

**T.C.**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**SOL JEL METODU İLE ZnO-CdO NANOMALZEMELERİN  
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Hasan KATI**

**Yüksek Lisans Tezi**  
**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**  
**Danışman: Prof. Dr. Sermin OZAN**

**TEMMUZ-2019**

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL JEL METODU İLE ZnO-CdO NANOMALZEMELERİN ÜRETİLMESİ  
VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan KATI  
(142140102)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 28.06.2019

Tezin Savunulduğu Tarih: 23.07.2019

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sermin OZAN (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri: : Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

: Doç. Dr. Ertuğrul ÇELİK (Munzur Ü.)

TEMMUZ-2019

## ÖNSÖZ

Tezimin hazırlanmasında benden maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen, desteğinden hep onur duyduğum saygıdeğer hocam Sn. Prof. Dr. Sermin OZAN'a,

Tezimin planlanmasında, yürütülmesinde, bilgi ve tecrübesi ile çalışmalarına destek olan ve yol gösteren Sn. Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU'na,

Bu çalışmada kendi imkânlarından faydalanmamı sağlayan Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü ile Fizik Bölümü öğretim üyelerine,

Ayrıca tezimin tüm aşamalarında benden desteğini esirgemeyen eşim Arş. Gör. Dr. Nida KATI'ya,

Gönülden Teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi FÜBAP tarafından **TEKF.18.17** numaralı proje olarak desteklenmiştir

**Hasan KATI**  
**ELAZIĞ-2019**

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. NANO MALZEMELER VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	2
2.1. Nanomalzeme Üretim Yöntemleri.....	2
2.1.1. Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı.....	3
2.1.1.1. Mekanik aşındırma.....	4
2.1.1.2. Elektro patlama.....	4
2.1.1.3. Dağlama.....	5
2.1.1.4. Isıl yöntem.....	5
2.1.1.5. Dönen soğuk yüzeyde katılaştırma yöntemi.....	5
2.1.1.6. Gaz atomizasyonu.....	5
2.1.1.7. Yüksek enerji yöntemi.....	5
2.1.1.8. Litografi, aşırı ultraviyole litografi (EUV).....	6
2.1.1.9. Yumuşak litografi (desenleme), nano-damgalama.....	6
2.1.2. Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı.....	6
2.1.2.1. Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi.....	7
2.1.2.2. Alev sentezi.....	7
2.1.2.3. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi.....	8
2.1.2.4. Moleküler huzme (ışın) epitaksi.....	8
2.1.2.5. Atom tabaka çökeltmesi.....	9
2.1.2.6. Yanma.....	9
2.1.2.7. Yaş Kimyasal Sentez.....	9
2.1.2.8. Elektro-Patlama.....	9
2.1.2.9. Lazer Ablasyonu.....	9

<b>3.</b>	<b>SOL-JEL YÖNTEMİ.....</b>	<b>11</b>
3.1.	Sol-Jel Yönteminin Özellikleri.....	11
3.2.	Sol-Jel Prosesinin Aşamaları.....	12
3.2.1.	Hidroliz.....	12
3.2.2.	Kondenzasyon .....	12
3.2.3.	Jelleşme .....	12
3.3.	Sol- Jel Yöntemini Etkileyen Faktörler.....	13
3.4.	Hidrolizi Etkileyen Faktörler.....	13
3.4.1.	pH.....	13
3.4.2.	Katalistin Yapısı ve Konsantrasyonu .....	13
3.4.3.	Asit Katalizli Mekanizma.....	14
3.4.4.	Baz Katalizli Mekanizma .....	14
3.5.	Silika Jel Oluşumunda Gerçekleşen Reaksiyonlar .....	14
3.6.	Sol-Jel Kaplama Yöntemleri .....	17
3.6.1.	Daldırmalı Kaplama Tekniği (Dip coating) .....	17
3.6.2.	Döndürme Kaplama Yöntemi (Spin coating).....	19
3.7.	Sol-Jel Yöntemi Kullanım Alanları.....	20
<b>4.</b>	<b>YARI İLETKENLER .....</b>	<b>22</b>
4.1.	Molekül Orbitalleri ve Bant Teorisi .....	22
4.2.	Yarıiletken Maddeler.....	23
4.3.	Yarıiletken Maddelerin Kullanım Alanları .....	24
<b>5.</b>	<b>ZnO ve ÖZELLİKLERİ.....</b>	<b>26</b>
5.1.	Fiziksel Özellikler .....	26
5.3.	Kristal yapı .....	27
5.4.	Mekanik özellikler.....	28
5.5.	Elektriksel özellikler.....	29
<b>6.</b>	<b>CdO VE ÖZELLİKLERİ.....</b>	<b>30</b>
<b>7.</b>	<b>KONUNUN LİTERATÜRDEKİ YERİ .....</b>	<b>31</b>
<b>8.</b>	<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>37</b>
8.1.	İnce Filmlerin Hazırlanması.....	37
8.1.1.	Altlık Olarak Kullanılan Camların Temizlenmesi .....	37
8.1.2.	Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması.....	38
8.1.3.	Spin Coating (Döndürerek Kaplama) Yöntemiyle ZnO Filmlerin Kaplanması.....	39

8.2.	Yüzeysel Analizlerin AFM İle İncelenmesi .....	40
8.3.	Optik Özelliklerin Uv-Vıs Tekniği İle İncelenmesi .....	41
<b>9.</b>	<b>SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>42</b>
9.1.	AFM Analizleri .....	42
9.2.	UV-VIS Analizleri .....	55
9.3.	FTIR Analizleri .....	65
<b>10.</b>	<b>SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....</b>	<b>70</b>
	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>71</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>77</b>



## ÖZET

Teknolojinin hızla ilerlemesi ile araştırma ve geliştirme çalışmaları, birbirine alternatif olacak yeni üretim teknikleri ortaya çıkarmıştır. Ortaya çıkan bu teknikler arasından ivme kazanan ince filmler çok geniş kullanım alanına sahiptir. Bu çalışmada sol-jel metodu ile ZnO ve CdO ince filmler üretilmiştir. Sol-jel spin kaplama metoduyla kuartz altlıklara kaplanmak üzere farklı oranlarda dört numune hazırlanmıştır. ZnO ince filmler sol-jel spin kaplama metodu ile cam altlıklar üzerinde biriktirilmiştir. Hazırlanan filmlere aynı sıcaklık ve sürelerde ısıl işleme tabii tutulmuştur. Bu çalışmada hedeflenen temel amaç, ince filmler için uygun olan, yüksek saflıkta malzeme üretilen, malzemelerin homojen ve toz boyutunun mikron altında olması gibi avantajları bulunan sol-jel yöntemi ile üretilen numunelerin AFM, optik ve iletkenlik ölçümleri yapılarak analiz edilmesidir.

Bu amaçla, yaptığımız çalışmada Kadmiyum (Cd) ile katkılanan çinko oksit (ZnO) filmlerin katkılanma sonrası sahip olacağı karakteristikler incelenmiştir. ZnO filmler, şeffaf iletken oksitlerin en dikkat çeken malzemelerden biri olup optoelektronik teknolojisinde çokça tercih edilir. ZnO, Cd ile katkılандığında oluşan yasak enerji aralığı değeri, katkılanan Cd'nin konsantrasyonunun eklenmesi ile arttırıldı. Bu çalışmada, Cd katkılı ZnO filmler sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile cam altlık üzerinde biriktirilmiştir. Döndürerek kaplamanın parametrelerini değiştirerek kaplama için optimum olduğu şartlar belirlenmiştir. Uygun parametre bulunduktan sonra her bir film için aynı parametre uygulanmıştır. Oluşan filmlerin morfolojik, yapısal ve optiksel özellikleri sırasıyla, Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), UV-Visible Spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiş ve bu özellikler üzerine katkılamanın etkileri incelenmiştir. Cd katkılı ZnO filmlerinin yüzey morfolojisinin Cd katkılması ile değiştiği gözlemlenmiştir. Elde edilen filmlerin optik özellikleri incelenerek direkt bant geçişli malzemeler oldukları tespit edilmiştir. Yapılan bu incelemeler sonucunda, elde edilen filmlerin yapısal, morfolojik, ve optik özelliklerin katkılama konsantrasyonuna göre değiştiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler;** Cd, ZnO, Cd-ZnO İnce Filmler, Sol-jel, Döndürerek Kaplama, AFM, Optik Özellikler.

## SUMMARY

### **Production and Characterization of ZnO-CdO Nanomaterials by Sol-Gel Method**

With the rapid progress of technology, research and development studies have created new production techniques that will be alternative to each other. Thin films gaining momentum among these emerging techniques have a wide range of applications. In this study, ZnO and CdO thin films were produced by sol-gel method. Four samples in different proportions were prepared to be coated with quartz substrates by sol-gel spin coating method. ZnO thin films were deposited on glass substrates by sol-gel spin coating method. The prepared ions were heat treated at the same temperature and times. The main objective of this study is to analyze AFM, optical and conductivity measurements of samples produced by sol-gel method, which is suitable for thin films, which can produce high purity material, has the advantages of homogeneous materials and powder size below micron.

For this purpose, the characteristics of Cadmium (Cd) doped zinc oxide (ZnO) films were investigated. ZnO films are one of the most striking materials of transparent conductive oxides and are highly preferred in optoelectronic technology. The forbidden energy interval value when ZnO was added by Cd could not be increased by adding the concentration of the added Cd. In this study, Cd doped ZnO films were deposited on glass mat by sol-gel rotating coating technique. By changing the parameters of the coating by rotating, the conditions in which the coating is very good were determined. When the appropriate parameter was found, the same parameter was applied for each film. The morphological, structural and optical properties of the films were characterized by Atomic Force Microscopy (AFM) and UV-Visible Spectroscopy, respectively, and the effects of addition on these properties were investigated. It was observed that the surface morphology of Cd doped ZnO films changed with Cd doping. The optical properties of the films were examined and it was determined that they were direct band pass materials. As a result of these investigations, it was determined that the structural, morphological, optical properties of the obtained films varied according to the doping concentration.

**Keywords:** Cd, ZnO, Cd-ZnO Thin Films, Spin Coating, Sol-gel, AFM, Optical Properties.

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1 Hidroliz Reaksiyonu Şeması.....	14
Şekil 3.2. Su Şeması.....	15
Şekil 3.3. Alkol Kondenzasyonu.....	15
Şekil 3.4 Sol jel yöntemi ile elde edilen materyaller.....	16
Şekil 3.5. Sol-Jel yönteminde jelleşme oluşumu.....	16
Şekil 3.6. Sol-Jel daldırma yöntemiyle kaplama.....	18
Şekil 3.7. Sol-Jel döndürme yöntemi ile kaplama.....	20
Şekil 4.1. Molekül orbitalleri ve bant yapısı.....	22
Şekil 4.2. (a)Bant aralığı dar olan iletken maddeler, (b)Değerlik ve iletkenlik bandı çakışık olan iletken maddeler, (c) Bant aralığı geniş olan yalıtkan maddeler.....	23
Şekil 4.3. Değerlik bandı dolu, iletkenlik bandı boş, bant aralığı küçük olan yarıiletken maddeler.....	23
Şekil 4.4. a) n-tipi yarıiletken, b) p-tipi yarıiletken.....	24
Şekil 5.1. ZnO' ya ait kristal yapıları (a) Kaya tuzu, (b) Çinko sülfür, (c) Hekzagonal.....	28
Şekil 6.1. CdO'in kristal yapısı.....	30
Şekil 8.1. Ultrasonik Karıştırıcı.....	37
Şekil 8.2. Manyetik Karıştırıcı.....	38
Şekil 8.3. Hazırlanan Cd-ZnO çözeltiler.....	39
Şekil 8.4. Spin Coating Cihazı.....	40
Şekil 8.5. 450°C ve 1 saat tavlama.....	40
Şekil 9.1. Katkısız ZnO numunesinin 40µmx40µm 2 boyutlu AFM Görüntüsü.....	43
Şekil 9.2. Katkısız ZnO numunesinin 40µmx40µm 3 boyutlu AFM Görüntüsü.....	43
Şekil 9.3. % 0,1 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µmx40µm 2 boyutlu AFM Görüntüsü ..	44
Şekil 9.4. % 0,1 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µmx40µm 3 boyutlu AFM Görüntüsü ..	44
Şekil 9.5. % 0,3 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µmx40µm 2 boyutlu AFM Görüntüsü ..	45
Şekil 9.6. % 0,3 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µmx40µm 3 boyutlu AFM Görüntüsü ..	45
Şekil 9.7. % 0,5 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µmx40µm 2 boyutlu AFM Görüntüsü ..	46
Şekil 9.8. % 0,5 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µmx40µm 3 boyutlu AFM Görüntüsü ..	46
Şekil 9.9. % 0,7 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µmx40µm 2 boyutlu AFM Görüntüsü ..	47
Şekil 9.10. % 0,7 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µmx40µm 3 boyutlu AFM Görüntüsü ..	47

<b>Şekil 9.11.</b> Katkısız ZnO numunesinin 5x5µm aralığındaki AFM görüntülerinden partikül büyüklük değeri .....	48
<b>Şekil 9.12.</b> % 0,1 Cd katkılı numunenin 5x5µm aralığındaki AFM görüntülerinden partikül büyüklük değeri .....	49
<b>Şekil 9.13.</b> % 0,3 Cd katkılı numunenin 5x5µm aralığındaki AFM görüntülerinden partikül büyüklük değeri .....	50
<b>Şekil 9.14.</b> % 0,5 Cd katkılı numunenin 5x5µm aralığındaki AFM görüntülerinden partikül büyüklük değeri .....	51
<b>Şekil 9.15.</b> % 0,7 Cd katkılı numunenin 5x5µm aralığındaki AFM görüntülerinden partikül büyüklük değeri .....	52
<b>Şekil 9.16.</b> Katkısız ZnO numunesinin 5x5µm aralığındaki AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülük değerleri .....	52
<b>Şekil 9.17.</b> % 0,1 Cd katkılı numunenin 5x5µm aralığındaki AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülük değerleri .....	53
<b>Şekil 9.18.</b> % 0,3 Cd katkılı numunenin 5x5µm aralığındaki AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülük değerleri .....	53
<b>Şekil 9.19.</b> % 0,5 Cd katkılı numunenin 5x5µm aralığındaki AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülük değerleri .....	54
<b>Şekil 9.20.</b> % 0,7 Cd katkılı numunenin 5x5µm aralığındaki AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülük değerleri .....	54
<b>Şekil 9.21.</b> Katkısız ZnO ve Cd katkılı ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları .....	55
<b>Şekil 9.22.</b> Katkısız ZnO ve Cd katkılı ZnO ince filmlerin geçirgenlik spektrumları .....	56
<b>Şekil 9.23.</b> Katkısız ZnO ve Cd katkılı ZnO ince filmlerin yansıtma spektrumları.....	56
<b>Şekil 9.24.</b> Bir yarıiletken de doğrudan band geçişi .....	59
<b>Şekil 9.25.</b> Bir yarıiletken de dolaylı band geçişi .....	59
<b>Şekil 9.26.</b> Bir yarıiletken de absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi .....	60
<b>Şekil 9.27.</b> ZnO numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ -E grafiği .....	61
<b>Şekil 9.28.</b> 0,1 Cd-ZnO numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ -E grafiği .....	62
<b>Şekil 9.30.</b> 0,5 Cd-ZnO numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ -E grafiği .....	64
<b>Şekil 9.31.</b> 0,7 Cd-ZnO numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ -E grafiği .....	65
<b>Şekil 9.32.</b> Katkısız ZnO numunesinin FTIR analizi .....	67
<b>Şekil 9.33.</b> 0,1 Cd-ZnO numunesinin FTIR analizi .....	67

<b>Şekil 9.34.</b> 0,3 Cd-ZnO numunesinin FTIR analizi .....	68
<b>Şekil 9.35.</b> 0,5 Cd-ZnO numunesinin FTIR analizi .....	68
<b>Şekil 9.36.</b> 0,7 Cd-ZnO numunesinin FTIR analizi .....	69



## TABLULAR LİSTESİ

### Sayfa No

<b>Tablo 5.1.</b> Çinko oksit'in fiziksel özellikleri .....	26
---	----



## 1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile son yıllarda nanoboyutlu malzemelere olan ilgi artmıştır. Nanoboyutlu malzemeler; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi birden fazla alanda incelenmektedir. Nano malzemelere ilginin artmasının nedeni maddenin belirli boyutlarda hacimsel büyüklüklerinden farklı bir davranış göstermeleridir. Boyutlar 100 nm ve altında olan partiküller olarak adlandırılan nanopartiküller ise nanoteknolojinin yapıtaşısıdır. Bunun gibi tozlar başka endüstri ürünlerinden değişik ve eşsiz özelliklere sahip özellikler sergilemektedir. Nanopartiküllere ilginin artmasının sebepleri; kuantum boyut etkileri, elektronik formlarının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının eşsiz özellikleri ve yüksek yüzey/hacim etkisi söylenebilir. Nanopartiküllerin oluşturulmasıyla sergiledikleri eşsiz özelliklerden dolayı yüksek aktiviteli katalizörler, optik uygulama alanlarında eşsiz endüstriyel malzemelerle beraber süperiletkenler, aşınmaya dayanıklı katılar, yüzey aktif maddeler ve ilaç taşıyıcılar gibi birden fazla alanda kullanılmasının önünü açmıştır. Bunların yanında, malzemelerin nano boyutunda nanotaşıyıcılar, sensörler, nanomakinalar ve yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi eşsiz özelliğe sahip küçük bir modelinin geliştirilmesini sağlamıştır. Açıkça anlaşılıyor ki, nanoyapılı malzeme ve cihazların geliştirilmesi ve üretimin tümünü kapsayan nanoteknoloji alanındaki gelişmeler için nanopartikül üretimi vazgeçilmedir. Bu nanopartiküller, farklı kimyasal aralık ve özelliklerde üretilebilirler. Gelişen teknolojiyle çekirdek-kabuk, katkılı-katkısız, sandviç, boşluklu, küresel, nanoçubuk ve çok yüzlü gibi farklı özelliklere sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların hepsinin karışımından oluşan istenilen özelliklere göre nanopartiküller yapılabilir.

## 2. NANO MALZEMELER VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Nanoteknoloji, atom ve moleküllerin bir araya getirilmesiyle nanometre ölçeklerde (1 ila 100 nm aralığında) yeni yapıların oluşturulmasıdır [1], [2].

Nanomazlemelerin boyutları çok küçük olduğundan malzemelerin hacimsel yapılarına oranla dikkat çekici yüksek özellikler sergilemektedir. Örneğin nanyapılı bir malzemenin iletkenliği, yapıya fazladan atom eklenmesiyle değişebilmektedir. Aynı şekilde, nanomalzemelerin bağ yapısı da farklı olabilmekte; mekaniksel olarak malzeme güçlenirken veya zayıflarken, elektriksel olarak iletkenliği değişebilmektedir [3,4,5,6].

Nanoteknolojinin ve bilimin gelişmesinde nano boyutta ölçüm yapan cihazlar büyük ölçüde etkili olmuştur. Bu yöntemler; Taramalı elektron mikroskobu, Yakın Alan Taramalı Optik Mikroskop, Saçılma Yöntemleri, Taramalı Tünel Mikroskobu, Geçirimli Elektron Mikroskobu, Taramalı Sonda Mikroskobu, Atomik Kuvvet Mikroskobu, Yakın Alan Taramalı Optik Mikroskop gibi yöntemlerdir [5]. Nano parçacıklarının tercih edilmesi ve özelliklerinin yüksek olması bu parçacıkların boyutlarından ziyade kontrol edilebilir şekillere sahip olmaları ve morfolojinin etkisi büyüktür. Yüzey ve ara yüzey özelliklerini geliştirebilmek için yüzey aktif maddeleri kullanılır. Bu katkı maddeleriyle parçacıkların yüzeyi şarj edilebilir ve parçacıklar arasında toplanmaya engel olunabilir. Bir nanoparçacığın oluşma süreci ve kullanım süresi göz önüne alındığında kompleksli kompozisyonlar da rahatça sentezlenebilir [3,7].

### 2.1. Nanomalzeme Üretim Yöntemleri

Nano malzeme ve yapı üretilmesinde iki ana yöntem vardır. Bunlar; yukardan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya şeklindedir (Şekil 2.1)[3,8,9].

İlk yöntem olan yukardan aşağıya da bir bütün halinde bulunan malzeme ayrıştırma işlemiyle küçük parçalara bölünür. Bu yaklaşımda kimyasal aşındırma ve özel işleme teknikleriyle litografi, önemli ölçüde yüzey şekillendirmeye, elementlerin mikroskobik yapısal boyutu nanometre ölçeğine indirilir. İkinci yöntem olarak bilinen aşağıdan-yukarıya da malzeme, atomların ve moleküllerin kimyasal reaksiyonlarla boyutlarının büyümesi sonucunda sentezlenmesidir. Atomik ve moleküler yapıda olan büyük formlar,

çok moleküllü yapılar, kümeler, organik örgüler, ve elde edilmiş makro-moleküller oluşturmak kaydıyla toplanır [3,8,10].



**Şekil 2.1.** Nano yapıda malzeme sentezlenmesinde uygulanan temel metotlar

Literatürde hemen hemen her üründen nano tel imal edilmiştir [11]. Nanoteknolojideki üretimlerde aşağıdan yukarıya imalat, atom ve molekülleri inceleyip yeni özelliklere sahip nano yapı meydana getirmektedir. Aşağıdan-yukarıya üretim yöntemleri genelde doğal malzemelerde görülür, Çünkü dünyadaki doğal nano boyutlardaki ilerlemeler aşağıdan yukarıya üretim yöntemi ile meydana gelir.

### **2.1.1. Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı**

Hacimsel malzemelerden nano parçacık üretirken birden fazla metot yardımcı olabilir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımındaki metotlar mekano-kimyasal işlemler, bilyeli öğütme, sonikasyon, dağlama, püskürtme ve lazer ablasyonu, kimyasal, ısıl ve organik metotlar, litografi (baskı) dır [5,12].

Bu metotlarda malzeme kütleli olarak ele alınır, ardından şekil vererek, yapısı değiştirilerek ve yeniden düzenleme yapılarak istenilen özelliklerde ürün oluşturulur. Bu yöntemin temelinde daha küçük boyutlarda yapılar üretmek amaçtır, bu nedenle  $\mu\text{m}$  teknoloji işlemlerin geliştirildiği mikro elektronik alana uygulanır.

Diğer yukardan-aşağıya üretim yaklaşımı, mekanik veya plazma ile işlemi ile meydana gelen hassas optik alanına yönelik işlemlerdir. Litografi, nano yapılarda çok küçük boyutlar meydana getirmek için kullanılır. Çeşitli litografi metotları mevcuttur, bunlar çözünürlük, kalıptan çıkarma, hız gibi farklı fiziksel ilkelere dayalıdır. Bu yöntemlere örnek olarak, yumuşak litografi metotları (baskı yapma, damgalama, kalıp ve kabartma hazırlama), veya ışın litografi metotları (optik, x-ray, iyon ışın ya da elektron) verilebilir [8,15].

Litografi son yıllarda mikro elektronik alanda çok tercih edilir. Bu yöntemde bir direnç maskelenir, fotokimyasal yolla kalıplanır ve maruz kalmış bölge kimyasal yolla oyulur. Optik litografi, ultraviyole dalga boyu olan araçlarla, 100 nm'den de küçük ebatlar üzerine de uygulanabilir. 50 nm ve altındaki parça boyutlarında daha geliştirilmiş litografi teknikleri kullanılır [8,15]. Gerçekleştirilen bu işlemler soy atmosferde ya da vakum ortamında gerçekleştirilir. Nano parçacıklar yapılan uygulamalardan sonra etkileşime girip birikebilirler. Ortamda reaktif gaz varsa onunla da etkileşime girebilir. Yukarıdan aşağıya yöntemi aşağıda daha detaylı bir şekilde açıklanmıştır [3,35].

#### **2.1.1.1. Mekanik aşındırma**

Mekanik öğütücülerle boyut küçültmenin özünde malzemeye, öğütücü ortam ve malzeme içindeki çarpışmalardan dolayı enerji verilmesine dayanır [13].

#### **2.1.1.2. Elektro patlama**

Bu yöntemin amacı soy ya da reaktif gaz altında, çok yüksek sıcaklıkta ve çok kısa sürede, ince metal tel içinde çok yüksek akım oluşturmayı esas alır [13].

### **2.1.1.3. Dağlama**

Bu yöntem başlıca mikro-elektromekanik teknolojide tercih edilmektedir. Düz yüzeyle üzerinde dağlama metoduyla daha düzenli nanometre boyutunda yapılar oluşturulabilir [13].

### **2.1.1.4. Isıl yöntem**

Yukarıdan-aşağıya üretim metotlarında, ek olarak kararlaştırılmış sıcaklık parametreleri üzerinde ilerlenirse bu metoda ısıl yöntem adı verilir. Bu üretim yöntemindeki aşamalar bilinen ısıl işlemler olup, lazerle ısıtma gibi yüksek enerji metotlarını bu üretim yönteminden ayırabilir [5].

### **2.1.1.5. Dönen soğuk yüzeyde katılaştırma yöntemi**

Bu metotta ergitilen metal nozul vasıtasıyla numune döndürülerek soğuk yüzeye püskürtme işlemine tabii tutulur. Bu işlemle çok hızlı bir püskürtmeyle malzemenin boyutları küçültülürken, dönen yüzey ani soğuyarak katılaşma işlemi gerçekleşmiş olur. Yüzey üzerinde oluşan bu yapı nano boyuttadır [2].

### **2.1.1.6. Gaz atomizasyonu**

Bu yöntem metal ergiyik haznesine yüksek hızlarda asal gaz püskürtülerek oluşturulur. Püskürtme işlemi sonrasında nano boyutta metal parçacıkların oluşumları gözlenir. Ergiyik katılaştığında ise nano boyutta toz tanecikleri elde edilir [2-4].

### **2.1.1.7. Yüksek enerji yöntemi**

Yüksek akım arkı, lazer ve güneş enerjisi altında buharlaştırmada, yapılan işlemleri şu şekilde sıralayabiliriz; yüksek elektrik akımı, monokromatik radyasyon ve güneş radyasyonu somut bir tabakaya gönderilerek nano boyutta parçacıklar sentezlenir. Bu yöntemle nano tüpler deneysel yolla üretilmektedir. Bu işlemlerde katalitik demir, molibden veya krom gibi parçacıkları olan plakada grafitten karbon nano tüpler oluşur.

Metotta ayna yapıları kullanılarak güneş enerjisinden hemen hemen 3000-4000°C arasında sıcaklıktan yararlanılabilmektedir [5].

#### **2.1.1.8. Litografi, aşırı ultraviyole litografi (EUV)**

Son yıllardaki mikro elektronik sanayisinden dolayı geliştirilen yöntem, sanayisel şirketler ve kamu fon programları tarafından kuvvetli bir şekilde destek görmektedir. 13 nm’de EUV litografisi, 45 nm’nin de aşağısında bir boyutta üretilmektedir. Bu yöntemin tüm hızıyla geliştirilmesi için akademik ve endüstriyel alanlarda kuvvetli araştırma ve geliştirmelerin hızlanmasına önem verilmesi gerekmektedir [8-15].

