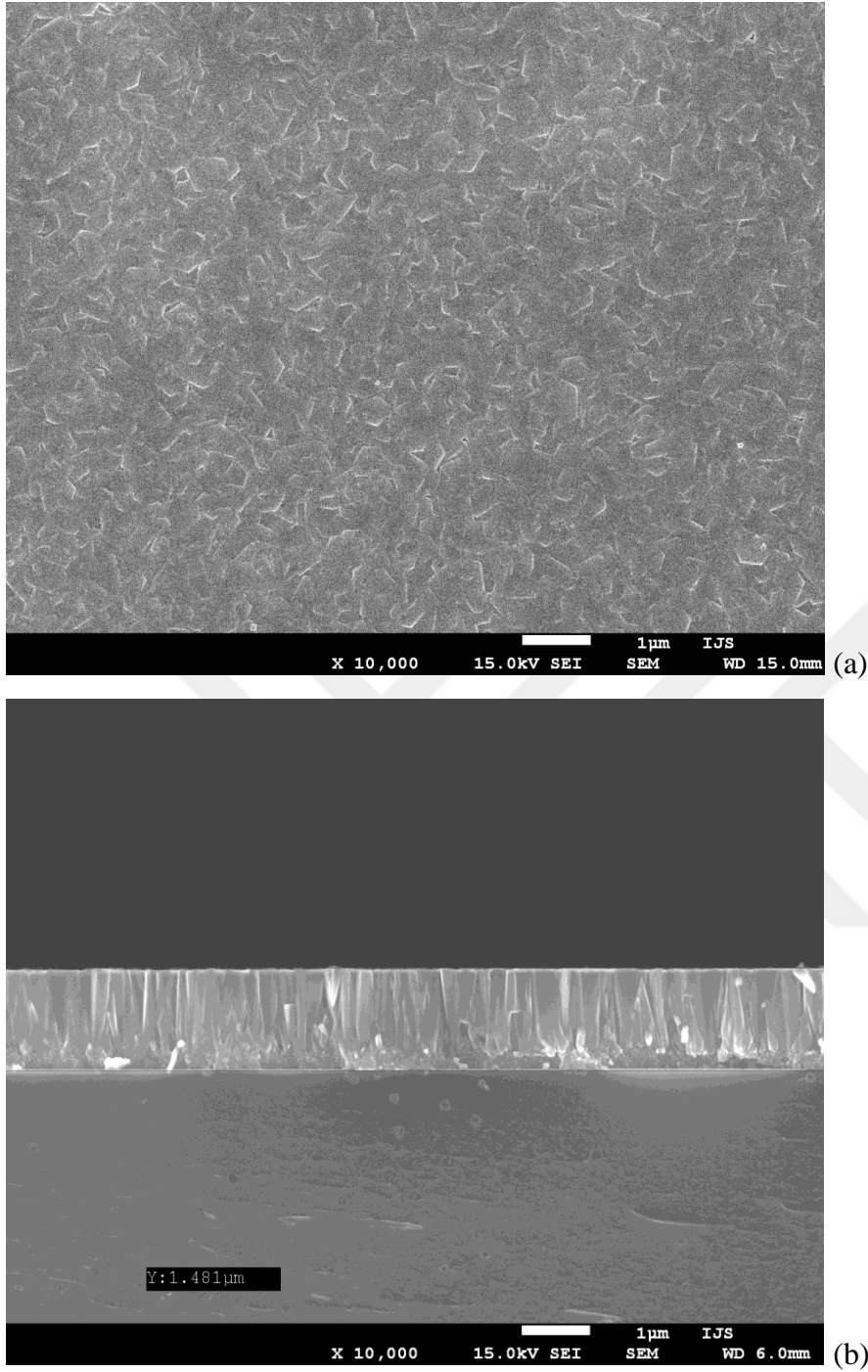
hazırlanan AGZO ince filminin üst ve yan kesit SEM görüntüleri Resim 2.12a-b'de görülmektedir. % 2 at. Al ve % 2 at. Ga katkılı ZnO filminin kalınlığı 4,01 μm olarak ölçülmüştür. Tohumların tüm olası yönlerde büyüdüğü ve zamanla yoğun dokulu bir film yapısına dönüştüğü gözlenmiştir.



Resim 2.12. 90 °C'de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al ve % 2 at. Ga katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü

1,0 M Zn-asetat çözeltisi sadece bir defa spin-kaplama yöntemi ile 400 °C/5 sa tavlama ile tohum tabakası oluşturulmuştur. 90 °C'de 4 saatlik HT süresi ile cam zemin üzerinde hazırlanan % 2 at. Al ve % 2 at. Ga katkılı ZnO ince filminin üst ve yan kesit SEM görüntüsü Resim 2.13a-b'de görülmektedir. AGZO ince filmin kalınlığı 1,4 µm olarak ölçülmüştür. Resim 2.12a ve Resim 2.13a kıyaslandığında 4 saatlik HT sonucunda yüzey görüntüsünün daha pürüzsüz ve homojen bir görünüme sahip olduğu gözlenmiştir. Bu aşamalarda iletkenliği olumlu yönde etkileyeceğini de göstermektedir.





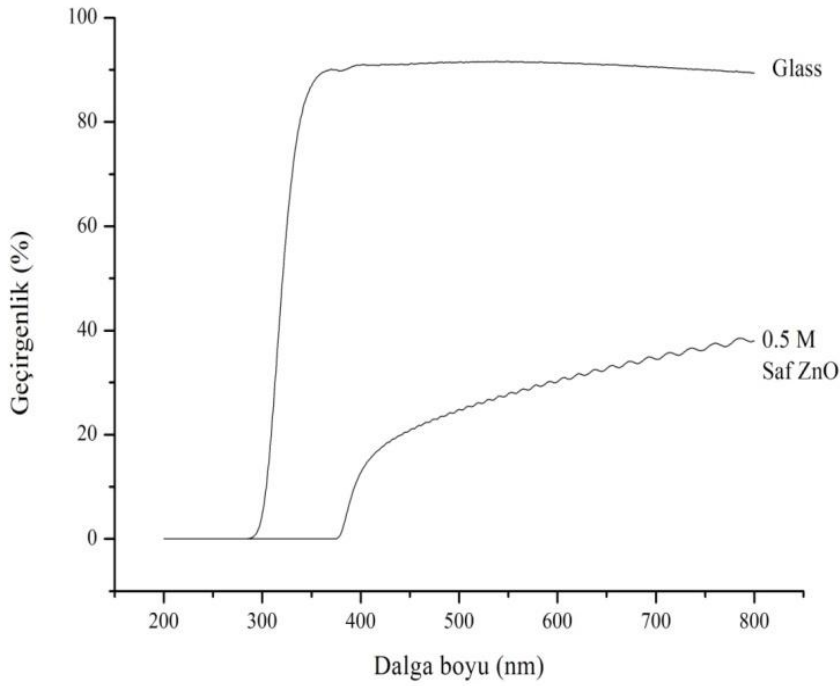
Resim 2.13. 90 °C'de 4 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al ve % 2 at. Ga katkılı ZnO ince filmin üst (a) ve yan kesit (b) SEM görüntüsü

2.4.3. Sentezlenen ince filmlerin optik özellikleri

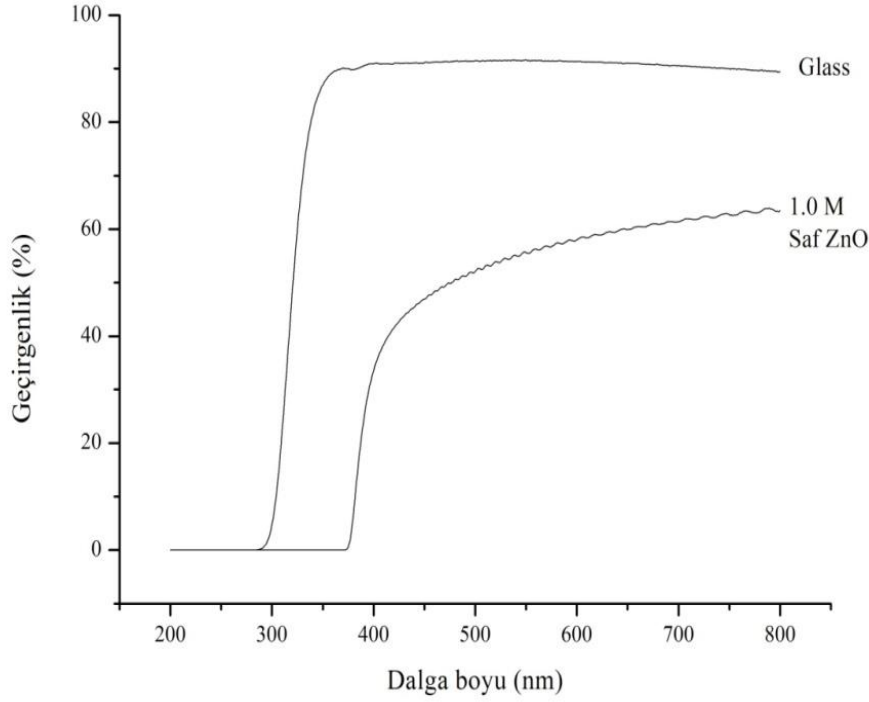
ZnO ince filmlerin optik özellikleri UV-Visible-NIR absorpsiyon spektroskopisi (Perkin Elmer Lambda 950 UV / Vis / NIR Spektrometresi) ile ölçülmüştür. Dalga boyu aralığı 200 ila 800 nm arasında idi. Referans olarak temiz cam yüzey kullanılmıştır.

Saf ZnO ince filmin optik geçirgenlik verileri

Boş cam ve saf ZnO ince filmi için optik geçirgenlik grafiği Şekil 2.9 ve Şekil 2.10'da gösterilmektedir. Sırasıyla 0,5 M ve 1,0 M ZnO ince filmleri 2-defa spin kaplama ile üretilmiştir ve 90 °C'de 18 saatte büyütülmüştür. ZnO ince filmleri için optik geçirgenlik 450 nm'de sırasıyla % 26 ve % 49 olarak ölçülmüştür.

