Al KATKILI ZnO MALZEMELERİNİN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mariam CHARİ

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Al KATKILI ZnO MALZEMELERİNİN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mariam CHARİ
0009-0003-9035-5277

Doç.Dr.Handan ENGİN KIRIMLI
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Yüksek Lisans

Al KATKILI ZnO MALZEMELERİNİN ÜRETİLMESİ VE ÖZELİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mariam CHARI

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Handan ENGİN KIRIMLI

Bu çalışmada, katkısız ZnO ve farklı oranlarda Al katkılı ZnO (AZO) ince filmleri sol-jel spin-kaplama yöntemi ile cam alt tabakalar üzerinde hazırlanmıştır. Filmlerin yapısal özellikleri, morfolojisi ve optik özellikleri üzerindeki etkilerini görmek için başlangıç öncü konsantrasyonu, %1, %3, %5 ve %7 oranında Al katkılanarak değiştirilmiştir. Filmler UV-vis geçirgenlik ölçümleri, X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ile karakterize edildi. Ayrıca temas açısı cihazıyla sol-jel spin kaplama tekniği ile üretilen ZnO ve AZO ince filmler analiz edildi. XRD ölçümleri, elde edilen tüm filmlerin hekzagonal yapıya sahip polikristalin olduğunu ortaya koydu. Hazırlanan katkısız ve katkılı ZnO ince filmlerin yasak enerji band aralığını belirlemek için soğrulma ölçümleri alındı. ZnO ve AZO ince filmlerin soğurma spektrumu özellikle 300-400 nm UV bölgesinde Al içeriği ile önemli ölçüde değişmektedir. Tüm filmler, %85-95 değerlerinde görünür aralıkta (400-800 nm) yüksek geçirgenliğe sahiptir. Tüm filmlerin optik bant aralığı, dalga boyuna bağlı olarak optik soğurulma ölçülerek incelendi ve 3,2-3,3 eV arasında olduğu bulundu. Ayrıca ince filmlerin yüzey morfolojisi hakkında ayrıntılı bir anlayış elde etmek için SEM analizi yapıldı. Elementel kompozisyonu EDS ile incelendi. Al katkılı ZnO'nun SEM görüntüsü katkısız ZnO'ya kıyasla daha homojen ve daha pürüzsüz bir yapı ortaya koymaktadır. Yüzey morfolojisi (pürüzlülük) için SEM analizlerini desteklemek amacıyla yüzey temas ölçümleri belirlendi. Temas açısındaki değişim, filmin yüzey pürüzlülüğündeki artışı veya azalışı göstermektedir. Sonuçlar SEM görüntüleri ile tutarlıdır.

Anahtar Kelimeler: Sol-jel spin kaplama, AZO, Metal Oksit, Optik Özellikler, Temas Açısı.
2025, xv + 53 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

PRODUCTION OF Al-DOPED ZnO MATERIALS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Mariam CHARI

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of physics

Supervisor: Doç. Dr. Handan ENGİN KIRIMLI

In this study, undoped ZnO and different amounts of Al doped ZnO (AZO) thin films were prepared on glass substrates by sol-gel spin-coating method. In order to see the effects on the structural properties, morphology and optical properties of the films, the initial precursor concentration was changed by adding Al at 1%, 3%, 5% and 7%. The films were characterized by UV-vis transmittance measurements, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM-EDX). In addition, ZnO and AZO thin films produced by sol-gel spin-coating technique were analyzed with the contact angle device. XRD measurements revealed that all the obtained films were polycrystalline with hexagonal structure. Absorption measurements were taken to determine the forbidden energy band gap of the prepared undoped and doped ZnO thin films. The absorption spectrum of ZnO and AZO thin films varies significantly with Al content, especially in the 300-400 nm UV region. All films have high transmittance in the visible range (400-800 nm) at 85-95%. The optical band gap of all films was investigated by measuring the optical absorbance depending on the wavelength and was found to be between 3.2-3.3 eV. In addition, SEM analysis was performed to obtain a detailed understanding of the surface morphology of the thin films. The elemental composition was examined by EDX. The SEM image of Al-doped ZnO reveals a more homogeneous and smoother structure compared to undoped ZnO. Surface contact measurements were determined to support the SEM analysis for surface morphology (roughness). The change in contact angle indicates the increase or decrease in the surface roughness of the film. The results are consistent with the SEM images.

Key words: Sol-gel spin-coating, AZO, Metal Oxide, Optical Properties, Contact Angle.
2025, xv + 53 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca danışmanlığımı yapan, benimle bilgi ve deneyimlerini paylaşan, sabır, anlayış ve destek gösteren değerli hocam Doç. Dr. Handan ENGIN KIRIMLI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarlarını bize açan ve numunelerimin ölçümünde her zaman bize destek olan değerli hocalarım Doç. Dr. Mürşide HACİİSMAİLOĞLU ve Dr. Zafer GÜLTEKİN' e teşekkürlerimi sunarım.

Türkiye'ye geldiğim ilk günden bu yana her durumda yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen Nadya Al-Dakhil, Müzeyyen Çelebi, Ebubekir Armağan, Ayşe Altaş ve Büşra Cüce'ye ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, her zaman yanımda olan aileme; özellikle eğitimim süresince desteğini hiçbir zaman esirgemeyen babama, kararlarıma her zaman saygı duyan anneme ve her koşulda yanımda olan kardeşlerime gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Mariam CHARI
28/06/2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET viii
ABSTRACT ixx
ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ xiiii
ŞEKİLLER DİZİNİ xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ xvi
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 5
2.1. Katıların Özellikleri 5
2.2. Kristal ve Amorf Yapı 5
2.2.1. Örgü Çeşitleri 7
2.3. Yarıiletkenler ve Özellikleri 10
2.4. Şeffaf İletken Oksitler 13
2.5. Çinko Oksit (ZnO) 14
2.5.1. Elektriksel Özellikler 16
2.5.2. Optik Özellikler 16
2.5.3. Çinko Oksit Filmlere Katkı Elemanlarının Etkisi 17
2.5.4. Alüminyum Katkılı Çinko Oksit Filmler 18
2.6. Sol-jel Yöntemi 19
2.6.1. Sol ve jel Oluşumu 19
2.6.2. Daldırarak Kaplama Yöntemi (Dip coating) 21
2.6.3. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin Coating) 21
2.6.4. Püskürterek Kaplama Yöntemi (Spray Pyrosis) 23
3. MATERYAL ve YÖNTEM 24
3.1. Cam Altlıkların Kaplanmaya Hazırlanması 24
3.2. Sol-gel Çözeltisinin Hazırlanması 25
3.3. Filmlerin Kaplanması 25
3.4. Karakterizasyon Teknikleri 26
3.4.1. Yapısal Karakterizasyon 26
3.4.2. Yüzey Karakterizasyonu ve Elementel analiz 28
3.4.3. Optik Karakterizasyon 29
3.4.4. Temas Açısı Ölçümü 30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 32
4.1. İnce Filmlerin Yapısal Özelleikleri 32
4.2. İnce Filmlerin Yüzey Karakterizasyonu ve Elementel Analizi 33
4.3. İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Araştırılması 37
4.4. İnce Filmlerin Temas Açısının İncelenmesi 41
5. SONUÇ 44
KAYNAKLAR 46
ÖZGEÇMİŞ 53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Ω	Ohm
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
Å	Angström
m	Metre
h	Planck sabiti
v	Elektromanyetik dalganın frekansı
N	Newton
K	Kelvin
T	Sıcaklık
Fe	Demir
Co	Kobalt
Ni	Nikel
F	Flor
N	Azot
B	Bor
Cd	Kadmiyum
Zn	Çinko
Ga	Galyum
Li	Lityum
Cu	Bakır
Mn	Manganez
Sn	Kalay
In	İndiyum
Al	Alüminyum
Eg	Enerji aralığı
θ	Bragg açısı
nm	Nanometre
cm^3	Santimetreküp
rpm	Devir/dakika
cm	Santimetre
eV	Elektron volt
meV	Mili-elektronvolt
Vs	Volt-saniye
gr	Gram
%	Yüzde
λ	Dalgaboyu
T	Geçirgenlik
R	Yansıma
k	Katsayısı
A	Soğurma

Kısaltmalar	**Açıklama**
sc	Basit Kübik
bcc	Cisim Merkezli Kübik
fcc	Yüzey Merkezli Kübik
Kcal	Kilokalori
AZO	Alüminyum katkılı çinko oksit
ITO	İndiyum Kalay Oksit
OLED	Organik Işık Yayan Diyot
UV-Vis	Ultraviyole–görünür spektrofotometre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını kırınımı analizi
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FWHM	Yarı Maksimumda Tam Genişlik
Cr	Krom
In^{3+}	İndiyum iyonu (üç değerlikli)
Al^{3+}	Alüminyum iyonu (üç değerlikli)
Ga^{3+}	Galyum iyonu (üç değerlikli)
Zn^{2+}	Çinko(II) iyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Amorf (cam) ve kristal (kuvars) olarak iki yapıda bulunan SiO_2 molekülleri.	6
Şekil 2.2.	Tipik bir kristal örgü örneği.	7
Şekil 2.3.	İki boyutlu uzayda beş örgü çeşidi.	8
Şekil 2.4.	Basit kübik yap.	9
Şekil 2.5.	a) Cisim merkezli kübik (bcc), b) Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı.	9
Şekil 2.6.	İletken, yalıtkan, katkılı ve saf yarıiletken malzemelerin bant yapıları.	12
Şekil 2.7.	Wurtzite ZnO kristal yapısının gösterimi.	15
Şekil 2.8.	Sol-Jel yöntemi üretim süreçleri.	20
Şekil 2.9.	Daldırarak kaplama (Dip Coating) metodunun aşamalar.	21
Şekil 2.10.	Döndürerek kaplama (Spin Coating) metodunun aşamalar.	23
Şekil 3.1.	Ultrasonik banyo içinde cam altlıkların temizlenmesi.	24
Şekil 3.2.	AZO çözelti halindeki hali. Hazırlanan ZnO ve 4 farklı AZO çözeltisi.	25
Şekil 3.3.	Kristal düzlemlerine gelen (1 ve 2) ve yansıyan (1’ ve 2’) ışınların şematik gösterimi.	27
Şekil 3.4.	SEM`in şematik diyagramı.	29
Şekil 3.5.	Su damlası ve bu su damlasının yüzey üzerinde oluşturduğu temas açısı.	31
Şekil 3.6.	Temas açısı cihazının yazılım arayüzü.	31
Şekil 4.1.	ZnO ve (%1, %3, %5, %7) Al katkılı ZnO numunelerin X-ışını kırınım.	32
Şekil 4.2.	Katkısız çinko oksit ve Al katkılı çinko oksit ince filmlerinin SEM görüntüleri.	34
Şekil 4.3.	ZnO ince filminin EDS element analiz spektrumu.	35
Şekil 4.4.	%1 Al katkılı olan ZnO ince filminin EDS element analiz spektrumu.	35
Şekil 4.5.	%3 Al katkılı olan ZnO ince filminin EDS element analiz spektrumu	36
Şekil 4.6.	%5 Al katkılı olan ZnO ince filminin EDS element analiz spektrumu.	36
Şekil 4.7.	%7 Al katkılı olan ZnO ince filminin EDS element analiz spektrumu.	37
Şekil 4.8.	ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları.	38
Şekil 4.9.	ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin geçirgenlik spektrumları.	39
Şekil 4.10.	Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin $(\alpha h\nu)^2$- $h\nu$ eğrileri.	39
Şekil 4.11.	ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı yansıma katsayılarını grafiği.	40
Şekil 4.12.	Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı sönüm katsayılarını grafikleri.	41
Şekil 4.13.	ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin cihazdan elde edilen	42

görüntüleri.
Şekil 4.14. ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin temas açıları. 42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	Kristal sistemler.	7
Çizelge 2.2.	ZnO'nun fiziksel özellikleri.	14
Çizelge 4.1.	ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin yüzey enerjisi.	43

1. GİRİŞ

Malzeme ve nanoteknoloji mühendisliğinde en dikkat çeken konularından biri şeffaf yarıiletken ince film uygulamalarıdır (Sorar, 2008). Elektronik ve optik özelliklerinden dolayı son birkaç yılda kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Lee ve ark., 2009). Teknolojik olarak ilgi çeken yarıiletken filmler, endüstride geniş potansiyel uygulamalara sahiptir. Özellikle uçakların ön camlarında oluşan buzlanmayı önlemek için ince filmlerden yararlanılmıştır (Hartnagel ve ark., 1995).

Çinko oksit (ZnO), yarıiletken olarak sınıflandırılarak (Sharma ve ark., 2022) uzun yıllardır farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Frederickson ve ark., 2005). Bu malzeme, yıllık kullanımı bir buçuk milyon tona yaklaşmakta olan endüstriyel bir malzeme olarak kabul edilebilir (Brown, 1976). Bununla birlikte, son on yılda bu materyali ele alan bilimsel yayınların sayısında ciddi bir artış olmuştur. ZnO'nin yoğun madde fiziği, yüzey kimyası, sentez teknikleri ve yarıiletken uygulamalarına ilişkin yönleri açıklayan son çalışmalar mevcut olmasına rağmen (Özgür ve ark., 2005; McCluskey ve Jokela, 2009), genellikle bu çalışmalarda ZnO ile ilgili kapsamlı patent literatürü de dahil olmak üzere konunun daha pratik yönleri ihmal edilmiştir (Frederickson ve ark., 2005; Halioua ve ark., 2005).

ZnO, altıgen wurtzite yapısında kristalleşen nadir mineral çinkoitte bulunan doğal olarak oluşan oksidik bir kimyasaldır. Son zamanlarda ZnO, bilim camiasında 'geleceğin malzemesi' olarak büyük ilgi gördü. Ancak bu biraz yanlış bir adlandırma oldu, çünkü ZnO 1935'ten bu yana geniş çapta inceleniyor (Bunn, 1935) ve mevcut endüstrimizin ve günlük yaşantımızın büyük bir kısmı bu bileşiğe önemli derecede bağlıdır. Bu malzemeye yeniden ilgi duyulması, ZnO tabanlı elektronik ve optoelektronik cihazların elde eldimesine olanak sağlayarak büyüyen teknolojilerin geliştirilmesine katkıda bulunmuştur (Coleman ve Jagadish, 2006).

60 meV'lik bir eksiton bağlama enerjisi olan çinko oksit, oda sıcaklığında 3.37 eV'lik geniş bir bant aralığında n-tipi II-VI yarıiletkendir. ZnO, foto-üretilen elektron deliği çiftinin hızlı rekombinasyon oranına, iyi ışığa duyarlılığa, toksik olmayan, yüksek

oksitleyici güce ve bol bulunabilirliğe sahip malzemeler olarak biliniyordu. Tek boyutlu ZnO nano-çubukları, boyaların ve kirleticilerin bozunması için nano-sensörler, UV foto-detektörler, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar, nano-jeneratörler, alan etkili transistörler ve foto-katalizörler gibi çeşitli nano-cihazlardaki potansiyelleri nedeniyle dikkat çekiyor (AL-Farsi, 2022). Ancak, bu uygulamalarda kullanımlarını optimize etmek için morfolojik, elektriksel ve optik özelliklerinin karşılıklı uyum içinde olması gerekir. ZnO'nin n-tipi iletkenliği, iletim bandına elektron donörleri olarak rol oynayan yüksek konsantrasyonda çinko kristal kusurları ve oksijen boşluklarından yapılmıştır (Oba ve ark., 2011).