#### **2.1.1.9. Yumuşak litografi (desenleme), nano-damgalama**

Nano damgalama gibi yumuşak litografi teknikleri, laboratuvar ortamlarında yapılan maliyeti düşük ve pratik nano litografi metotlarından. Elastomerden meydana gelen bir damga, yüzeye pres uygulandığında, kendiliğinde oluşan mürekkeple kaplanarak bir katman oluşması sağlanır. Oluşturulan bu tek katman sonrasında, oyma ya da yüzey reaksiyonu gibi uygulamalarda bir şerit görevi görür. Damganın kendisi, yapılan bir kalıptan litografiyi şekillendirmek için dökülür ve elektron ışınlarıyla oyma gibi yüksek çözünürlük yöntemleri kullanılarak, 10 nm’ ye kadar küçük yapılarda parçalar oluşabilmektedir [8-15].

#### **2.1.2. Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı**

Aşağıdan yukarıya yönteminde, nanoteknolojideki atom ve moleküllerin işlenmesiyle nano yapı elde edilmesi amaçlanmaktadır. Son yıllarda organik nano boyutlarındaki üretimler de aşağıdan yukarıya yöntemi ile oluşturulmuştur. Bundan dolayı bu yöntem çoğunlukla doğal malzemelerin üretilmesinde kullanılmıştır. Mükemmel ortamlarında oluşan aşağıdan yukarıya yönteminde tek başına kendini yenileme özelliğine sahip doğal sistemlerindeki özellikleriyle oluştukları gözlemlenmiştir. Aslında bu yöntem biyonanoyu ilgilendiriyor gibi gözükse de, genelde nano malzeme üretmek için de önemli bir yere sahiptir. Bu üretim metodunda madde içindeki faz da önem arz etmektedir. Nano

parçacıkların atomlardan meydana gelmesi kimyasal bir işlemdir ve çözeltilerden faydalanılarak yapılır [3-5]. Genel olarak nano kimyaya dayanmaktadır [14].

Nano yapıdaki tabakaların ya da kümelerin oluşturulması için gaz veya sıvı fazda ya da vakumda geliştirilebilecek, kendi kendine oluşan düzenlenmeye dayalı birden fazla yöntem geliştirilmiştir.

Temel metotlardan bir kaçı; Kendiliğinde Düzenlenmiş Tekli Katmanlar (KDTK), Yaş Kimyasal Sentez ve Gaz Evresinde ya da Vakumda Biriktirme yöntemleridir [8-15-11-17]. Bu temel metotların alt bölümleri ise, dol-jel, kimyasal buhar depolama, plazma ya da alev sentezi, lazer piroliz, atomik ya da moleküler yoğunlaşma şeklinde açıklanabilmektedir [3].

#### **2.1.2.1. Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi**

Asal gaz yoğunlaştırma metodu, esnek oluşu ve bilinçli bir yapıda malzeme üretimini gerçekleştirdiğinden dolayı son yıllarda sık tercih edilen bir nona parçacık üretim metodudur. Yöntemin işleyiş prosesi, malzemenin temiz bir ortamda helyum gazında buharlaştırılması sağlanıp helyum atmosferinde oluşan buharın soğutulmasını esas alır [13].

#### **2.1.2.2. Alev sentezi**

Alev sentezi başka nano parçacıkların sentezlenmesine nazaran çok az enerjiye gereksinim duyar ve üretimi düşük maliyetlidir. Harcanan yakıtın belirli bir bölümü ısıtıcı kaynağı tarafından sarf edilirken, diğer bölümü ise reaktant olarak görev alır. Aynı alev üretiminde kullanılan reaktör farklı reaktör ve fırınlarına nazaran geometrik olarak çok kullanışlıdır. Sistemde birden fazla kimyasal reaksiyon akışı ve parametrenin kontrol edilmesi gerekmektedir. Kontrol edilen bu parametreler sıcaklık, kimyasal ortam ve süredir [3-16]. Yakıtın cinsi ve oksidanın akış hızı değiştirilerek parametrelerin kontrolü sağlanmış olur. Parçacık boyutu birincil çözeltilerin konsantrasyonuna bağlıdır. İkili ve üstü bileşenler üretilmek istendiğinde çözeltilere değişik tuzlar atılabilir [3-18].

### **2.1.2.3. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi**

Son yıllarda nano parçacık üretiminde kimyasal sentez popüler hale gelmiştir. Bu yöntemin yoğun ilgi görmesinin nedeni, tüm malzemeler üzerinde uygulanabilir olmasıdır. İlk olarak fiyatı makul olan ve çabuk bulunabilen malzemeler kullanılabilmekte ve aglomera olmamış parçacıklar ortaya çıkarabilmektedir. Başlangıç malzemesinin ayrışma sıcaklığı ve taşıyıcı gazın akış hızı gibi özelliklerinden etkilenen bu nano parçacıkların boyutu ve şekli gibi önem arz eden karakteristik özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanır [3]. CVD (Chemical Vapour Deposition) metoduyla nano yapıların sentezlenmesi dışında katkılanmış ve kaplanmış yüzeyler de sentezlenebilir [5].

Tercih edilen yöntemde yüksek sıcaklıklar altında gaz fazında olan numune, bir altlık ve katalizör üzerinde nano malzeme oluşturur. Bundan dolayı son derece saf, eşsiz performanslı katı nano malzemeler üretilmektedir [2].

### **2.1.2.4. Moleküler huzme (ışın) epitaksi**

Moleküler ışın epitaksi metodu (MBE) oksitler, yarıiletkenler ve metaller gibi farklı aralıklardaki ince epitaksiyel filmlerin ilerleme sürecidir. Başlangıçta yarıiletken bileşiklerin üretilmesinde kullanılmıştır. Bu yöntemin hala sıkça tercih edilmesinin nedeni elektronik endüstrisinde tercih edilmesidir. Bu metotta atomların ya da moleküllerin ışınları çok yüksek vakum altında hemen hemen temiz yüzey oluşturmak için önceden işlenmiş ısınmış kristale uygulanır. Yüzeydeki kurucu atomlar kristal tabakada epitaksiyel bir film gibi oluşurlar. Filmlerin bu kompozisyonları hızlıca değiştiğinden tespit edilebilir. Böylece geniş bir aralıkta benzersiz yapılar, kuantum kuyu cihazları, süper kafesler ve lazerler üretilebilir. Bunların yanı sıra hassas kompozisyon kontrolü önemlidir ve büyüme yüzeyi temiz olmalıdır [19]. Kimyasal buhar çöktürme yöntemindeki gibi çöktürülmesi gereken malzemelerin buharları, yüksek vakum altında, ısıtılan bir yüzey üzerine gönderilir. Yüzeyin üzerinde biriken atom veya moleküller birbirleri arasında bağ oluşmasıyla film meydana gelir. Oluşan bu filmin kalınlığı nano boyuttadır [5-19].

#### **2.1.2.5. Atom tabaka çökeltmesi**

Kimyasal buhar çökeltme metodunda oluşturulduğu gibi bu metotta da temizlenmiş tabaka üzerine buharlaştırılmış malzemenin birikmesi durumudur. Bu metotta tabaka üzerinde her seferinde bir molekül kalınlıkta film tabakası oluşturulur [13].

#### **2.1.2.6. Yanma**

İstenilen malzeme özelliklerine göre yanma işlemi yapılırsa nano boyutlarda malzeme üretilebilir. Örneğin karbon grafit makul parametrelerde yakılırsa, oluşan alevde tek ve çok duvarlı nano tüpler oluşur. Nano kompozit malzemelerdeki çok duvarlı nano tüpleri oluşturmak için yanma metodu uygulanabilir [5].

#### **2.1.2.7. Yaş Kimyasal Sentez**

Nano malzeme sentezlemek için uygulanabilecek, jel işleme ya da çöktürme gibi metotlar, birkaç yaş kimyasal yöntem vardır. Bu metotlarda nano yapılar, birincil malzemelerin çözeltilerde ya da kolloidlerde eşsiz metotlarla işlenmesiyle oluşturulmaktadır. Nano yapılar, kendine ait eşsiz özellikleri olan nano tozlar veya nano kaplamalar oluşturmak için ayrıştırılabilir ve işlenebilirler [8-15].

#### **2.1.2.8. Elektro-Patlama**

Araştırmacılara göre, bu metodun masrafının çok olması, prosesin yavaş olması ve belirli malzemelere (tel meydana getirebilecek kadar eğilebilen olabilenler) kütleli haline ve belli uygulama alanlara uygulanabilir [8-20]. Metalik teller meydana getirebilen bu plazma metodu yüksek akımlara tabii tutulur, kısa zaman aralığında sentezlenmesi ve yüksek sıcaklıklara ulaşılmasıyla oluşturulur [21].

#### **2.1.2.9. Lazer Ablasyonu**

Son 20 yılda incelenen katıların gaz veya vakum altında lazer ablasyonu ile nano yapıların oluşumu gerçekleştirilmiştir. Küme oluşumlarının yapısının incelenmesi

günümüzde geniş olarak farklı bileşiklerin çökertilmesinde uygulanan darbeli lazer biriktirme (PLD) işleminin incelenmesine bağlıdır. Sıvı bir ortamda, lazer ablasyonunun altında nano küme oluşumu yok denecek kadar az araştırılmıştır [22]. Bu metodun donanımı pahalıdır. Kimyasal yöntemlere göre ise biriktirme hızı çok yavaştır. Genellikle, enerji dönüşümü etkisizliği dolayısıyla da maliyetli bir metottur [8].



### 3. SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol jel yönteminde çözelti hazırlanır, jelleştirilir ve çözücü sistemden uzaklaştırılarak cam-seramik, cam veya kompozit malzemeler üretilir. Sol jel metodunda üretilmek istenilen malzeme için ana bileşikleri içeren bir çözelti kullanılır. İlk olarak ince koloidal tanecikler ve polimerlerin oluşmasıyla sol (çözelti) elde edilir, daha sonra oluşan tepkimeler ve reaksiyonlar sonucunda jel oluşur. Çözelti düşük sıcaklıklarda jelle dönüştürüldükten sonra kalıba alma, fiber çekme ve kaplama yöntemleri ile malzeme şekillendirilir. Bu yöntemde ürün şekillendirilen jelin yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla oluşur [23,24].

#### 3.1. Sol-Jel Yönteminin Özellikleri

Sol- jel yöntemi ile kaplanan cam altlıkların, diğer yöntemlerle kaplanan cam altlıklara göre avantajları fazladır.

- Düşük ergime sıcaklıklarında ve ergime süresinde daha bağdaşık yapıda cam malzemeler üretilebilir,
- Yüksek saflıkta cam üretilebilir
- Düşük sıcaklıkta cam üretildiği için enerji sarfiyatının az olması, buharlaşmayla oluşan kayıpların ve hava kirliliğinin az olması,
- Çeşitli bileşimlere uygulanabilir ve düşük sıcaklıklarda uygulanabildiği için, faz ayrımı ve kristalizasyonun gerçekleştiği için üretilmeyen bileşimler elde edilebilir,
- Jelin avantajları sayesinde daha kapsamlı cam ürünlerin oluşturulur,
- Filmler gibi özel ürünler elde edilir.

Dezavantajları ise:

- Hammaddeler pahalıdır,
- İşlem sırasında büzülmeler meydana gelebilir,
- Mevcut olan gözenek yapılar artabilir,
- Uçucu olmayan karbon çökeltisi kalabilir,
- Kimyasal çözeltiler sağlık açısından zararlı uzun işlem süresine sahiptir.

- Jel oluşumu sırasında çözeltiyi sabit viskozitede tutmak zorlaşır [23,25].

## 3.2. Sol-Jel Prosesinin Aşamaları

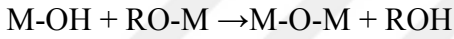
### 3.2.1. Hidroliz

Alkoksit yönteminde, metal oksitler önce kısmen hidroliz edilir. Asidik veya bazik ortamlarda sudan çıkan oksijenin titanyuma nükleofilik saldırısıyla hidroliz ortaya çıkar. Alkoksit ve H<sub>2</sub>O birbiri ile karışmadığından dolayı çözelti oluşumu için uygun bir çözücü seçilmelidir [23,26].

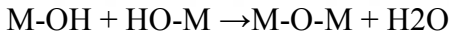
### 3.2.2. Kondenzasyon

Kondenzasyon reaksiyonları 2 kısma ayrılır. Bunlar;

- Alkol veren tepkime (alkoliz)

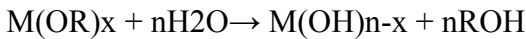


- Su veren tepkime (hidroliz)



Hidroliz ve kondenzasyon hızları aşağıdakilere göre değişir;

- su/alkoksit oranı( H<sub>2</sub>O/Si molar konsantrasyonu),
- alkoksitteki alkil grubu,
- katalizin konsantrasyonu,
- pH, çözücü konsantrasyonu,
- Hidroliz ortamı,
- Reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı



### 3.2.3. Jelleşme

Katı faz oluşmaya başlarken polimerler, kondenzasyon tepkimeleriyle büyür, ayrılan küçük moleküller tüm çözeltiyi kaplar ve ağ şeklinde oluşan yapı birbirine bağlanmasını

sağlar. Bu demetlerin ve ağların oluşması çözelti vizkositesindeki ani artışla anlaşılır. Jelleşme, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda oluşur.

Reaksiyon hızı, jellerin mikro tanecik yapısı hakkında bilgi edinmemizi sağlar ve elde edilen kaplamanın mikro yapısı kontrol altında tutulabilir [23,26].

### **3.3 Sol- Jel Yöntemini Etkileyen Faktörler**

pH, katalist tipi ve konsantrasyonu, H<sub>2</sub>O/Si molar oranı (R), sıcaklık. Bu faktörler kontrol edilebilir ve sol-jel bazlı inorganik ağı yapısı ve özellikleri değiştirilerek farklı özellikte malzemeler üretilebilir.

### **3.4. Hidrolizi Etkileyen Faktörler**

#### **3.4.1. pH**

pH ne olursa olsun, su molekülündeki oksijen atomunun silikon atomuna nükleofilik olarak etki etmesiyle hidroliz işlemi gerçekleşmektedir.

#### **3.4.2. Katalistin Yapısı ve Konsantrasyonu**

Harici katalizör olmadan hidroliz reaksiyonu meydana gelebilir; fakat katalizör ilave edildiğinde reaksiyon hızlanır ve eksiksiz tamamlanır.

Kullanılabilecek katalizörler;

- Mineral asitler (HCl)
- Amonyak
- asetik asit
- KOH, aminler
- KF ve HF

Hidroliz reaksiyonunun oranını etkileyen en önemli faktörün asit veya baz katalizörü olduğu anlaşılmaktadır [23,26].

### 3.4.3. Asit Katalizli Mekanizma

İlk basamakta alkoksit grubu protonlanmakta ve daha elektronegatif Si oluşmakta böylece su molekülü ile etkileşmesi daha kolay olmaktadır. SN2 reaksiyonu olmakta ve alkol oluşmaktadır.

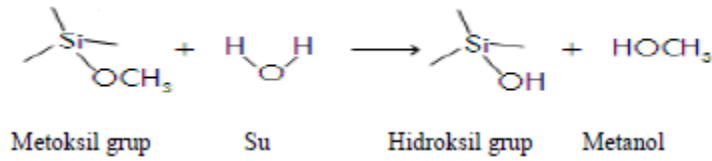
### 3.4.4. Baz Katalizli Mekanizma

Eşit katalizör konsantrasyonunda gerçekleşen reaksiyonlara bakıldığında baz katalizli mekanizmanın asit katalizli mekanizmaya göre daha yavaş olduğu görülmektedir. Temel alkoksit oksijenleri, nükleofilik katılmaya ilgisizdir. Bu yüzden ilk önce hidroliz gerçekleşmektedir. 2. basamakta ise SN2 reaksiyonu olmaktadır

## 3.5. Silika Jel Oluşumunda Gerçekleşen Reaksiyonlar

### a) Hidroliz

Silika jel oluşumunda gerçekleşen reaksiyonlardan biri Hidroliz olayıdır. Hidroliz reaksiyon şeması Şekil 3.1.'de verilmiştir.

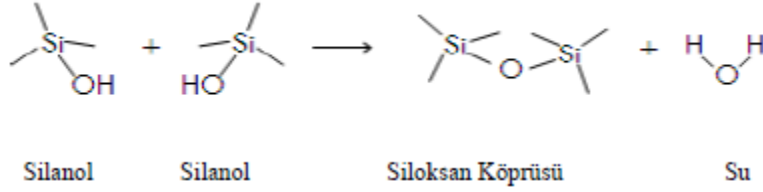


Şekil 3.1 Hidroliz Reaksiyonu Şeması.

## b) Kondenzasyon

Silika jel oluşumunda gerçekleşen reaksiyonlardan bir diğeri ise Kondenzasyondur. Su Kondenzasyonuna ait Su şeması Şekil 3.2’de verilmiştir.

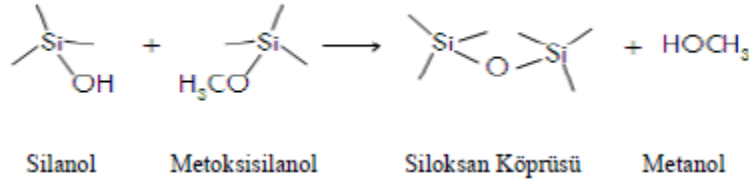
### Su Kondenzasyonu



Şekil 3.2. Su Şeması

### Alkol Kondenzasyonu

Alkol Kondenzasyonuna ait alkol şeması Şekil 3.3’de verilmiştir.

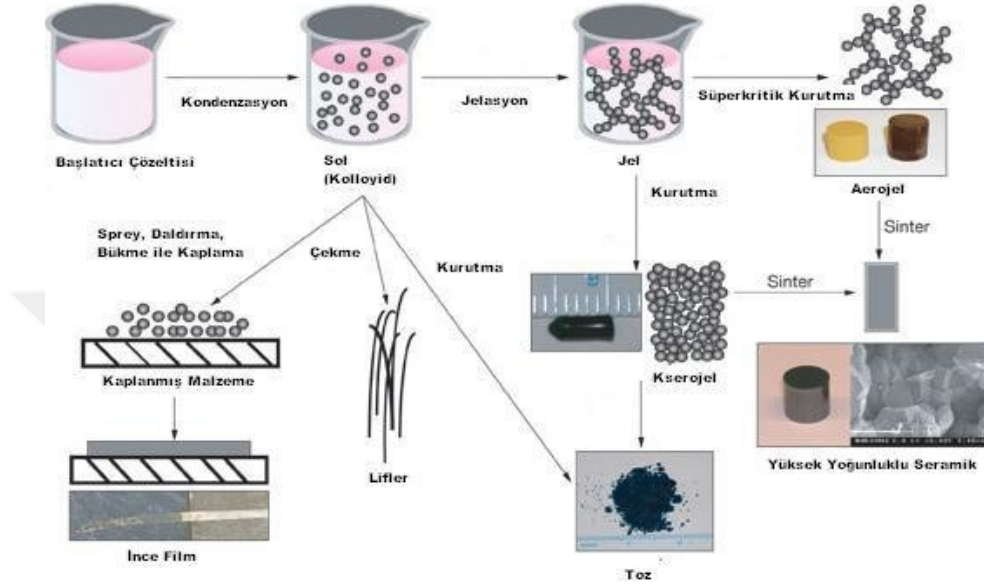


Şekil 3.3. Alkol Kondenzasyonu

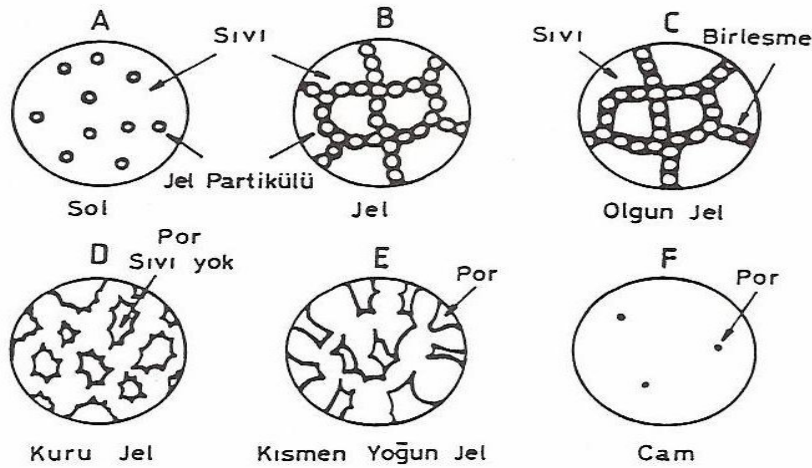
Sol- jel çözeltisi hazırlamak için kullanılan tuzlar (CdO ve ZnO tuzları)çözücü içinde çözdürülür. Oluşan reaksiyonlar sonucu sol oluşur ve çözeltide oluşturmada kullanılan çözücünün uçmasıyla sıvı olan solan katılaşmaya başlar ve jele dönüşür. Bu esnada çözelti viskoz sıvıdan elastik özellikler gösteren bir materyale dönüşür (Şekil 3.4). Materyal sıvı halde iken viskozite ölçülebilir. Jelleşmeye doğru giderken çözeltinin viskozitesi sonsuza doğru artar (Şekil 3.5).

Sol-jel yönteminde çözelti sıvı formda iken başka elementler, tuzlar eklenebilir. Karıştırma işlemi yaparak eklenen tuz ya da madde çözelti içerisinde dağılacaktır. Bu yöntemin avantajlarından bir tanesi de çözelti hazırlanırken organik ve inorganik hatta biyolojik maddeler katkılanabilmesidir.

Sol-jel metodu ile yüzeylerde istenen özellikler değiştirilebilir. Yüzeylerde antimikrobiyal etki sağlanabilir. Bu etkiyi sağlamak için metaller ve metal tuzları, fenoller, gümüş, quarter amonyum ve quarter amonyum bileşikleri kullanılabilir. Özellikle tekstil ürünlerinde kitosan ve triklosan vb. doğal malzemeler kullanılır.



Şekil 3.4 Sol-jel yöntemi ile elde edilen materyaller [23].



Şekil 3.5. Sol-Jel yönteminde jelleşme oluşumu [23].

### 3.6. Sol-Jel Kaplama Yöntemleri

Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış çözeltileri cam filmlere kaplamak için çeşitli metotlar vardır. Bunlar; döndürerek kaplama yöntemi, daldırarak kaplama yöntemi ve püskürterek kaplama yöntemi en çok tercih edilen kaplama çeşitleridir [23,27].

Sol-jel kaplama yöntemlerini 7 başlık altında toplanabilir. Bunlar,

- Daldırmalı kaplama tekniği (Dip coating)
- Püskürtme kaplama tekniği (Spray coating)
- Akış kaplama tekniği (Flow coating)
- Döndürme kaplama tekniği (Spin coating)
- Laminer kaplama yöntemi (Laminar coating)
- Merdaneli kaplama yöntemi (Roll coating)
- Baskı kaplama (Printing)

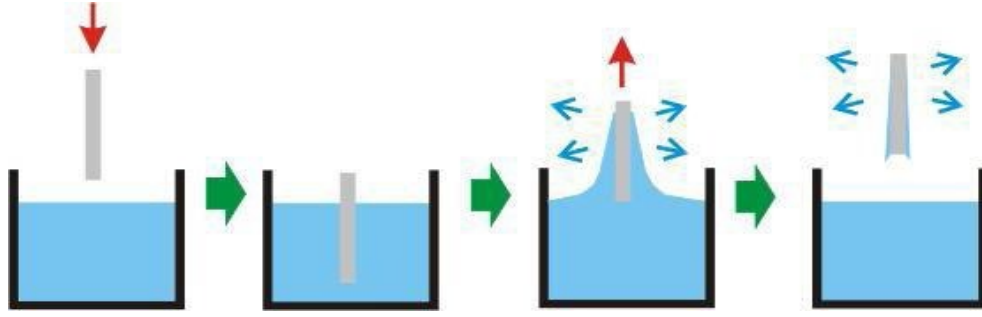
Sol-jel kaplamada sıklıkla kullanılan teknikler aşağıda açıklanmıştır.

#### 3.6.1. Daldırmalı Kaplama Tekniği (Dip coating)

Daldırmalı kaplama yöntemi, hazırlanan sol-jel çözeltileri tüp içine belirli bir hızla daldırılıp çekilerek elde edilen kaplama türüdür. Daldırma yöntemi ile kaplama yapma aşamaları şu şekildedir;

- Daldırma
- Çıkarma
- Kaplama
- Akıtma
- Buharlaştırma

Bu yöntemde atmosferden uzak, tüp içine alınan çözelti ile yüzey kaplama işlemi yapılacaktır. Kaplanacak yüzey tüp içindeki çözeltilere aynı hızda daldırılıp çekilir. Şekil 3.6'da sol-jel daldırma yöntemi kaplama aşamaları gösterilmiştir [23,28].



**Şekil 3.6.** Sol-Jel daldırma yöntemiyle kaplama [23].

Çözücü olarak alkolün kullanıldığı kaplama türlerinde çözeltinin altlık üzerinden süzülmesine gerek yoktur. Daldırıp çıkarma hareketi sırasında daldırılan altlık, akışkanlar mekaniğine göre sol barındıran bir sınır tabakası oluşturur. Altlığın kaplanması ve süzülmesi kademesinde oluşan sınır tabakası iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. Taşıyıcı ile beraber hareket eden tabaka iç tabaka olarak adlandırılır, ters yöne hareket eden ve sole dönüşümü sağlayan tabaka dış tabaka olarak adlandırılır [23,29]. Daldırarak kaplama yönteminde filmin kalınlığını yukarı ve aşağı hareket eden tabakayı ayıran akıntı şiddeti belirler. Ana akıntıyı belirlemek için altı kuvvet dikkate alınmalıdır.

- Hareketli taşıyıcının yukarı doğru çekilme gücü
- Yerçekimi kuvveti
- Sıvının konkav meniskus eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti
- Kaplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti
- Yüzey gerilim gradyanı
- Ayırma ve birleştirme basıncı (kalınlığı  $1\mu\text{m}$ 'den ince filmler için) [23,30].

Sol-jel film kaplamalarında film üzerindeki jelin katılaşması buharlaşmaya bağlıdır. Buharlaşma faktöründe en önemli etken filmde uzağa yayılan buharın difüzyon aralığıdır. Yaklaşık 1 mm olan ve tabakanın içinde bulunan gazın hareketi difüzyon aralığını belirlemeye yardım eder. Ufak bir ısı yayılımı bile difüzyonu değiştirmede etkilidir [23,30].