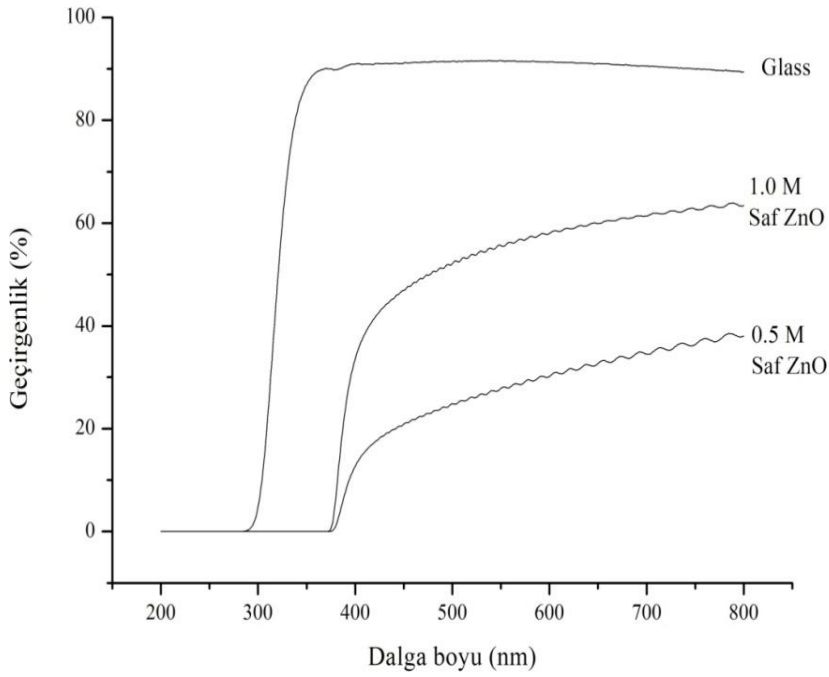


Şekil 2.9. 90 °C'de 18 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş 0,5 M saf ZnO ince film ve boş camın optik geçirgenlik grafiği



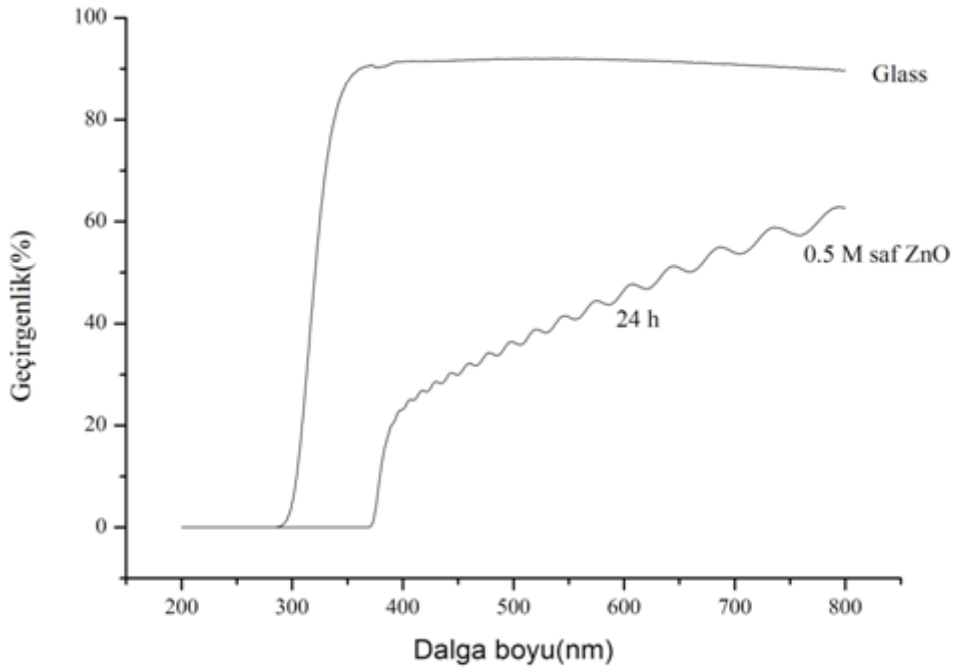
Şekil 2.10. 90 °C’de 18 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş 1,0 M saf ZnO ince film ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

Şekil 2.11’de iki farklı molaritede (0,5 M ve 1,0 M) aynı prosedür takip edilerek hazırlanan tohum tabakalarının 90 °C’de 18 saat hidrotermal yöntemle büyütülen saf ZnO (% 0 at. Al) ince filmler ile birlikte referans olarak alınan boş camın optik geçirgenlikleri görülmektedir. 1,0 M’a sahip olan numunenin geçirgenliğinin diğer ince filme nazaran daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Bunun sebebi olarak Resim 2.1’deki SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi düşük molariteye sahip ince filmin yüzeyinde homojen olmayan adacıklarının pürüzlülüğe neden olması ile geçirgenliğin olumsuz etkilendiği düşünülmüştür.

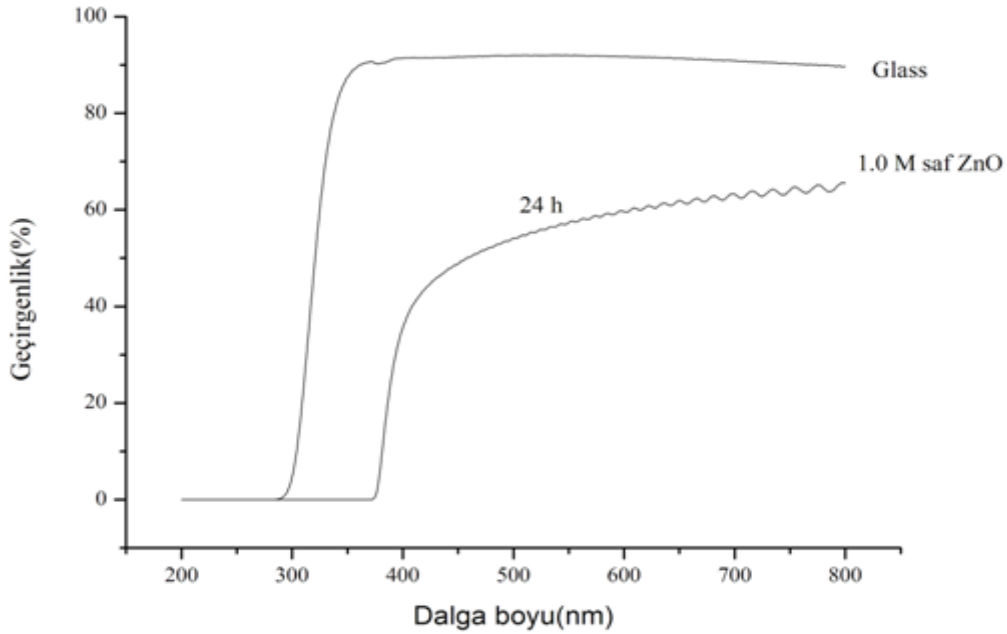


Şekil 2.11. 90 °C’de 18 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş 0,5 M ve 1,0 M saf ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

Şekil 2.12 ve Şekil 2.13’te boş cam ve saf ZnO ince filmler için geçirgenlik grafiği gösterilmektedir. Sırasıyla 0,5 M ve 1,0 M ZnO ince filmleri 1-defa spin kaplama ile üretilmiştir. Üretilen ince film numuneler 90 °C’de 24 saatte büyütülmüştür. ZnO ince filmleri için ölçülen geçirgenlik 450 nm’de sırasıyla % 30 ve % 49 olarak ölçülmüştür.

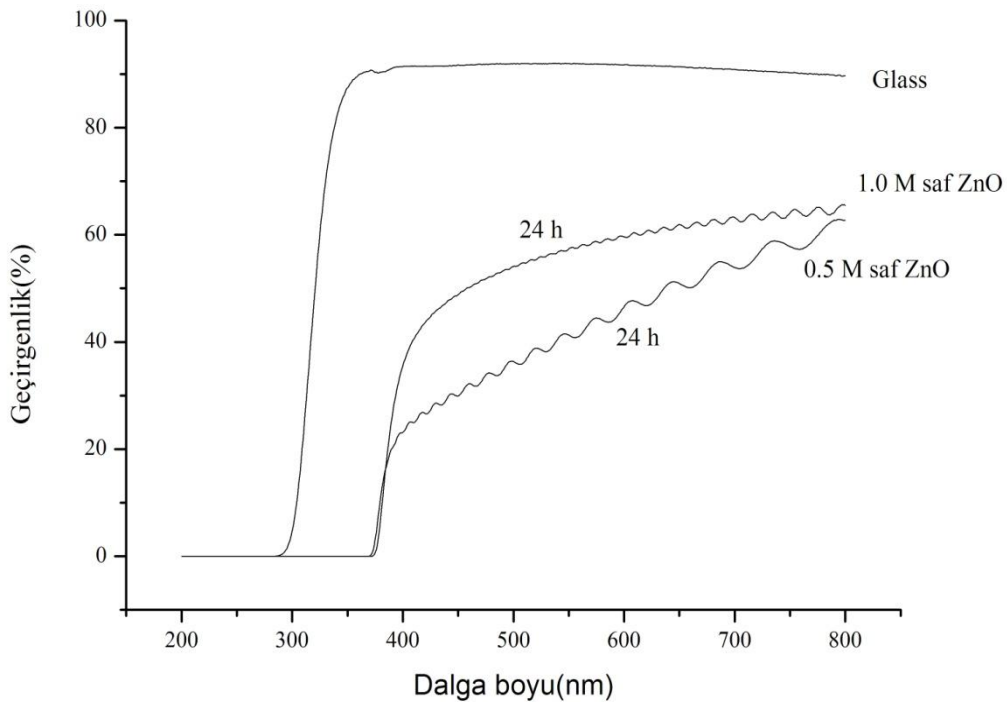


Şekil 2.12. 90 °C'de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş 0,5 M saf ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği



Şekil 2.13. 90 °C'de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş 1,0 M saf ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