Katkılı ZnO, görünür bölgede yüksek iletkenlik, taşınabilirlik ve geçirgenlik gösterdiği için indiyum, kalay ve oksijene (In-Sn-O) umut verici bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Metal katkılı ZnO ince filmleri arasında Al katkılı ZnO (AZO), elektriksel özellikleri, görünür geçirgenlik, düşük maliyeti ve toksik olmaması nedeniyle fotovoltaik cihazlarda uygulama için şeffaf bir elektrot olarak kabul edilir (Ellmer ve Klein, 2008). AZO ince filmlerin büyümesi, radyo frekansı magnetron püskürtme, darbeli tabaka biriktirme, atomik tabaka biriktirme (ALD), plazma kimyasal buhar biriktirme (Volintiru ve ark., 2007), sol-jel yöntemi (Verma ve ark., 2010), spin kaplama gibi farklı birçok teknikle çalışılarak elde edilmiştir (Ahn ve ark., 2013).

Al katkılı çinko oksit filmleri, katkısız çinko oksit ile karşılaştırıldığında daha iyi sağlamlık ve kararlılığa sahiptir. Birçok cihaz uygulamasında Al katkılı ZnO ince film biriktirme, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Yüksek kaliteli ve daha alçak sıcaklıklarda üretilmesi, polimer substratlar ve sıcaklık değişimlerine hassas elemanlar kullanarak cihazların ve kontakların geliştirilmesi mümkün olur (Lee ve ark., 2007) ve yüksek optik geçirgenliği, nispeten düşük özdirenci, toksik olmaması, düşük malzeme maliyeti ve kalay dioksit (SnO_2), katkılı kalay(III) oksit (In_2O_3) filmleri indiyum kalay oksit (ITO) ve flor (F) katkılı kalay dioksit (SnO_2) yada flor-katkılı kalay oksit (FTO) filmleriyle karşılaştırıldığında hidrojen plazmasında iyi kararlılığı nedeniyle en umut verici şeffaf iletken oksit ince filmlerden biridir (Natsuhara ve ark., 2006).

Sol-jel oluşumu, optik amaçlı kaplamalarda sağlamlık ve kararlılık sağlar ve özellikle spintronik, elektronik ve manyetik malzeme elde etmeyi mümkün kılar (Şahin, 2012). Islak kimyasal bir teknik olan sol-jel yöntemi hem cam hem de seramik malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rout, 2012). Bu yöntem, cam, seramik, metal ve plastik yüzeylerin kaplanarak özelliklerinin iyileştirilmesi ve optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi yeni nitelikler kazandırılmasını hedef alan bir kaplama tekniğidir. Bu yöntem cam, seramik, metal ve plastik altlıkların kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirilmesi, optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi yeni özellikler kazandırılması amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir (Klein, 1988). Sol-jel kimyasına dayalı biriktirme yöntemi, geniş alanlı kaplama ve başlangıç malzemelerinin iyice karıştırılmasına olanak sunar. Bu durum yüksek derecede film homojenliğiyle sonuçlanır ve aynı zamanda mikro yapı özelliklerinin, yani gözenek boyutunun uyarlanmasına da olanak tanır. Filmin gözenek hacmi ve yüzey alanı, sol-jel sentezinin kimyasından kaynaklanmaktadır, ancak yüksek maliyet gerektirmez. Diğer avantajları arasında mükemmel bileşim kontrolü, sıvı öncüllerin karıştırılması nedeniyle moleküler seviyede homojenlik ve daha düşük kristalizasyon sıcaklığı yer alır ve bu basit ve zamanda tekrarlanabilir bir yöntemdir (Tekin, 2009).

Döndürerek kaplama (Spin coating) yöntemi, alt tabakalar üzerinde ince filmler hazırlamak için kullanılan en yaygın tekniklerden biridir ve geniş bir endüstri uygulamasına sahiptir (Yaseen, 2005). Ayrıca incelik olarak 10 nm'nin altında fimler elde etmek için çoğunlukla mikro üretimde kullanmaktadır (Tyona, 2013).

Tez çalışmamızda, ZnO ve farklı konsantrasyonlarda Al katkılı çinko oksit ince filmler sol-gel spin coating tekniği kullanırak hazırlandı. Hazırlanan ince filmlerin yapısal karakterizasyonu, yüzey karakterizasyonu ve elementel analizi, optik karakterizasyon ve temas açısı çalışıldı. Özellikle görünür bölgedeki optiksel davranışları incelendi. İnce filmleri analiz etmek için çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanıldı. Kristal yapıyı incelemek için X-ışını kırınımı analizi (XRD) uygulandı. Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak yüzey görüntüleri alındı. SEM cihazı ile entegreli olarak çalışan Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) ile kaplamaların kimyasal oranları belirlendi.

Ayrıca yüzey temas açıları temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak incelendi. Tüm bunların sonuçları ve değerlendirmeleri Bölüm 4'de detaylı olarak verildi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Katıların Özellikleri.

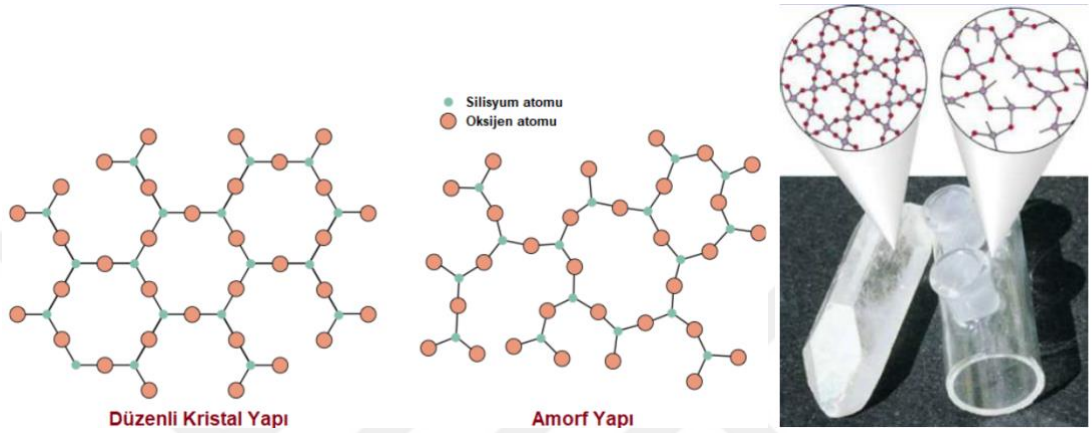
Atom içindeki uzaklıklar maddelerin farklı fiziksel hallere sahip olmasına neden olabilir. Bu fiziksel haller şu şekilde sıralanır; katı, sıvı, gaz ve plazma. Katılarda kütle, hacim ve şekil bellidir. Dışarıdan bir müdahale olmadıkça aynı kalır. Atomlar arası uzaklığı en az olan maddeler katı maddelerdir. Katı haldeki bir madde, atomlar arası düzenliliğin en fazla olduğu durumdur. Katılarda düzenlilik, maddenin amorf veya kristal yapıda olduğunu gösterir (Nalbant, 2012).

Kristalde, katıyı meydana getiren molekül, üç boyutta atomların veya iyonların düzenli bir şekilde dizilmesiyle oluşur ve bu düzenlemeler, birim hücre adı verilen tekrar eden bir birim veya örgüyle temsil edilebilir (West, 1999) (Chaves ve ark., 2019). Ancak belli bir termal titreşim derecesine sahip olan atom veya iyonların kristal yapısı statik durumlardan epey uzaktır ve ideal yapıya sahip katılar çok azdır. Atomların ısısal hareketleri, kusurları ve katkıları katıların özellikleri ile alakalıdır (Chaves ve ark., 2019).

2.2. Kristal ve Amorf Yapı

Günümüzde kristaller günlük hayatımızın birçok alanında modern teknolojinin bir direğidir. Kristal formundaki madde cep telefonlarında, televizyonlarda, arabalarda, uçaklarda vb. bulunur. Kristaller yarıiletken çiplerde veya uçaklarda türbin plakaları olarak kullanılır. Kristallerin yaygın kullanımı çeşitli dedektör tiplerinde veya güçlü katı hal lazerlerindedir. Doğal olarak kristaller diğer malzemelere göre daha yüksek saflığa ve daha az hataya sahiptir. Kristallerle bağlantılı çok önemli bir özellik anizotropidir, yani fiziksel özellikler ölçüldükleri veya gözlemlendikleri kristalografik yöne bağlıdır. Kristaller üzerinde gerçekleştirilen katı madde çalışması, belirli malzeme özelliklerinin kökeni hakkında en yüksek kalitede veri, değerli sonuçlar ve karmaşık fikirler elde etmenin tek yoludur (Bouderbala ve ark., 2008).

Kristal yapıya sahip olmayan katı formlar çoğunlukla düzensiz yapı (amorf) ifadesiyle adlandırılır (Kaya, 2010). Amorf katıların yapılarında atomların yerleri periyodik düzende değildir (Eker, 2014). Şekil 2.1'de amorf ve kristal olarak iki yapıda bulunan SiO_2 molekülleri verilmiştir. Silisyum camında düzensiz dağılan SiO_2 molekülleri, kuvars yapısında düzenli bir biçimde düzenlenmiştir.

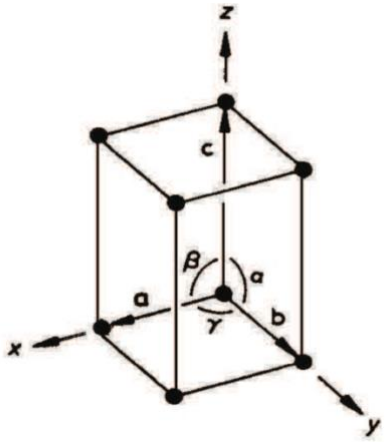


Şekil 2.1. Amorf (cam) ve kristal (kuvars) olarak iki yapıda bulunan SiO_2 molekülleri.

Kristal yapı atomların, moleküllerin veya iyonların üç boyutlu uzayda belirli bir periyodik biçimde dizilişi olarak adlandırılır (Kaya, 2010; Nalbant, 2012). Kristal yapılardan oluşan en ufak bileşenli birime birim hücre denir (Eker, 2014). Yüksek simetriye sahip birim hücre, iki ya da üç boyutta tüm kristal yapısını oluşmasını sağlar (Kaya, 2010). Eğer birim hücreler kristallerde değişkenlik göstermekle oluşturan, kristal yapı özelliklerinin karara bağlanmasıyla ciddi görevi vardır. Bir birim hücrede kristal yapının bütün özellikleri taşımaktadır ve birim hücre aynı zamanda kristal yapı olarakta tanımlanır. Baz olarak isimlendirilen, bir noktaya çakışan atom ya da atom gruplarının sürekli devam etmesiyle kristal meydana gelir. Sembolik olarak bu, (örgü+baz = kristal yapı) şeklinde ifade edilir (Kaya, 2010; Eker, 2014). Metallerin hepsi, seramik eşyaların büyük bir parçası ve bazı polimerler biraz kristal formdadırlar (Nalbant, 2012).

Taneciklerin üç boyutta sıralanmasıyla ortaya çıkan katı yapıya "kristal örgü" olarak tanımlanır. Örgü yapısı kristalin karakteristikleri ile ilgili detay vermektedir. Böylece kristalografi, kristal oluşumuna neden olan atomlar ve ortaya çıkan durumlardan çok kristalin bulunduğu durumu, geometrisini inceler (Eker, 2014). Periyodik tekrarla uzayı

kaplayan en uygun kristal örgü, geometrik bir yapıya sahiptir (Kaya, 2014). Kristalde, x, y ve z eksenleri boyunca en yakın örgü noktalarının mesafeleri ve doğrultuları, a, b ve c örgü vektörleri ile tanımlanır. Örgü, a, b ve c vektörlerinin boyları ve bunlar arasındaki (α, β ve γ) açılarıyla tanımlanır ve Şekil 2.2'de gösterilmiştir (Nalbant, 2012).

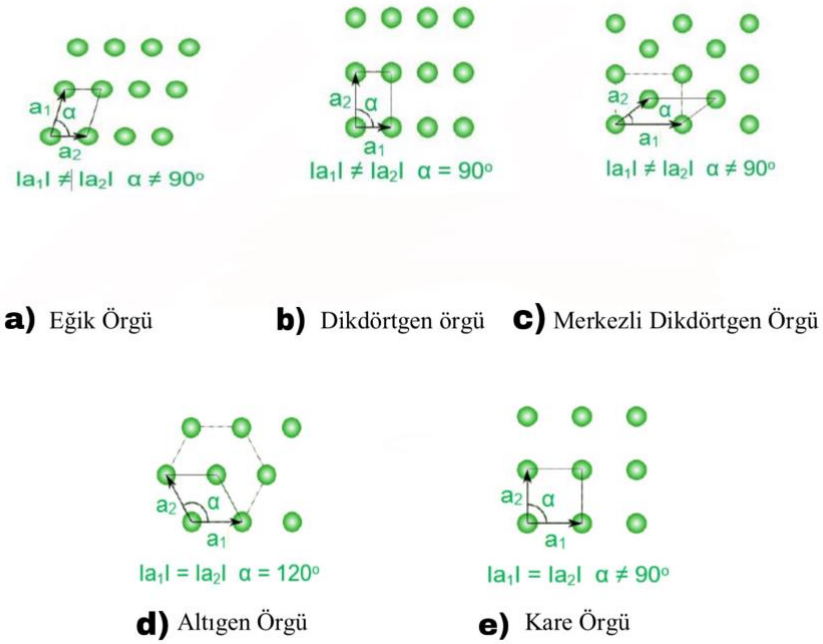


Şekil 2.2. Tipik bir kristal örgü örneği (Nalbant, 2012).

2.2.1. Örgü Çeşitleri

Örgü iki boyutlu ise yalnızca a ve b öteleme vektörleriyle tanımlanır. Örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve aralarındaki açı üzerinde herhangi bir sınırlama olmadığında, sonsuz sayıda örgü oluşturulabilir. Bu tür iki boyutlu genel örgüye "EĞİK ÖRGÜ" denir. Şekil 2.3'te iki boyutta beş örgü çeşidi gösterilmektedir.

Üç boyutlu uzayda, bir birim hücre genellikle, a, b ve c vektörleri ve aralarındaki γ, α ve β açıları tarafından tanımlanır. Farklı açılar ve boyutlar verilerek yedi kristal çeşidi oluşturulur. Bu kristal sistemleri, triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve altıgen oluşumlardır. Kristal sistemde ayrıca Bravais örgüsü olarak adlandırılan 14 farklı nokta düzlemi de bulunur (Kaya, 2010). Kristal sistemlerin Bravais örgü çeşitleri ve birim hücre karakterleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir (Eker, 2014).

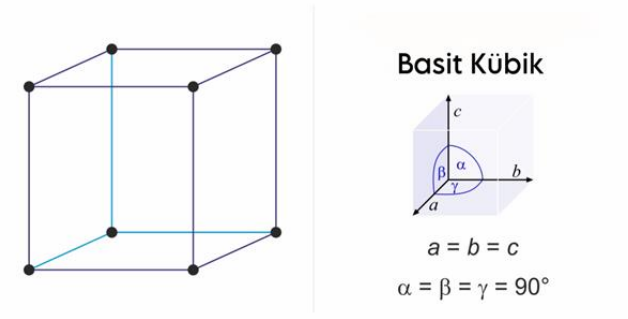


Şekil 2.3. İki boyutlu uzayda beş örgü çeşidi (Özoğlu, 2018).

Çizelge 1.1. Kristal sistemleri.