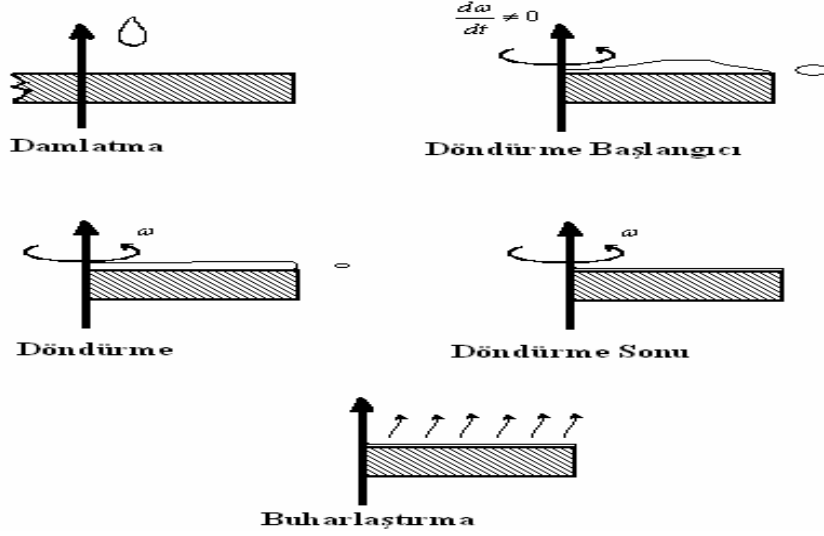
Homojen ve eşit bir kaplama kalınlığı elde edebilmek için bazı kriterler göz önünde bulundurulmalıdır. Daldırıp çıkarma hızına çok dikkat edilmelidir, mümkün mertebe en düşük titreşim seviyesi kaplama için kullanılmalıdır ve yüzey kontrol edilmelidir, istenen

kaplama kalınlığına ulaşabilmek için yine daldırıp çıkarma hızı en önemli faktördür ve hazırlanan çözelti bileşimi ve çözelti viskozitesi kalınlığı etkileyen parametrelerdir [23,27].

### **3.6.2. Döndürme Kaplama Yöntemi (Spin coating)**

Döndürerek kaplama yönteminde hazırlanan çözelti taşıyıcı bir altlık üzerine döndürme esnasında damlatılır ve sıvı formda olan sol merkezkaç kuvvetinin etkisiyle altlık üzerine yayılır. Merkezkaç kuvvetinin etkisiyle fazla olan sol saçılarak fazlası altlık üzerinden atılır. Bu yöntemin aşamalarını 5 bölümde ele alabiliriz.

- Damlatma aşamasında, kaplama yapılacak yüzeye sol damlatılır. Durmakta olan taşıyıcı uygun döndürme hızıyla döndürülür. Kaplama yapılacak altlık en kısa sürede dönme hızına ulaşacaktır. Dönme hızının her numunede aynı olması film kalınlığını etkileyecektir ayrıca düzgün ve homojen yüzeyler elde edilecektir.
- Döndürme hareketinin başlaması sırasında altlık üzerine damlatılan sol yüzeye yayılacak, solün fazlası atılacaktır.
- Dönme esnasında, saçılma sonrasında oluşan film kalınlığı giderek azalacaktır. Dönme sonunda, film kalınlığı yüzeyin her yerinde eşit kalınlıkta oluşur.
- Uygun kalınlıkta film elde etmek için her kat arasında buharlaştırma işlemi uygulanır.
- Son olarak kaplanan ince filmler etüv fırınında tavlınır ve tüm işlem tamamlanmış olur [23,28]. Şekil 3.7'de döndürme ile kaplama aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Sol-Jel döndürme yöntemi ile kaplama [23,30].

Döndürerek kaplama işlemi daha çok cam altlıkların veya ince tabaka ile kaplanması gereken malzemelerin kaplanmasında kullanılır [23,27].

Film kalınlığı, yüzeysel özellikler kaplama çözeltisinin özelliklerine (viskozite, katı oranı, yüzey gerilimi v.b) bağlıdır ve kaplanan altlıklara uygulanan parametreler çözeltiliye göre belirlenir. Döndürme hızı, döndürme süresi, buharlaşma esnasında uçucu malzemeler için buhar çıkışının ayarlanması filmin kalitesini, filmin belirli özelliklerini etkiler. Bu yöntemde kalınlık, tekrarlanabilirlik kontrol edilebilir. Parametrelerdeki küçük değişiklikler farklı sonuçlara neden olabilir [23].

### 3.7. Sol-Jel Yöntemi Kullanım Alanları

Sol-jel metodu en çok ince film kaplama yöntemlerinde kullanılır. Almanya'da Schott firması uzun yıllardır ticari olarak İndiyum-Titanyum oksit (ITO) kaplamalar üretmektedir. Bunların yanı sıra, bazı camlar özel olarak sol-jel yöntemiyle üretilmektedir ya da bu yöntemle yüzey kaplamaları yapılmaktadır. Sol-jel yönteminin uygulama alanlarının bazıları aşağıdaki gibidir [23],

- Otomobillerin ayna camlarında yüzey kaplaması olarak  $TiO_2/SiO_2/TiO_2$  kullanılması,
- Yansıtma istenen kaplamalara elde edilmesi,
- ITO kaplamaları yapılarak güneş ışınlarının yansımını sağlayan pencerelerin üretimi,

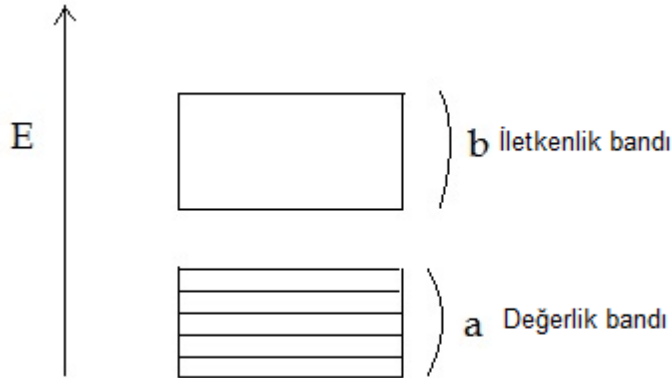
- Lazer koruyucu filtreler için silika-fosfat camları üretimi,
- Renkli kaplama elde edilmesi için bazı elementlerin katkılanmasıyla oluşan çok renkli malzemeler üretilmesi (demir, kobalt, nikel, mangan ve krom vb.)
- TiO<sub>2</sub> film elektrotlarının yüzeylerinin TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kaplanarak modifikasyonu,
- Radyasyona karşı zırhlayıcı olması istenen ve hızlı ölçümlere imkân sağlayan sintilasyon dedektörlerinin üretimi,
- Optik difraksiyon ızgaraları hatta hafıza diskleri için düz cam üzerine mikro boyutta şekil uygulamaları,
- Kırılma indisi radyan olarak değişen cam çubukların üretimi,
- Soda-kireç camının organik modifikasyonlu silikatlar (ormosil) ile kaplanması yoluyla aside ve suya dayanıklılığının artırılması,
- Osmoz, filtrasyon vb. işlemlerde mukavemeti arttırmak amacıyla kullanılan membranların ısıya ve organik çözeltilerin gözenekli SiO<sub>2</sub> ile kaplanması,
- Silisyum ve titanyum alkoksitler ile kontakt lens malzemeleri üretimi,
- Sol-jel yöntemiyle antik camların çevresel etkilerden korunarak aşınmaya dirençli kaplamalarla kaplanması,
- Polimetilmetakrilat vb. plastiklerin optik endüstrisinde kullanımında, optik yüzeylerin çizilmeye karşı direncini arttırmak ve ışığın saçılmasını önlemek maksadıyla, epoksisilan bazlı organik-anorganik filmlerle kaplanması,
- Absorban veya katalizör olarak kullanılmak üzere yüzey alanı büyük alümina malzemelerin geliştirilmesi,
- Çelik malzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için, paslanmadan, çizilmeden korumak için ve özellikle oksidasyon oluşumundan korumak için kaplamalar yapılması
- Baskı kaplama yöntemi ile dekor camlarının kaplanması,
- Birleştirilen sol-jel yöntemleri (döndürme ve püskürtme yöntemleri) ile televizyon ekranlarının kaplamalarında kullanılmaktadır [23,31].

## 4. YARI İLETKENLER

### 4.1. Molekül Orbitalleri ve Bant Teorisi

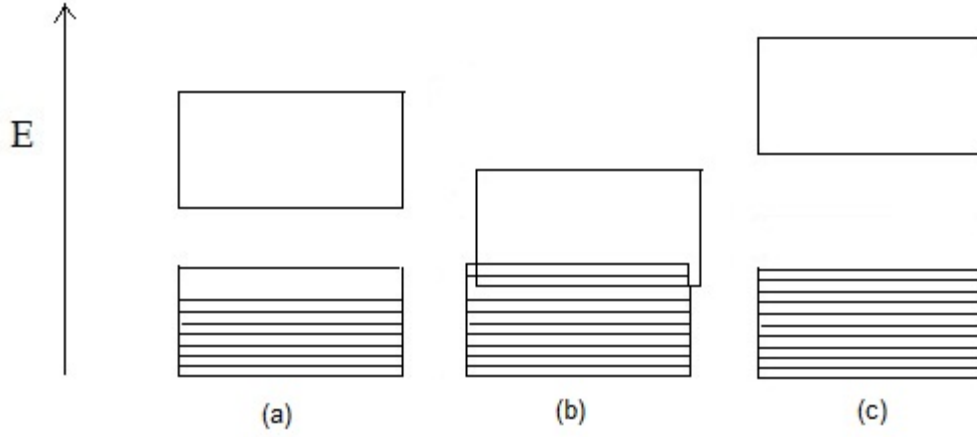
Molekül orbital teorisi, koordinasyon bileşiklerinin daha önce görülen teorilerle açıklanamayan bazı özelliklerini açıklamak için geliştirilmiştir [32]. Bir koordinasyon bileşğinde metal ve ligandın orbitallerinin oluşturduğu hacme molekül orbitali denir [32].

Katılarda atom sayısı çok fazladır. Atom sayısı fazla olduğu için molekül orbital sayıları çok büyüktür ve bu orbitallerin enerjileri birbirine çok yakındır [33]. Hoffmann (1988), küçük moleküllerdeki ayrı enerji seviyelerinin yerini burada benzer enerjili orbitallerin oluşturduğu bant'ların aldığını söylemiştir [33]. Şekil 4.1'de a bölümüyle gösterilen elektronların yerleştiği banda değerlik bandı; bunun üzerindeki b bölümüyle gösterilen boş banda iletkenlik bandı denir.



Şekil 4.1. Molekül orbitalleri ve bant yapısı

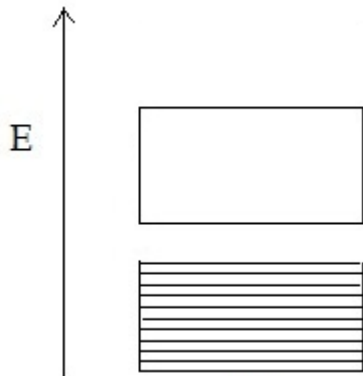
Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan aralığa bant aralığı denir. Değerlik bandı dolu, iletkenlik bandı boş ve bant aralığı büyük olan maddelerde, elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçemezler. Böylece elektron hareketi kısıtlanmış olan bu maddelere yalıtkan denir [33]. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı çakışan maddelerde ya da bant aralığı küçük olan maddelerde elektronlar çok küçük bir enerji ile daha yüksek enerjili olan iletkenlik bandına geçebilirler. Daha yüksek enerjili banda geçen elektronlar ve arkalarında bıraktıkları bant boşlukları kristal yapıda sürekli bir hareket oluştururlar. Böyle maddelere de iletken denir. Şekil 4.2'de maddelerin iletkenliklerine göre değişen bant aralıkları görülmektedir.



**Şekil 4.2.** (a)Bant aralığı dar olan iletken maddeler, (b)Değerlik ve iletkenlik bandı çakışık olan iletken maddeler, (c) Bant aralığı geniş olan yalıtkan maddeler

#### 4.2. Yarıiletken Maddeler

Bazı elementlerin değerlik bandı dolu iletkenlik bandı boştur, ancak yalıtkanlardan farklı olarak, bant aralığı küçüktür. Yüksek sıcaklıklarda kristale bir elektrik potansiyeli uygulandığında az sayıda elektron iletkenlik bandına geçer. İletkenlik bandına geçen elektronlar ve bu elektronların değerlik bandında bıraktığı boşluklar kristalde serbestçe hareket ederek küçük bir akım oluştururlar. İletkenliği sıcaklıkla artan maddelere yarıiletken denir [33]. Şekil 4.3’de yarıiletken maddelerin bant yapısı görülmektedir.



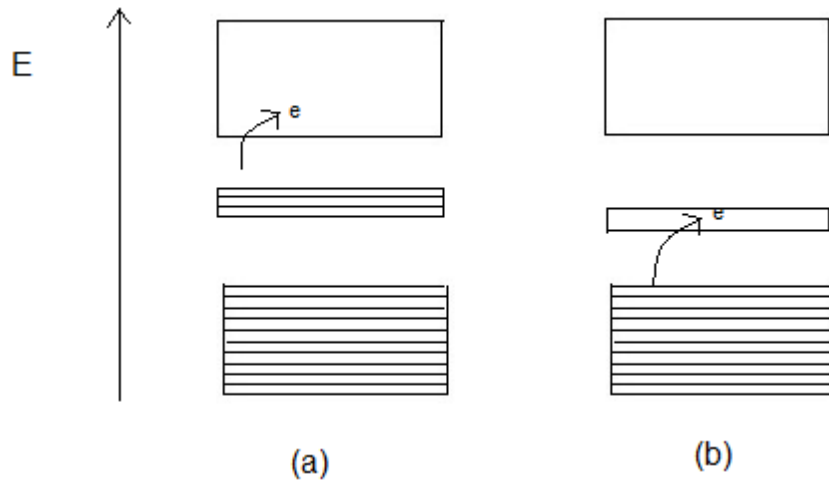
**Şekil 4.3.** Değerlik bandı dolu, iletkenlik bandı boş, bant aralığı küçük olan yarıiletken maddeler

Yarıiletken maddeler öz yarıiletken ve safsızlık yarıiletkeni olmak üzere iki grupta incelenebilir. Yarıiletken özellik gösteren saf maddelere öz yarıiletken denir. Saf halde

yariletken olmayan bir elemente yariletken ozellik kazandırmak için enerji seviyeleri kendine yakın olan başka bir elementten az miktarda katılır. Bu işlemle elde edilen yariletkene safsızlık yariletkeni (aşılı yariletken, katkılı yariletken) denir [33].

Safsızlık yariletkeni olan maddeler n-tipi ve p-tipi olmak üzere iki grupta incelenir. Yariletken olmayan elemente, değerlik elektron sayısı kendi atomunun değerlik elektron sayısından fazla olan safsızlık atomunun katılmasıyla elde edilen yariletkene n-tipi yariletken veya yük taşıyıcılarının eksi yüklü elektronlar olduğunu vurgulamak için negatif yariletken denir [33]. Yani n-tipi yariletkenlerde bant aralığına dolu bandı olan bir atom yerleştirilmiş olur.

Yariletken olmayan bir elemente, değerlik elektron sayısı kendi atomunun değerlik elektron sayısından az olan safsızlık atomunun katılmasıyla elde edilen yariletkene p-tipi yariletken veya yük taşıyıcılarının artı yüklü boşluklar olduğunu vurgulamak için pozitif yariletken denir [33]. Yani p-tipi yariletkenlerde bant aralığına boş bandı olan bir atom yerleştirilmiş olur. Şekil 4.4'de p ve n tipi yariletkenler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.4. a) n-tipi yariletken, b) p-tipi yariletken

### 4.3. Yariletken Maddelerin Kullanım Alanları

Yariletkenler aslında yalıtkanlara benzerler. Yariletken maddeler ısı, ışık, manyetik alan, gerilim vb. bir dış etki ile karşılaştığında iletken hale gelirler. Bu etkiler ortadan kalktığında ise tekrar yalıtkan olurlar [34].

Yariletken maddeler güneş pilleri, LED lambaları, transistörler, diyotlar, işlemciler, gaz sensörleri, termal kameralarda, gece görüş sistemlerinde, lazerlerde, uydu

sistemlerinde, cep telefonlarında ve bilgisayarlarda olmak üzere birçok kullanım alanı vardır.

Yarıiletken yapıların elektronikte veya optoelektronikte kullanılabilmesi için kristal yapıda ve yüksek safsızlıkta üretilmesi gerekir [35]. Yarıiletkenlerin pratik amaçlarla kullanılabilmesi ancak katkılanmaları ile mümkündür.

Kristal kusurları elektronlar için tuzak merkezleri oluşturmaktadır, bunun sonucunda da serbest elektron sayısını azaltmaktadır. Optoelektronikte bu kristal kusurları ciddi sorunlar oluşturmaktadır. Bu kusurlar ışık yayan optoelektronik devre elemanının verimliliğini büyük ölçüde azaltır. Bileşenler küçüldükçe ve daha karmaşık oldukça kusurlar konusu da önem kazanmaktadır.

Daha küçük bileşenler (nano yapılar), bu yarıiletkenleri kullanan aygıtların daha az yer kaplaması, ağırlığının daha az olması ve bu durumlarında bile yüksek hesaplama gücüne sahip olması anlamına gelmektedir. Böylece daha güçlü taşınabilir bilgisayarlar ve uzay gözlemleri için daha kapsamlı uydular yapılabilecektir [36].

## 5. ZnO ve ÖZELLİKLERİ

Çinko oksit (ZnO) inorganik bir bileşiktir. Toz hali, plastik, seramik, cam, çimento ve benzeri ürünlerde yaygın olarak tercih sebebidir. ZnO, doğada mineral çinko taşı olarak bulunmaktadır. Fakat ticari amaçla kullanılan çinko oksitin çoğu üretim esnasında sentetik bir formdadır. Çinko, periyodik tablonun II. grubunda ve oksijen periyodik tablonun VI. Grubunda olduğundan, ZnO genellikle II-VI. grubu yarıiletkeni olarak adlandırılır. Birçok avantaj sağlar ve üstün özellikleri bulunur. Bunların içinde en önemlileri, yüksek geçirgenlik ve geniş bant aralığıdır. Günümüz koşullarında, elektrotlar için enerji depolama veya ısıyı odada tutmak için pencereler yapma gibi uygulamalarda kullanılmakta hatta yakın zamanda eklenen bilgilerle yeni keşifler yapılmaktadır [37].

### 5.1. Fiziksel Özellikler

Çinko Oksit'in fiziksel özellikleri Tablo 5.1'de verilmiştir. Çinko oksit Hekzagonal bir kristal yapıya sahiptir. Moleküler formülü ZnO'dur.

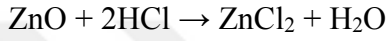
**Tablo 5.1.** Çinko oksit'in fiziksel özellikleri

ÖZELLİKLER	
Moleküler Formülü	ZnO
Yoğunluk	5.606 g/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	1975 °C
Kaynama Noktası	2360 °C
Bant Aralığı	3.34 eV
Kırılma İndisi	2.0041
Kristal Yapısı	Hekzagonal
300 K'de ki Örgü Parametreleri	
a <sub>0</sub>	0.32495 nm
c <sub>0</sub>	0.52069 nm
a <sub>0</sub> /c <sub>0</sub>	1.602
Statik Dielektrik Sabiti	8.656

## 5.2. Kimyasal özellikler

Çinko oksit, beyaz renkte veya mineral oksit olarak bilinen beyaz toz renginde elde edilir. Zinkit minerali genelde belli miktarlarda manganez ve içerisinde başka elementleri de içerir ve sarıdan kırmızıya varana kadar tüm renklerde görülebilir. Çinko okside ısı verildiğinde beyazdan sarıya dönüşür ve oda sıcaklığında soğuması sağlandığında ise tekrardan beyaz rengine döner. Görülen bu renk değişimleri, yüksek sıcaklıklarda yapının stokiyometrik olmaması ( $Zn_{1+x}O$ ,  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de  $x=0.00007$ ) yapıdaki oksijen eksiliğinden kaynaklanmaktadır.

$ZnO$ , amfoterdir, asitlerde çözünürken suda ve alkolde hemen hemen çözünmez.

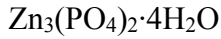


Çinko oksit, bazlarda çözünerek yapıda zinkat oluşmasını sağlar.

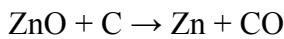


Çinko oksit, yağ asitleriyle reaksiyona girer. Yine  $ZnO$ , fosforik asitle işlendiğinde çimento gibi yapılar üretilir. Bu malzemeler daha çok dışçılık alanındaki ürünleri üretmek için kullanılır.

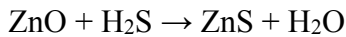
Bu reaksiyon sonucu üretilmiş olan çinko fosfat çimentosunun ana bileşeni hopeittir.



$ZnO$ 'nun bu kadar kararlı olmasının nedeni  $1975\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de çinko buharı ve oksijene ayrışmasıdır.  $ZnO$ 'da  $Zn$  metali ve  $CO$  yapıları karbon ile etkileşime girmesi ile oluşur.



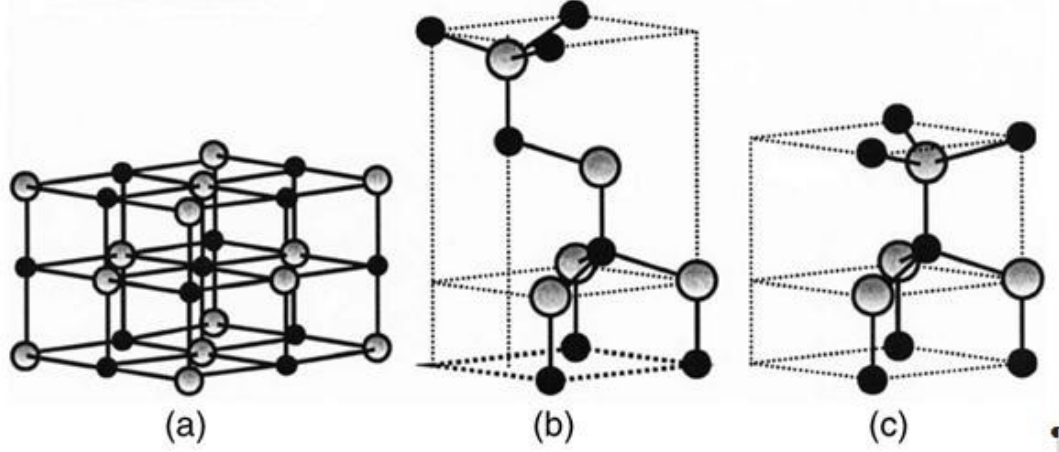
$ZnO$ , hidrojen sülfür ile etkileşime girdiğinde sülfür elde edilir.



## 5.3. Kristal yapı

Çinko oksitin üç tane kristal yapısı vardır. Bu kristal yapılar, hekzagonal (wurtzite), kübik çinko sülfür ve kısmen kübik kaya tuzu formlarında görülmektedir. En kararlı yapısı hekzagonal olup en yaygın olan yapıdır. Çinko sülfürün yapısını kararlı hale getirmek için kübik örgü yapısının büyütülmesi gerekir. Yine de bu durumlarda çinko ve oksit

merkezleri tetrahedral formlardadır. Kaya tuzu formu (NaCl) sadece 10 GPa değerlerindeki aşırı basınçta gözlemlenir. Şekil 5.1’ de ZnO’ nun kristal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 5.1. ZnO’ ya ait kristal yapıları (a) Kaya tuzu, (b) Çinko sülfür, (c) Hekzagonal [38].

Hekzagonal ve çinko sülfür kristalleri inversiyon simetriye sahip değildirler. Bu tür ağ sistemleri bilhassa hekzagonal ve çinko sülfür ZnO’nun elektriksel özellik göstermelerine ve hekzagonal ZnO’nun da piroelektrik özelliğe sahip olmasına neden olur. Hekzagonal yapı 6 mm Å nokta grubuna veya  $C_{6v}$ ’ ye sahiptir ve uzay grubu  $P6_3mc$   $C^4_{6v}$ ’ tür. Örgü sabitleri,  $a=3.25$  Å ve  $c=5.2$  Å’ dur. Bunların oranı olan  $c/a\sim 1.60$  değeri, hekzagonal formun ideal olarak görülen ( $c/a=1.633$ ) değerine yakındır. II-IV gruplarında olan malzemelerinde olduğu gibi çinko oksit de bağı iyoniktir ve iyonik bağ ile bağlanması sayesinde piezoelektrik özelliğinin mükemmel derecede iyi olmasını açıklamaktadır. Polar ZnO bağları sırasıyla pozitif ve negatif elektrik ile yüklüdürler. Bundan dolayı, elektriksel nötrallığın devamlılığı için, bu malzemeler atomik düzeyde yeniden yapılanması sağlanır. Ama yeniden yapılanma ZnO’da gerçekleşmez. ZnO’nun yüzeyi düzgün, kararlı ve yeniden düzenleme oluşmaz. ZnO’daki bu kendini düzenlemem olayı günümüzde açıklanamamıştır [38].

#### 5.4. Mekanik özellikler

ZnO yaklaşık olarak sert olarak bilinmekte ancak yumuşak bir malzemedir. ZnO’nun elastığı III-V grubu yarıiletkenlerle karşılaştırıldığında çok küçüktür. ZnO’yu seramikler için faydalı yapmasının nedeni ısıl kapasitesinin yüksek olması, iletkenliği, düşük ısıl

genleşme ve yüksek ergime sıcaklığıdır. ZnO'nun tetrahedral olarak bağlanması onun çok yüksek piezoelektrik özelliğine sahip olmasını sağlamıştır. Piezoelektrik özelliği ZnO'yu, büyük bir elektromekaniksel kuplaj gerektiren birden fazla piezoelektrik alanları için teknolojik olarak önemli bir konuma getirmektedir [38].

## 5.5. Elektriksel özellikler

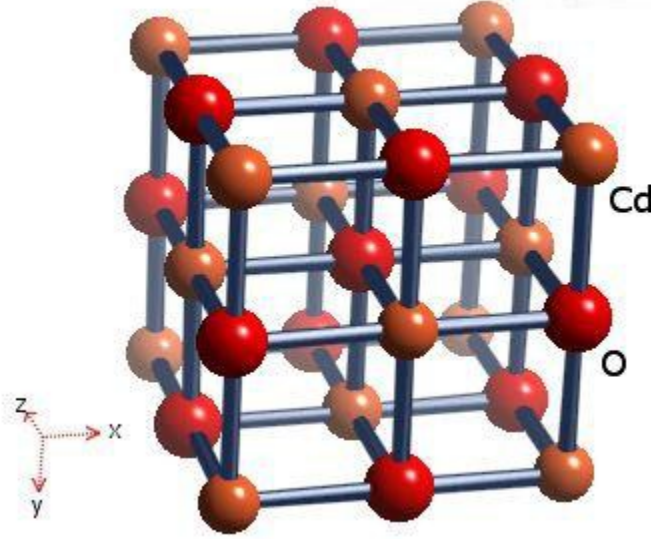
ZnO, oda sıcaklığında, geniş bant aralığına sahip olmakla birlikte ve saf ZnO şeffaf ve geçirgenlik özelliği yüksek bir malzemedir. Yüksek bant aralığının sağladığı avantajlar, kırılma voltaj aralığının iyileştirilmesi, yoğun elektriksel alanlara mukavemet kabiliyeti, daha yüksek sıcaklık ve yüksek verim gücüdür. ZnO'nun bant aralığı, alaşımlama yapılarak yükseltilebilir (MgO ve CdO eklenilmesi durumunda 4 eV' ye varan yasak enerji aralığı).