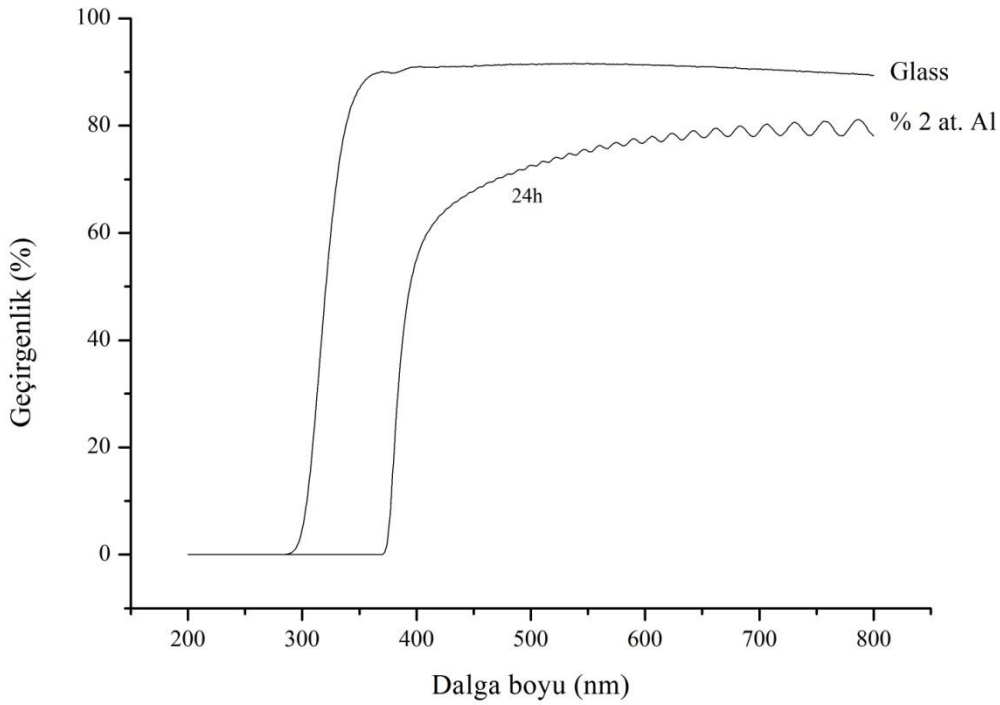
Şekil 2.14'te farklı molaritelerde (0,5 M ve 1,0 M) hazırlanan çözeltiler aynı yöntem prosedürü takip edilerek tek katmanda spin kaplama ile üretilen tohum tabakalarının 90 °C'de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülen saf ZnO ince filmler ile boş camın optik geçirgenlik değerleri görülmektedir. Şekil 2.9 ile Şekil 2.12 karşılaştırıldığında HT süresi değiştirilse dahi tabaka sayılarındaki farklılığa bağlı olarak iki defa spin kaplama yapılmış olunan numunenin yüzeyi diğerine nazaran daha homojen bir görünüme sahip olsa da tabakalar arasındaki pürüzlülüğün çok olmasından dolayı optik geçirgenliği daha düşüktür. Şekil 2.10 ve Şekil 2.13 karşılaştırıldığında tabaka sayısının ve HT sürelerindeki farklılığın ince filmlerde geçirgenliği çok fazla etkilemediği ve buna bağlı olarak optik geçirgenliklerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak yüzeye tutunmanın homojen bir şekilde olduğu Resim 2.1'deki SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi düşük molariteye sahip ince filmin yüzeyde homojen olmayan adacıkların yüzeyde pürüzlülüğüne neden olması ile optik geçirgenliği olumsuz etkilediği anlaşılmıştır.



Şekil 2.14. 90 °C'de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş 0,5 M ve 1,0 M saf ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

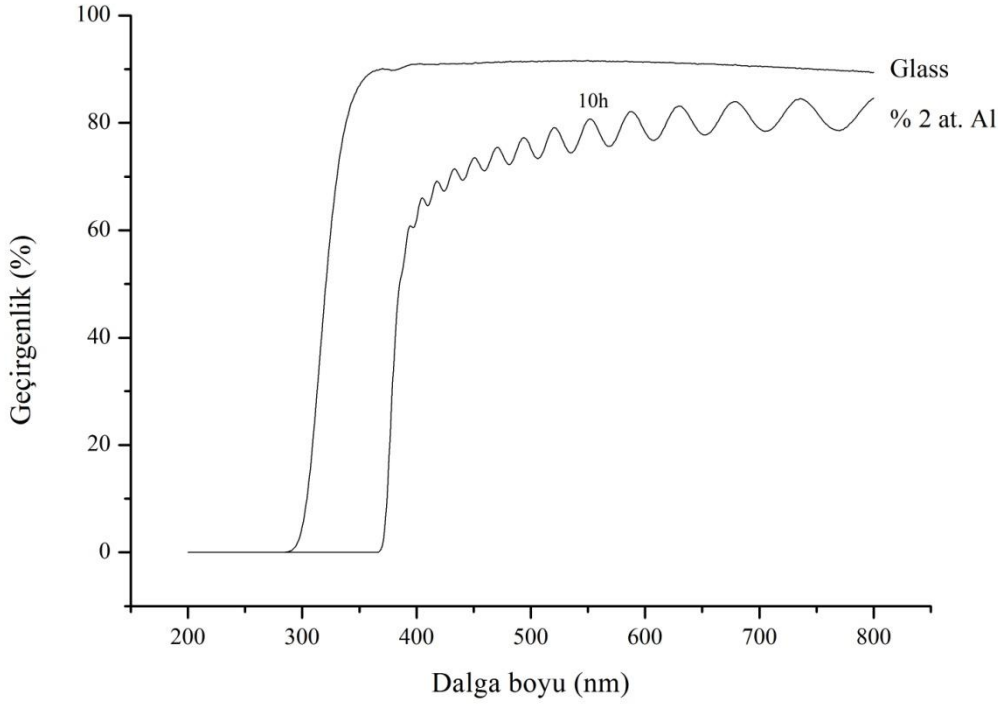
Al katkılı ZnO ince filmlerin optik geçirgenlik verileri

Boş cam ve % 2 at. Al katkılı ZnO ince film için optik geçirgenlik grafikleri Şekil 2.15’de gösterilmektedir. 1,0 M ZnO ince filmleri 1-defa spin kaplama ile üretilmiştir. Ardından 90 °C’de 24 saatte büyütülmüştür. ZnO ince filmleri için ölçülen geçirgenlik 450 nm’de % 68 ve olarak ölçülmüştür. Grafikteki ölçüm verisi baz alındığında katkılamanın optik geçirgenliğe olumlu yönde etkisinin olduğu gözlenmiştir.



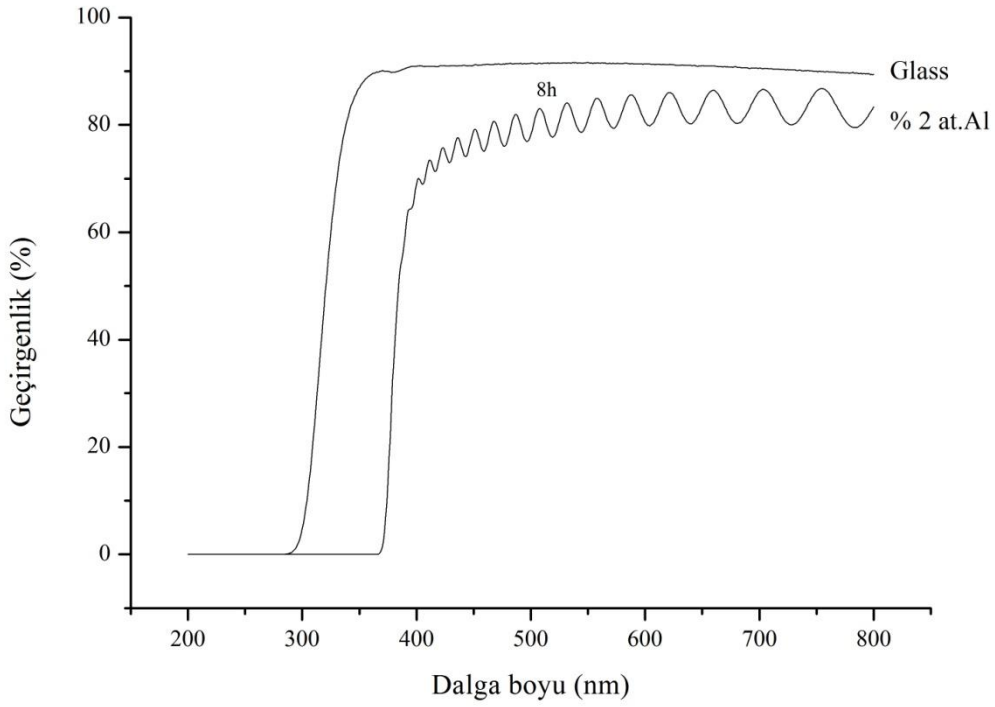
Şekil 2.15. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. AZO ince filmin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

Boş cam ve % 2 at. Al katkılı ZnO ince film için optik geçirgenlik grafiği Şekil 2.16’da gösterilmektedir. 1,0 M ZnO ince filmleri 1-defa spin kaplama ile üretilmiştir ve 90 °C’de 10 saatte büyütülmüştür. ZnO ince filmleri için optik geçirgenlik 450 nm’de % 73 olarak ölçülmüştür. Şekil 2.15 ile Şekil 2.16 karşılaştırıldığında HT süresinin azalmasına bağlı olarak optik geçirgenliğin arttığı gözlenmiştir.



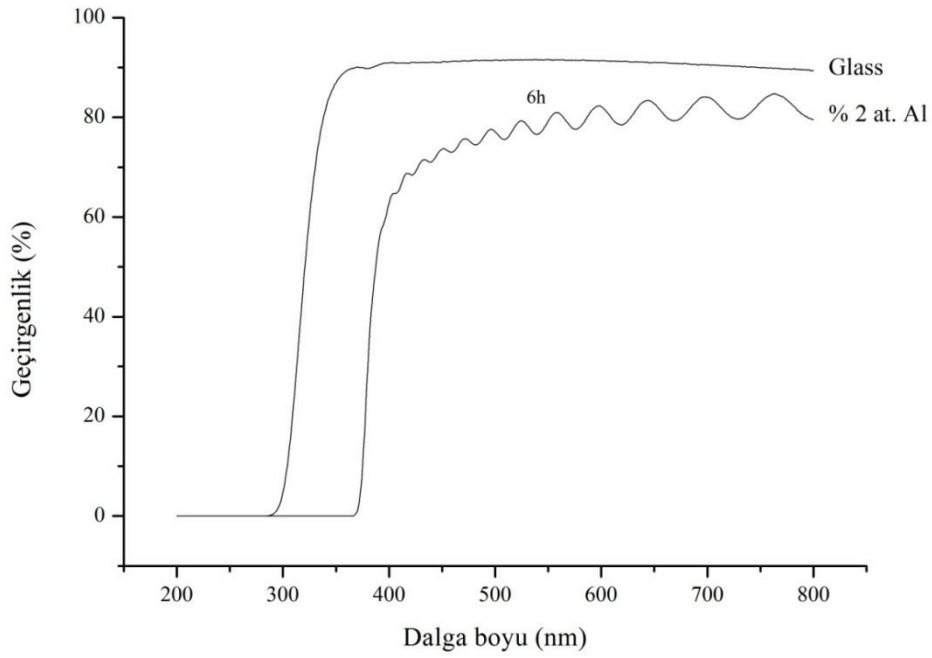
Şekil 2.16. 90 °C’de 10 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. AZO ince filmin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

Şekil 2.17’de % 2 at. Al katkılı ZnO ince film ve boş camın optik geçirgenlik grafiği görülmektedir. Diğer numunelerde olduğu gibi en uygun koşulların olduğuna karar verilerek 1,0 M ZnO ince filmleri 1-defa spin kaplama ile üretilmiştir ve 90 °C’de 8 saatte büyütülmüştür. ZnO ince filmleri için ölçülen geçirgenlik 450 nm’de % 78’dir. Şekil 2.17 ile Şekil 2.15 ve Şekil 2.16 karşılaştırıldığında HT süresinin azalmasına bağlı olarak geçirgenliğin diğerlerine nazaran daha da arttığı gözlenmiştir. Resim 2.5a’daki üst yüzey SEM görüntüsünde tanelerin birbiri arasındaki düzgün yoğunlaşması sonucunda yüzey pürüzlülüğün azaldığı ve buna bağlı olarak saydamlığın artarak optik geçirgenliğin de arttığı gözlenmiştir.