Kristal sistemi	**Bravais örgüsü**	**Birim hücre özellikleri**
Triklinik	Basit	$a \neq b \neq c$ $\gamma \neq \beta \neq \alpha \neq 90°$
Monoklinik	Basit Taban merkezli	$a \neq b \neq c$ $\gamma = \beta = 90° \neq \alpha$
Ortorombik	Basit Taban merkezli Cisim merkezli Yüzey merkezli	$a \neq b \neq c$ $\gamma = \beta = \alpha = 90°$
Tetragonal	Basit Cisim merkezli	$a = b \neq c$ $\gamma = \beta = \alpha = 90°$
Kübik	Basit Cisim merkezli Yüzey merkezli	$a=b=c$ $\gamma = \beta = \alpha = 90°$
Trigonal	Basit	$a=b=c$ $\gamma = \beta = \alpha \neq 90°$
Hekzagonal	Basit	$a=b\neq c$ $\gamma = \beta = 90°$ $\alpha = 120°$

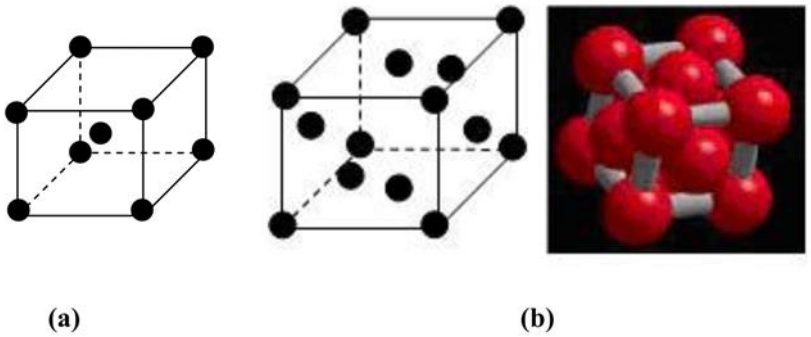
Bravais örgüsünün en basit yapısına sahip olan türü basit kübik yapıdır (sc) ve Şekil 2.4'te görülmektedir. Bitişik ve birbirinin üzerine yerleştirilen küpler dikkate alındığında, küplerin köşelerindeki atomlar, bitişik küplerin köşelerine denk gelir ve köşe noktalarında her biri (1/8) oranında bir atom bulunur (Nalbant, 2012).



Şekil 2.4. Basit kübik yapı**.**

Cisim merkezli kübik (bcc) yapı, yüzey merkezli kübik yapıya göre oldukça az sıkı paketlenmiş bir kübik forma sahiptir ve Şekil 2.5a'da gösterilmiştir. Hacim merkezli kübik örgünün ilkel öteleme vektörleri, orijindeki örgü noktasını cismin merkezindeki örgü noktalarına bağlar.

Yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda, birim hücrenin köşelerine ve yüzeylerinin merkezlerine atomlar yerleşmiştir. Atomların çevresi benzerdir ve bu nedenle kristal örgü, atomların bu düzenine karşılık bulur. Şekil 2.5b'de bir atomu komşu atomlarına bağlayan uzunlukların orta noktalarından dik şekilde çizilen düzlemlerden oluştuğu gösterilmiştir.



Şekil 2.5. a) Cisim merkezli kübik (bcc), b) Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı (Kaya, 2010).

2.3. Yarıiletkenler ve Özellikleri

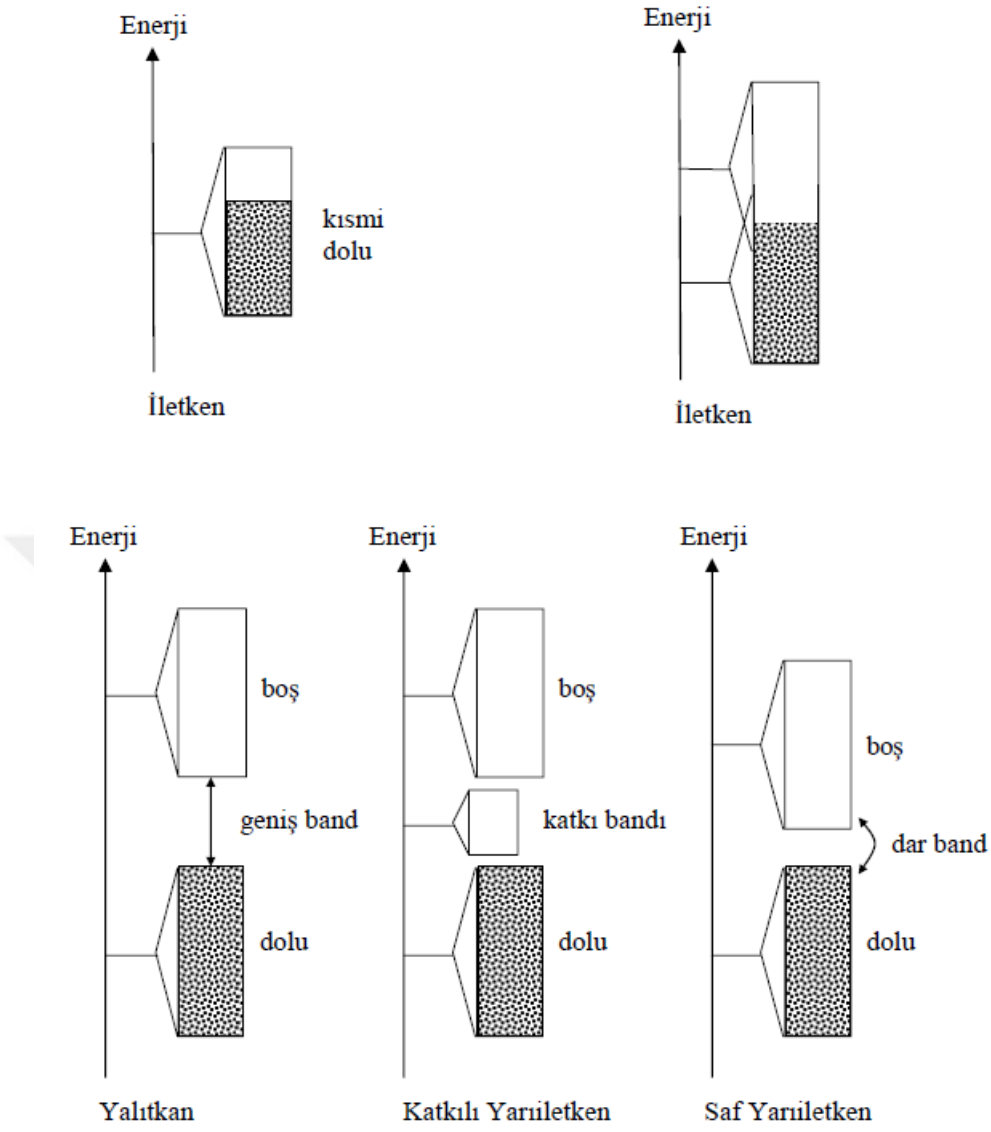
Katı malzemelerin elektriksel iletkenliği dikkate alındığında malzemeler; yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler olmak üzere üç kısma ayrılır. Örneğin yalıtkan olan kuartz ve cam 10^{-18} ile 10^{-8} $(\Omega\ cm)^{-1}$ aralığında alçak iletkenliğe sahiplerken; iletken olan alüminyum ve gümüş ise 10^{4} ile 10^{6} $(\Omega\ cm)^{-1}$ aralığında yüksek iletkenliğe sahiptirler (Boz, 2016).

Malzemeler, üzerlerine bir voltaj uygulandığında elektriği iletimi dikkate alınarak gruplandırılır. İletkenliği $10^{-12}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ 'den düşük ya da özdirenci $10^{12}\ \Omega$ cm'den fazla malzemeler yalıtkan olarak değerlendirilir. İletkenliği $10^{3}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$'den fazla ya da özdirenci $10^{-3}\ \Omega$ cm'den az malzemeler iletken olarak değerlendirilir. İletkenliği $10^{3}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$'den düşük fakat $10^{-12}\Omega^{-1}cm^{-1}$'den fazla malzemeler yarı iletkendir (Karacasu, 2010).

İletkenler ile yalıtkanlar arasındaki iletkenliğe sahip malzemeler yarıiletkenlerdir. İletim bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki boşluklar yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğini sağlar. Saf yarıiletkenlerde, boşluk ve elektronların iletime destekleri eşit oranda iken; katkılı yarıiletkenlerde bu destek genelde yük taşıyıcı elektronlar ya da boşluklarla mümkündür. Buna ilaveten metallerdeki durumun tam tersine sıcaklık yükseldikçe yarıiletkenlerde iletkenlik artmaktadır. Bu karakteristikler bilhassa elektronik uygulamalarda yarıiletkenleri dikkat çeken bir malzeme olarak ortaya koymuştur. Benzer atomlar birbirlerinden ayrı iken eşit enerji düzeylerinde bulunur. Birbirine yaklaşan atomlar arasındaki etkileşimden dolayı aynı enerji seviyeleri iki enerji seviyesine bölünecektir. N tane atom bir araya gelerek bir kristali oluşturmak için enerji seviyeleri birbirine çok yakın N tane değişik enerji düzeyine ayrılır. Bunun sonucunda sürekli enerji bandı oluşur. Bu bantlar Eg ile gösterilen bant aralığı olarak adlandırılır. Bu aralık elektronların geçemeyeceği bir enerji aralığıdır. Bu bant aralıkları; üst bant iletkenlik bandı, alt bant ise değerlik bandı olarak isimlendirilir (Boz, 2016).

Yarıiletken, elektriksel iletkenlik özelliği iki belirli enerji bandı tarafından belirlenen kristal bir katıdır: bir yandan, (kovalent) bağlarda yer alan elektronlara karşılık gelen

değerlik bandı; diğer yandan, kristalin içinde hareket edebilen, uyarılmış bir durumdaki elektronları içeren iletim bandı. Bu iki bant, elektronların yalnızca bir fotonun emilimi gibi harici bir uyarım sayesinde geçebildiği bir boşluk veya yasak bant ile ayrılır (Boukharı, 2021). 0 K sıcaklığında tümüyle dolu bandlar valans (değerlik) bandı, kısmi olarak dolu ya da boş bandlar ise iletkenlik bandı olarak isimlendirilir. İletkenlerde valans bandı kısmen dolu veyahut valans ve iletkenlik bandları üst üste yerleşmiş durumdadır. Bunun sonucunda dolu ve boş moleküler orbitaller arasında mühim bir mesafe yoktur. Valans bandının tümüyle dolu olduğu durum yalıtkanlardır. Band aralığı (Eg), valans bandı ve en yakın boş band arasındaki enerji farkına karşılık gelir. Bu durumda elektronlar geçebilecekleri boş seviyeye gitmezler. Aslında saf yarıiletken malzemeler yalıtkan formda olanlardır. Dolu valans bandından boş iletkenlik bandına elektronların az bir miktar geçişi ısısal enerjiler için yakın bandlar arasındaki enerji mesafesi oldukça azdır. Valans bandında kalan boşluklar ve iletkenlik bandına geçen elektronlar elektriği iletebilir. Sıcaklık yarıiletkenlerin iletkenliğini artırır. Çünkü iletkenlik bandına geçen elektronların sayısı sıcaklıkla artar. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler uygun bir malzemeyle bir yalıtkanın katkılandırılması sonucunda elde edilebilir. Yalıtkanda valans ve iletkenlik bandı aralığında bulunan katkı bandı bir köprü işlevi yapar. Bunun sonucunda bandlar arasında elektron geçişleri meydana gelir (Şekil 2.6) (Sorar, 2008; Demirbilek, 2019).



Şekil 2.6. İletken, yalıtkan, katkılı ve saf yarıiletken malzemelerin bant yapıları (Sorar, 2008; Demirbilek, 2019).

Yalıtkanlar için

$$E_g \geq 4eV \tag{2.1}$$

ve yarıiletkenler için

$$0 < E_g \leq 4eV \tag{2.2}$$

olur. Eşitlikteki 4 eV enerjisi gelenekseldir ve belirli bir sınırı belirtmez.

Dar-band aralıklı yarıiletkenler ortalama 0,5 eV'ten daha düşük band aralığına sahiptir. Yarımetallerde ise Eg değeri sıfıra yakın bir değerdir. Geniş-band aralıklı yarıiletkenler 2 eV - 4 eV'lik band aralığı olan malzemelerdir (Sorar, 2008; Demirbilek, 2019).

2.4. Şeffaf İletken Oksitler

Güncel bilimsel ve teknolojik araştırma alanları, farklı yapı ve şekillerde yeni malzemeler üretmede dikkate değer bir potansiyele sahip nanomalzemelerin incelenmesiyle elde edilmektedir. Nanoteknoloji ile ilişkili çok çeşitli teknolojik alanlar için büyük ilgi gören nanomalzemelerden biri şeffaf iletken oksitlerdir. Şeffaf iletken oksit, görünür bölgede yüksek elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik karakteristikleri gibi ikili özelliklere sahip bir yarı iletken malzemedir. Yarı iletken, bir yalıtkan ve bir metal arasında değişen elektriksel iletkenliğe sahip kristal veya amorf bir katıdır (Makuku, 2017).

İnce film kaplamalarının oldukça yaygın kullanım alanlarına sahip olmaları (güneş pilleri, güneş ısı kolektörleri, gaz sensörü gibi elektronik devrelerde), bu malzemeler ile ilgili çalışmalara dikkat çekmiştir. Yüksek geçirgenliğe sahip olan bu malzemelerin, ayrıca infrared bölgede yüksek yansıtıcı özellik göstermeleri onların şeffaf ısı yansıtıcı malzeme olarak kullanılmalarını mümkün kılmaktadır. Seçici filmlerin bu spektral uygunluğu, yalıtımlarda özellikle pencere ve lambaların ısısal yalıtımında oldukça çok kullanılmıştır. Dahası şeffaf iletken filmler oldukça geniş bir alanda: ısıtıcı tabaka olarak araçların ön camlarının donma ve sislenmeye karşı muhafaza edilmesinde, ışık geçiren elektrod özelliğiyle opto-elektronik cihazların geliştirilmesinde, uydularda ısı kontrol kaplamalarında statik elektriği azaltan bir yüzey olarak ve elektrolüminesans çalışmalarında yüzey katmanı şeklinde uygulanırlar. Bunlara ilaveten gece görüş düzenlerinde, termal kameralarda ve bilhassa enerji verimliliğini artırmak için camlarda kullanılmaktadır (Demirbilek, 2019; Sorar, 2008).