ZnO'nun katkılanması çoğunlukla n-tipi karakteristik özelliklere sahiptir. n-tipi karakterin merkezi olarak stokiometrik olmayan durum gösterilmesine rağmen, bu konu tartışmalıdır. Bu konuyla ilgili yapılan teorik hesaplamalar, istenmeyen hidrojen safsızlıklarının sorumlu olduğu bir öneri olmuştur. Kontrol edilerek yapılan katkılama işlemi, Zn ile III. grup elementlerinin (Al, Ga gibi) yer değiştirmesiyle veya oksijen ile VII. grup elementlerinin klor veya iyodun yer değiştirmesi gibi kolay bir şekilde olmaktadır. ZnO'nun güvenilir bir yöntemle p-tipi katkılama işlemi zordur. Bunun nedeni, p-tipi katkılayıcıların çözünürlüğünün düşük seviyede olması ve bol miktardaki n-tipi safsızlıklarla alaşım elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun gibi sorunlar GaN ve ZnSe' de gözlenmektedir. n-tipi bir malzemenin p-tipi olarak ölçülmesindeki karışıklık nedeni homojen olmamasıdır.

p-tipi katkılamada yaşanan sıkıntılar, ZnO'nun elektronik ve optoelektronik uygulamalarını etkilememektedir. Bilinen p-tipi katkılayıcılar, I. grup elementleri, Li, Na, K; V. grup elementleri, N, P ve As'nin haricinde, bakır ve gümüşü içermektedir. Bunlardan dolayı, bunların çoğu derin alıcılar gerçekleştirilir ve oda sıcaklığında kayda değer p-tipi iletkenlik özelliği göstermezler. ZnO'nun elektrik iletkenliği sıcaklıkla çok hızlı bir şekilde değişmektedir ve 80 °K'de en yüksek değere (2000 cm<sup>2</sup>/Vs) sahiptir. Hall mobilitesi 5-30 cm<sup>2</sup>/Vs arasındaki değerlerle sınırlıdır [38].

## 6. CdO VE ÖZELLİKLERİ

Kadmiyum oksit (CdO) bileşiği periyodik tablonun II. Grup elementlerinden olan Cd ile VI. Grup elementlerinden olan O'den oluşan yarıiletken bileşiktir [39]. CdO n-tipi yarıiletken olup kristal yapısı NaCl (yüzey merkezli kübik) yapısına benzemektedir. Şekil 6.1'de CdO'nun kristal yapısı görülmektedir. Ayrıca 2,2–2,8 eV direkt geçişli yasak enerji aralığına sahiptir. Diğer geçirgen iletken oksitler ile karşılaştırıldığında CdO'nun yasak enerji aralığı daha dardır ve diğer geçirgen iletken oksitlerden beş ile on kat daha fazla yüksek elektron mobilitesine sahiptir. CdO, 1907'de ilk bulunan TCO'lardan birisidir [40].



Şekil 6.1. CdO'nun kristal yapısı

CdO yarıiletken bileşiği yüksek iletkenliğe ve görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenliğe sahiptir [41]. Özdirenci  $4,87 \times 10^{-4}$  ohm-cm'dir.

## 7. KONUNUN LİTERATÜRDEKİ YERİ

Gupta ve ark. Sol-jel spin kaplama tekniğini kullanarak farklı CdO ve ZnO oranına sahip CdZnO filmleri üretmişlerdir. CdO ve ZnO filmlerinin optik sabit ve bant aralığını parametrelerinin çeşitli içerikleri ile kontrol edilebileceğini göstermişlerdir [42].

Pathad ve ark., farklı oranlarda CdO ve ZnO içeren ince filmleri sol-gel spin kaplama yöntemi kullanarak sıradan cam tabakalar üzerinde biriktirmişlerdir. Sonuçlara göre; filmlerdeki kusurların CdO konsantrasyonundaki bir artışla arttığını doğrulamışlardır. İnce filmleri küresel topaklanmış morfolojide elde etmişlerdir. Numunelerin geçirgenliği ve bant aralığı CdO konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını tespit etmişlerdir. Karışık oksit ince filmlerin direnci CdO oranının arttıkça azaldığını gözlemlemişlerdir [43].

El Sayed ve ark., ince Cd(ZnO) filmleri sol-gel spin kaplama tekniği kullanarak cam substrat üzerinde biriktirmişlerdir. Cd'nin ZnO'ya dahil edilmesi ZnO'nun altıgen wurtzite kristal yapısını değiştirmedeğini görmüşlerdir. Filmlerin tane büyüklüğü Cd içeriğinin artmasıyla yavaş yavaş azaldığını gözlemlemişlerdir. Filmlerin optik bant aralığı Cd içeriğinin artırılmasıyla 3.18 eV'ye yaklaşarak kademeli olarak azaltmışlardır. Kırılma indisi ve optik iletkenlik Cd içeriğindeki artışla azalmıştır [44].

Mosquera ve ark., CdO-ZnO nano bileşeninin yapısal ve optiksel özellikleri PVA bazlı bir sol-gel yöntemiyle incelemişlerdir. CdO içeriğini arttırdıkça nano çubukların büyümesindeki artışı doğrulamışlardır. Nano kompozitlerin bant aralığı, ZnO'nunkine kıyasla CdO içeriğiyle hafifçe kaydığını gözlemlemişlerdir. PL ölçümleriyle, CdO-ZnO nano kompozitlerinin kirlendiğini göstermişlerdir [45].

Yahia ve arkadaşları, CdO'nun tane büyüklüğü, Zn katkı malzemesinin konsantrasyonunu artırarak arttırmışlardır. Katkılanmamış ve Zn katkılı CdO filmlerin doğrudan bant aralığı yarı iletkenleri ve optik bant aralığı enerjisinin Zn konsantrasyonunun arttırdıkça arttığını gözlemlemişlerdir [46].

Jule ve arkadaşları, Cd katkılı ZnO nano tozları sol-gel yöntemiyle sentezlemişlerdir. Cd konsantrasyonu için ZnO'nun wurtzite yapısının oluşumunu doğrulamışlardır. Kristalit boyutunun Cd konsantrasyonunda artışla azaldığını ve hazırlanan numunelerde Zn, Cd ve O dışında hiçbir yabancı element olmadığını gözlemlemişlerdir. Kullanılan yöntemin, görünür bölgede çalışan cihazlar için ve aynı zamanda iki kristal yarı iletkenin katmanları

ya da bölgeleri arasında oluşan arayüzün (Cd: ZnO) yapıları geliştirmek için malzeme sentezlemede etkili olacağını ortaya koymuşlardır [47].

Ziabari ve Ghodsi, farklı Cd içeriğinde hazırladıkları sol-gel türevli CdO-ZnO nano yapıları ince filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve optik özellikleri incelenmişlerdir. Filmlerin tane büyüklüğü ve yüzey pürüzlülüğü Cd içeriği ile arttırmışlardır. Numunelerin taşıyıcı konsantrasyonu ve taşıyıcı mobilitesi Cd oranı ile artırılmış, aynı zamanda, filmlerin özdirencini azalmışlardır. Doğrudan optik bant aralığı, filmdeki Cd içeriğinin artmasının bir sonucu olarak düşük enerjiye kaydığını gözlemlemişlerdir [48].

Dağdelen vd. Nano yapıları Bi-katkılı CdO ince filmleri sol-jel spin kaplama yöntemi ile hazırlamışlardır. Ürettikleri numunelerin morfolojik ve optik özelliklerini, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve UV görünür spektroskopisi kullanılarak incelemişlerdir. AFM sonuçları, CdO filmlerinin nanoparçacıklardan oluştuğunu ve filmlerin tane büyüklüğünün bizmut katkısı ile değiştiğini belirtmişlerdir. Katıksız ve katkılı CdO filmlerin optik bant boşluk değerlerini, optik absorpsiyon metodu ile belirlemişlerdir. Katıksız CdO filminin bant aralığı değerini 2,589 eV, Bi-katkılı CdO filmlerin bant aralığı değerlerini ise 2,657-2,684 eV arasında bulmuşlardır. CdO filmlerinin bant aralığı değeri Bi katkısı ile artmıştır [49].

Waleed vd. CdZnO nanotozların hazırlanmasında yeni bir yöntem kullanmışlardır. Hazırlanan nanotozlar, tavlama sıcaklığı 400 °C olana kadar CdO ve ZnO ikili karışımı şeklinde karıştırılmıştır. Tavlama sıcaklığı 400 °C'in üzerine çıktığında, nanotozların yapısı, ikili karışımdan tek bir altıgen faza dönüşmüştür. Hazırlanan nanotozların farklı sıcaklıklarda mikroyapı ve morfolojisindeki değişimi takip etmek için termogravimetri / diferansiyel termal analiz (TG-DTA), X-ışını kırınımı (XRD) ve transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) kullanılmıştır [50].

Malti vd. ince kadmiyum katkılı çinko oksit çubuk filmleri sol-jel daldırma kaplama tekniği ile sentezlemişlerdir. XRD analizi ile ZnO filmlerinin altıgen wurtzite yapısında olduğunu doğrulamışlardır. Filmlerin yüzey morfolojilerini taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile incelemişlerdir; filmlerin, çeşitli uzunluklarda, 300-400 nm aralığında çapa sahip, yoğun biçimde paketlenmiş, rastgele yönlendirilmiş nano / submikron çubuklardan oluştuğunu belirtmişlerdir. Filmdeki kadmiyum içeriğini hem enerji dağıtıcı X-ray analizinden hem de XPS ölçümünden hesaplamışlardır. Optik geçirgenlik spektrumlarından saptanan bant aralığı enerjisi, Cd katkısının % 0 ile % 5,6'sı için 3,28 eV ile 3,15 eV arasında değiştiğini belirtmişlerdir [51].

Reddy ve Shim, Saf CdO, ZnO ve CdO / ZnO hibrit nanokompozit fotokatalistleri, çökeltilme tekniği kullanılarak sentezlemişler ve detaylı olarak incelemişlerdir. Sentezlenen fotokatalistler, X-ışını difraksiyonu (XRD), yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM), yüzey analizi (BET), dağınık yansımali UV-spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) gibi birçok ölçüm kullanılarak karakterize etmişlerdir. XRD sonuçları, CdO ve ZnO nanopartiküllerinin altıgen ve kübik kristal yapısında olduğunu belirtmişlerdir. CdO / ZnO hibrid nanokompozit fotokatalister, bozulmamış CdO ve ZnO ile karşılaştırıldığında artırılmış fotokatalitik bozunma aktivitesi sergilediğini belirtmişlerdir. Geliştirilmiş fotokatalitik aktivitenin, daha yüksek spesifik yüzey alanına bağlı olabileceğini vurgulamışlardır [52].

Karthik vd. CdO-ZnO nanokompozitleri, mikrodalga destekli yöntemle hazırlamışlardır. Yaptıkları karakterizasyon sonucunda, yapıların ortalama Kristalit büyüklüğünü 27 nm olan altıgen küp yapı gösterdiğini belirtmişlerdir. UV-Vim spektrumundan, bant aralığını 2.92 eV olarak tahmin etmişlerdir [53].

Verma vd. Saf ve Mg katkılı ZnO ince filmleri sol jel spin kaplama yöntemi ile üretmişlerdir. Hazırlanan filmleri 400 ° C'de tavlamışlardır. Yapısal, optik, morfolojik ve ışık saçma özelliklerini X ışını kırınımı (XRD), dağınık yansıma (DR), taramalı elektron mikroskobu ve fotoluminesans spektroskopisi teknikleri kullanarak incelemişlerdir. XRD sonuçları, biriktirilmiş filmlerin polikristal davranışını, herhangi bir kirlilik veya ekstra faz oluşumu olmadan gösterdiğini belirtmişlerdir. Mg katkısındaki artışla filmlerin bant enerjilerinin yükseldiğini söylemişlerdir [54].

Kumar vd çalışmalarında çinko oksidin morfolojik ve optik özellikleri üzerine film kalınlığının etkisini incelemişlerdir. ZnO filmlerin kalınlığının, biriktirme çevrimlerinin sayısında ki artış ile 98 ila 366 nm arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Yüzey morfolojik çalışmaları, film kalınlığındaki artışın, tane boyutunda artışa neden olduğunu göstermiştir. Filmlerin pürüzlülüğü, 5,8 'den 47 nm'ye ve film kalınlığında 98'den 366 nm'ye yükselmiştir. Bant boşluğunun, film kalınlığının 98 ila 366 nm değişiklik göstermesiyle 3,33 ile 3,24 eV arasında değiştiği gözlenmiştir. Filmin kalınlığının, ZnO filmlerinin genel özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir. Geniş yüzey pürüzlülüğü, ZnO filmlerinin güneş pillerinde ve gaz algılama uygulamalarında potansiyel elektrot olarak kullanılmasını sağlayacağını bildirmişlerdir [55].

Thirumoorthi ve Prakash, Şeffaf iletken Kalay katkılı Kadmiyum oksit ince filmleri, farklı Sn konsantrasyonlarında sol-jel döndürme kaplama metodu ile hazırlamışlardır. X-

ışını kırınım analizi ile, Kadmiyum oksit (CdO) kübik yapıya polikristalin yapıda olduğunu ve (111) düzlemi boyunca tercihli yönelim gösterdiğini belirtmişlerdir. EDX spektrumları, filmlerde Cd, Sn ve O elementlerinin olduğunu doğrulamıştır [56].

Mia vd. çalışmalarında 200 nm kalınlığındaki Mg katkıyla ZnO ince filmi, dört farklı Mg içeriği ile cam substrat üzerinde sol-jel spin kaplama yöntemiyle üretmişlerdir. Film kalınlığını arttırmak için bir döndürme kaplayıcı tarafından çoklu tabakalar oluşturmuşlardır. Hazırlanan ince filmleri SEM, XRD, EDS ve UV-Vim spektroskopisi ile incelemişlerdir. Spektroskopik analiz sonucunda daha az yapısal kusur, daha fazla geçirgenlik ve saf ZnO nano yapıya ince filminkinden daha yüksek optik bant aralığı ile düzgün kristal nano-yapılı bir yüzey olduğunu belirtmişlerdir. Mg içeriğinin % 2'den % 8'e değiştirilmesi, bant boşluğunun 3.30-3.39 eV aralığında değiştirmiştir [57].

Dahnoun vd. yaptıkları çalışmada cam substrat üzerine çinko oksit (ZnO) ince filmleri sol-gel spin kaplama tekniği ile biriktirmişlerdir. Tavlama sıcaklığının, üretilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için, tavlama sıcaklığını 100 °C'lik adımlarla 300 °C'den 600 °C'ye kadar değiştirmişlerdir. Film yapısını belirlemek için X ışını kırınımı, ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için UV-spektroskopisi ve elektriksel özellikleri belirlemek için ise iki noktalı prob olmak üzere üç karakterizasyon tekniği kullanmışlardır [58].

Khan vd., çinko oksit (ZnO) çok katmanlı ince filmleri sol-gel spin kaplama tekniği kullanılarak cam substrat üzerinde biriktirmiş ve bu çok katmanlı filmlerin optik, elektriksel ve yapısal özelliklerini araştırmışlardır. Bu çok katmanlı filmlerin ZnO'nun özellikleri üzerinde büyük etkisi olduğunu görmüşlerdir. X-ray Kırınımı (XRD) ile ZnO'nun altıgen wurtzite yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir. İnce filmlerde hem mikro hem de nano ZnO parçacıkları bulunduğunu belirtmişlerdir. Optik soğurma spektrumları UV-Vim kullanılarak ölçülmüştür. Tüm filmlerin görünür bölgesinde ortalama geçirgenliğin % 80 olduğunu ve bunun da güneş spektrumları için iyi olduğunu belirtmişlerdir. Çok tabakanın saydam iletken malzeme olarak performansının, tek ZnO tabakasından daha iyi olduğunu belirlemişlerdir [59].

Patil vd., bir cam alt tabaka üzerinde sol-gel spin kaplama tekniği ile ZnO ince film sensörü geliştirmişlerdir. ZnO ince filminin yapısal, morfolojik, yüzeysel kompozisyon, optik ve elektriksel özelliklerini XRD, FESEM, XPS, HRTEM, FTIR ve UV-VIS teknikleri kullanılarak incelemişlerdir. ZnO ince filminin gaz algılama performansı NO<sub>2</sub>,

NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, Cl<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S gibi çeşitli gazlarla için farklı çalışma sıcaklıklarında incelemiştir [60].

Chavan ve arkadaşları, sol-gel spin kaplama yöntemiyle ZnO ince filmlerinin yapısal ve morfolojik özelliklerini incelemiştir. Filmlerin doğada wurzite yapıda olduğunu gözlemlemiştir. Buldukları sonuçlar sonucunda, tane büyüklüğü ve yüzey pürüzlülüğünün düştüğünü gözlemlemiştir [61].

Alahmed ve arkadaşları, Mn katkılı CdO filmlerini sol-gel spin kaplama yöntemini kullanarak üretmişlerdir. Filmlerin tane boyutunu ve Kristalit boyutunu Mn katkı malzemesi ile değiştirmişlerdir [62].

Turgut ve Tatar, Sc yüklü CdO filmlerini literatürde ilk kez bir sol-gel yöntemiyle hazırlamışlardır. Nano boyutlu küresel CdO parçacıkları için saf CdO'nun parçacık dağılımını, Sc katkısı ile homojen hale geldiğini, daha sonrasında Sc miktarının artmasıyla bu homojenliğin bozulduğunu görmüşlerdir. En yüksek optik bant aralığının 2.66 meV arasında olduğunu gözlemlemiştir. Yapılan çalışmaları sonucunda, Sc katkısı CdO'nun karakteristik özelliklerini etkilediğini belirtmişlerdir [63].

Ganjani ve arkadaşları, Sn katkılı CdO ince filmlerini elektrodepozisyon yöntemiyle biriktirmişlerdir. Elektromanyetik dalga boyunun çiçek ve çubuk benzeri morfolojili kübik yapıların oluştuğunu gözlemlemiştir. Bant emisyonlarının Sn katkısıyla mavi bir kayma ortaya çıkardığını belirtmişlerdir [64].

Ilıcan ve arkadaşları, Flor katkılı çinko oksit ince filmleri sol-gel spin kaplama yöntemi ile cam altlıklar üzerine hazırlamışlardır. FZO ince filmlerinin, wurzite faz oluşumu ile iyi bir kristalliğe sahip olduğunu gözlemlemiştir. Tane büyüklüğü değerlerinin 24–35 nm aralığında olduğunu bulmuşlardır. Görünür bölgede, filmlerin% 93,5'ten fazla şeffaflığının olduğunu ve filmlerin optik bant boşluğunun 3,289 ila 3,281 eV arasında değiştiğini gözlemlemiştir. Absorpsiyon kenarının kaymasının büzülme etkisi ile ilişkilendirmişlerdir. E<sub>o</sub> ve E<sub>d</sub> dağılım parametrelerini sırasıyla 6.104 ve 12.045 eV olarak bulmuşlardır. FZO10 ince filmleri için EI ve EIII aktivasyon enerji değerlerinin ve EB bariyer yüksekliğinin sırasıyla 0.051, 0.461 ve 0.32 eV olarak bulmuşlardır. FZO10 ince filminin iletim mekanizması, termik olarak aktive edilmiş iletkenlikten tane sınır saçılması olarak değiştirmişlerdir [65].

Soylu ve Yakuphanoğlu, N-Si üzerindeki Al / ZnO diyotları sol-gel spin kaplama tekniği ile imal etmişler ve Al / ZnO / n-Si diyotunun fotoelektrik özelliklerini karanlıkta ve aydınlatma koşullarında araştırmışlardır. ZnO'nun n-Si üzerindeki kaplamasının foto

iletkenliğini arttırdığını ve optoelektronik cihaz uygulamaları için arayüzey filmi tabakasının optimize edilmesinde bir fotosensöre yol açan iyi bir taşıyıcı taşınması olduğu kanıtlanabilir kılınışlardır. Fotoelektrik etkileri, n-ZnO filminin hazırlama yöntemi gibi kristal kalitesindeki değişimin bir yansıması olduğunu belirtmişlerdir [66].

Yakuphanoğlu, 2.27 eV optik bant boşluğuna sahip nanoküme-CdO filmini sol-gel yöntemi kullanarak sentezlemiştir. Heteroyapı p-Si / n-CdO'yu imal etmiş ve cihazın elektriksel özelliklerini akım-gerilim ve kapasitans-iletkenlik-voltaj yöntemlerini ile tanımlamıştır. P-Si / n-CdO güneş pilinin, AM1.5 aydınlatma altında en iyi Voc = 0.41 ve Jsc = 2.19 mA / cm<sup>2</sup> değerlerinin olduğunu belirtmiştir [67].

Aydemir vd. yaptıkları çalışmada, katkısız ve Al katkılı kadmiyum oksit (CdO) filmlerifarklı Al konsantrasyonları ile ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Sn) üzerine sol-jel daldırma yöntemi ile büyütmüşlerdir. Al katkısının CdO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. XRD analizi ile Filmlerin kübik olan çok kristalli yapılara sahip olduğunu belirlemişlerdir [68].

Lok hande vd. çalışmalarında ince kadmiyum oksit filmleri (CdO) sprey proliz tekniği ile cam yüzeylere biriktirmişlerdir. Filmleri ultrasonik olarak temizlemiş ve cam substratlar üzerine 573 ila 773K arasında değişen farklı sıcaklıklarda biriktirme yapmışlardır. X ışını kırınımı (XRD) çalışmaları, filmlerin (111) düzlemi boyunca tercih edilen oryantasyon ile polikristal olduğunu göstermiştir. Ayrıca 623 K'da biriktirilen filmlerin, daha düşük ve daha yüksek alt-tabaka işlemlerinde biriktirilen filmlere kıyasla daha iyi kristallilik gösterdiğini belirtmişlerdir. DC elektrik direnç ölçümünü, 300-500K sıcaklık aralığında yapmışlar ve 623 K substrat sıcaklığında hazırlanan filmlerin, XRD sonuçlarına tamamlayıcı olan daha düşük direnç gösterdiğini bulmuşlardır. Filmlerin optik absorpsiyon çalışmalarını, 350-850 nm dalga boyu aralığında yapmışlar ve verileri, biriken malzemenin bant aralığı enerjisini belirlemek için analiz etmişlerdir. Bant aralığı enerjisinin 2,31 eV olduğunu tahmin etmişlerdir [69].

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 8.1. İnce Filmlerin Hazırlanması

#### 8.1.1. Altlık Olarak Kullanılan Camların Temizlenmesi

Sol-jel döndürme kaplama yöntemi ile kaplanacak olan altlıkların mümkün olduğu kadar düzgün ve temiz olması gerekir. Çünkü homojen ve temiz bir yüzey filmin yapısını önemli ölçüde etkiler. İyi bir ince film elde edebilmek için altlıklar kaplama işleminden önce temizlenmelidir. Aynı zamanda hem uygulanacak olan sıcaklığa hem de mekanik açıdan dayanıklı olmalıdır. Bu çalışmada altlık olarak mikroskop camları (lam) kullanılmıştır. Bu Cam altlıklar temizlenirken kristal yapısına zarar vermeyen çözücüler kullanılmalıdır. Bu nedenle kaplama işlemine geçmeden kullanılan lamlar önce deterjanla temizlendi ve distile suyla durulandı. Durulama sonrasında lamlar etanolle ultrasonik banyoda (Şekil 8.1) 5 dakika titreşim işlemine tabi tutulduktan sonra azot gazı ile kurutma işlemi gerçekleştirildi.



Şekil 8.1. Ultrasonik Karıştırıcı

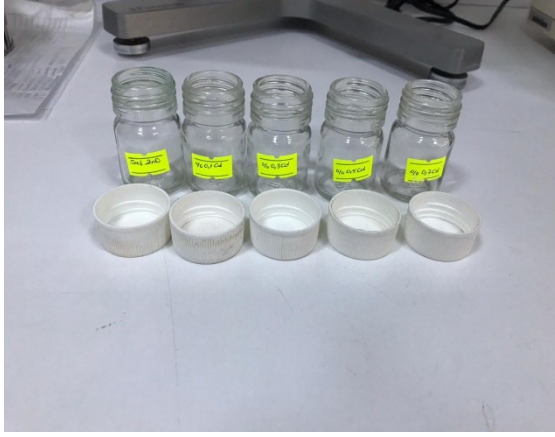
### 8.1.2. Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması

Çözelti hazırlamak için çinko asetat dihidrat tuzu ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) başlangıç malzemesi olarak kullanıldı. Çözücü olarak 10 ml metoxyethanol ( $C_3H_8O_2$ ) kullanıldı. Stabilizer (dengeleyici) olarak 0.3 ml Monoetnanolamine ( $C_2H_7NO$ ) eklenerek yaklaşık 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı (Şekil 8.2). Sonuç olarak berrak ve homojen bir çözelti elde edildi. Hazırladığımız katkısız ZnO çözeltisine Cd katkılanması için ( $CH_3COO_2$ )Cd. $2H_2O$ ) tuzu kullanılmıştır. %0.1, %0.3, %0.5, %0.7 Cd katkısı için de gerekli miktarlar ayarlanarak aynı işlemler tekrarlanmıştır.



Şekil 8.2. Manyetik Karıştırıcı

Hazırlanan katkısız ve .%0.1, %0.3, %0.5, %0.7 oranlarda Cd katkılı olduğumuz ZnO çözeltiler (Şekil 8.3) jelleşmesi için en az 12 saat bekletilmiştir.



Şekil 8.3. Hazırlanan Cd-ZnO çözeltiler

### 8.1.3. Spin Coating (Döndürerek Kaplama) Yöntemiyle ZnO Filmlerin Kaplanması

İnce film üretim yöntemlerinden biri olan sol-jel döndürerek kaplama (spin coating) yöntemini kullanarak Şekil 8.4. verilen spin coating cihazında temizlediğimiz mikroskobik camlar üzerine hazırladığımız çözeltiler damlatılmış; katkısız ve Cd katkılı ZnO ince filmler elde edilmiştir. Kaplama işlemine başlarken önce cam altlıklar üzerine tüm yüzeyi kaplayacak şekilde solüsyon damlatılmıştır. Daha sonra 30 sn, 2000 rpm döndürme hızı ile altlık üzerindeki fazla solün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Döndürme işlemi sonunda üzerinde çok ince bir tabaka halinde sol kalan altlığa 8-10 dk, 150°C ara tavlama uygulanarak hem solün altlık üzerinde tutunması hem de fazla çözücülerin uçması sağlanmıştır. Solün damlatılarak, 30sn, 200 rpm hızındaki döndürme işlemi ve 150°C ara tavlama 3 defa tekrarlanmıştır.



Şekil 8.4. Spin Coating Cihazı

3 kat kaplanan ince filmlerimize en son olarak 1 saat 450°C de ana tavlama uygulanmıştır (Şekil 8.5).