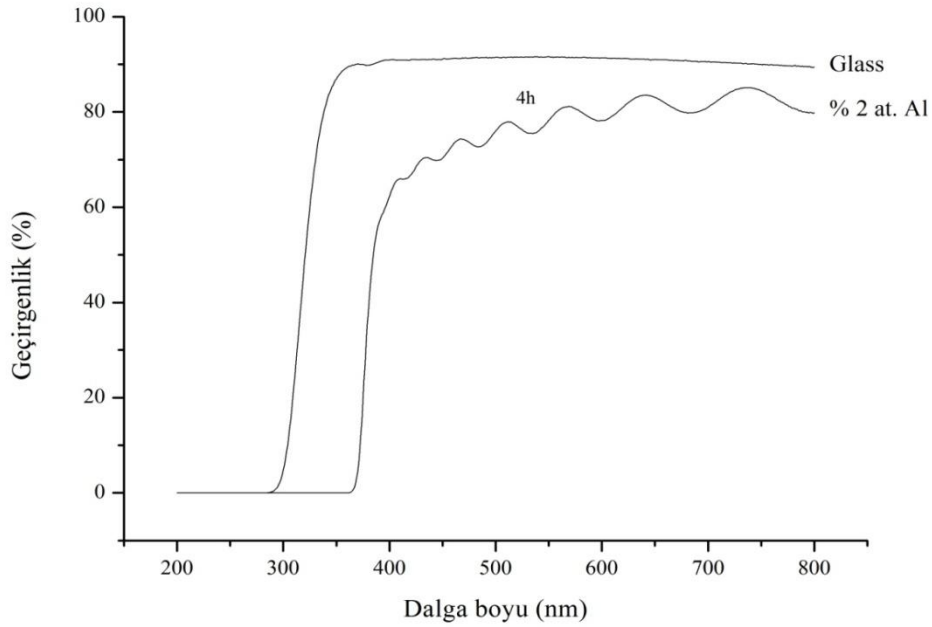


Şekil 2.17. 90 °C’de 8 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. AZO ince filmin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

Şekil 2.18 ve Şekil 2.19’da % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmleri ile boş camın optik geçirgenlik grafikleri görülmektedir. HT süresindeki farklılık dışında numuneler için aynı prosedür takip edilmiştir. Numunelerin hidrotermal yöntemi kullanılarak katkılı malı büyütme işlemi 90 °C’de sırasıyla 6 saat ve 4 saatte büyütülmüştür. İnce filmler için optik geçirgenlik 450 nm’de sırasıyla % 73 ve % 71 olarak ölçülmüştür. Şekil 2.18 ve Şekil 2.19 karşılaştırıldığında optik geçirgenliği Al katkısının olumlu yönde etkilediği ve değerlerin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir.

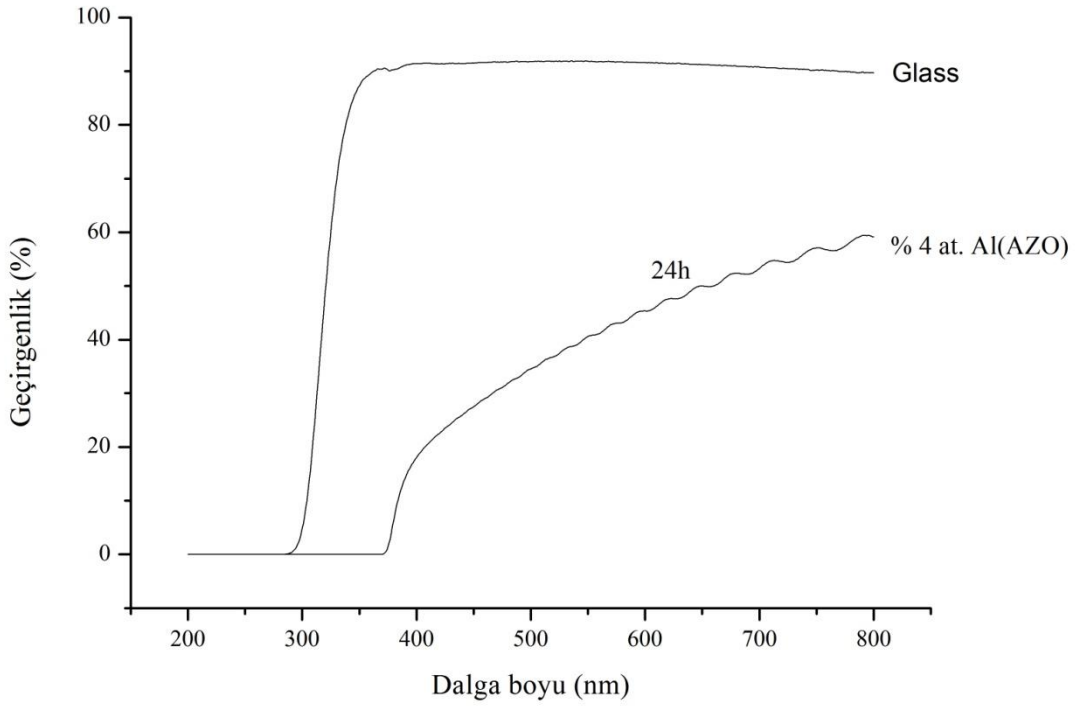


Şekil 2.18. 90 °C’de 6 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. AZO ince filmin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği



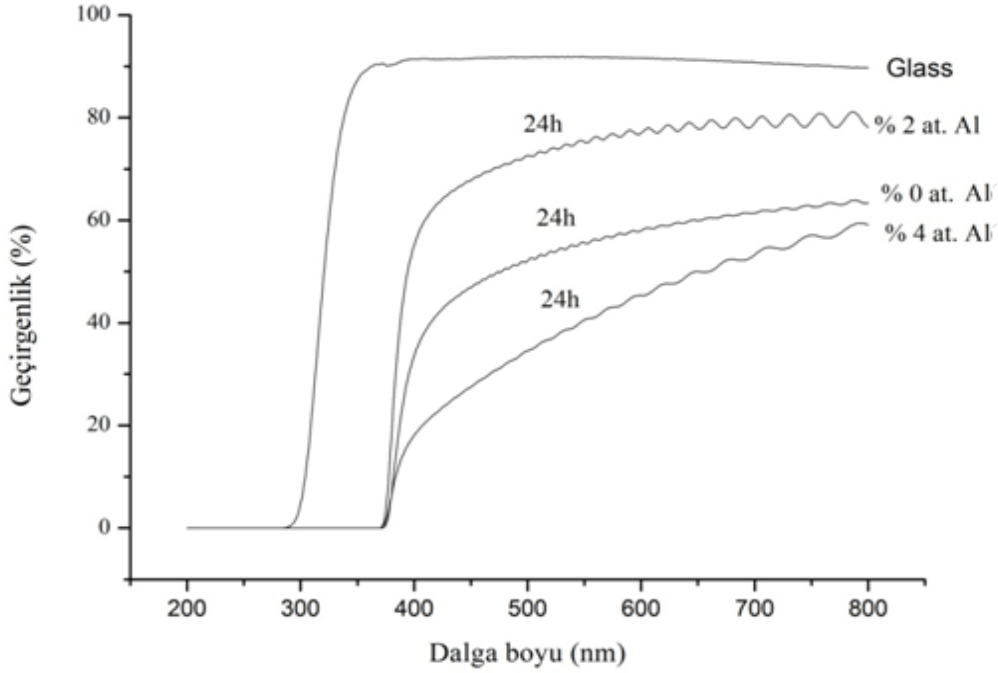
Şekil 2.19. 90 °C’de 4 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. AZO ince filmin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

Şekil 2.20’de % 4 at. Al katkıli ZnO ince film ve boş camın optik geçirgenlik grafiği görülmektedir. 1,0 M ZnO ince filmleri 1-defa spin kaplama ile üretilmiştir. 90 °C’de 24 saatte hidrotermal yöntem ile büyütülmüştür. İnce filmler için ölçülen optik geçirgenlik 450 nm’de % 28 değerindedir. Resim 2.10’daki SEM görüntüsü ile birlikte yorumlandığında Al miktarındaki artış, tanelerin homojen olmayan bir film oluşumuna sebep olarak optik geçirgenliği de olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Buna bağlı olarak az miktardaki Al katkısının film oluşumuna ve optik geçirgenliğe daha faydalı olduğu anlaşılmıştır.



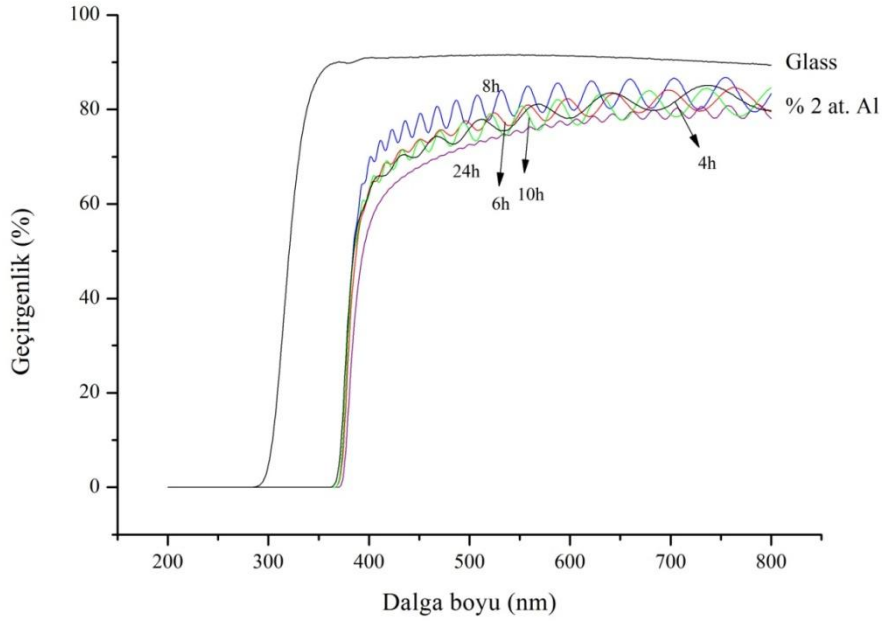
Şekil 2.20. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 4 at. AZO ince filmin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

Şekil 2.21’de 1,0 M ZnO ince filmleri 1-defa spin kaplama ile üretilmiştir ve ardından çeşitli konsantrasyonlarda Al katkılama (% 0 at. - % 2 at. - % 4 at.) ile 90 °C’de 24 saatte hidrotermal yöntem ile büyütülmüştür. İnce filmler için optik geçirgenlik sırasıyla 450 nm’de % 49, % 68 ve % 28 olarak ölçülmüştür. Aynı koşullar altında üretilen bu üç numune kıyaslandığında % 2 at. Al katkılmasının optik geçirgenliğe etkisinin daha iyi olduğu anlaşılmıştır.