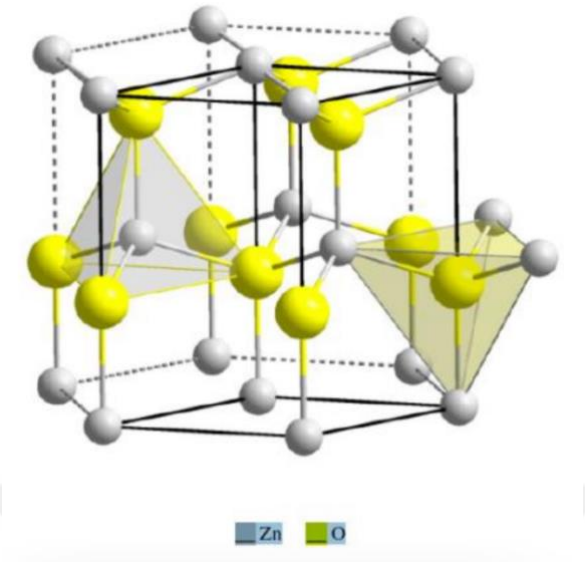
In_2O_3, SnO_2, Cd_2SnO_4, $CdIn_2O_4$ ve ZnO gibi malzemeler metal oksit yarıiletken nanoteknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. ZnO'ler, metal oksit yarıiletkenler arasında çok tercih edilen malzemelerdir. ZnO, birçok avantajı nedeniyle optoelektronik uygulamalarda şeffaf iletken ince film malzemelerinin yerini almada olası aday olarak

ortaya çıkmıştır. Bu avantajları kısaca: (1) diğer malzemelere kıyasla yüksek doğal bolluğu nedeniyle nispeten ucuz olması; (2) doğrudan geniş bant aralığına (3,3 eV) sahip n-tipi yarı iletken olaması; (3) zehirsiz bir element olması ve (4) toplu tek kristal, toz, ince film, nanoteller, nanotüpler vb. gibi birçok formda olması. ZnO bazlı ince filmler, kimyasal sprey pirolizi ve sol-jel gibi uygun maliyetli teknikler, çözelti bazlı yöntemlerle büyütülebilir. Çözelti temelli yöntemler, öncül çözelti hazırlama sırasında katkı maddesi konsantrasyonunun kolayca değiştirilebilmesi nedeniyle birçok farklı katkılamada avantajlıdır (Makuku, 2017; Demirbilek, 2019; Sorar, 2008).

Bu çalışmamızda, kullandığımız malzeme olarak çinko oksit (ZnO) seçildiği için sadece çinko oksitin temel özelliklerinden bahsedilip, diğer şeffaf iletken oksitlerin özelliklerinden bahsedilmeyecektir.

2.5. Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit çoğunlukla beyaz toz şeklinde bulunan inorganik bir bileşikti. Periyodik tablonun II. grubunda çinko, VI. grubunda oksijen (O) vardır. Çinko birçok II-VI malzemesinin tipik özelliği olan wurtzite hekzagonal kristal yapısında bulunur. Bu ZnO bileşiğinin en kararlı durumudur. Polar altıgen yapı denilen kristal yapısına sahip olan bir bileşiktir (Şahin, 2012; Yaseen, 2005). Çinko oksitin birim hücresi Şekil. 2.7'de ve fiziksel özellikleri ise Çizelge 2.2'de verilmektedir. ZnO kusur bakımından zengin olup doğal olarak n-tipi bir yarıiletkendir. Çinko atomlarının ara konumlara yerleşmesi O oluşumlarına ve bant aralığı içinde verici açılmasına sebep olur, ara konuma yerleşmiş oksijen atomları alıcı (akseptör) oluşumuna yol açar (Şahin, 2012).



Şekil 2.7. Wurtzite ZnO kristal yapısının gösterimi (Şahin, 2012).

Çizelge 2.2. ZnO'nun fiziksel özellikleri (Şahin, 2012)

Örgü Yapısı	Hegzagonal Wurtzite
Örgü Sabiti	a=3,24Å, c=5,13Å
Molekül ağırlığı	Zn=65,38gr, O=16gr, ZnO=81,38gr
Yoğunluğu	5,66gr/cm^3
Erime noktası	1975 C^o
Yasak enerji aralığı	3,436 eV (0 K^o), 3,20 eV (300 K^o)
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Elektron mobilitesi	200 cm^2/Vs (300 K)
Elektron etkin kütlesi	0,24m
Hol mobilitesi	5-50 cm^2/Vs (300 K)
Hol etkin kütlesi	0,50m
Örgü enerjisi	965Kcal/mol

60 meV'lik bağlanma enerjisine sahip olan ZnO, ayrıca 3,3 eV'lik bant aralığına ve 10^{-4}–10^{12} Ω.cm 'lik geniş bir direnç aralığına sahiptir. Yüksek geçirgenliğine ilaveten normal şartlarda yüksek lüminesans karakterinden kaynaklı olarak, teknolojik ve mühendislik çalışmalarında enerji depolama ve ısıyı muhafaza eden pencerelere uygulanmaktadır.

ZnO'in sahip olduğu özellikleri ısıl işlem yapılarak ya da uygun katkılar eklenerek değiştirilebilmektedir. Farklı katkı atomları (bilhassa Al, In, Mg, Ga, Cu, Li ve Sn gibi) ile çalışılarak çeşitli sahalarda uygulamalar yapılabilmektedir. Çinko oksit (ZnO) şu anda ve gelecekteki teknolojik çalışmalarda önemli bir bileşik olarak yer almaktadır (Arslan, 2022).

2.5.1. Elektriksel Özellikler

Şeffaf iletken oksit filmlerin iletkenliğini açıklamak için elektriksel özellikleriyle ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yarıiletken oksit filmlerin tümü n-tipi iletkenliğe sahiptir ve filmlerdeki yüksek iletkenlik genellikle stokiyometrik sapmalardan kaynaklanır. Oksijen boşlukları ve fazla metal iyonlarının neden olduğu verici seviyelerinden gelen elektronlar ile ince filmlerdeki iletkenlik elde edilir. İletkenlik katkılama işlemiyle artırılır (Teko, 2014; Hartnagel ve ark., 1995).

ZnO, yüksek elektriksel iletkenliğe, görünür spektrumda ortalama %80-%90 optik geçirgenliğe ve 10^{-3}-10^{5} Ω.cm arasında, değişen elektrik akımına karşı direnç değerine sahiptir (Joseph ve ark., 1999).

2.5.2. Optik Özellikler

Günümüzde çinko oksit ince filmler teknolojik uygulamalarda oldukça dikkat çekmektedir. Çünkü bu malzemeler ile kaplama oldukça ekonomiktir ve belirgin bir UV soğurma alanına sahiptirler (Sorar, 2008). ZnO ince filmlerin optik özellikleri, doğa, alt tabaka, kristalinite, film kalınlığı ve katkı maddesi miktarı gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Bu faktörler ayrıca filmlerin elektriksel özelliklerini de etkiler. Filmlerin optik özelliklerini araştırmak için, UV-vis ışık spektrometresi ile 300-800 nm dalga boyu aralığında soğurma ve geçirgenlik ölçümleri çalışıldı (Gültekin, 2023). Işık soğurma ölçümleriyle malzemenin bant yapısı ve sahip olduğu yapısı elde edilebilir. Soğurma ölçümleri malzemeye gönderilen dalga boyu aralıkları uzun tutularak yapıldığında, elde edilecek soğurma spektrumu, ortamdan geçen ışınların şiddetleri ve dalga boyları ile bağlantı kurulması ile bulunur. Malzemelerin optik özelliklerinin farklı olması,

malzemeye gönderilen ışınların malzemenin yükleri ile etkileşime girip, malzemeden geçen enerjiyi değiştirmesiyle sonuçlanır. Soğurma, ışının etkileşime girerek enerjisinin bir kısmının kaybolmasıdır. Yarıiletken malzemelerin soğurma spektrumu kullanılarak bant yapıları incelenir ve bant yapılarındaki yasak enerji aralığı bulunur. Yarıiletkenlerin optiksel karakterleri, katkılama ile oluşan valans bantlarındaki boşluklardan ve iletim bantlarındaki serbest elektronlardan, kristal yapılardaki kusurlar ile kusurların meydana getirdiği enerji seviyelerindeki değişikliklerinden elde edilir (Arslan, 2022).

2.5.3. Çinko Oksit Filmlere Katkı Elemanlarının Etkisi

Saf ZnO'in ince filmleri aşındırıcı ortamlara karşı kararlı değildir, örneğin O_2 adsorpsiyonu filmin elektriksel iletkenliğini azaltır ve ayrıca yüzey morfolojisini değiştirir. ZnO sistemini bu tür değişikliklere karşı dirençli hale getirme umuduyla ZnO'in farklı elementlerle katkılanması araştırılmıştır, bu da katkılanmış ZnO'e dayalı ilginç bir malzeme ailesiyle sonuçlanmıştır (Linklater, 2011).

Geniş bant aralıklı bir yarı iletkene katkı elementlerinin eklenmesi, genellikle yapısal, elektriksel, optik ve manyetik özelliklerinde önemli değişikliklere neden olur. ZnO, birçok geçiş metaliyle (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, vb.), zayıf metallerle (Al, Ga, Cd, In, vb.) ve metal olmayanlarla (B, N, F, vb.) alaşım oluşturabilir. ZnO ince filminin olağanüstü bir özelliği, elektriksel özelliklerinin uygun safsızlıklarla birleştirilerek ve katkılama seviyesinin kontrol edilmesiyle yalıtkandan n-tipi yarı iletkene ve metale değiştirilebilmesidir (Özgür ve ark., 2005).

Katkılı ZnO'e odaklanan geniş bir çalışma alanı, grup 13 elementleri Al, Ga ve In'i araştırmıştır. Bu elementler kristal kafeste Zn'nun yerini kolayca alabilir. Aslında, bu ZnO tipleri günümüzde mevcut olan en yüksek iletkenliğe sahip şeffaf malzemelerden bazılarını üretir (Linklater, 2011).

Bu nedenle, farklı p-tipi malzemeler kullanılarak çeşitli n-ZnO bazlı tek heterojunsiyon cihazları üretilmiştir (Özgür ve ark., 2005). Özellikle, In^{3+} Al^{3+}, Ga^{3+} vb. gibi Grup III elementleri elektriksel iletkenliği iyileştirmek ve/veya kontrol etmek için kullanılır. Bu

katkı maddeleri, ZnO kafesinde Zn^{2+} katyonu için ikame pozisyonu veya ara pozisyon işgal ettiğinde donör görevi görür. Katkı elementinin verimi elektronegatifliği ve iyon yarıçapı ile ilişkilidir (Sharmin, 2011).

Son zamanlarda Sn katkılı ZnO ince filmler ile pek çok araştırma yapılmıştır. Bu ince filmler güneş pilleri yapımı için çok avantajlı bir durum olan yüksek geçirgenliğe ve düşük özdirenç değerlerine sahiptirler. Ayrıca Mg katkılı ZnO ince filmlerinde yasak enerji aralığı değeri kolayca değiştirilebilmektedir (Demirbilek, 2019). Son zamanlarda, örneğin Mn gibi bir geçiş metali ile katkılanacak ZnO'te ferromanyetizma indüklenmiştir. Bu örnekler, pratik Curie sıcaklıkları göstermeleri sonucunda bu malzemelerin spintronik cihaz uygulamaları için kullanıma uygun hale getirdi (Linklater, 2011).

Metal oksitler arasında ekonomik olarak malzeme ve cihaz üretimine izin veren ZnO ince filmler, araştırma projesi olarak araştırmacılar vasıtasıyla oldukça dikkat çekici hale gelmiştir (Demirbilek, 2019).

2.5.4. Alüminyum Katkılı Çinko Oksit Filmler

Alüminyum katkılı çinko oksit ince filmler **(**AZO), Al elementinin ZnO kristal yapısına katılmasıyla elde edilir. Bu katkılama, malzemenin iletkenliğini artırırken şeffaflığını büyük ölçüde korur. Katkısız çinko oksit ile karşılaştırıldığında, Al katkılı çinko oksit (AZO) filmler daha küçük özdirenç ve daha iyi kararlılığa sahiptir (Lee ve ark., 2007). Al'nin bir katkı maddesi olarak tanıtılması durumunda ZnO'nun iletkenliğindeki artışı, Al'den gelen donör davranışı açısından açıklar. Al, Zn'den bir değerlik elektronu fazla olduğundan, Zn atomunun Al ile yer değiştirmesi veya Al'in aralıklı yerleri işgal etmesi, malzemede bulunan yük taşıyıcılarının konsantrasyonunu artırır. ZnO'nun Al katkılanması, hem Zn (1,65) ve Al'un (1,61) elektronegatiflik değerlerindeki küçük fark hem de Al'un (0,530 Å, 0,675 Å) tetrahedral ve oktahedral konfigürasyonlarda Zn ile karşılaştırıldığında daha küçük iyonik yarıçapları (0.60 Å, 0.710 Å) tarafından desteklenmektedir. Daha düşük sıcaklık işlemleri kullanılarak üretilen malzemeler denge dışı durumlarda olabilir. Yüksek sıcaklıkta tavlamada, Al'nin ZnO'daki daha düşük çözünürlüğü, Al iyonlarının daha düşük enerjili bileşimlerin yüzey oluşturan bölgelerine

doğru göç etmesini destekler. ZnO wurtzite yapısının altıgen sıkı paketlenmiş kafesinde, tetrahedral boşlukların yarısı ve oktahedral boşlukların tamamı boştur ve bu da daha fazla olası katkılama bölgesi sağlar. Al^{3+} iyonu, Zn^{2+} iyonundan daha küçüktür ve her iki boşluğa de kolayca yerleştirilebilir, ancak geometri tercihi kuralları dikkate alındığında, oktahedral delik için Al'in tercih edilmesi beklenir (Burdett ve ark., 1982; Linklater, 2011).

Katkılı ZnO sistemlerinde, katkı maddesinin daha düşük katkılama konsantrasyonlarında elektriksel bir katkı maddesi olarak davranmaktadır. Katkı maddesi iyon konumunun ZnO'nun optik ve elektronik özellikleri üzerindeki önemi, Al katkı maddesi iyonlarının kaderini daha doğru bir şekilde izleme ve kristalin ZnO'nun uygun bölgelerine gerçekten dahil olan oranın daha doğru bir şekilde ölçülüp ölçülemeyeceğini belirleme girişimine yol açmıştır (Linklater, 2011).

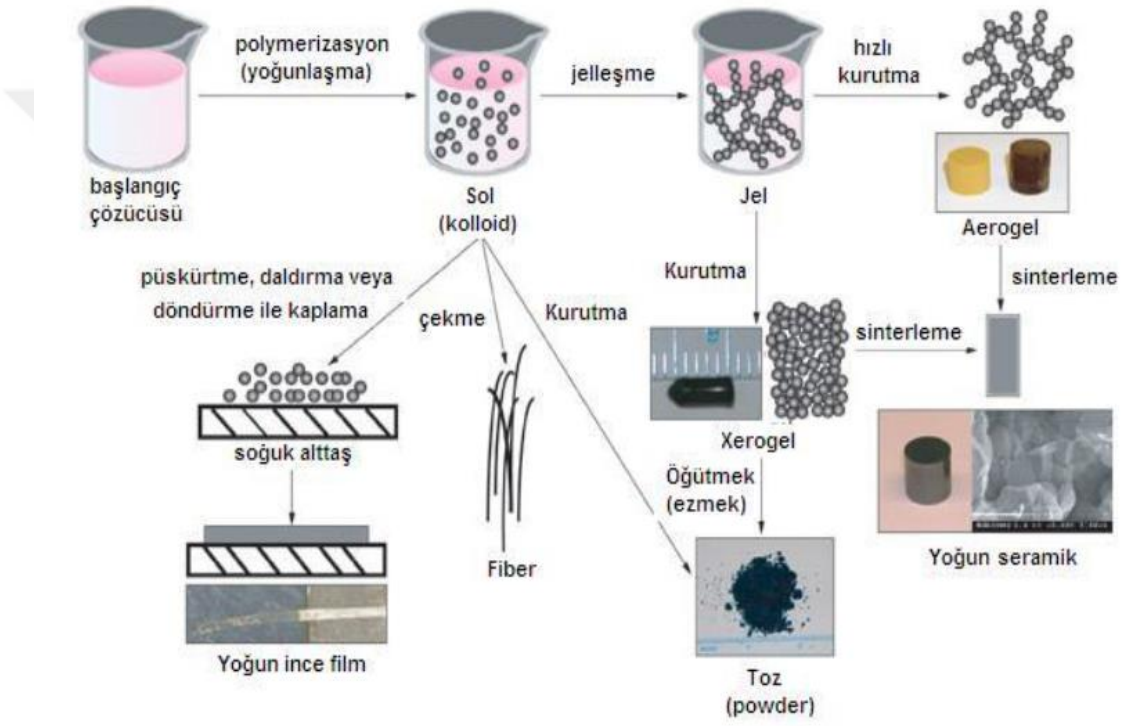
Ayrıca AZO ince filmleri, yüksek iletkenlik, şeffaflık ve çevre dostu özellikleriyle optoelektronik uygulamalarda önemli bir yer tutmaktadır. AZO ince filmleri, indiyum kalay oksit (ITO) filmlerine kıyasla daha ucuz olduğundan uygun anotlar olarak kabul edilmiştir ve bu da onları OLED'lerde anot olarak potansiyel kullanım için uygun hale getirir (Chen ve ark., 2006). Üretim yöntemleri ve Al katkı oranı, filmin özelliklerini etkileyerek, çeşitli uygulamalar için optimize edilebilir.