Şekil 8.5. 450°C ve 1 saat tavlama

## 8.2. Yüzeysel Analizlerin AFM İle İncelenmesi

AFM’de silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrürden yapılmış keskin bir tip, genellikle silisyum oksitten yapılan kantar adı verilen ve belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna tutturulmuştur. Denge çubuğu yüzeye yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasındaki kuvvetler denge çubuğunun z ekseni boyunca (yüzeye dik olarak) yukarı ve aşağı doğru eğilmesine neden olur ve bu yer değişimlerin optik araçlarla ölçülmesi ile

yüzey morfolojisi tespit edilir. AFM tipinin hareketinin temelini Hook yasası oluşturur. Hook yasası; denge çubuğunun z mesafesi kadar yer değiştirmesi için uygulanan kuvvet (F) ve kenteleverin yay sabiti (k) ile ifade edilir. Böylece tip ve örnek arasındaki etkileşim kuvvetleri bulunabilir.

$$F = -kz$$

Denge çubukları genellikle 100 m uzunluğuna, 20 m genişliğine ve 0,1 m kalınlığa sahiptir. Bir atomik kuvvet mikroskobunun performansı denge çubuğunun niteliklerine bağlıdır [70].

Üretilen yarıiletken numunelerin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla yüzeylerin 2 ve 3 boyutlu görüntüleri PARK SYSTEM marka XE-100E model Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile çekilmiştir.

### **8.3. Optik Özelliklerin Uv-Vıs Tekniğı İle İncelenmesi**

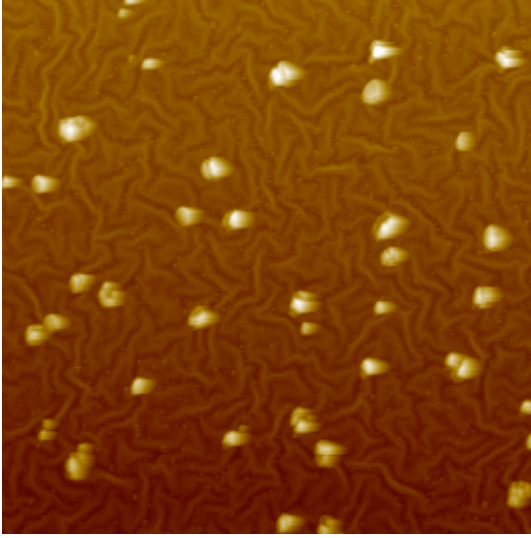
Sol-Jel yöntemiyle elde edilen yarıiletken numunelerin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumları 200-1000 nm tarama bölgesinde Shimadzu UV-VIS-NIR 3600 spektrometre cihazından elde edilmiştir.

## 9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

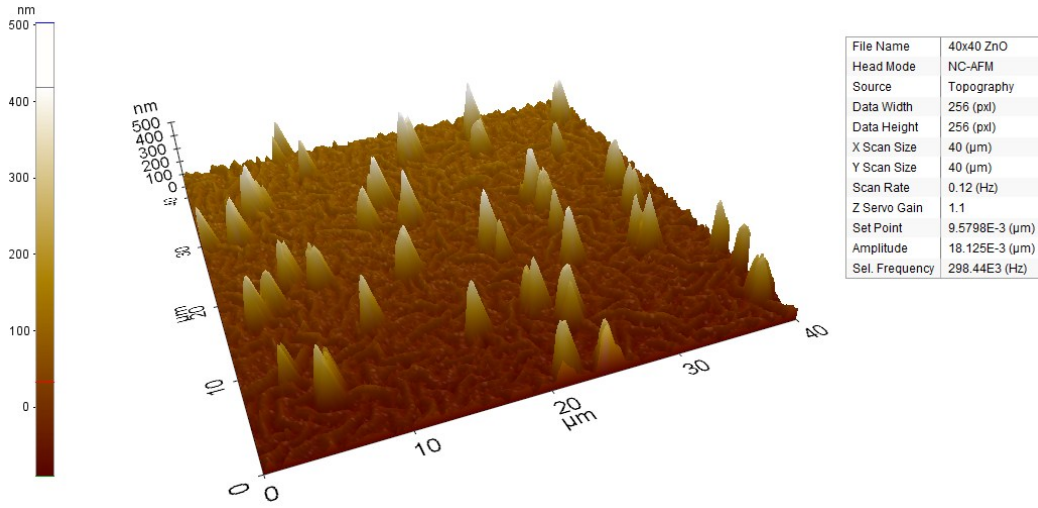
### 9.1. AFM Analizleri

Saf ZnO, CdO ve CdZnO ince filmlerin yüzey morfolojileri AFM yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 9.1, Şekil 9.3, Şekil 9.5, Şekil 9.7 ve Şekil 9.9'da ince filmlerin 40x40 mikron alanda 2 boyutlu AFM görüntüleri, Şekil 9.2, Şekil 9.4, Şekil 9.6, Şekil 9.8 ve Şekil 9.10'da ise ince filmlerin 40x 40 mikron alanda üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. Saf ZnO ve CdZnO ince filmlerin morfolojileri birbirinden farklıdır. ZnO film fiber yapı gösterirken CdO filmler birkaç nanometrelik tane büyüklüğüne sahip tane benzeri yapı gösterirler. CdZnO filmlerin morfolojisi ZnO ve CdO'nun bileşimlerinin yüzdesine bağlıdır. Yüksek miktarda CdO içeren filmler ZnO nun lifli doğası ile birlikte tanelerin varlığını gösterir, düşük CdO oranına sahip filmler saf ZnO filmine çok benzeyen lifli doğal yapı gösterirler. Filmlerde bazı küçük tanelerin büyük tanelerin arasına yerleştiği görülmüştür. Filmlerde Cd içeriği arttıkça parçacık büyüklüğünün arttığı gözlenmiştir.

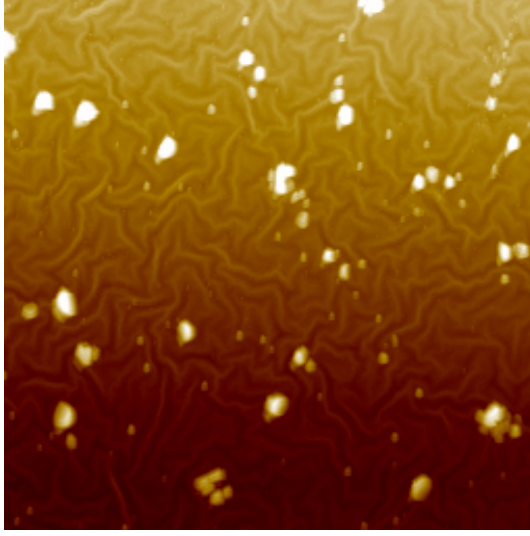
Sol-jel yöntemi ile üretilen ince filmlerde ZnO filmleri ile substrat arasındaki ısı genleşme katsayısı farkından dolayı, ince filmlerin büzülmesine ve düzensiz kırışıklıklar oluşmasına sebep olan kurutma işlemi boyunca membran kuvvetleri oluşturulur. Bu nedenle yüksek ZnO içeren ince filmlerde buruşuk (wrinkled) yapı gözlenmiştir. CdO miktarı yüksek olan ince filmlerde de karnabahar benzeri yapılar elde edilmiştir. Bu karnabahar yapısı çeşitli alanlarda yüksek özel yüzey alanı ve potansiyel uygulamalar sebebiyle büyük öneme sahiptir.



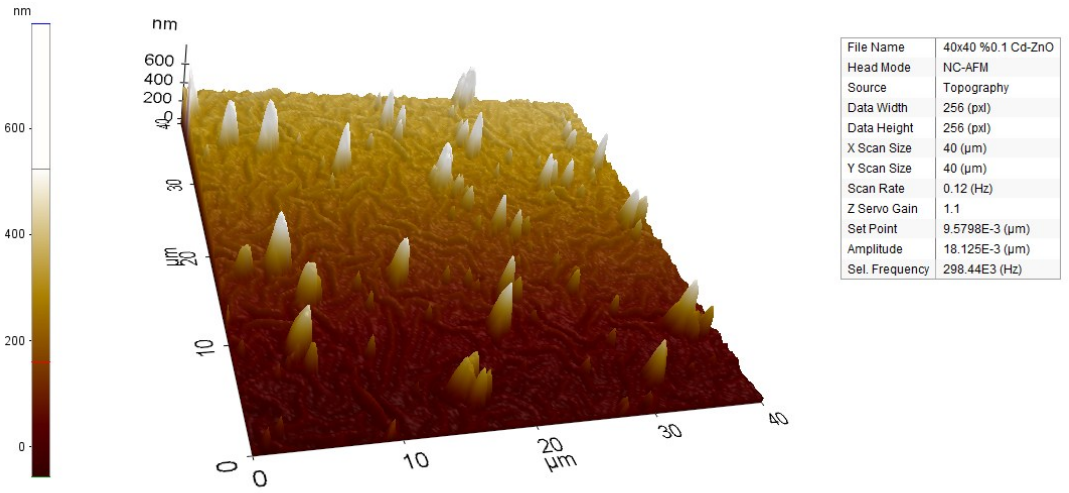
Şekil 9.1. Katkısız ZnO numunesinin 40µm x 40µm 2 boyutlu AFM Görüntüsü



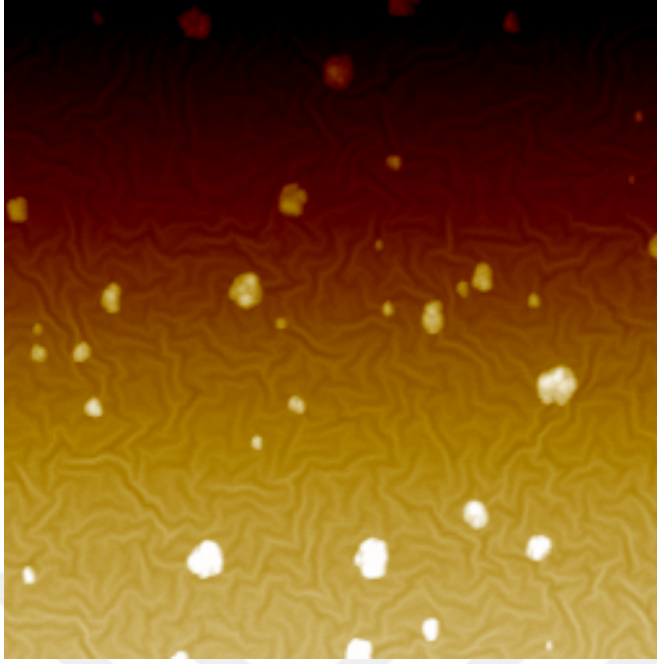
Şekil 9.2. Katkısız ZnO numunesinin 40µm x 40µm 3 boyutlu AFM Görüntüsü



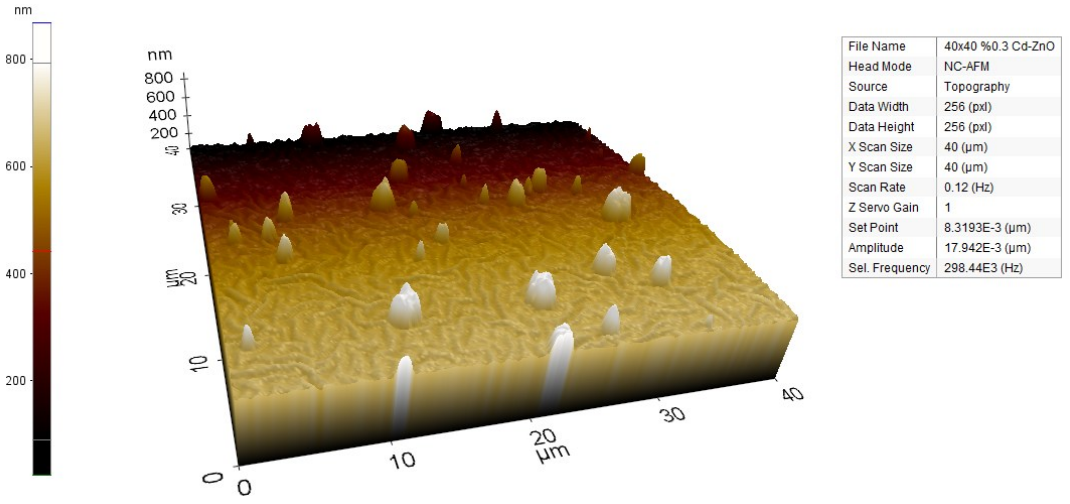
Şekil 9.3. % 0,1 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µm x 40µm 2 boyutlu AFM Görüntüsü



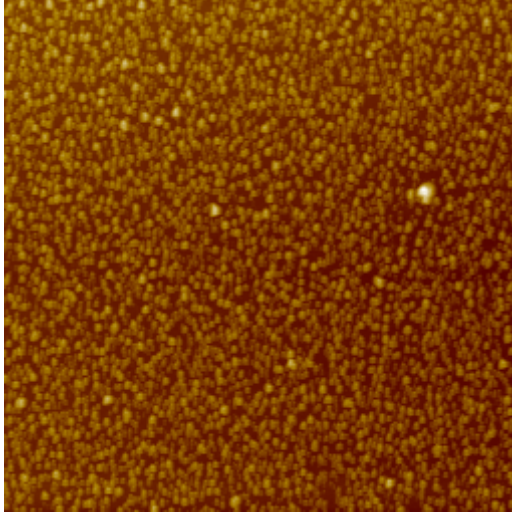
Şekil 9.4. % 0,1 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µm x 40µm 3 boyutlu AFM Görüntüsü



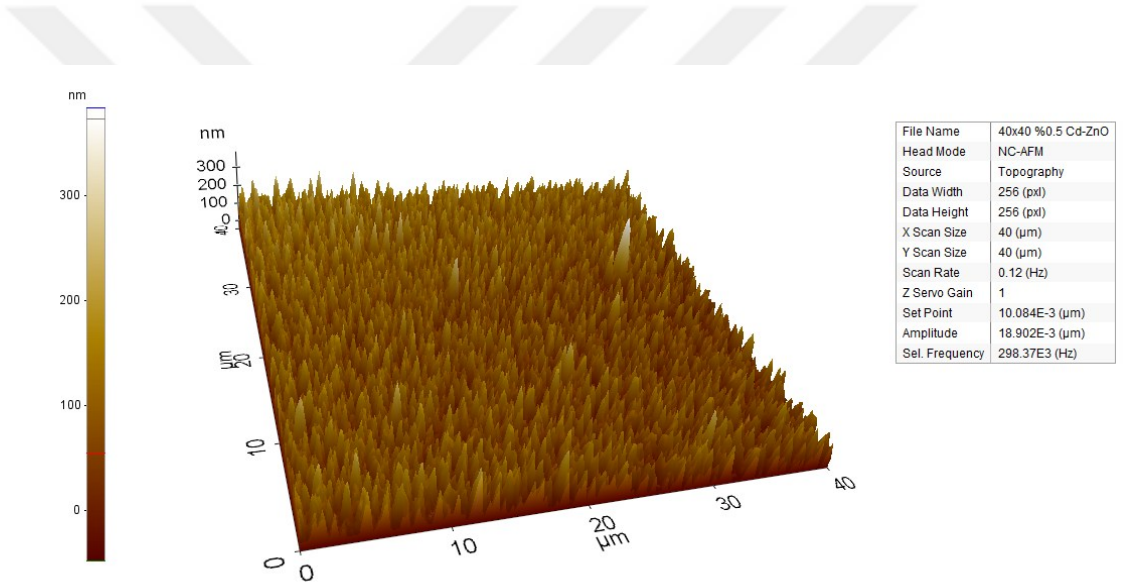
Şekil 9.5. % 0,3 Cd katkılı ZnO numunesinin  $40\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}$  2 boyutlu AFM Görüntüsü



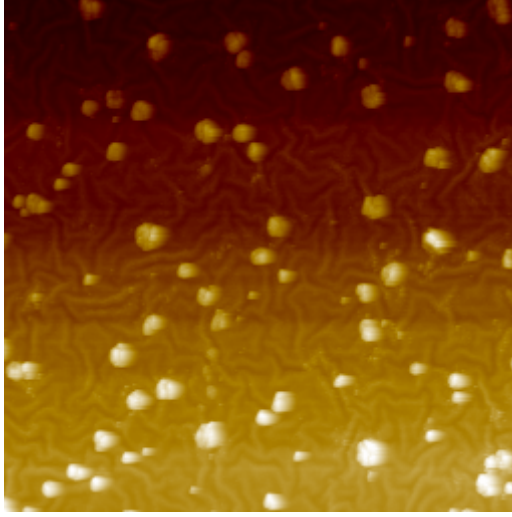
Şekil 9.6. % 0,3 Cd katkılı ZnO numunesinin  $40\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}$  3 boyutlu AFM Görüntüsü



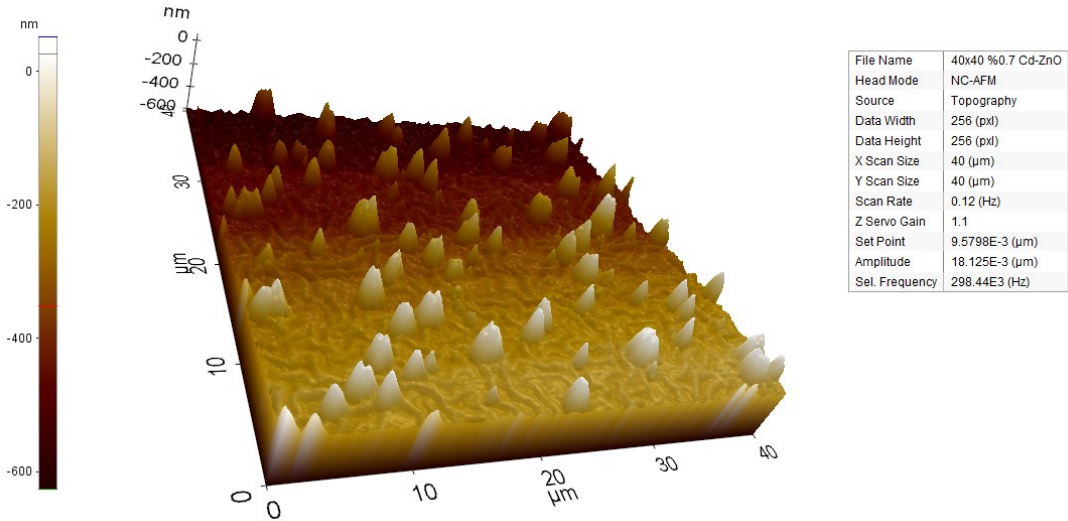
Şekil 9.7. % 0,5 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µm x 40µm 2 boyutlu AFM Görüntüsü



Şekil 9.8. % 0,5 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µm x 40µm 3 boyutlu AFM Görüntüsü



**Şekil 9.9.** % 0,7 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µm×40µm 2 boyutlu AFM Görüntüsü

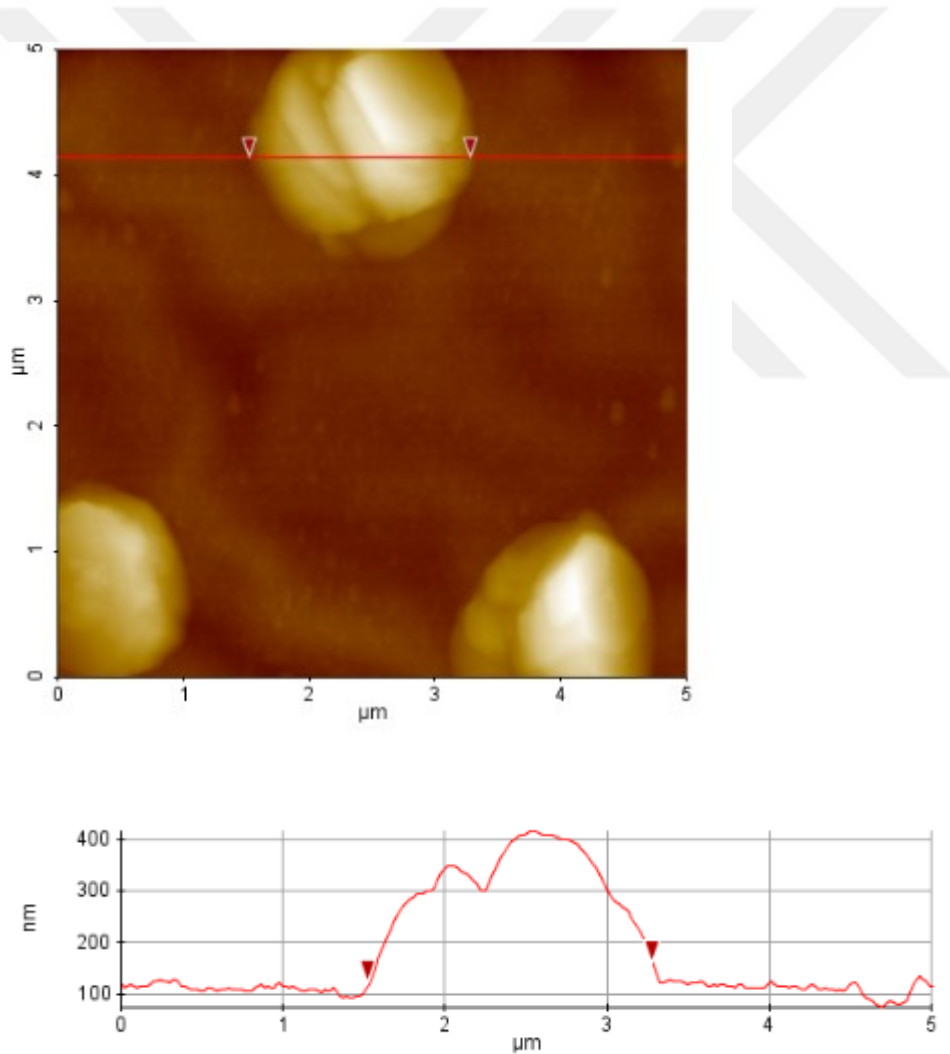


**Şekil 9.10.** % 0,7 Cd katkılı ZnO numunesinin 40µm×40µm 3 boyutlu AFM Görüntüsü

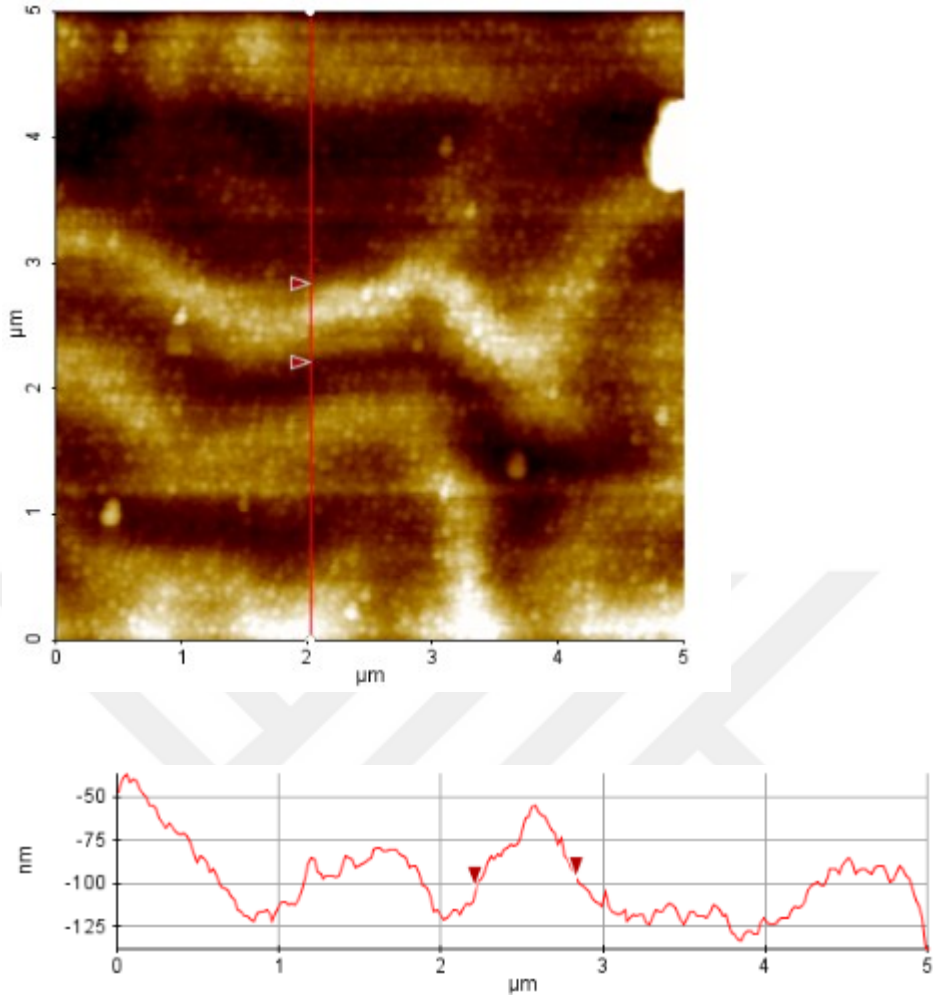
Şekil 9.11, Şekil 9.12, Şekil 9.13, Şekil 9.14 ve Şekil 9.15 saf ZnO ve katkılı CdZnO filmlerinin 5x5 µm alanda Park System XEI software AFM kullanılarak belirlenen tanelerin büyüklüklerini göstermektedir. Saf ZnO'nun herhangi bir noktasından alınan tanenin büyüklüğü 37,2 nm olarak ölçülmüştür. % 0,1 Cd katkılı Cd-ZnO numunesinde fiber bir taneden ölçüm alınmış ve bu fiberin kalınlığının 6,23 nm olduğu görülmüştür. % 0,3 Cd katkılı Cd-ZnO numunesinin herhangi bir noktasından alınan tanenin büyüklüğü 50,9 nm olarak bulunmuştur. %0,5 Cd katkılı Cd-ZnO numunesinde diğer numunelere göre tane sayısının arttığı gözlenmiş ve herhangi bir noktadan alınan tanenin büyüklüğü 21,6 nm olarak ölçülmüştür. % 0,7 Cd katkılı Cd-ZnO numunesinin herhangi bir noktasından

alınan tane büyüklüğü ise 63,5 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda Cd katkı oranının artması ile tanelerin sayısında ve büyüklüğünde artış olduğu gözlenmiştir.