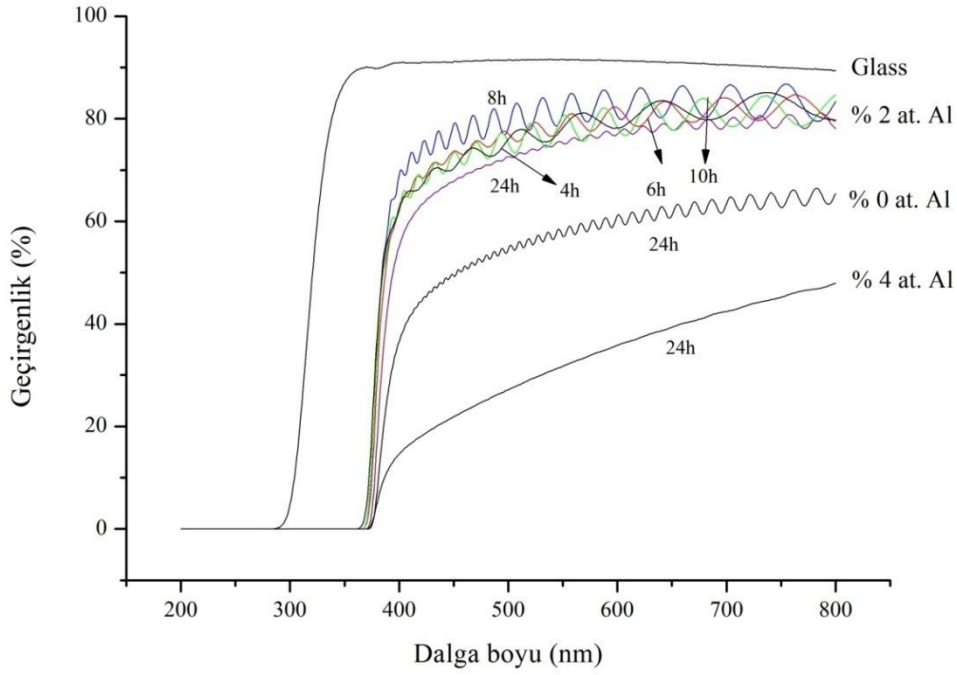


Şekil 2.21. 90 °C’de 24 saat çeşitli konsantrasyonlarda hidrotermal yöntemle büyütülmüş AZO ince filmleri ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

AZO ince filmleri farklı HT zamanlarında cam yüzeylerde büyütülmüş ve şeffaflık ölçülmüştür. Şekil 2.22’de temiz bir cam substratın oda sıcaklığında geçirgenlik spektrumu ve 90 °C’de 6-24 saat farklı zamanlarda hidrotermal olarak % 2 at. AZO ince filmler içeren cam yüzeylerin optik geçirgenliklerini gösterilmektedir. Çizelge 2.2, Çizelge 2.3 ve Şekil 2.22 baz alındığında 6 saatlik HT büyümesinden sonra 450 nm dalga boyunda AZO ince filminin kalınlığı 2,3 μm ve geçirgenlik % 73’tür. 8 saatlik HT büyümesinden sonra filmin kalınlığı 3,0 μm ve ölçülen geçirgenlik 450 nm dalga boyunda % 78 olarak ölçülmüştür ve diğerine nazaran daha yüksektir. Daha yoğun filmde dolayı iletim artmıştır. 4 saatlik HT büyümesinden sonra 450 nm dalga boyunda AZO ince filminin kalınlığı 1,1 μm ve geçirgenlik % 71’dir. 5,1 μm kalınlığındaki AZO ince film, 90 °C’de 24 saatlik HT büyümesinde film kalınlığının daha da artmasıyla ölçülen geçirgenlik, 450 nm dalga boyunda % 68’dir. 1 ve 2 saatlik HT büyümesinden sonra 450 nm dalga boyunda ölçüm alınamamış olup AZO ince filmlerin kalınlıkları 300 nm ve 0,6 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 2.22. 90 °C’de farklı HT sürelerinde (6-24 saat) hidrotermal yöntemle büyütülmüş AZO ince filmleri ve boş camın optik geçirgenlik grafiği



Şekil 2.23. 90 °C’de farklı HT süresinde (4-24) çeşitli konsantrasyonlarda hidrotermal yöntemle büyütülmüş AZO ince filmleri ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

Çizelge 2.2. Farklı konsantrasyonlardaki katkılarının HT süresine bağlı optik geçirgenlik değerleri

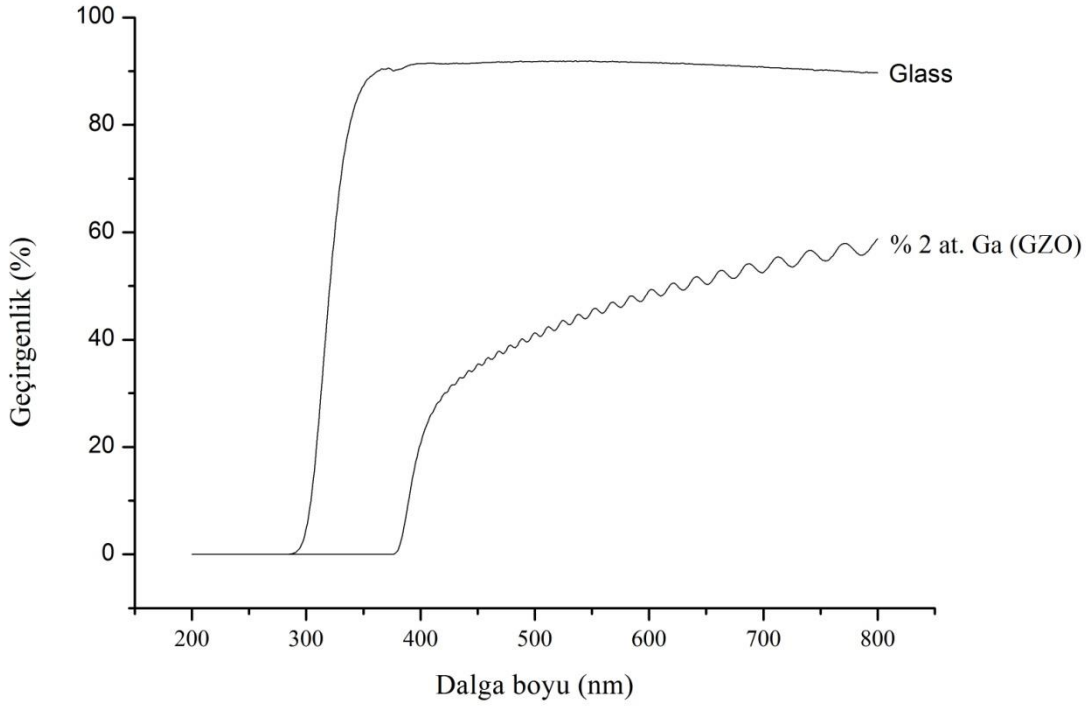
	% 0 at. Al	% 2 at. Al	% 4 at. Al
24 h	% 49	% 68	% 28
10 h	x	% 73	x
8 h	x	% 78	x
6 h	x	% 73	x
4 h	x	% 71	x
2 h	x	x	x
1 h	x	x	x

Çizelge 2.3. Farklı konsantrasyonlarda üretilen ince filmlerin HT süresine bağlı kalınlık değerleri

	24 h	10 h	8 h	6 h	4 h	2 h	1 h
% 0 at. Al	x	x	X	x	x	x	x
% 2 at. Al	5,1 μm	x	3,0 μm	2,3 μm	1,1 μm	0,6 μm	300 nm
% 4 at. Al	x	x	X	x	x	x	x

Ga katkılı ZnO ince filmlerin geçirgenlik verileri

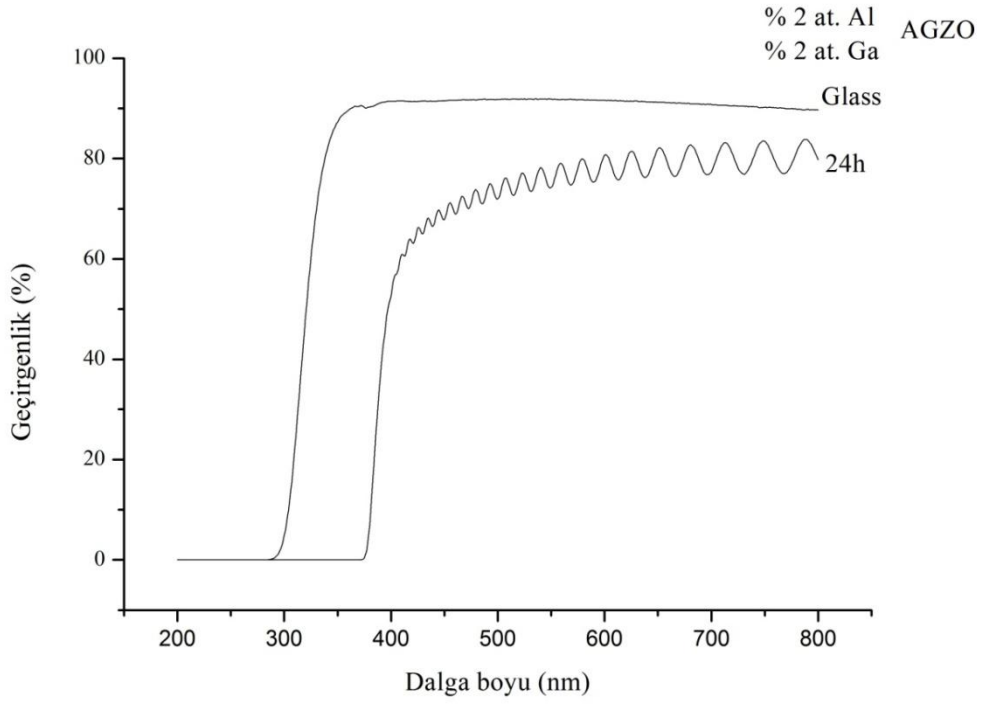
Boş cam ve % 2 at. Ga katkılı ZnO (GZO) ince film için optik geçirgenlik grafiği Şekil 2.24'de gösterilmektedir. 1,0 M ZnO ince filmleri 1-defa spin kaplama ile üretilmiştir. Daha sonra 90 °C'de 24 saatte hidrotermal yöntem kullanılarak büyütülmüştür. GZO ince filmleri için ölçülen optik geçirgenlik 450 nm'de % 32'dir.