2.6. Sol-jel Yöntemi

2.6.1. Sol ve Jel Oluşumu

Sol-jel yöntemi kimyasal bir tekniktir ve hem camsı hem de seramik malzemelerin imalatında yaygın olarak kullanılır. Bu kimyasal prosedürde, ‘sol’ (veya çözelti), morfolojileri ayrı parçacıklardan hem sıvı faz hem de katı faz içeren jel benzeri iki fazlı bir sistemin oluşumuna doğru yavaş yavaş gelişir (Rout, 2012). Sol-jel yöntemi, ilk adım malzemesi olarak çözelti (sol), bu çözeltinin jelleştirilmesi ve çözgenlerin ayrılması olayını temel alır (Demirbilek, 2019). Çözelti, sıvı içerisindeki kolloidal taneciklerin oluşturduğu bir süspansiyondur. Buradaki tanecikler yaklaşık olarak 1-1000 nm

büyüklüğünde gözle görülemeyecek kadar küçük kolloid olarak tanımlanan taneciklerdir. Çözeltideki kuvvetler; yerçekimi kuvveti, Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisine göre göz ardı edilebilir seviyede olduğundan çözeltiyi (solü) meydana getiren tanecikler alta çökmezler (Şahin, 2012). Sol-jel yönteminde başlangıç çözeltisi "sol" bölümüyle, kolloidal parçacıkların bir araya gelmesiyle de "jel" bölümü yer alır (Bayramoğlu, 2005). Şekil 2.8'de sol-jel yönteminin üretim süreçleri gösterilmiştir.



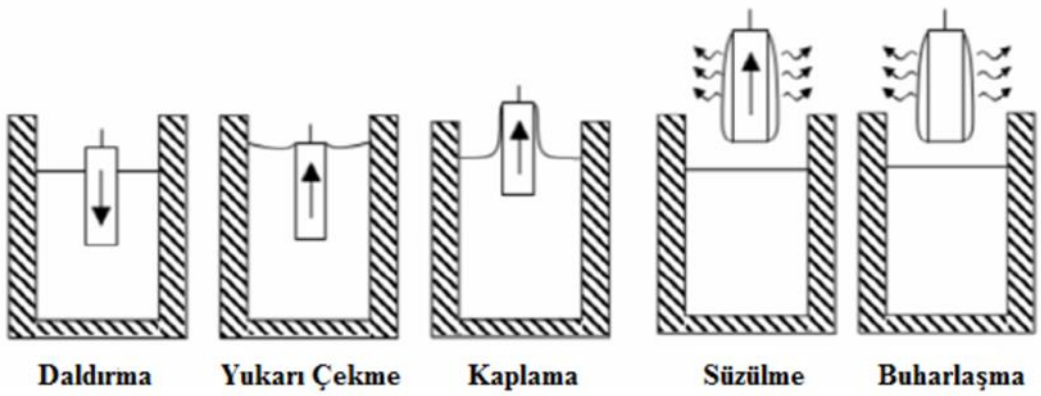
Şekil 2.8. Sol-Jel yöntemi üretim süreçleri (Bayramoğlu, 2005).

İnorganik bileşiklerin ince film kaplamalarında kullanılan bu yöntem; ilk adımda çalışılacak çözeltiye istenilen oranlarda asit veya su eklenerek bir solüsyon hazırlanması ve istenilen sıcaklıklarda karıştırılarak kimyasal tepkimeye girmesi sonucu oluşmaktadır. Sistem içerisinde kimyasal tepkime sonucu jel yapısı oluşur. Hazırlanan çözelti püskürtme, döndürme ve daldırma yöntemleri kullanılarak ince film elde edilir. Bu durum sol-jel yönteminin teknolojik açıdan önemli olduğunu gösterir (Arslan, 2022).

2.6.2. Daldırarak Kaplama Yöntemi (Dip Coating)

Sol-jel daldırma işlemi neredeyse yalnızca şeffaf katmanların üretimi için, esas olarak yüksek derecede düzlemsellik ve yüzey kalitesine sahip şeffaf bir alt tabaka olarak cam üzerine oksit filmlerin biriktirilmesi için uygulanır. Spin kaplama (sol coating) ve daldırmalı kaplama (dip coating) arasındaki temel fark, döndürerek kaplamada biriktirilen filmin buharlaşma ve santrifüjle boşaltma yoluyla inceltilmesidir. Öncelikle oksit filmlerin düz cam üzerine yüksek derecede düzlemsellik ve yüzey kalitesi ile şeffaf bir alt tabaka olarak biriktirilmesi için kullanılır (Karacasu, 2010). Belirli yüksek teknoloji durumlarında bu yöntem geniş yüzeylerin kaplamalarının biriktirilmesi için kullanılabilir. Yöntem oldukça basit bir prensibe sahiptir (Bahuguna ve ark., 2016). Bu ince film kaplama yönteminde, cam altlıklar hazırlanan çözelti (sol) içerisine belirlenen hızda daldırılır ve yine aynı hızda yukarı çekilir.

Daldırarak kaplama yöntemi; daldırma, geri çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma olmak üzere beş aşamadan oluşur ve Şekil 2.9'e gösterilmiştir (Şahin, 2012).



Şekil 2.9. Daldırarak kaplama (Dip Coating) yönteminin aşamaları (Şahin, 2012).

2.6.3. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin Coating)

Döndürerek kaplama, düz alt tabakalara tekdüze ince filmler uygulamak için kullanılan bir prosedürdür (Tyona, 2013). Düz, katı yüzeylerin veya nesnelerin üzerine çözeltilerden

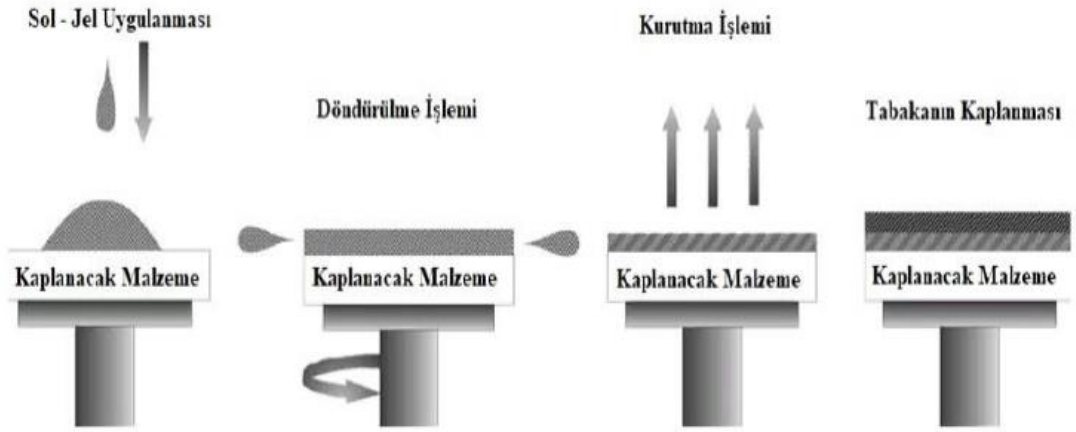
oluşan bileşiklerin, ince katmanlarla kaplandığı çoğu uygulamada kullanılır. Buna örnek olarak; bazı katot ışını tüpünün parlaklığını önlemek veya yansımaya engel olmak için yapılan kaplamalarda spin kaplama yöntemi kullanılır (Hüner Enerji, 2017).

Spin (döndürülerek) kaplama yönteminde kaplama yapılacak materyalin bir çözücüde çözülmesi ve hazırlanan kaplama çözeltisinin bir alt tabakanın merkezine bırakılmasını ve ardından alt tabakanın yüksek hızda (tipik olarak 3000 rpm civarında) döndürülerek bu kaplama çözeltisinin yüzey üzerinde biriktirilmesini içerir.

Çözeltinin döndürülme hızı ve biriktirilen filmin kalınlığı çözeltinin viskozitesine bağlıdır. Filmin istenen kalınlığı elde edilene kadar akışkan alt tabakanın kenarlarından dönerken dönmeye devam edilir (Rout, 2012; Tyona, 2013). Uygulanan çözücü sıklıkla hızla kaybolur ve aynı zamanda buharlaşır. Yani açısal dönme hızının yüksek olması film kalınlığını etkiler. Hız yüksek olduğunda film de ince olur. Filmin kalınlığı aynı zamanda çözeltinin ve çözücünün konsantrasyonuyla bağlantılıdır. Sonuç olarak, kaplama malzemesi alt tabakanın kenarına doğru dağıtıldıkça ve sonunda uzaklaştıkça yüzeyde ince bir kaplama filmi oluşur (Butt, 2022).

Döndürerek kaplamada en önemli faktörlerden biri tekrarlanabilirliktir. Döndürme işlemini tanımlayan parametrelerdeki küçük değişiklikler, kaplanmış filmde ciddi değişikliklere neden olabilir (Tyona, 2013). Döndürerek kaplama yöntemi, kimyasalların ve alt tabakanın kolay kontrolü, kullanımı ve daha hızlı ince film üretimi gibi önemli avantajlara sahiptir.
Döndürülerek kaplama yönteminde 4 temel süreç vardır. Bu süreçler Şekil 2.10'te gösterilmiştir;
1. Hazırlanan çözeltinin altlık üzerine damlatılması,
2. Çözelti damlatılan altlığın istenilen sürelerde ve hızlarda döndürülmesi, dönme hareketiyle kaplama yüzeyinden sıvının merkezcil kuvvet nedeni ile radyal bir şekilde fazla olan çözeltinin yüzeyden dışarıya çıkarılması,
3. Döndürme sonunda, çözeltinin kaplama yüzeyine fazla gelen miktarı yüzeyi terk eder. Kaplanan ince film kalınlığının azalması sonucunda yüzeyde fazla olan çözeltinin miktarı da azalır. Adım adım kaplanan yüzeydeki çözeltinin ve taşan çözeltinin incelmesi,

4. Yüzeydeki çözeltinin buharlaşması sonucu, kaplamanın incelmesi.



Şekil 2.10. Döndürerek kaplama (Spin Coating) metodunun aşamaları (Hüner Enerji, 2017).

2.6.4. Püskürterek Kaplama Yöntemi (Spray Pyrosis)

Püskürterek kaplama yöntemi geniş kapsamlı kaplamaların toplu üretiminde sorunsuzca uygulanabilen pratik ve ekonomik bir yöntemdir (Eren, 2006). Bu yöntemde, öncesinde ısıtılan yüzey üzerine istenilen film için hazırlanan çözeltinin hava veya azot gazı desteğiyle püskürtülerek sprey damlacıklarının yüzeye çarpması ile çözünen madde yüzey üzerinde kalırken çözgen buharlaşmasıyla ince film elde edilir (Eren, 2006; Demirbilek, 2019). Püskürterek kaplama sürecinde, sprey damlacıkları, düzensiz yüzey ve iğne delikleri gibi bazı dezavantajlarla sınırlıdır. Püskürterek kaplama için kapsamlı olarak incelenen birkaç işlem parametresi vardır; bunlar arasında numune ve hava fırçası arasındaki mesafe, akış hızı, basınç, alt tabaka sıcaklığı, karışım çözeltisinin konsantrasyonu, sprey süresi, yardımcı çözücü karışımı ve alt tabakanın püskürtülme sayısı bulunu

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Cam Altlıkların Kaplanmaya Hazırlanması

İnce film üretim sürecinde yer alacak altlık malzeme olan ISOLAB marka 25 mm * 75 mm büyüklüğünde standart mikroskop camı, üç eşit parça olacak şekilde (25 mm x 25 mm) kesilerek, kare cam altlıklar kullanılmıştır. Altlık malzemenin temizliği sırasıyla aşağıdaki prosedürler uygulanarak yapılmıştır. Tüm temizleme işlemleri kimyasallarla ayarlanan sürelerde ultrasonik banyo içerisinde gerçekleştirildi. Temizleme süreci boyunca ultrasonik tankında saf su kullanıldı.

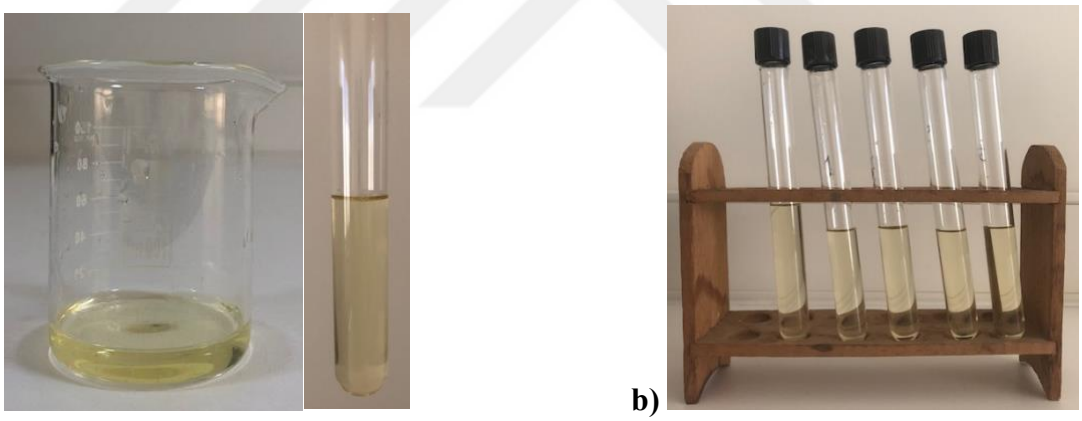
- Camların tüm yüzeylerini kapsayacak şekilde köpüklü su içinde 10 dk boyunca 25 ºC'de ultrasonik banyoda temizlendi (Şekil 3.1).
- Camlar saf sudan geçirilip, camların tüm yüzeylerini kapsayacak şekilde aseton içinde 10 dk boyunca 25 ºC'de ultrasonik banyoda temizlendi ve ve camlar saf su ile durulandı.
- Daha sonra, ultrasonik banyoda 25 °C' de 10 dakika süreyle sırasıyla toluen, methanol, %30'luk HCl ve İzopropil alkol ile temizlendi.
- Son olarak izopropil alkol içinde 15 dk bekletilip kaplama için hazır hale getirildi.



Şekil 3.1. Ultrasonik banyo içinde cam altlıkların temizlenmesi.