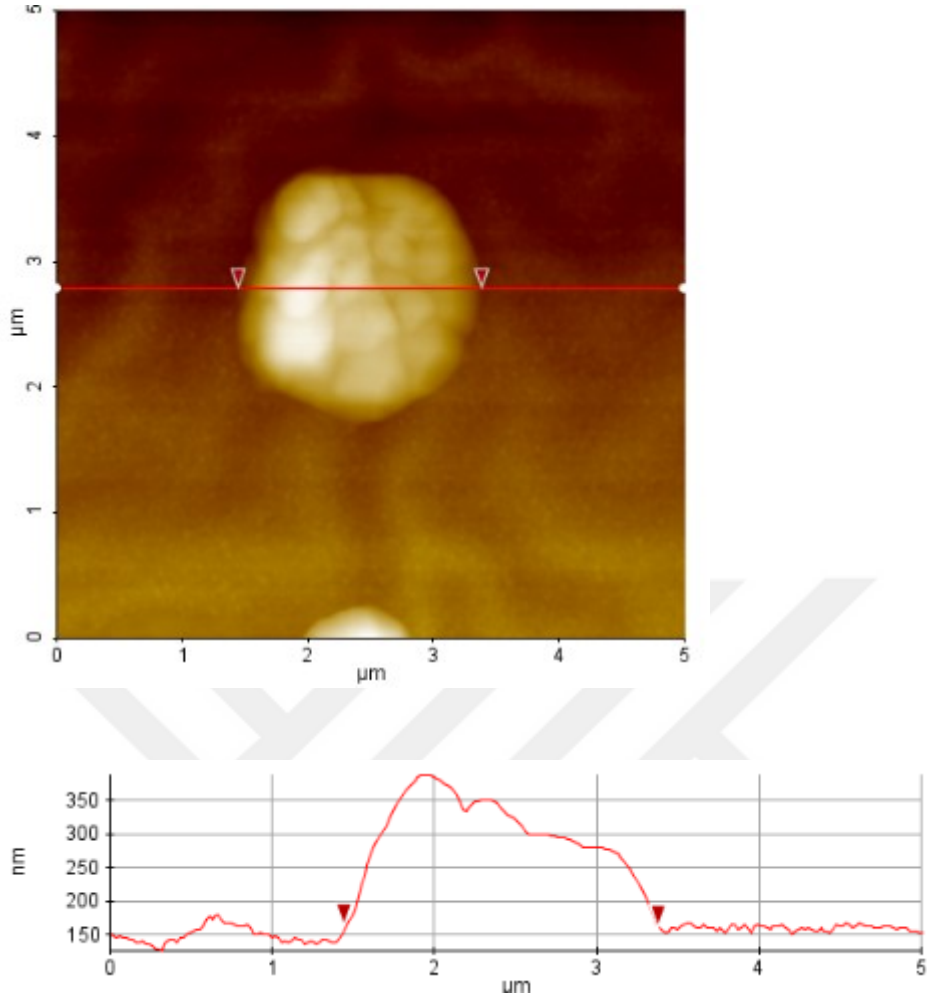
Aynı şekilde Park System XEI software AFM kullanılarak tüm film yüzeylerinin 5x5  $\mu\text{m}$  alanı içinde çekilen saf ZnO ve Cd katkılı ZnO ince filmlerin yüzey pürüzlülük ( $R_q$ ) değerleri belirlendi Şekil 9.16, Şekil 9.17, Şekil 9.18, Şekil 9.19 ve Şekil 9.20 bu filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri verilmiştir. Saf ZnO, 0,1 Cd katkılı, 0,3 Cd katkılı, 0,5 Cd katkılı ve 0,7 Cd katkılı filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla 88,1 nm, 21,2 nm, 66 nm, 48,3 nm ve 96,8 nm olarak bulunmuştur. Filmlerin pürüzlülüğünün Cd içeriğinin artmasıyla arttığı görülmüştür, pürüzlülükteki bu artış tavlama işlemi sırasında yüzey kristallerinin büyümesine ve daha küçük tanelerin kümelenmesine bağlanmıştır.



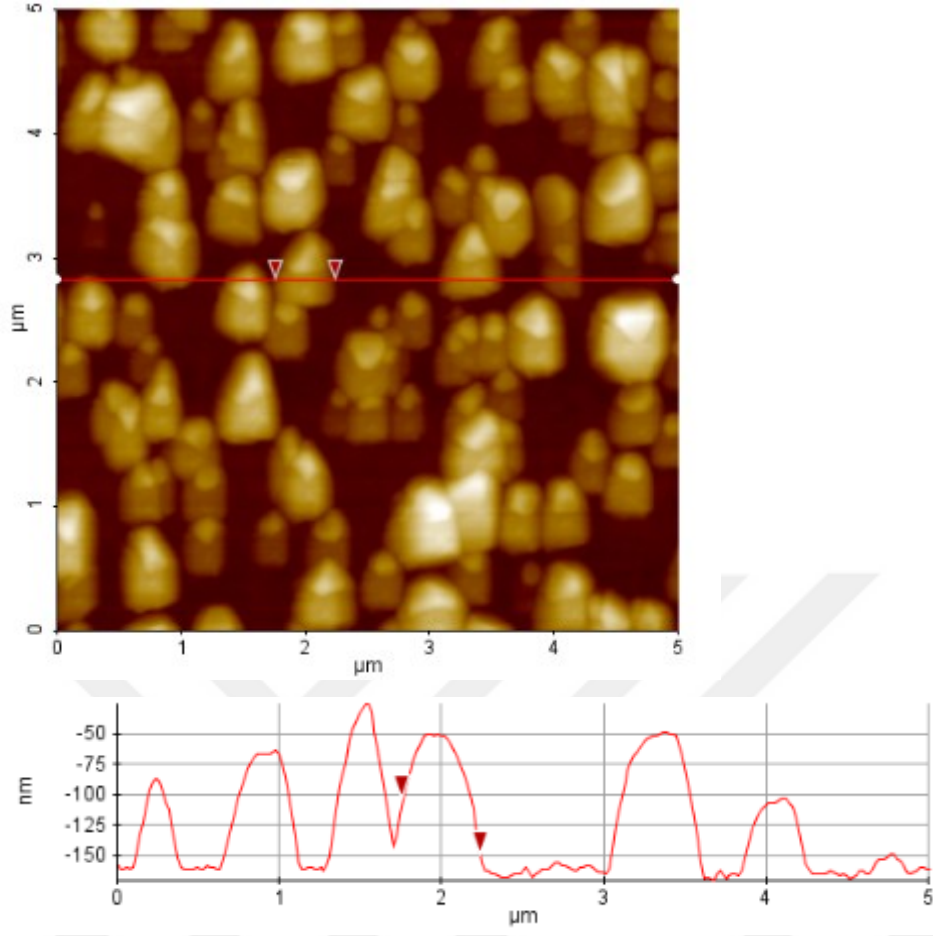
**Şekil 9.11.** Katkısız ZnO numunesinin 5x5 $\mu\text{m}$  aralığındaki AFM görüntülerinden partikül büyüklük değeri



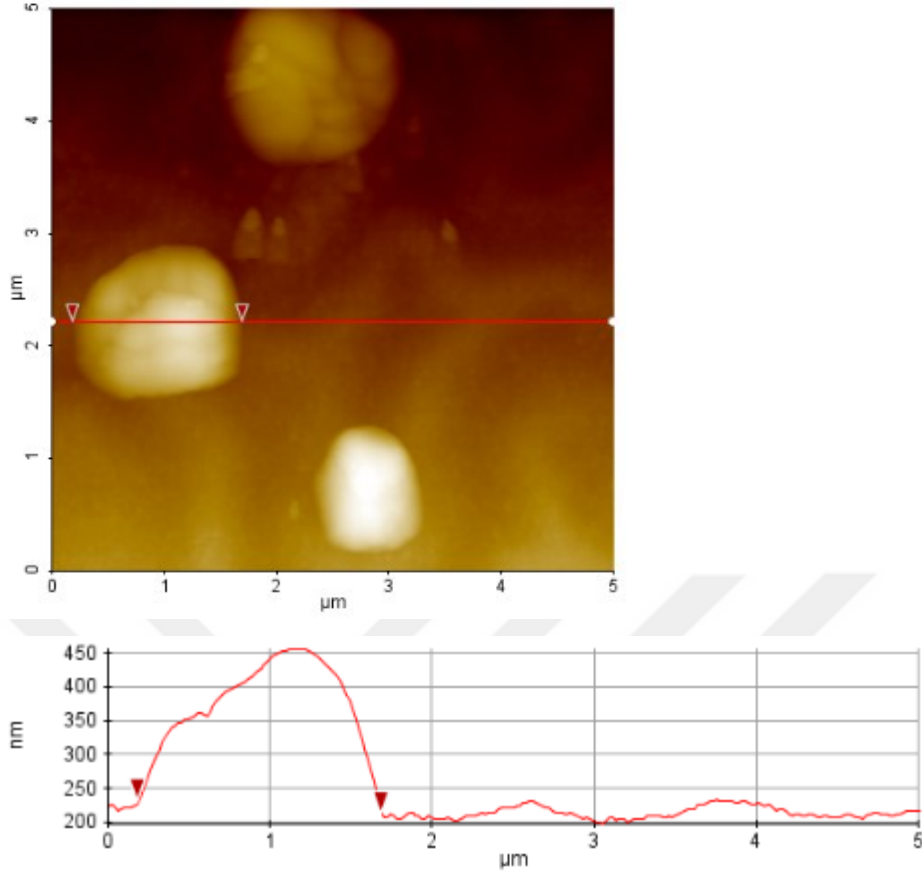
Şekil 9.12. % 0,1 Cd katkılı numunenin  $5 \times 5 \mu\text{m}$  aralığındaki AFM görüntülerinden partikül büyüklük değeri



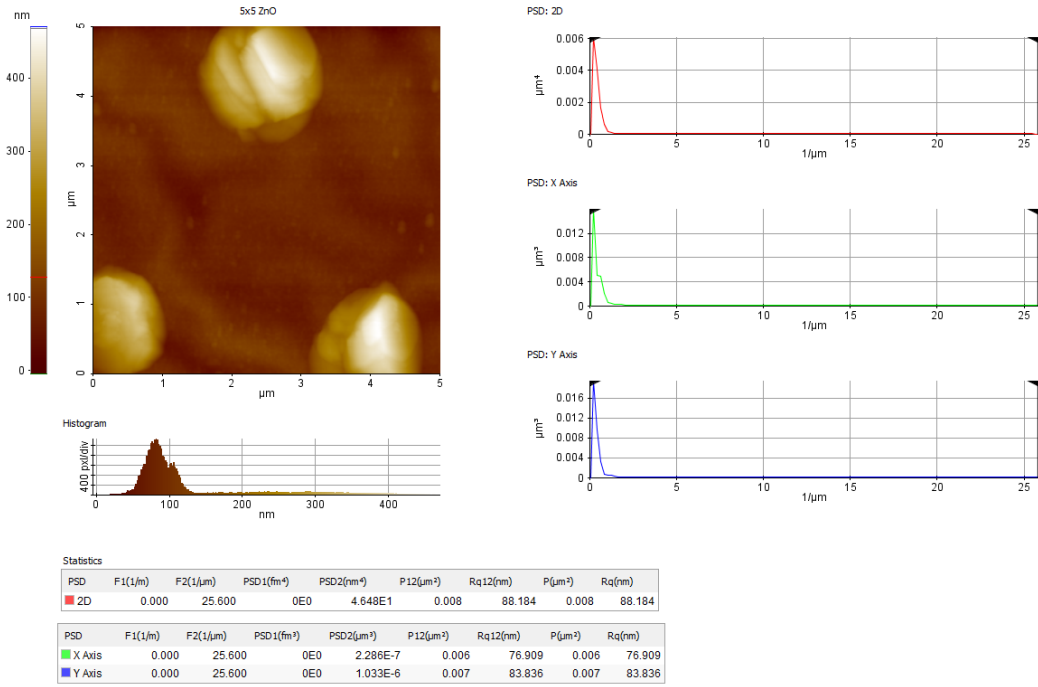
**Şekil 9.13.** % 0,3 Cd katkılı numunenin 5x5μm aralığındaki AFM görüntülerinden partikül büyüklük değeri



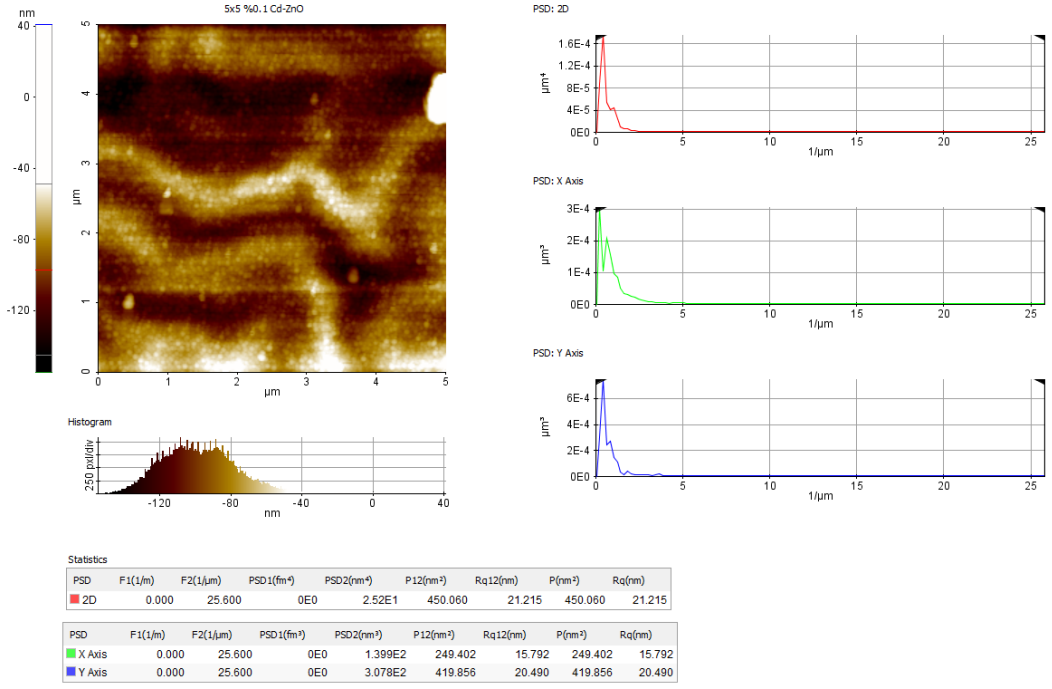
Şekil 9.14. % 0,5 Cd katkılı numunenin 5x5μm aralığındaki AFM görüntülerinden partikül büyüklük değeri



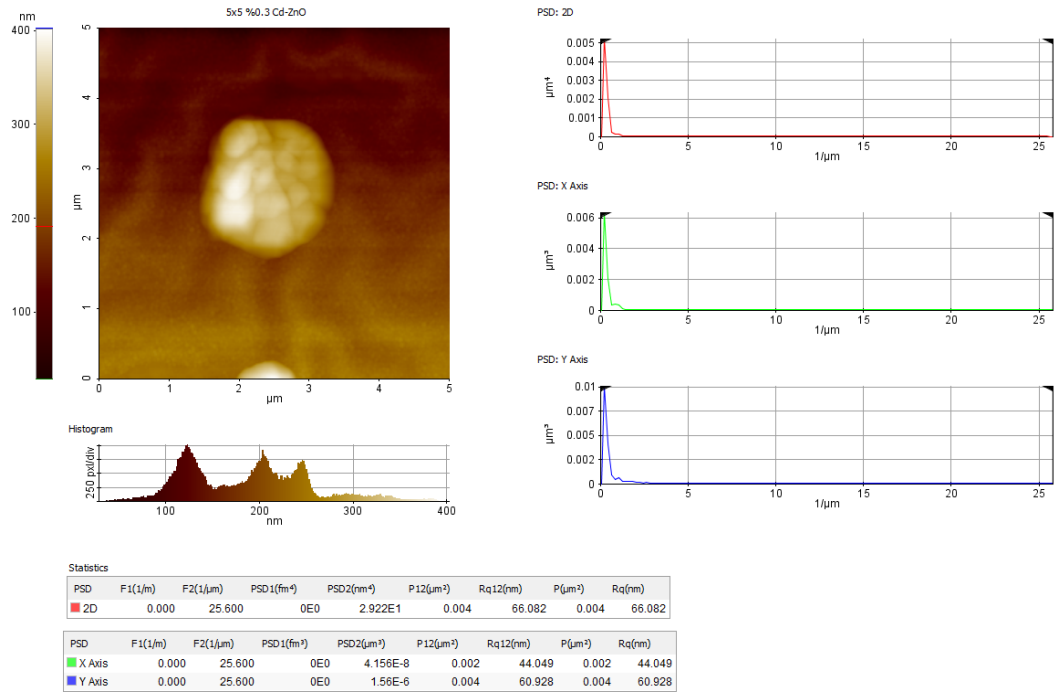
Şekil 9.15. % 0,7 Cd katkılı numunenin 5x5μm aralığındaki AFM görüntülerinden partikül büyüklük değeri



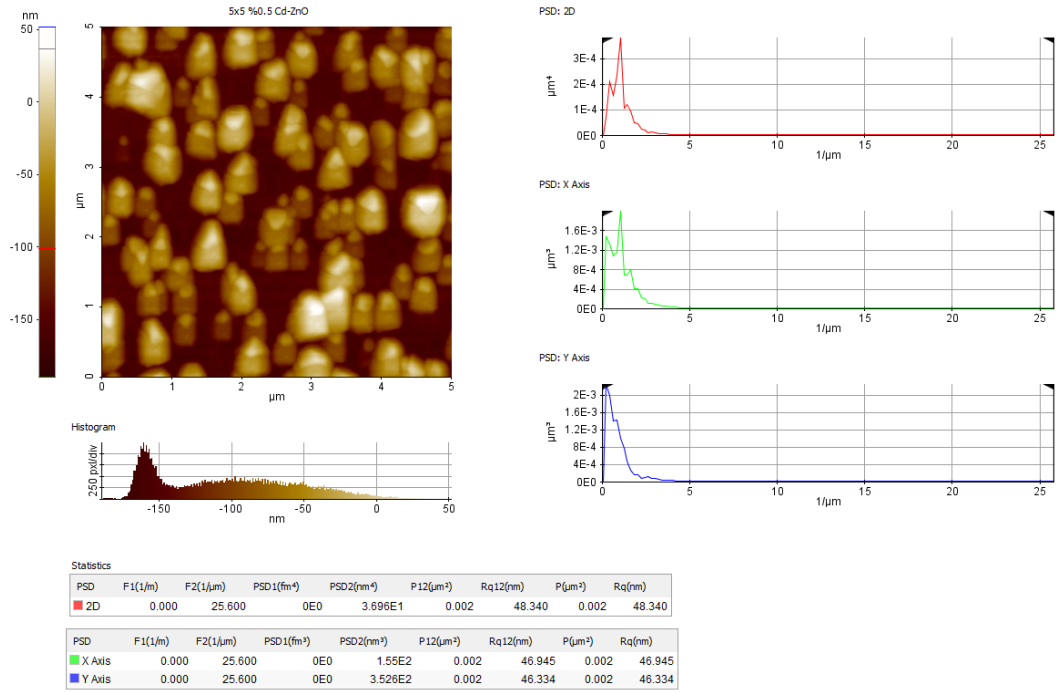
Şekil 9.16. Katkısız ZnO numunesinin 5x5μm aralığındaki AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülük değerleri



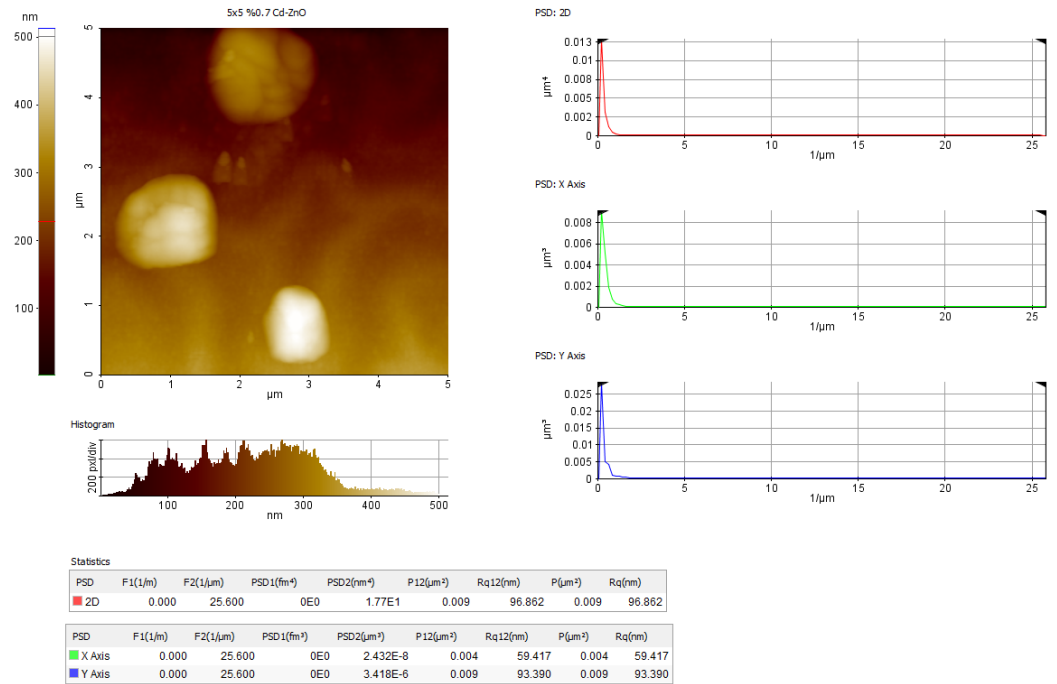
Şekil 9.17. % 0,1 Cd katkılı numunenin 5x5μm aralığındaki AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülük değerleri



Şekil 9.18. % 0,3 Cd katkılı numunenin 5x5μm aralığındaki AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülük değerleri



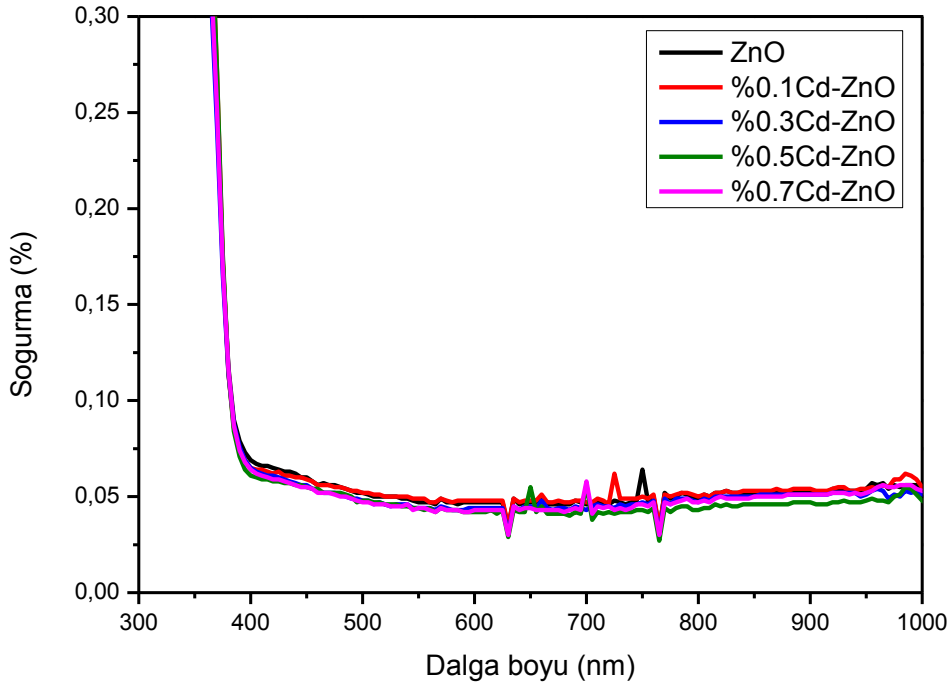
Şekil 9.19. % 0,5 Cd katkılı numunenin 5x5μm aralığındaki AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülük değerleri



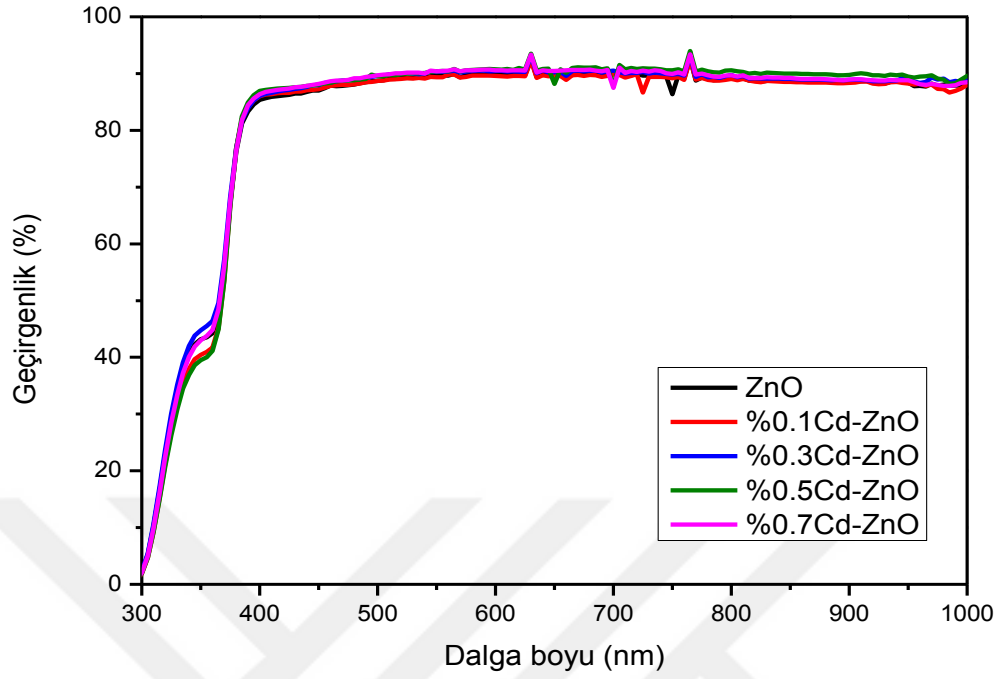
Şekil 9.20. % 0,7 Cd katkılı numunenin 5x5μm aralığındaki AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülük değerleri

## 9.2. UV-VIS Analizleri

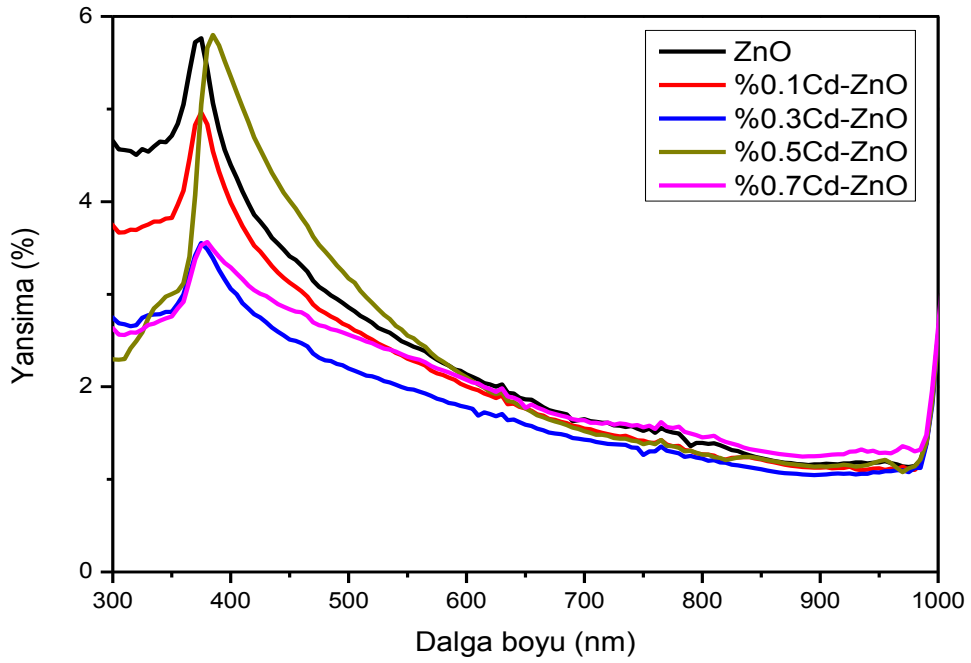
ZnO ve Cd katkılı Cd-ZnO numunelerin optik özellikleri UV- VIS analizleri ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Şekil 9.21. Katkısız ZnO ve Cd katkılı ZnO ince filmlerin soğurma spektrumlarını, Şekil 9.22. Katkısız ZnO ve Cd katkılı ZnO ince filmlerin geçirgenlik spektrumlarını ve Şekil 9.23. Katkısız ZnO ve Cd katkılı ZnO ince filmlerin yansıtma spektrumlarını göstermektedir. Numunelerde dalga boyu ile optik geçirgenlik, soğurma ve yansıtma değişimleri gözlenmiştir. Şekil 9.21 deki soğurma grafiği incelendiğinde filmlerin 350 nm ile 400 nm dalga boyu arasında daha yüksek soğurma göstermiştir. Şekil 9.22 deki geçirgenlik grafiği incelendiğinde ZnO' nun optik geçirgenliğinin % 85 in üzerinde olduğu, Cd-ZnO filmlerinin geçirgenliğinin ise % 70 -85 arasında olduğu görülmüştür. Literatürde CdO' nun optik geçirgenliğinin yaklaşık % 60 olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla Cd-ZnO filmlerinin optik geçirgenliği de % 80-90 arasında bulunmuştur. Cd konsantrasyonunun artması ile filmlerde geçirgenlik azalmıştır. Bunun sebebi ZnO dan daha küçük band enerjisine sahip CdO'nun "band to band absorbtion" sebebiyle veya film yüzeyine gelen ışığın optik saçılmasının artması sebebiyledir.