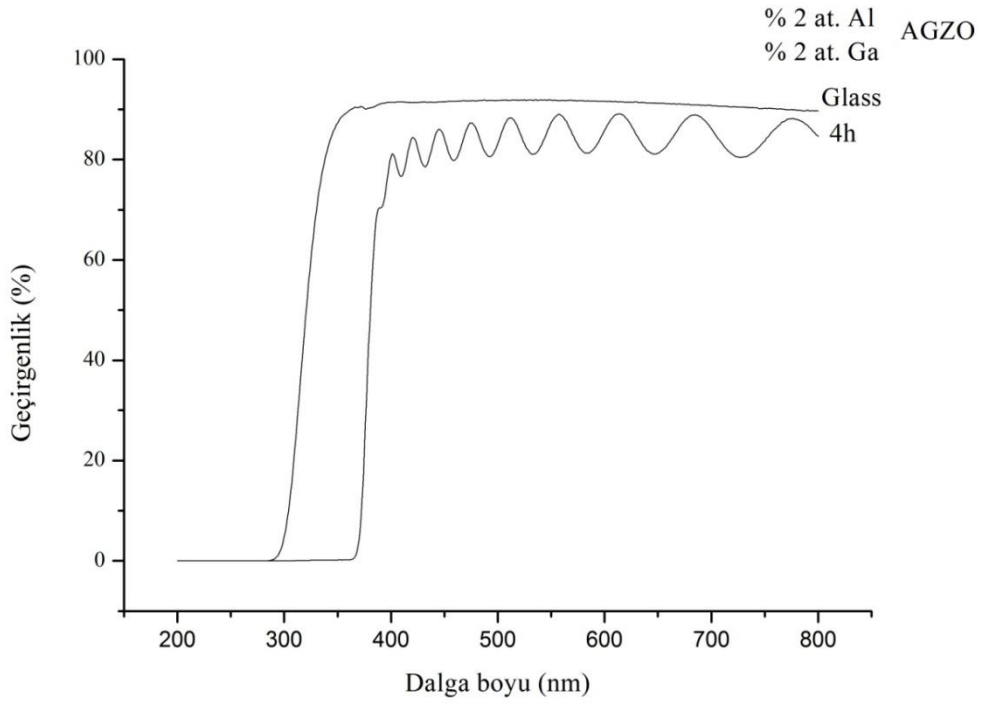
Şekil 2.24. 90 °C’de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. GZO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

Al ve Ga birlikte katkılı ZnO ince filmlerin geçirgenlik verileri

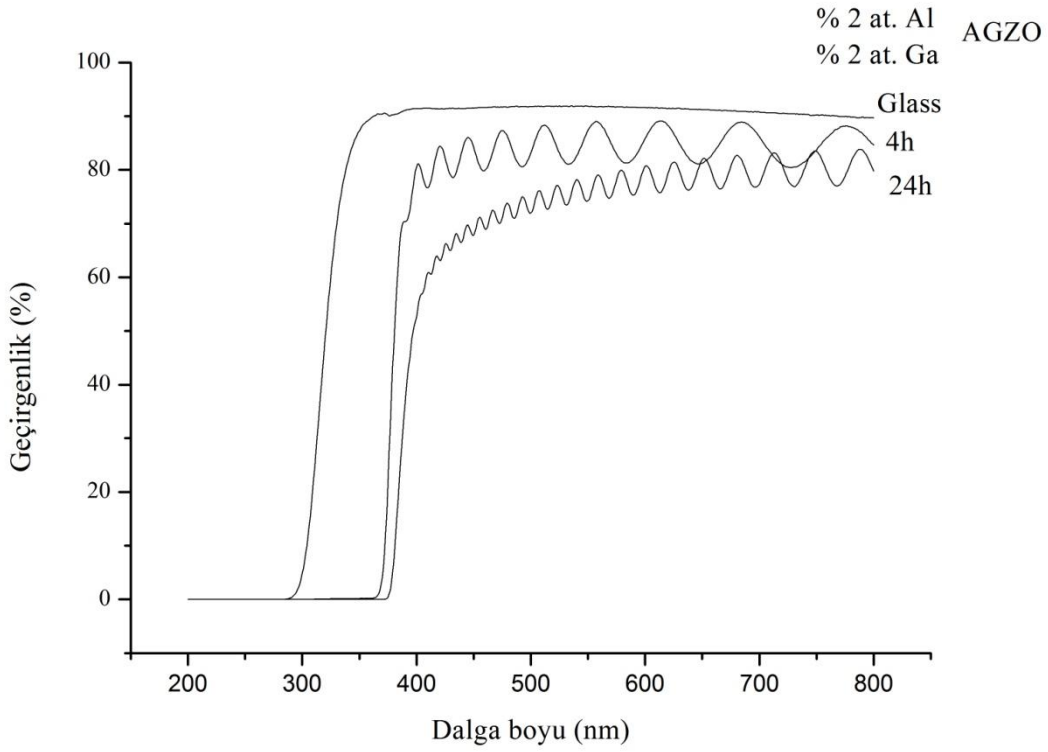
Boş cam ve Al (% 2 at.) ve Ga (% 2 at.) birlikte katkılı ZnO (AGZO) ince filmlerin optik geçirgenlik grafikleri Şekil 2.25 ve Şekil 2.26’da gösterilmektedir. 1,0 M ZnO ince filmleri 1-defa spin kaplama ile üretilmiştir. Hidrotermal yöntem ile 90 °C’de 24 ve 4 saatte olmak üzere iki farklı sıcaklıkta büyütme işlemi yapılmıştır. AGZO ince filmleri için ölçülen optik geçirgenlik 450 nm’de sırasıyla % 68 ve % 82 olarak ölçülmüştür. Yapılan çeşitli konsantrasyonlarda ve farklı katkılama ile üretilen numunelerin sonucunda 4 saatlik hidrotermal büyütme yapılan numunede en yüksek değerin olduğu görülmektedir. Bunun sebebi HT sürenin az olması ile muhtemel tanelerin arasındaki etkileşiminde meydana gelen ani kusurların oluşmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 2.25. 90 °C'de 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al ve % 2 at. Ga ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği



Şekil 2.26. 90 °C'de 4 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al ve % 2 at. Ga birlikte katkılı ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği



Şekil 2.27. 90 °C’de 4 ve 24 saat hidrotermal yöntemle büyütülmüş % 2 at. Al ve % 2 at. Ga birlikte katkılı ZnO ince filmlerin ve boş camın optik geçirgenlik grafiği

2.4.4. Sentezlenen ince filmlerin iletkenliği

Biriktirilen filmlerin direnci dört noktalı akım voltaj karakteristiği ile oda sıcaklığında ölçülmüştür. Ölçüm uçları arasındaki mesafe 3 mm’dir. Özdirencin iletkenlik ile ters orantılı olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla direnç azalırken iletkenlik artacaktır. Buna bağlı olarak katkısız ZnO’nun Al katkılı ZnO ince filmlerle karşılaştırıldığında iletkenliğin Al ilavesi ile arttırıldığı görülmektedir.

Çizelge 2.4. Farklı HT zamanlarda büyütülen saf ZnO ve AZO filmleri için tabaka direnci ölçümleri

	Katkısız ZnO	AZO				
HT süresi (h)	24	4	6	8	10	24
Tabaka direnci (Ω /sq)	4-10 k Ω /sq	5 M Ω /sq	4 M Ω /sq	20 k Ω /sq	55 k Ω /sq	2-3 k Ω /sq

İnce film numuneler arasında tabaka dirençlerinin farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5). Saf ZnO ince film ve katkılı numunelerin tabaka dirençleri kıyaslandığında Al ve/veya Ga miktarlarındaki artışla birlikte HT sürelerindeki farklılıktan kaynaklandığı ve buna bağlı olarak taşıyıcı konsantrasyonlarındaki artışın etkili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 2.5. Farklı oranlarda katkılmalara sahip ZnO ince filmlerin katkı miktarı ile HT süresine bağlı tabaka direncinin ölçüm sonuçları

	Katkı miktarı (% at.)	HT süresi (h)	Tabaka direnci (Ω /sq)	Optik geçirgenlik (450 nm) (%)
Saf ZnO	% 0 at.	24	4-10 k Ω /sq	% 49
AZO	% 2 at.	1	x	x
		2	x	x
		4	5 M Ω /sq	% 71
		6	4 M Ω /sq	% 73
		8	20 k Ω /sq	% 78
		10	55 k Ω /sq	% 73
	24	2-3 k Ω /sq	% 68	
	% 4 at.	24	400 k Ω /sq	% 28
GZO	% 2 at.	24	200 k Ω /sq	% 32
AGZO	% 2 at.	24	450 k Ω /sq	% 68
	% 2 at.	4	35 k Ω /sq	% 82

Çizelge 2.6'da 90°C de 24 saat hidrotermal yöntem ile üretilmiş saf ZnO ve % 2 at. Al katkılı ZnO ince filmlerine ait verilere göre katkılamanın ince film üzerinde etkisinin olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.6. Aynı koşullar altında farklı iki katkılama yapılmış ince filmlerin ölçüm değerleri

	Saf ZnO (1,0 M)	% 2 at. Al ZnO (1,0 M)
Geçirgenlik(450 nm)(%)	% 49	% 68
Tabaka direnci (Ω /sq)	4-10 k Ω /sq	2-3 k Ω /sq
İnce film kalınlığı (μ m)	6,4 μ m	5,1 μ m
HT süresi (h)	24	24

3. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yüksek soğurma verimine sahip anot malzemesinin üretimi için maliyeti düşük, seri üretime uygun ve kolay uygulanabilir yöntemlerden olan sol-jel spin kaplama ve hidrotermal yöntemi $2 \times 2 \text{ cm}^2$ boyutlarında kesilmiş cam altlık yüzeyler üzerinde üretilen katkılı (Al, Ga) ve katkısız ZnO ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır.