3.2. Sol-gel Çözeltisinin Hazırlanması

İnce film elde etmek için hazırlanan çözeltide, çinko kaynağı olarak $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ (çinko asetat dihidrat, Tekkim), çözücü olarak 2-metoksietanol (Sigma Aldrich) ve stabilizatör olarak monoetanolamin (MEA, Tekkim) kullanıldı. Sol-gel çözeltisi hazırlanırken öncelikle çözeltinin hazırlanacağı beher içerisine 50 ml 2-metoksietanol eklendi. Üzerine 11 gr çinko asetat dihidrat ilave edilerek, ısıtmalı manyetik karıştırıcıda 50-60°C sıcaklık aralığında, 1000 rpm'de 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra, bu karışıma 4 g MEA eklendi ve 20 dakika daha karıştırıldı. Çözeltiye MEA eklenmesi çözeltinin jelleşmesini sağlar. Al-katkılı ZnO (AZO) üretmek için, ZnO çözeltisine farklı molar oranlarda (0,01, 0,03, 0,05 ve 0,07 M) alüminyum nitrat nonahidrat ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) ilave edildi. Hazırlanan karışım daha sonra 15 dakika daha karıştırıldı. Toplam 4 farklı AZO sol-jel çözeltisi elde edildi. Bu çözeltiler kullanılmadan önce bir gün bekletildi (Şekil 3.2).



a) **b)**

Şekil 3.2. AZO çözelti halindeki hali. Hazırlanan ZnO ve 4 farklı AZO çözeltisi.

3.3. Filmlerin Kaplanması

Kaplama yöntemi olarak sol-gel spin kaplama tekniği kullanıldı. İnce filmlerin hazırlanırken mikroskop camları her bir numune için ayrı ayrı spin coater cihazı üzerine yerleştirildi. Her numune için hazırlanan jel yaklaşık 2-3 damla olacak şekilde mikroskop camının üzerine damlatılarak spin kaplama cihazı 2500 rpm hızında 20 saniye süreyle çalıştırıldı. 20 saniye sonrasında hazırlanan cam altlıklar 200 ℃ sıcaklıktaki ısıtıcı

üzerine yerleştirilerek 15 dakika kurutuldu (ön tavlama). Cam altlıklar 250 ℃' de 5 saat boyunca tavlandı.

3.4. Karakterizasyon Teknikleri

Malzemenin hangi üretim tekniğiyle yapılacağı ve üretilen filmlerin karakterizasyonu, malzeme üretiminin iki temel sürecidir. İnce filmleri analiz etmek için çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılabilir. Her karakterizasyon özel ekipman içerir. Karakterizasyon ince film teknolojisinde kalite güvence süreci olarak ele alınabilir. Kristal yapıyı incelemek için X-ışını kırınımı analizi (XRD) uygulandı. Film morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ince filmlerin saydamlığı bir UV-görünür spektrofotometre (UV-vis spektrofotometre) kullanılarak ölçüldü. Ayrıca yüzey temas açıları temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak incelendi.

3.4.1. Yapısal Karakterizasyon

Elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınlar aralığında bulunan X-ışınları, dalgaboyları 0,1-100 Å aralığında yer alan elektromanyetik dalgalardır. X-ışınları, kısa dalga boyları nedeniyle kristal yapıdaki atomlar arası mesafelerle karşılaştırılabilir büyüklükte elektromanyetik dalgalardır ve vakumda metal hedeflerin elektron bombardımanı sonucu üretilirler. Bu özelliklerinden dolayı kristal malzemelerin karakterizasyonu ve yapılarının belirlenmesinde kullanılırlar.

X-ışını kırınımı, kristalit boyutunun ve kristal düzlemlerinin yöneliminin tahminini içeren malzemelerin kristal yapısını incelemek için kullanılır. Bu teknik, malzemelerin birçok özelliğinin kristal yapılarına bağlı olması nedeniyle malzeme bilimi ve mühendisliğinin en çok kullandığı tekniklerden biridir (Makuku, 2017). Kırınım olayı, kristaldeki atomlardan oluşan çeşitli düzlemlerden saçılan elektromanyetik dalgaların destekleyici girişimleriyle meydana gelir. X-ışınları incelenecek kristal üzerine düşürüldüğünde (Şekil 3.3), kristal atomları tarafından çeşitli yönlerde saçılırlar ve yapıcı girişim sadece belirli yönlerde oluşur. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı;

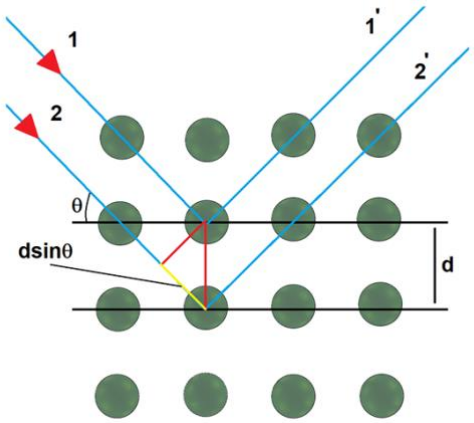
$2d\sin\theta = n\lambda \quad n$=1,2,3, (3.1)

eşitliğiyle “Bragg Kanunu” ile açıklanır. Eşitlikte n; yansıma derecesini gösteren bir tamsayı, λ; kristale gelen ışığın dalgaboyu, d; düzlemler arası mesafe ve θ; Bragg açısıdır. Bragg koşulunun sağlanmasıyla, saçılan X-ışınları destekleyici girişim yaparak birbirlerine destek olarak güçlenmiş olurlar (Gençyılmaz, 2013).

X-ışını difraktometresi, numune üzerine gönderilen X-ışınlarının kırınım desenlerini kaydederek kristal yapısı, fazlar, kusurlar ve gerilmeler hakkında bilgi sağlar. Ayrıca, Debye-Scherrer eşitlik (3.2) ile kırınım piklerinin yarı maksimum tam genişlikleri (FWHM) kullanılarak kristal tanecik büyüklüğü hesaplanabilir.

$$D = \kappa \ \lambda \ \beta \ \cos\theta \quad (3.2)$$

Burada K yapı faktörü (~0,9), λ Cu Kα ışımasının dalga boyu, β XRD spektrumunun en yoğun pikinin FWHM'si ve θ Bragg açısıdır.



Şekil 3.3. Kristal düzlemlerine gelen (1 ve 2) ve yansıyan (1’ ve 2’) ışınların şematik gösterimi (Gültekin, 2024).

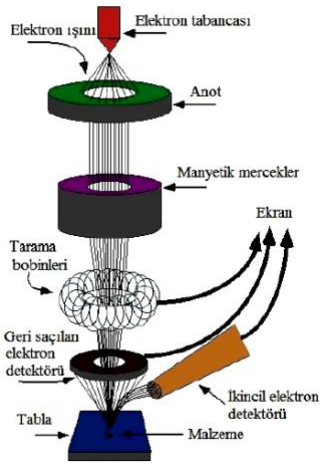
Bu çalışmada, sol-jel spin kaplama yöntemiyle elde edilen katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO (AZO) ince filmlerin yapısal karakterlerini analiz edebilmek için XRD analizi kullanıldı. Tüm numunelerin ölçümleri Bursa Uludağ Üniversitesin’nde bulunan ve FAY-2022-811

numaralı proje ile satın alınan Bruker D8 Advance marka cihaz ile alındı. Kırınım açıları (2Θ) 25˚- 70˚arasında 0,05˚adım aralığında değiştirilerek ölçüldü.

3.4.2. Yüzey Karakterizasyonu ve Elementel Analiz

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz yapılacak yapıya zarar vermeden, incelenecek yüzey ve malzemelerin morfolojik yapıları ve içerdiği elementleri ile ilgili bilgi veren en kullanışlı ve detaylı tekniklerden biridir. SEM, materyal üzerinde çok küçük bir alana elektronların gönderilmesi ile materyal yüzeyinin taramasını yapan bir yüzey görüntüleme tekniğidir. SEM ile materyalin yüzey incelemesi yapılırken, materyal üzerine yüksek enerjili elektron demeti gönderilir. Gönderilen elektron demetinin düştüğü yerde düşük enerjili ikincil elektronlar yüzeyden koparılır ve bu elektron ayrışması test edilir. Elde edilen sonuç atomik bileşimin ve geometrinin fonksiyonudur. SEM ile alınan görüntüler çok yüksek çözünürlüğe sahiptir ve üç boyutludur. Çalışma prensibi, ince odaklanmış bir elektron ışını numunenin yüzeyine çarptığında saçılmış ikincil elektronların kullanılmasını içerir. Elektronlar numune ile etkileşime girerek çeşitli sinyaller (X-ışınları, Auger elektronları, vb.) üretirler. Elektronların de Broglie dalga boyu düşük olduğu için SEM, optik mikroskoplara göre görüntüyü 100 000 kat daha fazla yükseltir ve yaklaşık 100 kat daha fazla derinlik sağlar (Gültekin, 2024). SEM görüntüsü oluşturmak için, elektron demetlerini elektromanyetik merceklerle odaklayarak numune yüzeyi boyunca bir raster deseninde taranır (Makuku, 2017).

Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu ana hatlarıyla; elektron demetinin analiz yapılacak malzeme yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin sonucunda elde edilen sinyallerin toplanması ve analiz edilmesi temeline dayanır. Voltajın artmasıyla hızlanan elektron demetinin malzemeye düşürülmesi ve yüzeyin taratılması sırasında, malzemenin atomları tarafından kırınıma uğrayan elektron demetinin belirlenen algılayıcılarda toplanması ve sinyalin kuvvetlenmesiyle bir katot ışını tüpünün ekranına aktarılması işlemleri sonucunda SEM görüntüsüne ulaşılır. Algılayıcılardan alınan sinyaller dijital sinyallere dönüştürülüp bilgisayar monitörüne aktarılır. Şekil 3.4'te taramalı elektron mikroskobunun şematik diyagramı sunulmuştur.



Şekil 3.4. SEM'in şematik diyagramı (Gençyılmaz, 2013).

Elemental analiz, SEM cihazından alınan malzemelerin yüzey görüntülerinde belirlenen rastgele bir alana enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) uygulanarak elde edilebilir. Elektron bombardımanı uygulayarak malzemenin karakteristik X-ışını emisyonu EDS cihazının X-ışını dedektörü ile ölçülür. EDS analiz işlemi elde edilen karakteristik X-ışınlarını enerjilerine göre ayırır ve bu enerji dağılımındaki piklerin hangi elementlere ait olduklarını belirler (Goldstein and Yakowitz, 1975).

Sol-jel spin kaplama yöntemiyle üretilen katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin morfolojik ve elementel analizleri Bursa Teknik Üniversitesi MERLAB'da bulunan ZEISS Gemini SEM 300 marka SEM-EDS cihazı ile farklı büyütmeler altında alındı.

3.4.3. Optik Karakterizasyon

Malzemelerin bant yapısının incelenmesi, elektron ve boşlukların hareketlerinin belirlenmesi ve malzemenin başka fiziksel özelliklerinin aydınlatılması için malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesi gereklidir. Yarıiletken özellik gösteren bir malzemeye foton demeti iletildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucunda soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optiksel olaylar ortaya çıkar. Malzemede bulunan elektrik yüklerinin malzemeye gönderilen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda meydana gelen enerji kaybı soğurma olarak ifade edilir (Gençyılmaz, 2013).

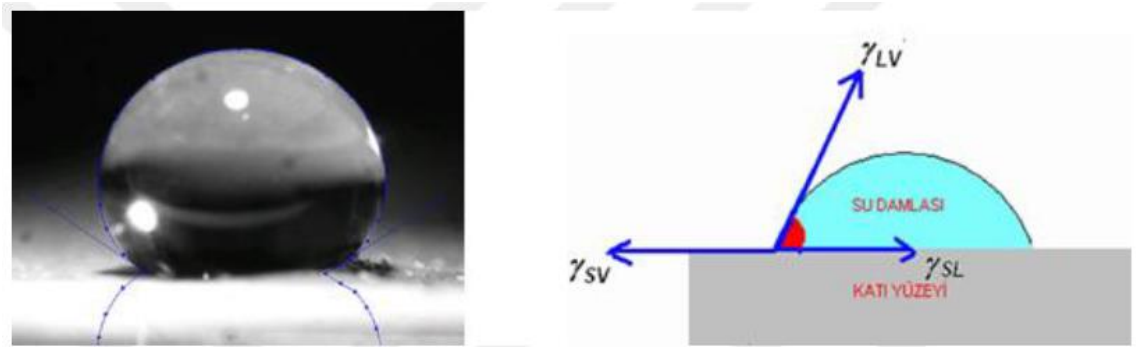
Spektrofotometre, Beer-Lambert Yasası'na dayanır, bu da soğurmanın madde yoğunluğu ve soğurma katsayısı ile orantılı olduğunu belirtir. UV-görünür (Vis) spektrofotometre, 200 ila 800 nanometre arasındaki UV ve görünür ışık bölgesinde ölçümler yapar. İnce filmlerde spektrofotometre analizi, nanometre düzeyinde kalınlığa sahip malzeme tabakalarının optik özelliklerini incelemek için kullanılır. Spektrofotometre, ince filmin ışığı soğurma, yansıtma ve geçirme özelliklerini ölçerek malzemenin optik davranışını karakterize eder. Elde edilen spektral analiz, ince filmin yüzey yansıması ve geçirgenliğini belirleyerek malzemenin optik şeffaflığını değerlendirir.

Tez çalışması kapsamında sol-jel spin kaplama yöntemi ile üretilen katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin optik özellikleri, 200-800 nm aralığında ışık kaynağı ve uygun bir detektörü bulunan Varian Cary 50 Conc UV-Vis spektrometre cihazı ile incelendi.

3.4.4. Temas Açısı Ölçümü

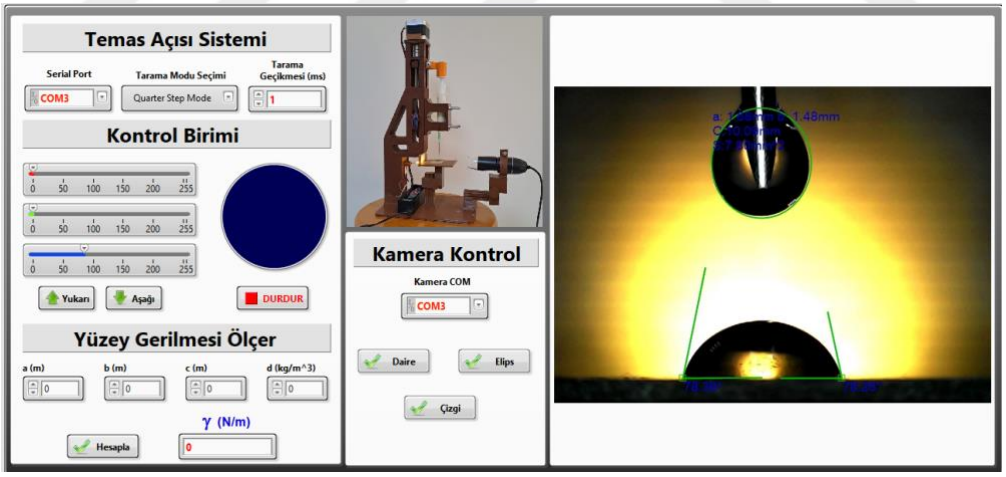
Yüzey morfolojisi (pürüzlülük) için SEM analizini desteklemek üzere yüzey temas ölçümleri yapıldı. Suyun temas açısı ölçümünün yüzey morfolojisi özellikleri hakkında çok faydalı bilgiler ortaya çıkardığı bilinmektedir (Soeno ve ark., 2004).