Şekil 9.21. Katkısız ZnO ve Cd katkılı ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları



Şekil 9.22. Katkısız ZnO ve Cd katkılı ZnO ince filmlerin geçirgenlik spektrumları



Şekil 9.23. Katkısız ZnO ve Cd katkılı ZnO ince filmlerin yansıtma spektrumları

Günümüzde opto elektronik devrelerin kullanımı ve teknolojisi geliştikçe, yarıiletken malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesi giderek önem kazanmaktadır. Opto elektronik devrelerin çalışma prensibi, yarıiletkenin elektronları ile malzeme üzerine gönderilen fotonların etkileşerek yarıiletken içerisinde serbest yük taşıyıcıları oluşturması işlemine dayanmaktadır. Bu yüzden, elektronların fotonlar ile etkileşmesinin incelemek, yarıiletkenlerin pratikte uygulanması ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi açısından önem kazanmaktadır [71].

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi pek çok optik olay meydana gelir.

Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen bir foton; yarıiletkenin yasak enerji aralığına ( $E_g$ ) eşit veya daha büyük bir enerjiye sahipse, bu durumda valans bandındaki bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer ve bu olay soğurma olarak adlandırılır. Lineer soğurma katsayısı  $\alpha$ ,

$$\alpha=A/d$$

İfadesi kullanılarak bulunur. Burada  $A$  absorpsiyonu ve  $d$  malzemenin kalınlığını göstermektedir.  $\alpha$ , malzemenin yoğunluğuna, gelen ışığın dalga boyuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir.

Yarıiletkenlerde dört çeşit soğurma olayı meydana gelir. Bunlar temel soğurma olayı, ışığın eksitonlar tarafından soğurulması, ışığın serbest yük taşıyıcıları tarafından soğurulması ve katkı atomları tarafından soğurulmasıdır [71].

Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen fotonlar, değerlik bandındaki elektronlar tarafından soğurulur. Soğurma sonucunda değerlik bandındaki elektronların iletim bandına geçerler. Bu bant değişimin gerçekleşebilmesi için yarıiletkene gönderilen foton demetinin yarıiletkenin yasak bant aralığından büyük yada yasak bant aralığına eşit olması gerekir şöyle ki;

$$h\nu \geq E_g$$

Olmalıdır. Burada  $h\nu$  fotonun enerjisini ve  $E_g$ 'de yarıiletkenin yasak enerji aralığıdır. Yarıiletkenlerde ikincil soğurma ise eksitonlar tarafından soğurma olayıdır.

Yarıiletkenlere bağı elektronla boşluklar birbirini Coulomb kuvvetiyle çekerler ve birbirlerinin etrafında dönmeye başlarlar. Eksitonlar tarafından soğrulma için,

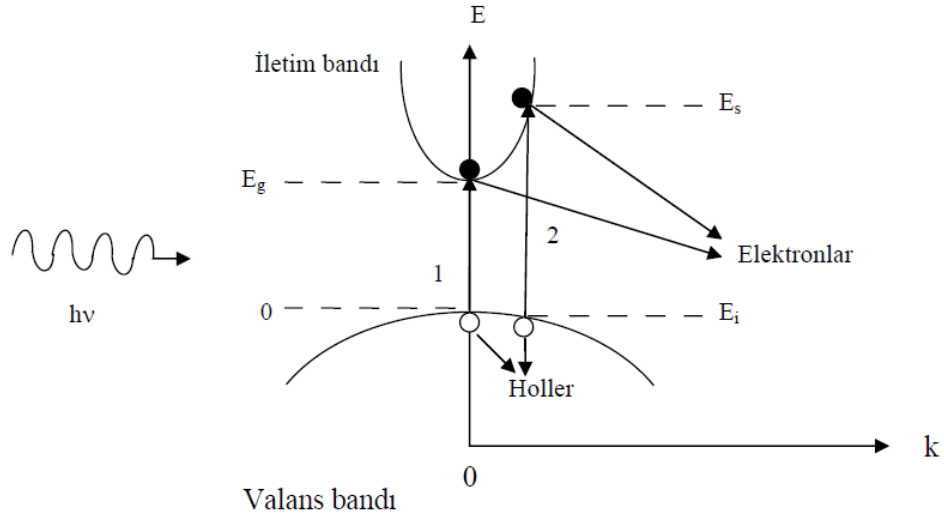
$$h\nu \geq E_g - E_{eks}$$

şartının sağlanması gerekir. Burada  $E_{eks}$  eksitonun bağlanma enerjisidir.

Üçüncül soğrulma olayında ise ışık serbest yük taşıyıcılarıyla soğrulur. Gönderilen foton enerjisi yasak bant aralığına eşit ve ya yasak bant aralığından küçük ise serbest yük taşıyıcıları aynı bant içinde daha çok daha yüksek enerji seviyelerine uyarılır ve gönderilen foton değerlik bandındaki bir boşluk ve ya iletim bandındaki bir elektron tarafından soğrulur [71].

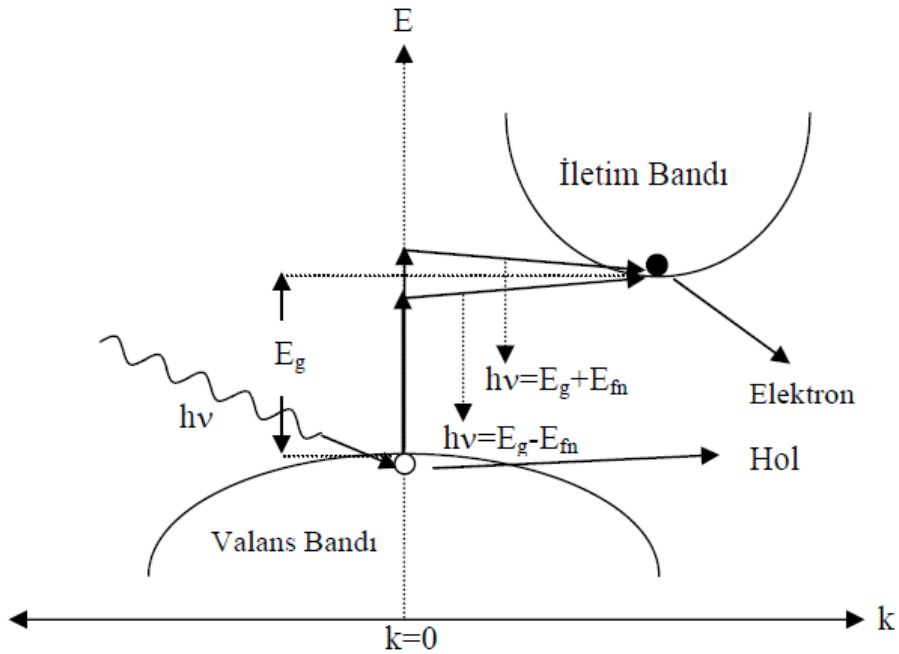
Işığın katkı atomları tarafından soğurulması da dördüncü soğrulma olayıdır. Bu olay katkılı yarı iletkenlerde meydana gelir. Bir yarı iletkene gelen foton enerjisi o yarı iletkenin sahip olduğu yasak enerji aralığından küçüktür, bu nedenle valans bandında bulunan elektron iletim bandına geçemez. Malzemeye gönderilen fotonların enerjisi bir elektronu daha yüksek enerji seviyesine çıkaramayacak kadar düşükse soğrulma yerine geçirilir ve malzemenin saydam olarak davranmasını neden olurlar. Geçirgenlik geçen ışık Şiddetinin gelen ışık Şiddetine oranıdır ve T ile gösterilir. Malzeme ile fotonların etkileşmesi sonucu meydana gelen diğer bir optik olayda yansımadır. Yansıma, malzeme yüzeyinden yansıyan ışık Şiddetinin gelen ışık Şiddetine oranıdır ve R ile gösterilir. Malzeme düzgün bir yüzeye sahipse ve gelen fotonlar düşük enerjiliyse, fotonların bir kısmı malzeme yüzeyinden yansıtılır.

Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından faydalanılarak belirlenen diğer bir parametre ise yasak enerji aralığıdır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının direkt olarak belirlenmesinde belkide en basit yöntem temel soğurma spektrumundan faydalanmak optik metodu kullanmakta. Enerjisi bilinen bir foton tarafından valans bandından iletim bandına uyarılması olarak bilinen ve soğurmanın keskin bir artış gösterdiği bölge temel soğurma bölgesi olarak tanımlanır. Temel soğurma sınırında yarıiletkenlerde doğrudan band geçişi ve dolaylı band geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı meydana gelebilir. Doğrudan band yapılı yarıiletkenlerde valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji momentum uzayında aynı k değerindedir. Bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için, enerjisi yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına eşit yada daha büyük olan bir fotonu soğurması gerekir. CdS, ZnS ve GaAs gibi malzemeler doğrudan band yapısına sahip malzemelerdir.



Şekil 9.24. Bir yarıiletkenkte doğrudan band geçişi

Dolaylı band yapılı yarıiletkenlerde ise valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji-momentum uzayında aynı  $k$  değerinde değildir. Bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için, bir fotonun absorblanması veya salınması gerekir [71].



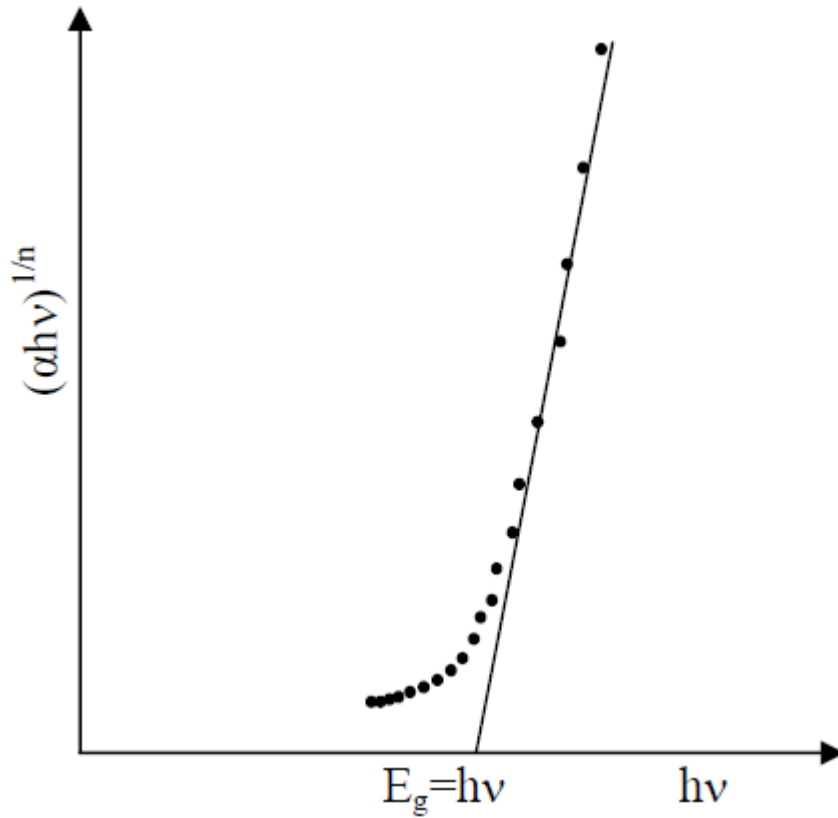
Şekil 9.25. Bir yarıiletkenkte dolaylı band geçişi

Direkt band geçişte soğurma katsayısı ( $\alpha$ ) ile gelen fotonun enerjisi ( $h\nu$ ) arasındaki bağıntı

$$\alpha \sim (h\nu - E_g)^n$$

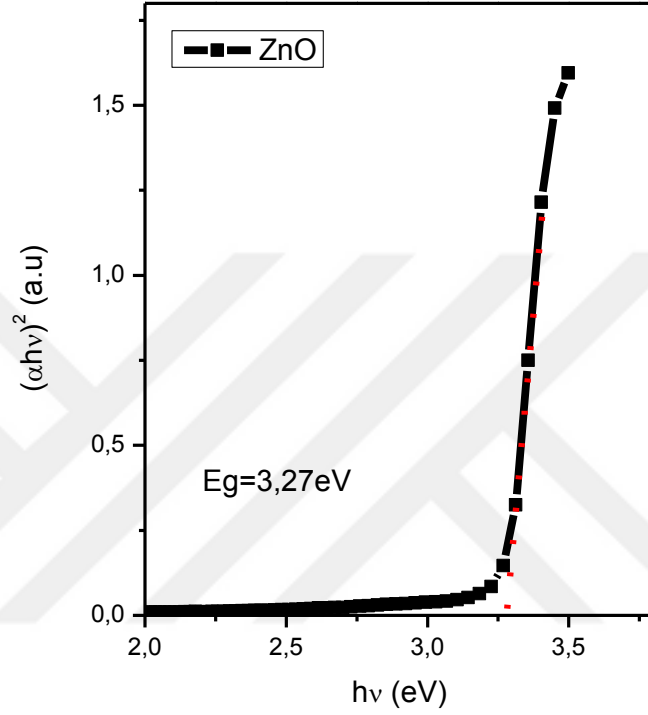
ile verilir. Burada  $n_0$  kırılma indisidir ve direkt band geçişli bir yarıiletken için geçişin izinli veya izinsiz olmasına bağlı olarak  $n=1/2$  veya  $n=3/2$  dir.

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde kullanılan optik metot aynı zamanda optik geçiler hakkında da bilgi verir. Bu metotta yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiğinden bulunur. Bu değişimin lineer kısmının doğrultusunun  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^2=0$  „da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir



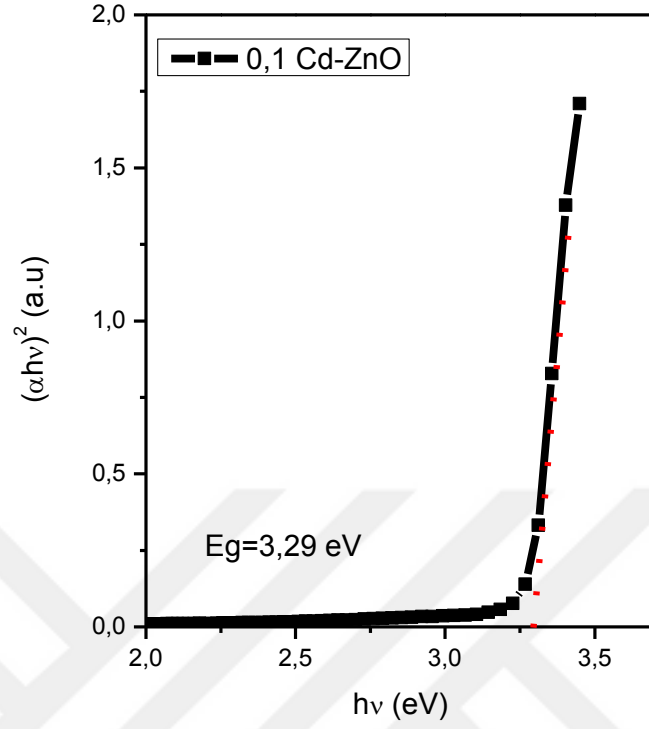
Şekil 9.26. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi

Şekil 9.27’ de katkısız ZnO numunesinin  $(\alpha h\nu)^2$  ‘nin  $h\nu$  ( foton enerjisi)’ ne göre değişimi görülmektedir. Grafiğin linear bölgesinin  $h\nu$ ’yi kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. Katkısız ZnO numunesi için yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) 3.27 eV olarak bulunmuş olup literatürle uyumludur.



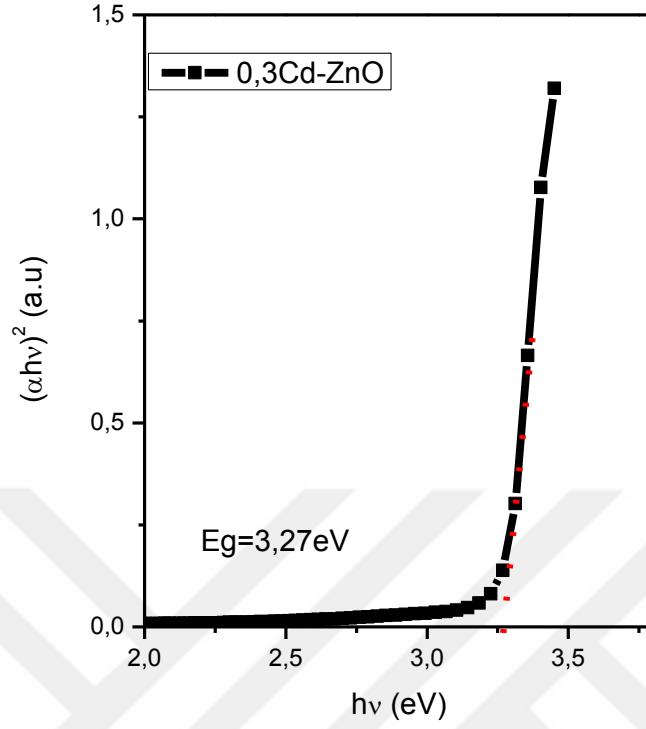
Şekil 9.27. ZnO numunesinin  $(\alpha h\nu)^2$ -E grafiği

Şekil 9.28’ de 0,1 Cd katkılı ZnO numunesinin  $(\alpha h\nu)^2$  ‘nin  $h\nu$  ( foton enerjisi)’ ye göre değişimi görülmektedir. Grafiğin linear bölgesinin  $h\nu$ ’yi kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. 0,1 Cd katkılı ZnO numunesi için yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) 3.29 eV olarak bulunmuş olup, yasak enerji aralığında katkılamayla bir miktar değişim olduğu gözlenmiştir.



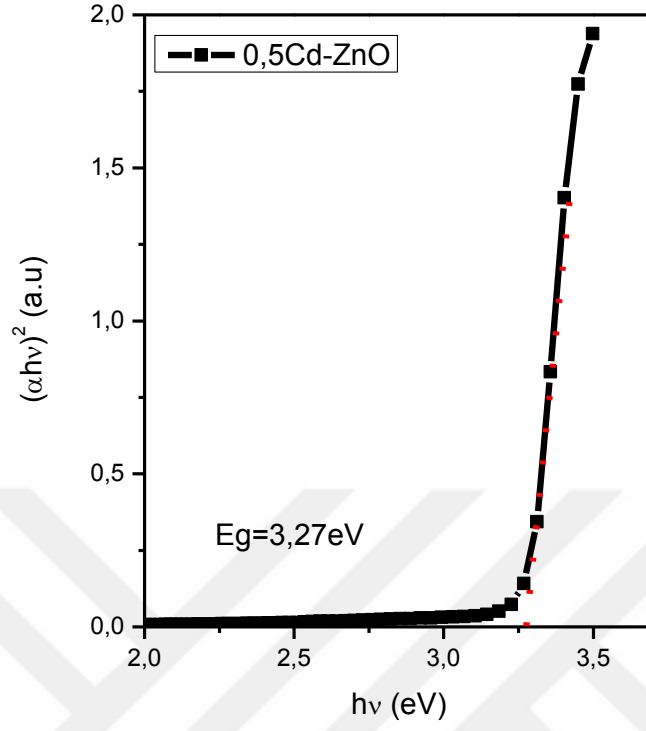
Şekil 9.28. 0,1 Cd-ZnO numunesinin  $(\alpha hv)^2$ -E grafiği

Şekil 9.29' da 0,3 Cd katkılı ZnO numunesinin  $(\alpha hv)^2$  'nin  $hv$  ( foton enerjisi)' ye göre değişimi görülmektedir. Grafiğin lineer bölgesinin  $hv$ 'yi kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. 0,3 Cd katkılı ZnO numunesi için yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) 3.27 eV olarak bulunmuştur.



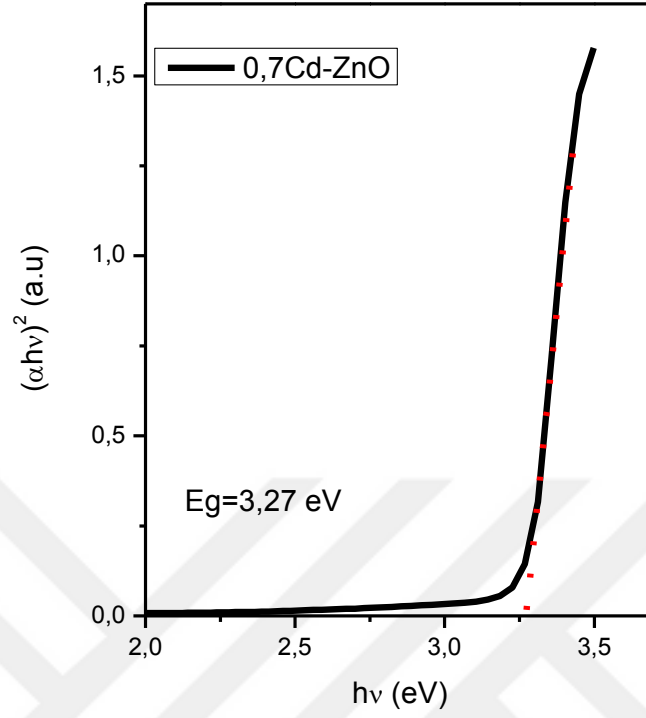
Şekil 9.29. 0,3Cd-ZnO numunesinin  $(\alpha h\nu)^2$ -E grafiği

Şekil 9.30' da 0,5 Cd katkılı ZnO numunesinin  $(\alpha h\nu)^2$  'nin  $h\nu$  ( foton enerjisi)' ye göre değişimi görülmektedir. Grafiğin lineer bölgesinin  $h\nu$ 'yi kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. 0,5 Cd katkılı ZnO numunesi için yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) 3.27 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 9.30. 0,5 Cd-ZnO numunesinin  $(\alpha h\nu)^2$ -E grafiği

Şekil 9.31' de 0,7 Cd katkılı ZnO numunesinin  $(\alpha h\nu)^2$  'nin  $h\nu$  ( foton enerjisi)' ye göre değişimi görülmektedir. Grafiğin lineer bölgesinin  $h\nu$ 'yi kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. 0,7 Cd katkılı ZnO numunesi için yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) 3,27 eV olarak bulunmuştur.

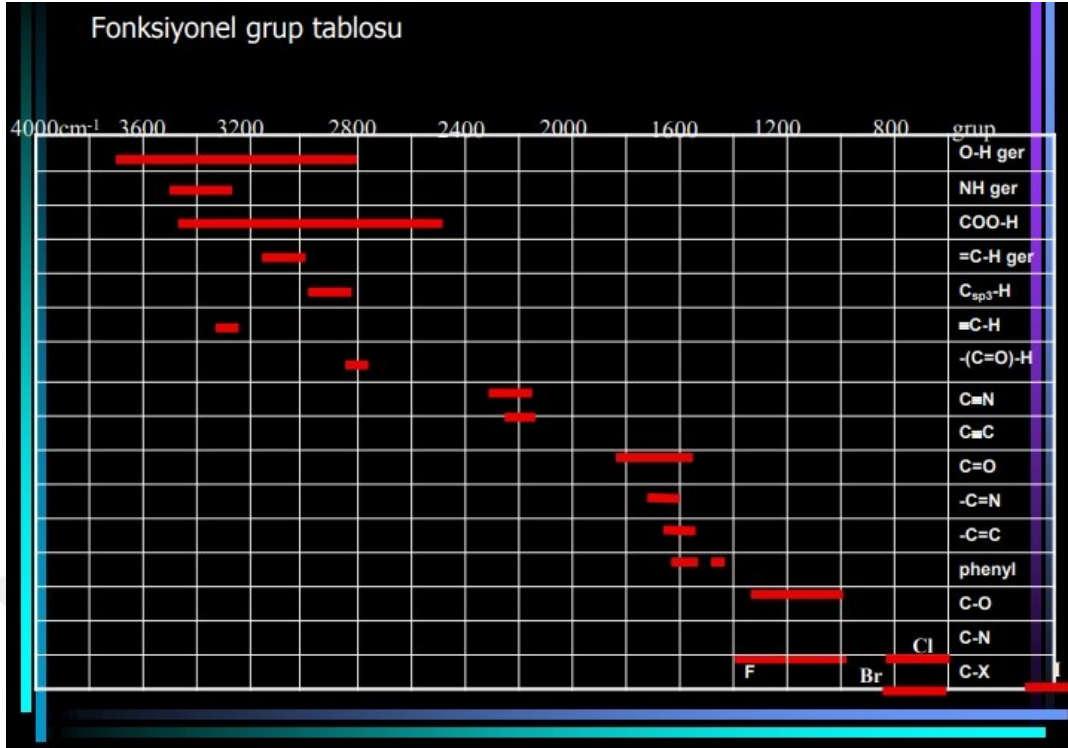


Şekil 9.31. 0,7 Cd-ZnO numunesinin  $(\alpha hv)^2$ -E grafiği

### 9.3. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

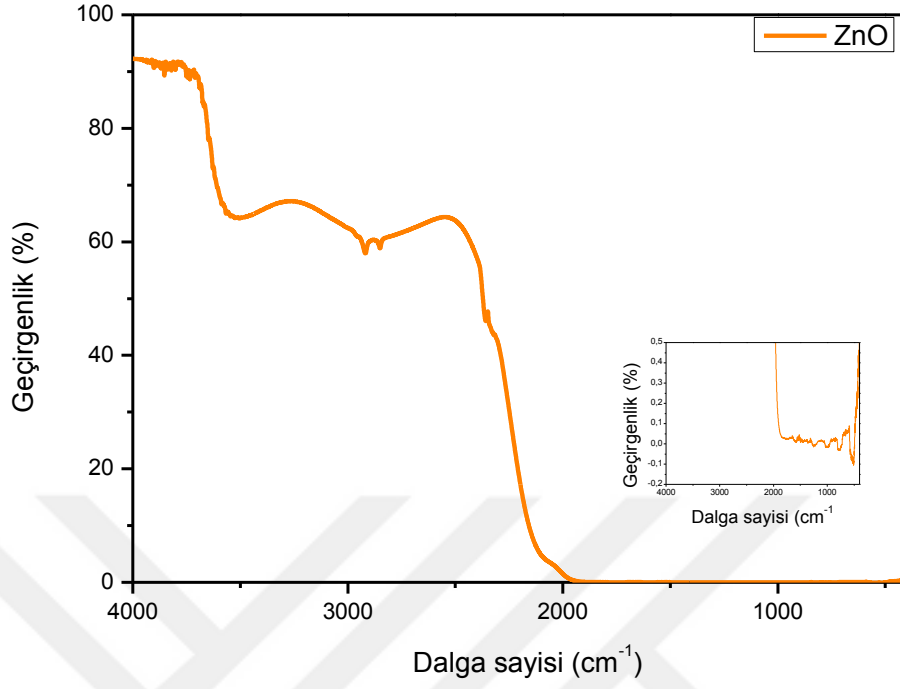
Bu yöntem ile, çözelti halindeki inorganik bileşiklerin moleküler bağ yapısının analizi yapılarak; moleküller içindeki gruplar, katkılanan bileşiğin yapıdaki bağları nasıl etkilediği belirlenebilir. FT-IR, bir malzemede kimyasal bağ ile ilgili bilgileri elde etmek için kullanılan bir tekniktir. Bant konumları ve emme tepe sayısı, kristal yapıya , kimyasal yapıya ve filmlerin morfolojisine de bağlıdır [72] .