Uygun olan tohum tabakasının molaritesine karar vermek adına iki ayrı çözelti molaritelerine (0,5 M ve 1,0 M) sahip ZnAc çözeltisi sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde 0,5 M'a sahip çözeltiye ait tohum tabakasının homojen olmayan bir yapıda ve yüzeyde adacıkların olduğu gözlenmiştir. Tohum tabakası iki defa oluşturulduğunda 0,5 M çözeltiye sahip numunede adacıkların kısmen kapanıp daha homojen bir görüntüye sahip olduğu gözlenirse de yüzeyin çok pürüzlü olmasına neden olmuştur. Bu durumda hidrotermal esnasında ince filmlerde kusurların oluşumuna sebep olarak büyümenin engellendiği belirlenmiştir. 1,0 M 'a sahip çözeltinin yüzeye daha iyi tutunduğu ve homojen bir görünüme sahip olduğu SEM görüntülerinde gözlenmiştir. 2-defa spin kaplama işlemi yapıldığında tabakalar arasında işlem sırasında meydana gelen bazı problemlerden dolayı tanelerin büyüme esnasında kırılarak pürüzlü bir yapı oluşumu ile büyütmeyi kötü yönde etkilediği gözlenmiştir. Bu sebeple tohum tabakasının tek katmanda oluşturulmasının daha iyi olacağına karar verilerek işleme devam edilmiştir.

Farklı molaritelerde sentezlenmiş 0,5 M ve 1,0 M ZnAc çözeltilerinden oluşturulan tohum tabakalarının kristalografik incelemeleri X-ışını kırınımı (XRD) ile $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu (1.5406 Å) kullanılarak tamamen açılmış X'Celerator detektörü ile her 100 s için 0.034° adımda 10 ila 70° 2θ aralığında Alpha1 konfigürasyonu ile yapılmıştır. XRD analizi sonucunda tohum tabakalarının würtzite yapıya sahip olduğu ve tane büyüklüklerinin 30 nm ile 60 nm arasında olduğu kayıt edilmiştir. Elde edilen XRD modelleri, mevcut fazları analiz etmek için Uluslararası Kırılma Verileri Merkezi'ndeki (ICDD) difraktogramlar ile karşılaştırılmıştır (JCPDS ZnO: 01-089-1397). Ölçüm sonucunda 1,0 M için XRD desenlerinin literatürle daha uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Hidrotermal yöntem ile katkılama yapılarak büyütülen filmler farklı (% 0-2-4 at.) Al ve Ga konsantrasyonlarına sahip ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Çizelge 3.1’de üretilmiş katkısız ve katkılı ZnO ince filmlerine ait ölçüm verileri görülmektedir. SEM görüntülerine göre katkilama ile tane boyutlarında küçülmelerin olduğu ve HT süresinin artışı ince filmin kalınlığını arttırdığı ve bu duruma karşılık optik geçirgenliği düşürdüğü gözlenmiştir.

Çizelge 3.1. Elde edilen katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin ölçüm sonuçları

	Katkı miktarı (% at.)	HT süresi (h)	Tabaka direnci (Ω /sq)	Optik geçirgenlik (450 nm) (%)	Kalınlık
Saf ZnO	% 0 at.	24	4-10 k Ω /sq	% 49	x
Al katkılı ZnO	% 2 at.	1	x	x	300 nm
		2	x	x	0,6 μ m
		4	5 M Ω /sq	% 71	1,1 μ m
		6	4 M Ω /sq	% 73	2,3 μ m
		8	20 k Ω /sq	% 78	3,0 μ m
		10	55 k Ω /sq	% 73	x
		24	2-3 k Ω /sq	% 68	5,1 μ m
	% 4 at.	24	400 k Ω /sq	% 28	x
Ga katkılı ZnO	% 2 at.	24	200 k Ω /sq	% 32	4,4 μ m
Al ve Ga birlikte katkılı ZnO	% 2 at.	24	450 k Ω /sq	% 68	4,1 μ m
	% 2 at.	4	35 k Ω /sq	% 82	1,4 μ m

Ayrıca az miktarda Al eklenmesi film oluşumu için faydalı olup film yüzeyinde gerçekleşen yoğunlaştırma işlemi üzerinde olumlu bir etkiye sahipken daha yüksek alüminyum konsantrasyonun yapıda homojen kristal büyümeyi bozduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi kristal yapıda meydana gelen nötr kusurlara neden olarak serbest elektronlara katkı sağlayamamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çizelge 3.1’de bulunan ölçüm sonuçlarına bağlı olarak Al katkılı ZnO ince filmlerinde 8 saat HT süresine sahip numunenin % 78 ölçüm verisi ile yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğu ve tabaka direncinin saf ZnO’ya nazaran daha çok arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte 4 ve 6 saatlik HT süresine sahip AZO ince filmlerinin de optik geçirgenlik ölçüm verileri % 71 ve % 73 ile kısa sürede iyi bir sonuca ulaşıldığını göstermektedir. Aynı zamanda Al ve Ga birlikte katkilaması sonucunda oluşan ince filmlerden 4 saatlik HT süresine sahip numunenin % 82 ile kayda değer bir oranda optik geçirgenliğe ve tabaka direncine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu iki numunelerin SEM görüntüleri diğerleri ile kıyaslandığında yüzey pürüzlülüğünün daha az olduğu ve daha homojen bir görünüm elde edildiğini göstermektedir. Yüksek soğurma verimine sahip bir anot malzemesi katkılamlar

sonucunda kısa HT süresine sahip, seri üretime uygun yöntemlerle birlikte ekipman maliyeti düşük olacak şekilde üretimi sağlanmıştır.

En yüksek iletkenlik değerlerine sahip iki farklı numune elde edilmiştir. Bunların ilki % 2 at.'ye sahip olan Al konsantrasyonlu 8 saatlik HT süresine sahip olan AZO ince film numunesidir. Diğeri ise 4 saatlik HT süresi ile üretilmiş olan % 2 at. Al ve % 2 at. Ga birlikte katkılı ZnO (AGZO) ince filmidir (Çizelge 3.1).

Katkılamanın mikroyapıya etkisi filmin iletkenliği ve geçirgenlik üzerindeki etkisini daha iyi ilişkilendirmek için özellikle yük taşıma ve geçirgenlik için parçacık büyüklüğü içerecek olan filmlerin pürüzlülüğünü ve gözenek boyutunu daha iyi analiz edebilmek adına ayrıntılı bir çalışma yapılmasının daha iyi olacağı düşünülmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre homojen, düz ve iletken bir film üretilmesine rağmen geçirgenliğin daha da iyileştirilmesi, büyüyen mekanizmaların daha iyi anlaşılması için TCO filmlerinde mikroyapının, optik geçirgenliğin ve bir dereceye kadar elektrik iletkenliğinin de film yüzeyindeki veya içindeki düzensizliklerden ne kadar etkilendiği gösterilmiştir. Bunlara karşılık literatürde eksikliği bulunan kısımlardan olan yüksek soğurma verimine sahip anot malzemeler için AGZO ince filmlerin maliyeti düşük ve seri üretime sahip basit yöntemlerden olan sol-jel spin kaplama (çözelti hazırlama ve tohum tabakası) ve hidrotermal yöntemle (büyütme ve katkılama) üretilerek güneş hücrelerinde kullanılması üzerine yapılan araştırmalara katkı sağlayabilir.

KAYNAKLAR

1. Podlogar, M. (2014). Synthesis of Micro-and Nano-Sized ZnO Particles From Solutions, Doctoral Dissertation, Josef Stefan International Postgraduate School, Ljubljana, Slovenia.
2. Ellmer, K., Klein, A., ve Rech, B. (2008). *Transparent conductive zinc oxide: Basics and applications in thin film solar cells*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
3. Esen, B. (2011). Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
4. Stadler, A. (2012). Transparent conducting oxides –An up-to-date overview. *Materials*, 5, 661-683.
5. Ellmer, K. (2012). Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes”, *Nature Photonics*, 6, 809-817.
6. Hernandez-Ramirez, A., ve Medina-Ramirez, I. (2015). *Photocatalytic Semiconductors*, Springer, Switzerland.
7. Pagliaro, M., Palmisano, G., ve Ciriminna, R. (2008). *Flexible Solar Cells*. Wiley-VCH, Weinheim.
8. Şener, D. (2006). Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
9. Şahin, A. (2004). Hydrothermal Synthesis And Characterization Of Transition Metal Oxides, Master of Science, İzmir Institute of Technology, İzmir.
10. Hasançebi, Ö. (2006). Electrical, Structural and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Method, Yüksek Lisans Tezi, Ankara University, Ankara.
11. Zhang, B.Q., Dandeneau, C.S., Zhou, X., ve Cao, G. (2009). ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 21, 4087-4108.
12. Coutts, T.J., Mason, T.O, Perkins, J.D., ve Ginley, D.S. (1999). Transparent conducting oxides: Status and opportunities in basic research. *NREL/CP*, 520-26640, 1-15.
13. Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20, 35-44.
14. Aberle, A.G. (2009). Thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 517, 4706-4710.

15. Yu, X., Yu, X.M., Zhang, J., ve Pan, H. (2015). Gradient Al-doped ZnO multi-buffer layers: Effect on the photovoltaic properties of organic solar cells. *Materials Letters*, 161, 624-627.
16. Kuo, S.Y., Chen, W. C., Lai, F. I., Cheng, C.P., Kuo,H.C.,Wang, S. C., ve Hsieh, W.F. (2006). Effect of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films. *Journal of Crystal Growth*, 287, 78-84.
17. Chen, J.T., Wang, J., Zhuo, R.F., Yan, D., Feng, J.J., Zhang, F., ve Yan, P.X. (2009). The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process. *Applied Surface Science*, 255, 3959-3964.
18. Zhang, J., ve Que, W. (2010). Preparation and characterization of sol-gel Al doped ZnO thin films and ZnO nanowire arrays grown on Al-doped ZnO seed layer by hydrothermal method. *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 94, 2181-2186.
19. Shrestha, S. P., Ghimire, R., Nakarmi, J. J., Kim, Y. S., Shrestha, S., Park, C. Y., ve Boo, J. H. (2010). Properties of ZnO:Al films prepared by spin coating of aged precursor solution. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2010, 31(1), 112-115.
20. Kim, M. S., Yim, K. G., Son, J. S., ve Leem, J.Y. (2012). Effects of Al concentration on structural and optical properties of Al-doped ZnO thin films. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(4), 1235-1241.
21. Jun, M.C., Park, S.U., ve Koh, J.H. (2012). Comparative studies of Al-doped ZnO and Ga doped ZnO transparent conducting oxide thin films. *Nanoscale Research Letters*, 7, 639(1-6).
22. Bangbai, C., Chongsri, K., Pecharapa, W., ve Techitdheera, W. (2013). Effect of Al and N doping on structural and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Sains Malaysiana*, 42(2), 239-246.
23. Podlogar, M., Vengust, D., Richardson, J.J., Strojnik, M., Mazaj, M., Trefalt, G. Daneu, N.,Recnik, A., ve Bernik, S. (2013). Parametric study of seed-layer formation for low temperature hydrothermal growth of highly oriented ZnO films on glass substrates. *Physica Status Solidi A*, 210 (6), 1083-1092.
24. Ebrahimifard, R., Golobostanfard, M. R., ve Abdizadeh, H. (2014). Sol-gel derived Al and Ga co-doped ZnO thin films: An optoelectronic study. *Applied Surface Science*, 290, 252-259.
25. Kumar, V., Kumar, V., Som, S., Yousif, A., Singh, N., Ntwaeaborwa, O. M., Kapoor, A., ve Swart, H. C. (2014). Effect of annealing on the structural, morphological and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spin coating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 428, 8-15.
26. Poongodi, G., Mohan Kumar, R., ve Jayavel, R. (2014). Influence of S doping on structural, optical and visible light photocatalytic activity of ZnO thin films. *Ceramics International*, 40 (9), 14733-14740.