Hidrofobisite, suyun film üzerindeki temas açısının ölçülmesiyle gerçekleştirilir. Ancak temas açısı, yüzey modifikasyonu sırasında yüzey modifiye edici maddenin konsantrasyonu ve temas süresi gibi koşullardan büyük ölçüde etkilenir. Hidrofobik yüzeyler, mükemmel su itici özellikleri nedeniyle çeşitli uygulamalar için önemli bir teknolojik potansiyele sahiptir. Bunlardan biri, kendi kendini temizleyen pencereler, ön camlar, bina dış cephe boyaları, tekstiller ve akışkan akışında sürüklenme hızını azaltma gibi kendi kendini temizleyen uygulamalardır. Hidrofobik yüzeyler, su temas açısının 90°-150° derece arasında olduğu yüzeylerdir (Setyawan, 2010). Su damlası ve bu su damlasının yüzey üzerinde oluşturduğu temas açısı Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Su damlası ve bu su damlasının yüzey üzerinde oluşturduğu temas açısı (Yıldız, 2020).

ZnO ve farklı konsantrasyonlardaki AZO ince filmlerinin hidrofobisitesi, el yapımı temas açısı ölçüm cihazı ile damlatılan suyun temas açısının ölçülmesiyle elde edildi. Temas açısı ölçümü, su damlasının bir kamera kullanılarak fotoğraflanması ve elde edilen resimden açının ölçülmesiyle yapıldı. Sistem, sahip olduğu yazılım vasıtası ile damlacık şekli analizi yapabilir (Şekil 3.6). Böylece damlacık alanı, hacmi ve yüzey temas açısı bulunabilir (Gültekin, 2024).

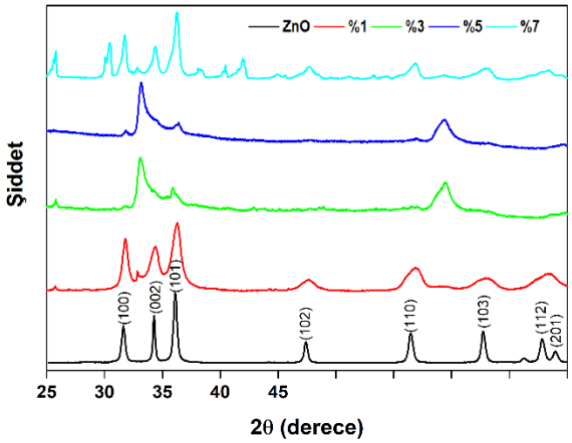


Şekil 3.6. Temas açısı cihazının yazılım arayüzü

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

Katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO sol çözeltileri doğrudan ısıl işlem aşamalarından geçirilmesinde etüvde 250°C'de 5 saat bekleyerek sarı jel kahverengi halini almıştır. Bu numunelerin yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada üretilen tüm numunelere XRD analizi uygulanmış ve her grubun XRD datasında artan mol oranlarının yapıya olan etkisine odaklanılmıştır. Şekil 4.1'de desenlerin temel çizgisi kaldırıldıktan sonra katkısız çinko oksit ve Al katkılı çinko oksit örnekleri için normalize edilmiş kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 4.1. ZnO ve (%1, %3, %5, %7) Al katkılı ZnO numunelerin X-ışını kırınımı.

Şekil 4.1 'de verilen katkısız ZnO'nun XRD grafiği incelendiğinde 2θ= 31°, 34° ve 36° civarındaki (100), (002), (101) düzlemlerine karşılık gelen yüksek yoğunluklu ve 47°, 56°, 62°, 67° ve 69°'nin 2θ değerlerindeki diğer düşük yoğunluklu tepeler sırasıyla (102), (110), (103), (112) ve (201) düzlemlerine karşılık gelir. 34° 2θ değerindeki tepe en güçlüdür ve ZnO'daki (002) düzlemine karşılık gelir (Kurtaran, 2024). ZnO örnekleri polikristalindir ve kaydedilen aralıktaki tüm tepe noktaları tanımlanmış şekilde hekzagonal wurtize kristal yapı (JCPDS 36-1451) sergiler. Bu XRD sonuçları literatüerdeki farklı yöntemlerle üretilen ZnO ince filmlerin sonuçları ile oldukça uyum içinde olduğu görülmüştür (Şahin, 2012; Kaya, 2010; Sorar, 2008). Al katkısıyla kısmen hekzagonal yapı bozulmaktadır.

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, kırınım tepe noktalarının yoğunluğu azalır ve piklerinin yarı maksimumdaki tam genişlikleri (FWHM'si) artan katkılama konsantrasyonuyla artar, bu da film kristalliğinin bozulduğunu gösterir. Bu sonuçlar, alüminyumun ZnO yapısında katkılanmasıyla kristalliğini azalttığını göstermektedir (Saxena ve ark., 2014; Wang ve ark., 2007).

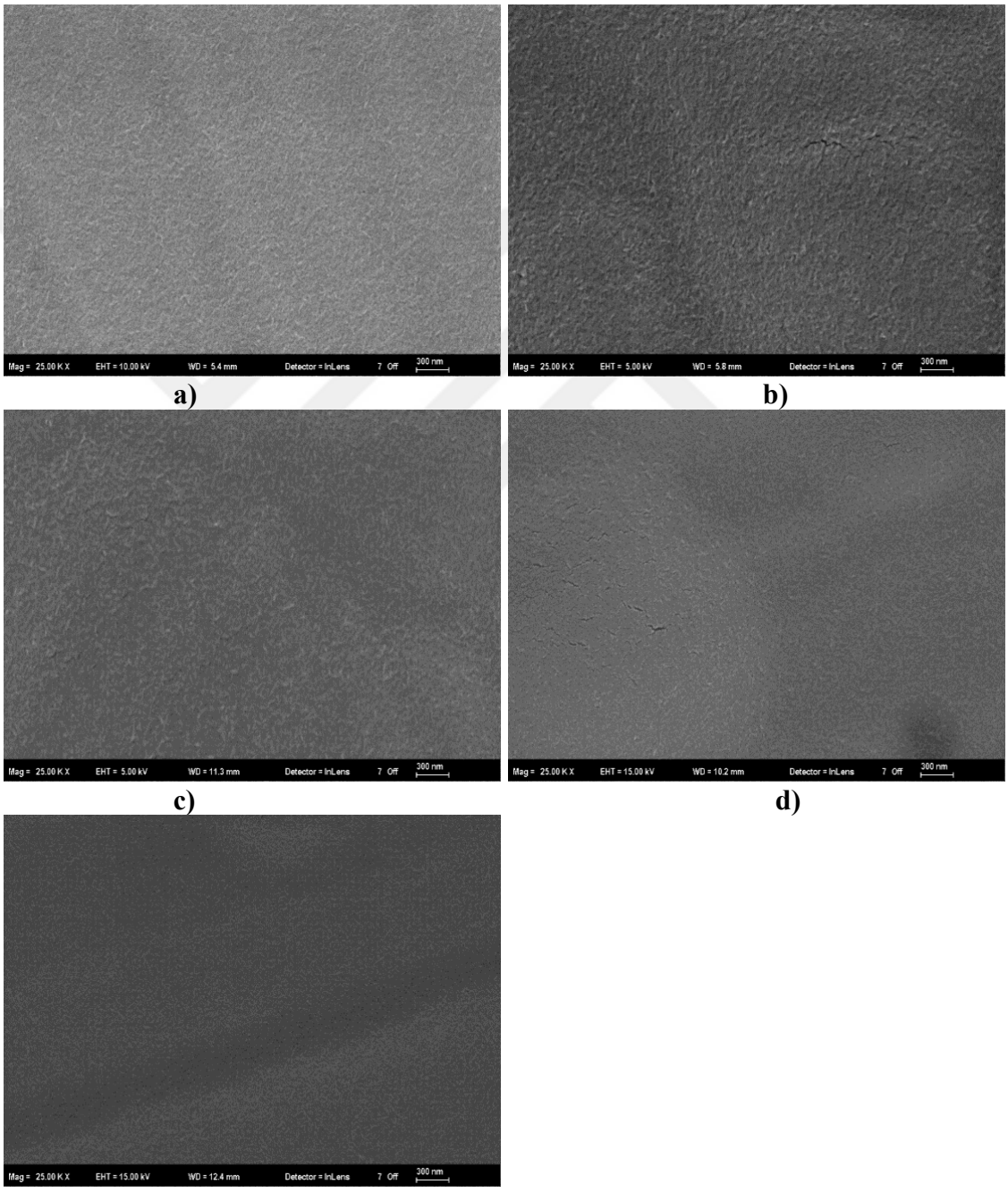
Farklı konsantrasyondaki AZO örneklerinin XRD spektrumlarında sadece $2\theta=25^{o}$ derecede oluşan (012) indis numaralı pik alüminyum oksite ait karakteristik piktir (Dong ve ark., 2021; Mohammed ve ark., 2020; Hossein-Zadeh ve ark., 2013). Bu sonuç, Al^{3+}'nin ZnO kristal kafesine tamamen dahil edildiğini doğrular. Buna ilaveten, XRD spektrumlarında Al veya başka herhangi bir safsızlıktan kaynaklanan hiçbir tepe noktasının gözlemlenmemiştir.

Ayrıca, ZnO'nun (002) düzleminin tepe konumu, Al katkılamadan sonra daha düşük açılara kaymıştır (Ramírez-Esquivel ve ark., 2021). Bu tepe kayması Jeong ve diğerleri tarafından da gözlemlenmiştir (Jeong ve ark., 2007) ve (002) kırınım tepe noktası pozisyonunun bu kaymasını, Zn^{+2} (0,074 nm) ve Al^{+3} (0,054 nm) arasındaki iyonik boyut farkından kaynaklananlığını bildirmişlerdir. İyon boyutu farkından kaynaklanan baskının, katkılı ZnO kristalliğindeki kötüleşmeden sorumlu olduğu bilinmektedir (Zhou ve ark., 2007). Zn^{+2} ile karşılaştırıldığında, Al^{+3}'nin daha büyük çekirdek yükü nedeniyle daha fazla oksijen yakalar ve ince filmlerin kristal ve hekzagonal yapısını azaltır (Horwat ve Billard, 2007). (110) düzleminin tepe konumu ise daha yüksek açılara kaymıştır

4.2. İnce Filmlerin Yüzey Karakterizasyonu ve Elemental Analizi

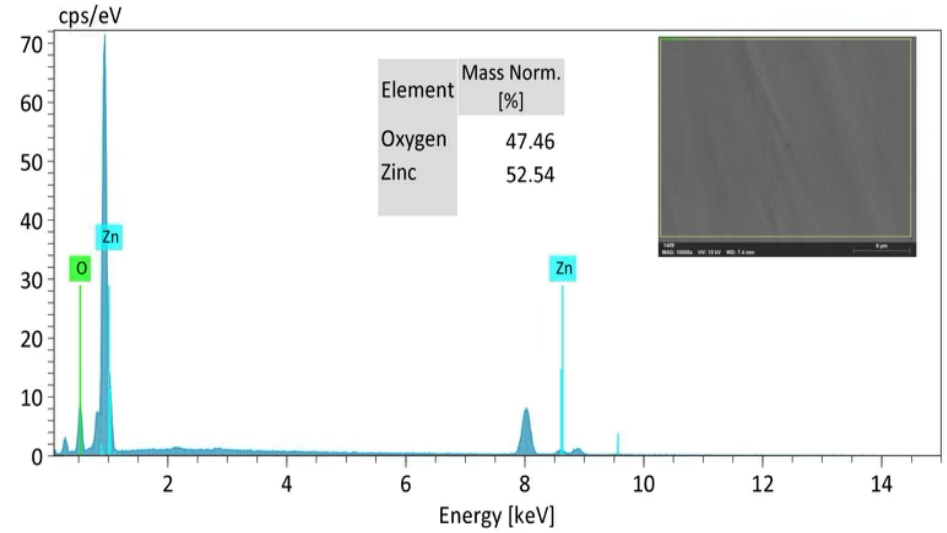
ZnO ve farklı oranlarda Al katkılı ZnO ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.2 'de sunulmuştur. Analizi yapılan malzemenin detaylı görünümünü elde etmek için SEM spektrumları 300 nm çözme gücünde alınmıştır. Şekil 4.2a'da verildiği gibi elde edilen SEM görüntülerinde; katkısız ZnO yapısının cam altlık üzerine homojen bir şekilde kaplandığı, yığılma şeklinde oluşumların bulunmadığı düzgün bir tane boyutu dağılımına sahip olduğu ve yüzeyde boşluklar olmadığı görülmektedir (Demirbilek, 2019; Yakuphanoğlu ve ark., 2010).

Şekil 4.2b, 4.2c, 4.2d ve 4.2e'de elde edilen SEM görüntülerinde, farklı oranlarda %1, %3, %5 ve %7 M Al içeren çözeltilerden üretilen AZO filmlerin yüzey görüntülerini göstermektedir. Al katkısıyla ZnO ince filmlerinde homejenliğin arttığı ve tanelerin birbirine daha iyi tutunarak granül şekillerinin oluşmadığı görülmektedir (Rydzek ve ark., 2011).

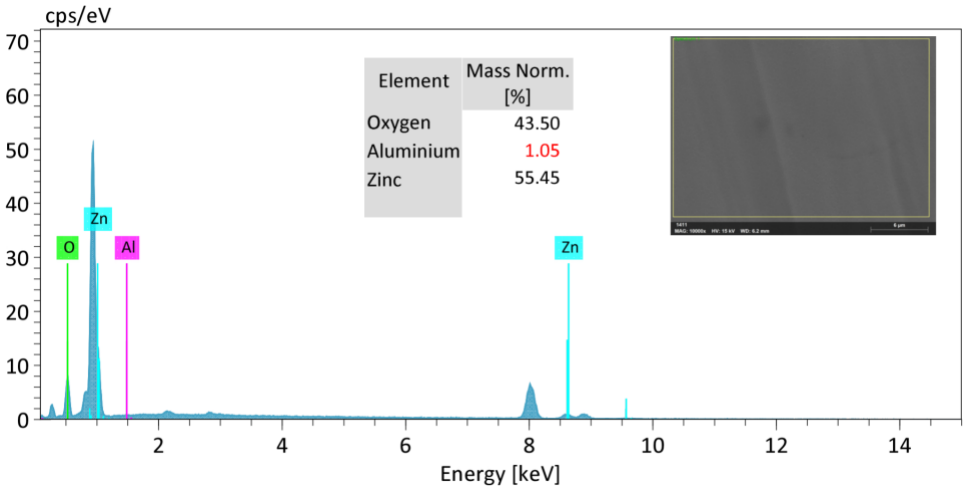


Şekil 4.2. Katkısız çinko oksit ve Al katkılı çinko oksit ince filmlerinin SEM görüntüleri.