Bir Fourier spektroskopisi uygulanarak veriler zaman alanından frekans alanına aktarılır, aktarılan veriler farklı frekanslarda oluşan soğurma grafiğine geçirilir. Molekülde oluşan grupların ve piklerin belirlenmesi korelasyon tablosu adı verilen tablolar incelenerek yorumlanmalıdır [73].

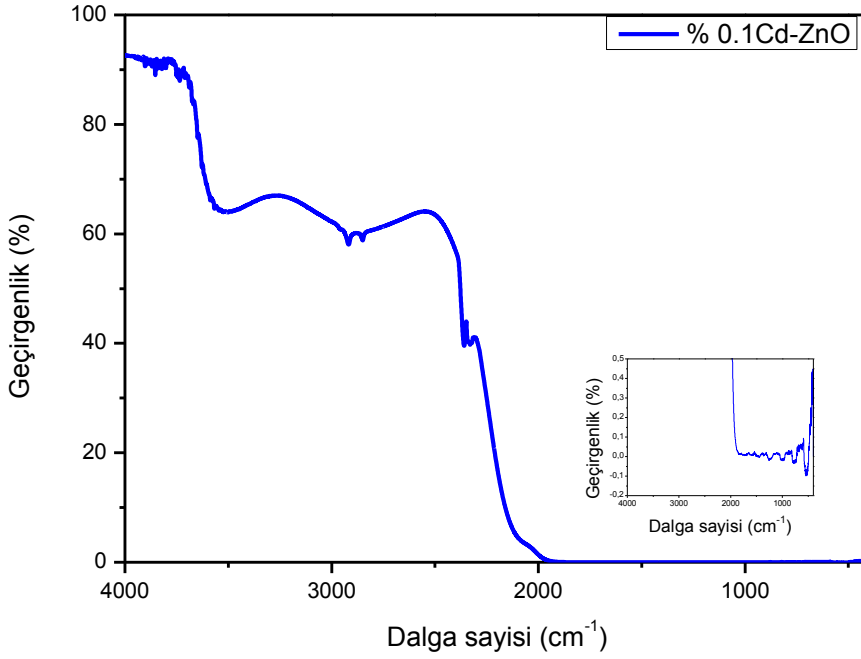


Şekil 5.46. Korelasyon tablosu [73].

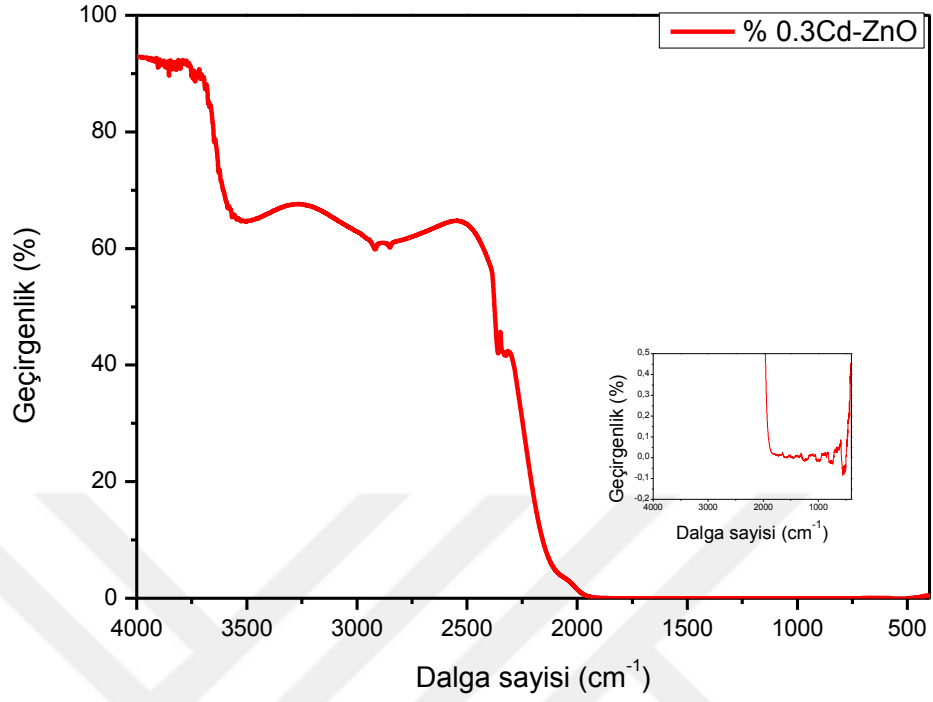
Şekil 9.32' de, katkısız ZnO ince filmlerin FT-IR spektrumu verilmiştir. 2800 cm<sup>-1</sup> civarında görülen emme bantları, Zn-O kafesinde su molekülünün normal polimerik O-H titreşimine bağlandı. ZnO yüzeyinde emilen su moleküllerinin H-O – H titreşimini bükme için 3600 cm<sup>-1</sup> civarında küçük bir bant atanır [74]. Cd katkılı ZnO ince filmlerinin (Şekil 9.33, Şekil 9.34, Şekil 9.35 ve Şekil 9.36) FT-IR spektrumlarına bakıldığında da benzer bantlar gözlemlenmektedir.



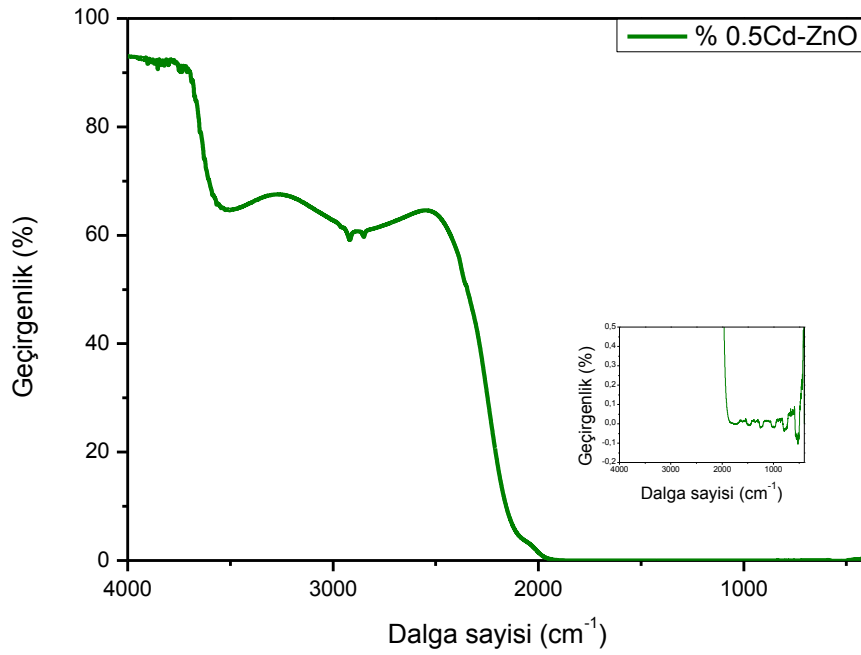
Şekil 9.32. Katkısız ZnO numunesinin FTIR analizi



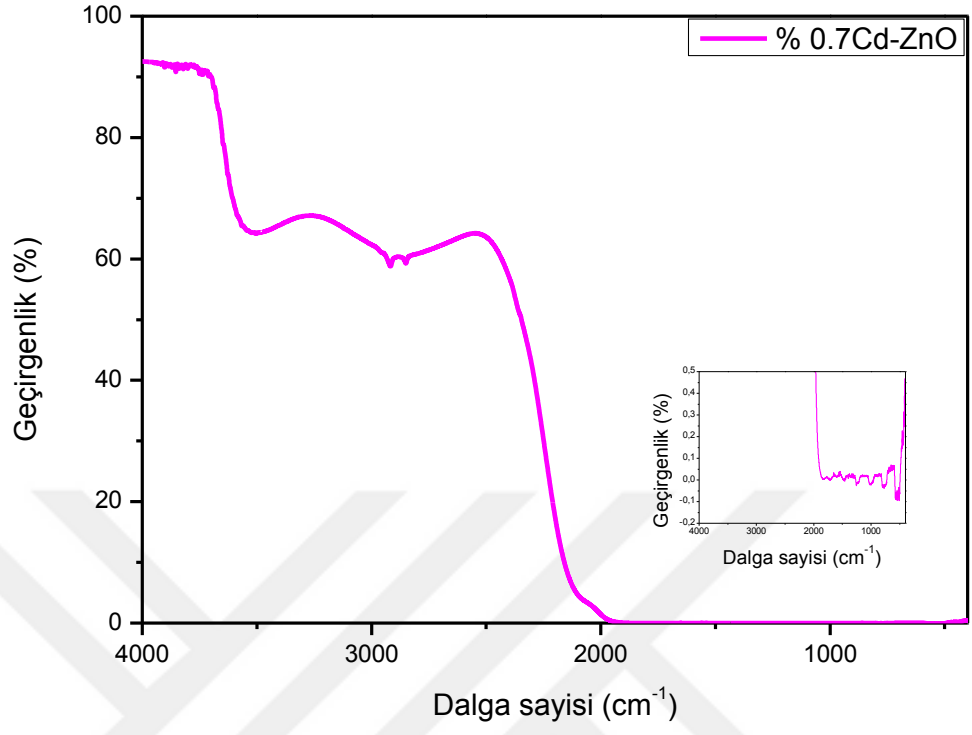
Şekil 9.33. 0,1 Cd-ZnO numunesinin FTIR analizi



Şekil 9.34. 0,3 Cd-ZnO numunesinin FTIR analizi



Şekil 9.35. 0,5 Cd-ZnO numunesinin FTIR analizi



Şekil 9.36. 0,7 Cd-ZnO numunesinin FTIR analizi

## 10. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çinkonun doğada bol miktarda bulunması ve ucuz bir malzeme oluşu çinko oksit ince filmlerin maliyetini düşürmektedir. Çinko oksit filmlerin görünür ışık bölgesinde saydam oluşu nedeniyle saydam iletken malzeme olarak çok büyük ilgi görmektedir. Son zamanların en ilgi uyandıran materyal olarak üretilen güneş pillerinde özellikle ışık yansıtma ve saydam olma özelliğiyle göze çarpan ZnO malzemeleri bu avantajları sebebiyle bizim de üzerinde durulması gereken bir ürün olması gerektiğine karar vermemizi sağladı.

Çalışmamızda sol-jel ince film üretim yönteminin döndürerek kaplama (spin coating) türü kullanılarak katkısız ve %0.1, %0.3, %0.5, ve % 0.7 Cd katkılı ZnO ince filmler elde edilmiştir. Elde ettiğimiz ince filmlerin optiksel (UV), iletkenlik ve yüzey morfolojisi (AFM) ölçümleri yapılmıştır. Optiksel ölçümler sonucunda elde ettiğimiz ince filmler görünür bölgede %80-%90 aralığında yüksek bir geçirgenlik vermiştir. Cd içeriğinin artmasıyla yasak enerji aralığının önce arttığı, daha sonra sabit kaldığı görülmüştür.

Bu çalışmanın sonunda önerilerimiz şunlardır:

- Çalışma farklı Cd oranlarıyla tekrarlanarak bu katkı oranlarının morfolojik ve optik özelliklere etkisi incelenebilir,
- Yapılan çalışmada detaylı XRD analizleri yapılarak faz dönüşümleri tespit edilebilir,
- Üretilen numunelerin elektriksel özellikleri incelenebilir,
- Numune üretim esnasındaki sol – jel döndürme kaplama parametreleri değiştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Enderby, J. and Dowling, A.,** 2004. Nanoscience and nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report , London.
- [2] **Ates, H.,**2015. Nano Parçacıklar ve Nano Teller. *GU J Sci Part:C* , 3(1)(437-442).
- [3] **Yazıcı, E.,** 2009.Ultrasonik sprey piroliz tekniğiyle küresel gümüş nano-parçacıklarının üretimi, *Yüksek Lisans Tezi* , İ.T.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü.
- [4] **Lines M.G.,** 2008. Nanomaterials for Practical Functional Uses, *Journal of Alloys and Compounds*, 449, 242-245.
- [5] Nanoteknolojinedir.com,<http://nanoteknolojinedir.com/upload/files/201303190540Nanoteknoloji-ve-uygulamalari.pdf>, Erişim 2 Mayıs 2015.
- [6] **Doğan, G.,** 2007. Mikro Ve Nano Hızlı Prototipleme, *Yüksek Lisans Tezi*, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **Scenihhr,** 2006. The appropriateness of Existing Methodologies to Assess the Potential Risks Associated with Engineered and Adventitious Products of Nanotechnologies, *Committee Opinion*, 58-59.
- [8] **Menceloğlu, Y. Z., Kırca, M. B.,** 2008. Nanoteknoloji ve Türkiye, *TÜSİAD*, Yayın No -T/2008-11/474.
- [9] NSTC, 2007. The National Nanotechnology Initiative – Strategic Plan, Executive Office of the President of the United States.
- [10] **Jon, J. K.,** 2006: Functional Fillers and Nanoscale Minerals, ISBN 0873352475, 9780873352475, 33.
- [11] **Bushan B.,** 2010. *Handbook of Nanotechnology*, Third Edition, ISBN: 978-3-642-02524-2.
- [12] **Koch, C. C.,** 2003.Top-Down Synthesis of Nanostructured Materials; Mechanical and Thermal Processing Methods, *Rev.Adv.Mater.Sci*, 5, 91-99.
- [13] **Ateş, H., Bahçeci E.,** 2015. Nanomalzemler için üretim yöntemleri, *GU J Sci, Part C*, 3(2):483-499.
- [14] **Sarıtaş, S., Türker, M. ve Durlu, N.,** 2007. Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, *Toz Metalurjisi Derneği*, ISBN: 978-975-92463-2-7.

- [15] **Luther, W.**, 2004. International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology.
- [16] **Randy, V. W. and Gordon, M. B.**, 2003. Flame Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes and Nanofibers, NASA/CP-212376/REV1.
- [17] **Goddard, W.A., Brenner, D.W., Yshevski, Iafrate, S.E., G.J. (Eds.)**, 2002. *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology* (CRC Press, Boca Raton.
- [18] **Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Su, L.T. and Ng, S.H.**, 2001. Flame Synthesis of Nanoparticles, *Chemical Engineering Research & Design*, 82, 1444-1452.
- [19] **Arthur, J. R.**, 2002. Molecular Beam Epitaxy, *Surface Science* 500, 189–217.
- [20] Willems and van der Willenberg (W & W), NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles, November 2005.
- [21] **Nascimento, J.**, <http://ciencia.me/nanotecnologia-nanomateriais/?lang=tr>, Erişim 3 Ocak 2015.
- [22] **Dolgaev, S.I, Simakin, A.V., Voronov, V.V, Shafeev, G.A., Bozon-Verduraz, F.**,2002. Nanoparticles Produced by Laser Ablation of Solids in Liquid Environment, *Applied Surface Science*, Volume 186, Issues 1–4, Pages 546–551.
- [23] **Göksu, E.**, 2016. Sol-jel yöntemiyle Antibakteriyel ince film kaplanması, *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [24] **Hench, L.L.**, 1997. Sol-Gel Technology in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol:22 497-528.
- [25] **Brinker, C.J.**, 1990. Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing, Eds., Brinker, C.J. and Scherer, G.W., Academic Press, Boston.
- [26] **Şahin, S.** 2011. Medikal Alanda Kullanılan Tekstillerde Anti bakteriyel Etkiler İçin Sol-Jel Uygulamaları. *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [27] **Evcin, A.**, 2006. Sol-Jel Proseslerine Giriş Ders Notları. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon.
- [28] **Efendiler H.**, 2006. TiO<sub>2</sub> İnce Filmler İle Kaplanmış Yüzeylerin Staphylococcus aureus' a Karşı Fotokatalitik Bakterisidal Etkilerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [29] **Hasançebi Ö.**, 2006. Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [30] **Bardakçı S.**, 2007. Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanan TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [31] URL-<http://www.muhendisbeyinler.net/gumusun-antibakteriyel-ozelligi-kullanimi>.
- [32] **Gündüz, T.**, 2005. Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [33] **Miessler, G.L. ve Tarr, D.A.**, 2009. İnorganik Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara
- [34] URL-1, tr. scribd.com, 2012
- [35] URL-2, www.acikders.org.tr, 2012
- [36] **Akyüz, İ.** 2005. CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri, *Katıhal Fiziği Doktora Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Tokat.
- [37] **Erdoğan, N. H.**, 2010. P- tipi çinko oksit (ZnO) yarıiletken ince filminin atmalı katodik vakum ark depolama yöntemi ile elde edilmesi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [38] **Özgür, Ü., Aliyov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., ve Morkoç, H.**, 2005. A 105 comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of applied physics*, 98, 041301.
- [39] **Gulino, A., Tabbi, G.**, 2005. CdO thin films: a study of their electronic structure by electron spin resonance spectroscopy, *Applied Surface Science*, 322-327.
- [40] **Ramakrishna Redy, K.T., Shanthini, G.M., Johnston, D. and Miles, R.W.**, 2003. Highly transparent and conducting CdO films grown by chemical spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 427, 397-400.
- [41] **Serbetçi, Z., Gupta, R.K., Yakuphanoğlu, F.**, 2012. Preparation and characterization of nanorods Sb doped CdO films by sol-gel technique, *Journal of Alloys and Compounds*, 515.
- [42] **Gupta, R.K., Cavas, M. ve Yakuphanoglu, F.**, 2012. Structural and optical properties of nanostructure CdZnO films, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 95, 107–113.
- [43] **Trilok K. Pathak, Jeevitesh K. Rajput, Vinod Kumar, L.P. Purohit, H.C. Swart, R.E. Kroon**, 2017. Transparent conducting ZnO-CdO mixed oxide thin films grown by the sol-gel method, *Journal of Colloid and Interface Science* 487, 378–387.

- [44] **A.M. El Sayed, Taha, S., Said, G., Yakuphanoglu, F.** 2014. Controlling the structural and optical properties of nanostructured ZnO thin films by cadmium content, *Superlattices and Microstructures* , 65,35–47.
- [45] **Mosquera, E., Ignacio del Pozo, Morel, M.** 2013. Structure and red shift of optical bandgap in CdO–ZnO nanocomposite synthesized by the sol gel method, *Journal of Solid State Chemistry* 206 (2013) 265–271.
- [46] **I.S. Yahia, G.F. Salem, Javed Iqbal, F. Yakuphanoglu,**2017. *Physica B*, 511, 54–60.
- [47] **Leta T. Jule, Francis B. Dejene, Abdub G. Ali, Kittessa T. Roro, Aiat Hegazy, Nageh K. Allam, Essam El Shenawy,** 2016. *Journal of Alloys and Compounds* 687, 920-926.
- [48] **A. Abdolazadeh Ziabari, F.E. Ghodsi,** 2011. *Journal of Alloys and Compounds* 509, 8748– 8755.
- [49] **F. Dagdelen , Z. Serbetci , R.K. Gupta, F. Yakuphanoglu,** 2012. Preparation of nanostructured Bi-doped CdO thin films by sol–gel spin coating method, *Material letters*, doi:10.1016/j.matlet.2012.04.087.
- [50] **W.E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, S. Al-Heniti, S. Al-Ameeraet al.,** 2010. The influence of temperature on the structure of Cd-doped ZnO nanopowders, *Journal of Alloys and Compounds*, 491,742–746.
- [51] **U. N. Maiti · P. K. Ghosh · Sk. F. Ahmed · M. K. Mitra ·K. K. Chattopadhyay,** 2007. Structural, optical and photoelectron spectroscopic studies of nano/micro ZnO: Cd rods synthesized via sol-gel route, *J Sol-Gel Sci Techn.* 41,87–92
- [52] **Ch Venkata Reddy , B. Babu, Jaesool Shim,** 2018. Synthesis, optical properties and efficient photocatalytic activity of CdO/ZnO hybrid nanocomposite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 112 , 20–28.
- [53] **K. Karthik, S. Dhanuskodi, C. Gobinath, S. Sivaramakrishnan,** 2015. Microwave-assisted synthesis of CdO–ZnO nanocomposite and its antibacterial activity against human pathogens, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 139, 7–12.
- [54] **Kartikey Verma, Babulal Chaudhary, Vijay Kumar, Vishal Sharma, Mahendra Kumar,** 2017. Investigation of structural, morphological and optical properties of Mg: ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating method, *Vacuum* 146, 524-529.

- [55] **Vinod Kumar, Neetu Singh , R.M. Mehra, Avinashi Kapoor, L.P. Purohit , H.C. Swart**, 2013. Role of film thickness on the properties of ZnO thin films grown by sol-gel method, *Thin Solid Films* , 539 , 161–165.
- [56] **Thirumoorthi, M., Thomas, J., Prakash, J.**, 2016. A study of Tin doping effects on physical properties of CdO thin films prepared by sol–gel spin coating method, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4, 39–45.
- [57] **.Mia, M.N.H., Pervez, M.F., Khalid Hossain, M., Reefaz Rahman, M. Jalal Uddin, M.A. Al Mashud, H.K. Ghosh, Mahbul Hoq** , 2017. Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method, *Results in Physics* 7, 2683–2691.
- [58] **Dahnoun, M., Attaf, A., Saidi, H., Yahia, A., Khelifi, C.**, 2017. Structural, optical and electrical properties of zinc oxide thin films deposited by sol-gel spin coating technique, *Optik* ,134, 53–59.
- [59] **Khan, M.I., Bhatti, K.A., Qindeel, R., Alonizan, N., Althobaiti, H.S.**, 2017. Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique, *Results in Physics* , 7, 651–655.
- [60] **Nilam B. Patil, Amol R. Nimbalkar, Maruti G. Patil**, 2018. ZnO thin film prepared by a sol-gel spin coating technique for NO<sub>2</sub> detection, *Materials Science & Engineering B*, 227, 53–60.
- [61] **Akshay Chavana, Shivaraj B.W ,H. N. Narasimha Murthya, Vivek A, Vijaya Hollaa, Sushanth Shandily, M. Krishnaa, B. S. Satyanarayana**, 2015. Parametric Study of sol gel technique for fabricating Zn Thin Films, *Procedia Materials Science* ,10, 270 – 278.
- [62] **Zayed A. Alahmed, H.A. Albrithen, Ahmed A. Al-Ghamdi, Yakuphanoglu, F.**, 2015. Optical band gap controlling of nanostructure Mn doped CdO thin films prepared by sol–gel spin coating method, *Optik*, 126, 575–577.
- [63] **Turgut, G., Tatar, D.**, 2017. Investigation of physical, electrical and optical properties of sol-gel deposited Sc-loaded CdO films, *Optik*, 145, 292–303.
- [64] **Ganjani, Z., Jamali-Sheini, F., Yousefi, R.**, 2016. Electrochemical synthesis and physical properties of Sn-doped CdO nanostructures, *Superlattices and Microstructures*, 100, 988-996.

- [65] **Ilıcan, S., Caglar, Y., Caglar, M., Yakuphanoglu, F.,** 2008. Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol–gel process, *Applied Surface Science*, 255, 2353–2359.
- [66] **Soylu, M., Yakuphanoglu, F.,** 2016. Fabrication and characterization of light-sensing device based on transparent ZnO thin film prepared by sol-gel, *Optic*, 4026, 30641-6.
- [67] **Yakuphanoglu, F.,** 2010. Nanocluster n-CdO thin film by sol–gel for solar cell applications, *Applied Surface Science*, 257, 1413–1419.
- [68] **Aydemir, S., Kose, S. M., Kilickaya, M.S., Ozkan, V.,** 2014. Influence of Al-doping on microstructure and optical properties of sol–gel derived CdO thin films, *Superlattices and Microstructures*, 71, 72–81.
- [69] **Lokhande, B.J., Patil, P.S., Uplane, M.D.,**2004. Studies on cadmium oxide sprayed thin films deposited through non-aqueous medium, *Materials Chemistry and Physics*, 84, 238–242.
- [70] **Keskenler, E.F.,** 2012. Sol-Jel Yöntemiyle Büyütülen ZnO İnce Filmlerinin Optik, Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin incelenmesi, *Doktora Tezi Fizik Anabilim Dalı, Erzurum .*
- [71] **Demir, M.,** 2005. SnO<sub>2</sub> filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine taban sıcaklığının etkisi, *Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- [72] **K.J. Chen, F.Y. Hung, S.J. Chang, S.J. Young** 2009. Optoelectronic characteristics of UV photodetector based on ZnO nanowire thin films *J. Alloys Compd.*, 479 , pp. 674-677.
- [73] <http://web.deu.edu.tr/metalurjimalzeme/pdf/MMZ3015MalzemekarakterizasyonuII/ftir.pdf>
- [74] **J. Liu, C. Zhao, Z. Li, J. Chen, H. Zhou, S. Gu, Y. Zeng, Y. Li, Y. Huang,**2011. Low-temperature solid-state synthesis and optical properties of CdS–ZnS and ZnS–CdS alloy nanoparticles *J. Alloys Compd.*, 509, pp. 9428-9433

## ÖZGEÇMİŞ

Hasan KATI 1980 yılında Elazığ'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Elazığ'ın Karşıyaka İlkokulunda tamamladı..1997 yılında Elazığ Merkez Endüstri Meslek Lisesinden mezun oldu. 2005 yılında kazandığı Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümünde 2011 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2015 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri Programı Anabilim dalında yüksek lisansa başladı, evli ve iki çocuk babasıdır.