27. Tsay, C.Y., ve Yu, S.H. (2014). Optoelectronic characteristics of UV photodetectors based on sol-gel synthesized GZO semiconductor thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 596, 145-150.
28. Thambidurai, M., Kim, J.Y., Song, J., Ko, Y., Muthukumarasamy, N., Velauthapillai, D., ve Lee, C. (2014). Nanocrystalline Ga-doped ZnO thin films for inverted polymer solar cells. *Solar Energy*, 106, 95-101.
29. Ghomrani, F.Z., Aissat, A., Arbouz, H., Benkouider, A. (2015). Al concentration effect on ZnO based thin films for photovoltaic applications. *Energy Procedia*, 74, 491-498.
30. Ng, Z.N., Chan, K.Y., Low, C.Y., Kamaruddin, S.A., ve Sahdan, M.Z. (2015). Al and Ga doped ZnO films prepared by a sol gel spin coating technique. *Ceramics International*, 41, S254-S258.
31. Vorobyeva, N.A., Rumyantseva, M.N., Vasiliev, R.B., Kozlovskiy, V.F., Soshnikova, Y.M., Filatova, D.G., Zaytsev, V.B., Zaytseva, A.V., ve Gaskov, A.M. (2015). Doping effects on electrical and optical properties of spin-coated ZnO thin films. *Vacuum*, 114, 198-204.
32. Chakraborty, M., Mahapatra, P., ve Thangavel, R. (2016). Structural, optical and electrochemical properties of Al and Cu co-doped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method. *Thin Solid Films*, 612, 49-54.
33. Chaitra, U., Kekuda, D., ve Rao, K.M. (2017). Effect of annealing temperature on the evolution of structural, microstructural, and optical properties of spin coated ZnO thin films. *Ceramics International*, 43, 7115-7122.
34. Yang, J., Jiang, Y., Li, L., ve Gao, M. (2017). Structural, morphological, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO transparent conducting thin films. *Applied Surface Science*, 421, 446-452.
35. Dahnoun, M., Attaf, A., Saidi, H., Yahia, A., ve Khelifi, C. (2017). Structural, optical and electrical properties of zinc oxide thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Optik*, 134, 53-59.
36. Raghu, P., Srinatha N., Naveen C.S., Mahesh, H.M., ve Angadi, B. (2017). Investigation on the effect of Al concentration on the structural, optical and electrical properties of spin coated Al:ZnO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 68-75.
37. Barquinha, P., Martins, R., Pereira, Luis., ve Fortunato, E. (2012). *Transparent oxide electronics: From materials to devices*. Wiley-United Kingdom.
38. Sönmezoğlu, S., Koç, M., ve Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401.
39. Liu, Y., Li, Y., ve Zeng, H. (2013). ZnO-based transparent conductive thin films: Doping, performance, and processing. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, 196521, 1-9.

40. Kolodziejczak-Radzimska, A., ve Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide-From synthesis to application: A review. *Materials*, 7, 2833-2881.
41. Tatar, P., Kiraz, N., Asiltürk, M., Sayılkan, F., Sayılkan, H., ve Arpaç, E. (2007). Antibacterial thin films on glass substrate by sol-gel process. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 17(3), 525-533.
42. Podlogar, M., Richardson, J.J., Vengust, D., Daneu, N., Samardzija, Z., Bernik, S., ve Recnik, A. (2012). Growth of transparent and conductive polycrystalline (0001)-ZnO films on glass substrates under low-temperature hydrothermal conditions. *Advanced Functional Materials*, DOI:10.1002/adfm.201200214.
43. Yamabi, S., ve Imai, H. (2002). Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 3773-3778.
44. Wagata, H., Ohashi, N., Katsumata, K.I., Segawa, H., Wada, Y., Yoshikawa, H., Ueda, S., Okada, K., ve Matsushita, N. (2012). An aqueous solution process and subsequent UV treatment for highly transparent conductive ZnO films. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 20706-20712.
45. Andeen, D., Loeffler, L., Pature, N., ve Lange, P.P. (2003). Crystal chemistry of epitaxial ZnO on (111) MgAl₂O₄ produced by hydrothermal synthesis. *Journal of Crystal Growth*, 259, 103-109.
46. Hagendorfer, H., Lienau, K., Nishiwaki, S., Fella, C.M., Kranz, L., Uhl, A.R., Jaeger, D., Luo, Li., Gretener, C., Buecheler, S., Romanyuk, Y.E., ve A.N. (2014). Highly transparent and conductive ZnO:Al thin films from a low temperature aqueous solution approach. *Advanced Materials*, 26, 632-636.
47. Yoshimura, M., ve Byrappa K. (2008). Hydrothermal processing of materials: past, present, future. *Journal of Materials Science*, 43, 2085-2103.
48. Park, J.Y., Choi, S.W., ve Kim, S.S. (2011). Epitaxial growth of ZnO films on ZnO-buffered Al₂O₃ (0001) in water at 95 °C. *Journal American Ceramic Society*, 94(4), 978-981.
49. Greene, L.E., Law, M., Tan, D.H., Montano, M., Goldberger, J., Somorjai, G., ve Yang, P. (2005). General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds. *Nano Letters*, 5, 1231-1236.
50. Kim, J.H., ve Yer, I. H. (2015). Growth of ZnO nanowire arrays on Ga-doped ZnO transparent conductive layers. *Ceramics International*, 41, 10227-10231.
51. Benhaoua, B., Rahal, A., ve Benramache, S. (2014). The structural, optical, and electrical properties of nanocrystalline ZnO:Al thin films. *Superlattices and Microstructures*, 68, 38-47.
52. Fuchs, P., Hagendorfer, H., Romanyuk, Y.E., ve Tiwari, A.N. (2015). Doping strategies for highly conductive Al-doped ZnO films grown from aqueous solution. *Physica Status Solidi A*, 212, 51-55.

53. Greene, L.E., Law, M., Tan, D.H., Montano, M., Goldberger, J., Somorjai, G., ve Yang, P. (2005). General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds. *Nano Letters*, 5, 1231-1236.
54. Kaya, A., Podlogar, M., Vengust, D., Svetin, D., Kahraman S., Recnik, A., Bernik, S. (2016). Hydrothermal growth of doped ZnO films on amorphous substrates. *Conference proceedings 2016: 52nd International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on Biosensors and Microfluidics*, September 28 - 30 2016, Ankaran, Slovenia, 37-42. [ISBN: 978-961-92933-6-2 [COBISS.SI-ID [29821735](#)]]



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KAYA, Aysen
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 10.03.1989, İskenderun
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : -
 Faks : -
 e-mail : aysenkayamalzeme@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	İskenderun Teknik Üniversitesi / İleri Metalurji ve Malzeme Teknolojileri Mühendisliği	-
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2014
Lise	İskenderun Demirçelik Anadolu Lisesi	2007

Yayınlar

A.Yayımlanan bilimsel konferans katkısı

A1. KAYA, Aysen, PODLOGAR, Matejka, VENGUST, Damjan, SVETIN, Damjan, KAHRAMAN, Süleyman, REČNIK, Aleksander, BERNIK, Slavko. 2016. "Hydrothermal growth of doped ZnO films on amorphous substrates" Conference proceedings 2016: 52nd International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on Biosensors and Microfluidics, September 28 - 30 2016, Ankaran, Slovenia. Ljubljana: MIDEM - Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, p. 37-42. [COBISS.SI-ID [29821735](#)] [ISBN: 978-961-92933-6-2]

B. Yayımlanan bilimsel konferans özet (abstract)

B1. PODLOGAR, Matejka, KAYA, Aysen, VENGUST, Damjan, RADOŠEVIĆ, Tina, RIBIĆ, Vesna, DANEU, Nina, SAMARDŽIJA, Zoran, REČNIK, Aleksander, BERNIK, Slavko. 2017. "Electron microscopy study of crystal growth mechanism in ZnO-based ceramic films" 2nd Slovene Microscopy Symposium, May 11-12 2017: book of abstracts, p. 62. [COBISS.SI-ID [30598951](#)] [ISBN: 978-961-285-685-4]

B2. PODLOGAR, Matejka, KAYA, Aysen, VENGUST, Damjan, SVETIN, Damjan, REČNIK, Aleksander, BERNIK, Slavko. 2017. "Morphology evolution of ZnO films influenced by dopants under hydrothermal conditions." 4th Conference of the Serbian Ceramic Society, 4CSCS 2017, June 14-16, 2017, Belgrade, Serbia. Belgrade: Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, p. 116. [COBISS.SI-ID [30598695](#)] [ISBN: 978-86-80109-20-6]

DİZİN

A

Abstract · ii
 Alüminyum · 2, 3, 5, 13
 Analiz · 15
 Araştırma bulguları · 16

Ç

Çinkooksit · 10
 Çizelgelerin listesi · v

D

Daldırma · 8
 Dizin · 58
 Dietanol amin · 12
 Döndürerek kaplama · 9, 12

F

Fiziksel özellikler · 11

G

Galyum · 2, 3, 4, 13
 Giriş · 1

H

Hidrotermal · 9, 13

İ

İçindekiler · iv
 İletkenlik · 47
 İnce film · 7

K

Katalizörler · 11
 Kaynaklar · 52
 Kristal yapı · 10

M

Materyal · 10

O

Optik özellikler · 31

Ö

Özet · i
 Özgeçmiş · 57

R

Resimlerin listesi · ix

S

Simgeler ve Kısaltmalar · x
 Spin kaplama · 9, 12
 Sol jel · 7, 12
 Sonuç ve öneriler · 49

Ş

Şekillerin listesi · vii

T

Teşekkür · iii
 Tohum tabakası · 12, 16

Y

Yöntem · 12



TEKNOVERSITE



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

İSTE