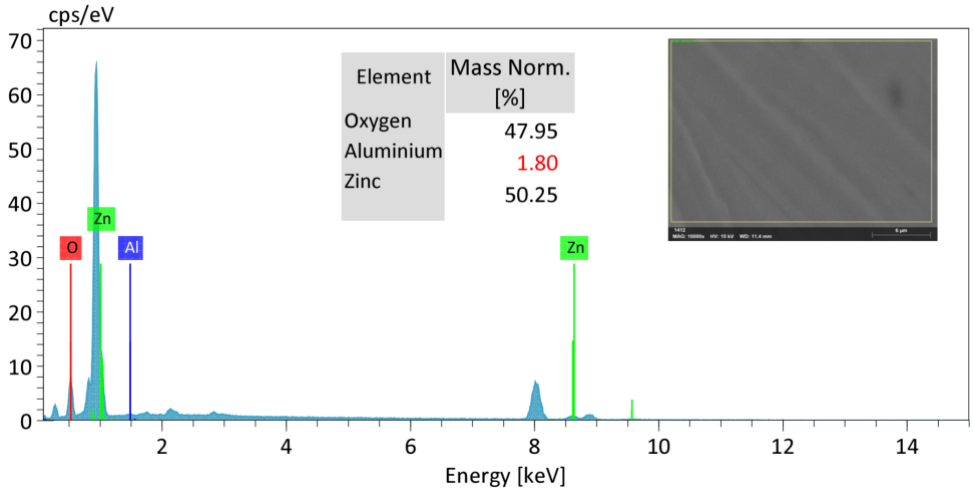
Şekil 4.3-7 ZnO ve AZO ince filmler için kaydedilen EDS spektrumları gösterilmektedir. Ölçümler, spektrumun üzerine eklenen bölgelerden yapıldı. %1, %3, %5 ve %7 M Al yoğunluk değeri için elde edilen Al-ZnO ince filmlerin EDS spektrumları ise Şekil 4.3-7'de gösterildi. İncelenen enerji aralığında Zn ve O'ya ek olarak Al'un varlığı AZO ince filmlerin oluşumunu desteklemektedir. %1, %3, %5 ve %7 M Al yoğunluklu çözeltilerden hazırlanan filmlerin Al içeriği sırasıyla ağırlıkça %1,05, %1,80, %2,69 ve %4,08 olarak belirlendi. EDS analizlerinden de katkılamanın yapıldığı doğrulanmıştır (Eker, 2014).



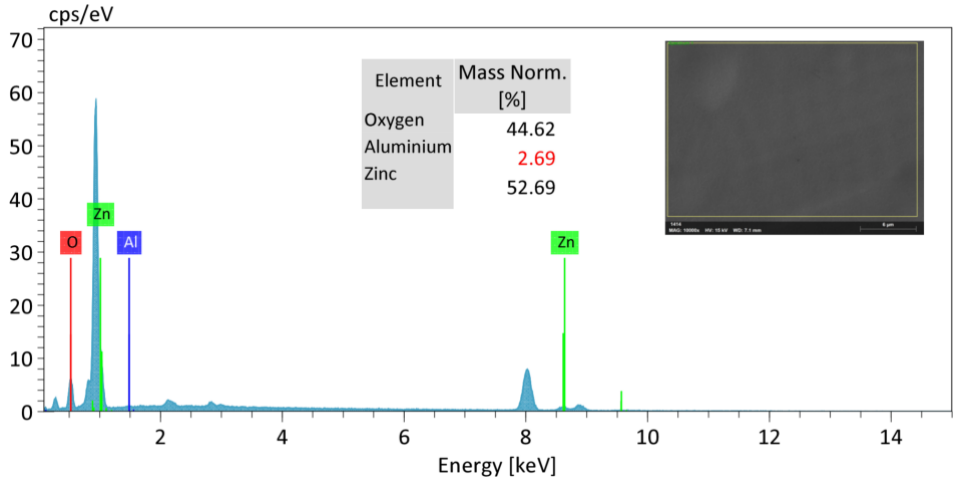
Şekil 4.3. ZnO ince filminin EDS element analiz spektrumu.



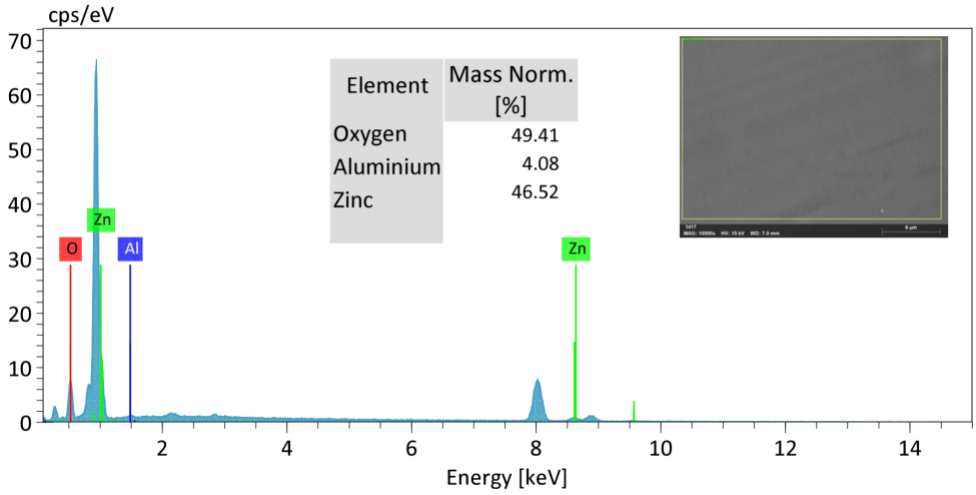
Şekil 4.4. %1 Al katkılı olan ZnO ince filminin EDS element analiz spektrumu.



Şekil 4.5. %3 Al katkılı olan ZnO ince filminin EDS element analiz spektrumu.



Şekil 4.6. %5 Al katkılı olan ZnO ince filminin EDS element analiz spektrumu.

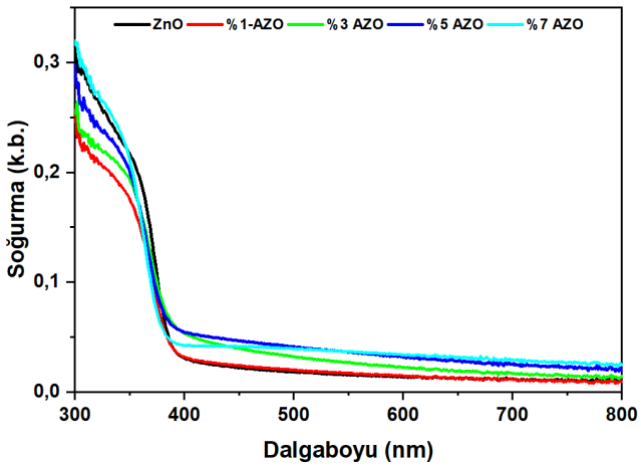


Şekil 4.7. %7 Al katkılı olan ZnO ince filminin EDS element analiz spektrumu.

4.3. İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Araştırılması

ZnO ve farklı konsantrasyonlardaki AZO ince filmlerinin optik özelliklerini incelemek için tüm filmlerin optik geçirgenliği 300 ila 800 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir. ZnO ince filmlerinin optik özellikleri; geçirgenlik (T), yansıma (R) ve soğurma (A), sönüm katsayısı (k), filmlerin optik bant aralığı enerjisi (Eg) ve geometrisi tarafından belirlenir. T, R ve A iç yapısına, kimyasal bileşime ve malzemenin katı yapısına bağlıdır, geometri ise dış yapısına bağlıdır (Rao ve Santhosh kumar, 2012).

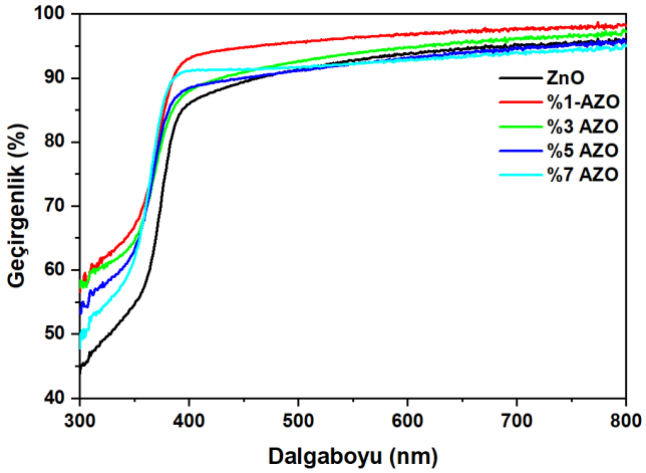
ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin yasak enerji bant aralığını belirlemek için soğurma ölçümleri alındı. ZnO ve AZO ince filmlerinin soğurma spektrumu, özellikle 300-400 nm UV bölgesinde Al içeriğine göre önemli ölçüde değişmektedir (Demirbilek, 2019). Şekil 4.8'de görüldüğü gibi ZnO ve farklı oranlarda Al katkılı ZnO ince filmler 350 nm- 400 nm arasında düşük dalgaboylarında bir soğrulma sınırı gösterir (Linklater, 2011). Tüm filmler görünür aralıkta (400-800 nm) %85-95 oranında yüksek geçirgenliğe sahiptir.



Şekil 4.8. ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin soğurma spektrumları.

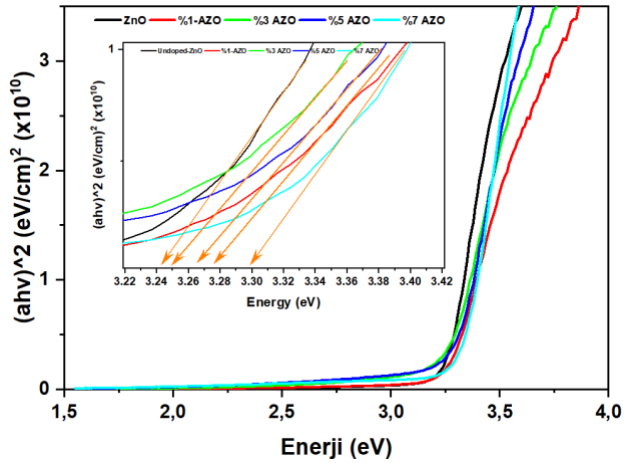
Çeşitli alüminyum konsantrasyonlarına sahip ZnO ve AZO ince filmlerin geçirgenlik spektrumları Şekil 4.9'da gösterilmiştir. İnce filmler için geçirgenlik, 400-800 nm dalgaboylarında yüksek iken 400 nm dalgaboylarından itibaren daha düşük dalgaboylarında ise azalmıştır. Böyle bir durumda; gönderilen fotonların enerjilerinin üretilen yarıiletken filmlerin enerji aralığına eşit veya büyük olması durumunda soğurma yaptığı, küçük olması durumunda ise soğurma yapmaması sebebiyle geçirkenliğin aniden düştüğünü söyleyebiliriz (Eren, 2006).

Al katkılı olmayan filmler gibi, Al katkılı ZnO ince filmler de görünür aralıkta (300-800 nm) %90-95 arasında ortalama bir değerle mükemmel geçirgenliğe sahiptir. Dahası, farklı alüminyum konsantrasyonlarına sahip bu üç ince film arasındaki geçirgenlik karşılaştırıldığında, %1 Al katkılı filmin geçirgenliği 400 nm'den daha uzun dalga boyları için diğerlerinden daha yüksektir. Bu durum, malzemenin iç yapısal özelliklerindeki değişikliklerden çok film morfolojisi ve boşlukların varlığıyla daha ilgili olabilir (Şahin, 2012). Yüzey morfolojisi ışık geçirgenliğini etkilemektedir (Zhang ve ark., 2023). Filmdeki pürüzlülük ve boşluklar saçılmaya katkıda bulunur ve bu da geçirgenliği azaltırken, filmdeki pürüzlülük ve boşlukların azalması optik saçılmada bir azalmaya yol açabilir (Zhou ve ark., 2007).



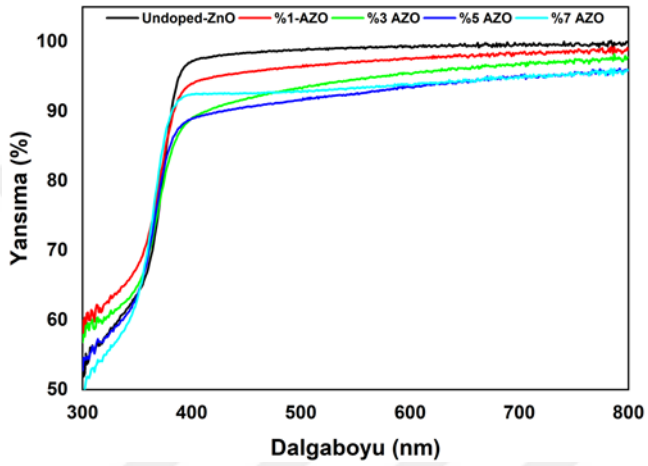
Şekil 4.9. ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin geçirgenlik spektrumları.

Şekil 4.10 UV-vis, ölçümleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak ince filmlerin soğrulma, geçirgenlik ve $(\alpha hv)^2$- hv grafikleri çizildi. $(\alpha hv)^2$- hv grafik eğrilerinden yararlanarak ince filmlerin yasak enerji aralığı (Eg) değerleri hesaplandı (Şahin, 2012). Grafiğin lineer olduğu kısımdan çizilen doğrunun $(\alpha hv)^2 = 0$'da hv eksenini kestiği nokta (hv = Eg)'dan numunelerin yasak enerji değerleri hesaplandı (Demirbilek, 2019). Tüm filmlerin optik bant aralığı, dalga boyuna bağlı olarak optik absorbans ölçülerek incelendi ve 3,24-3,30 eV arasında olduğu bulundu. Katkısız ZnO ve Al ile katkılı ZnO' un Eg bant aralıkları karşılaştırıldığında Al katkısının Eg bant aralığını daha çok arttırdığı görülmüştür. Artan taşıyıcı konsantrasyonunun iletim bandındaki düşük enerjili durumları engelleyerek Burstein-Moss etkisiyle Al katkılı numunelerde Eg değerleri artar (Burstein, 1954; Bulduk, 2019).



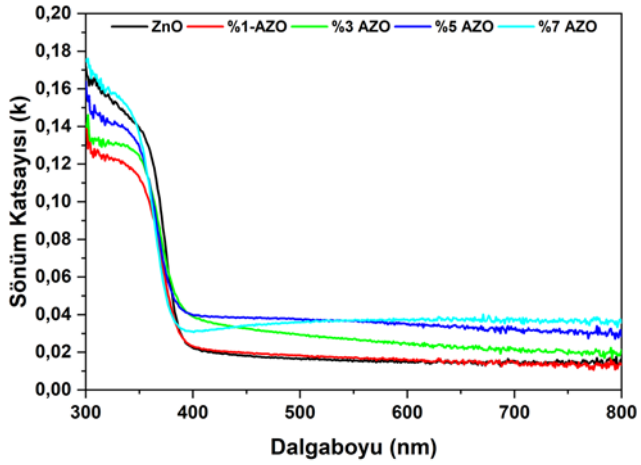
Şekil 4.10. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin $(\alpha h\nu)^2$- hν eğrileri.

Şekil 4.11'de çinko oksit ve farklı konsantrasyonlarda Al katkılı çinko oksit ince filmlerinin gönderilen ışınımın dalgaboyuna karşılık gelen yansıma katsayıları grafikte sunulmuştur. Katkısız çinko oksit numunesinin yansıması, Al katkılı çinko oksit numunelerinin yansımasından daha fazladır. Katkı miktarındaki artış sonucunda yansıma azalmaktadır.



Şekil 4.11. ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı yansıma katsayılarını grafiği

Şekil 4.12'de ZnO ve farklı konsantrasyonlarda Al katkılı çinko oksit ince filmlerinin dalgaboyuna karşı sönüm katsayıları grafikte sunulmuştur. Gönderilen ışınımın dalgaboyunun azalan değerlerine karşılık sönümlenme katsayısının oldukça hızlı bir şekilde arttığı Şekil 4.12'de görülmektedir. Gönderilen ışınımın enerjisinin artmasıyla elektronlarla daha çok etkileşmenin olması sonucunda böyle bir artış olabilir. Bu durumda fotonun materyaldeki saçılmaları artacağından sönümde artış olacak ve dolayısıyla sönüm katsayısı artacaktır (Eren, 2006).

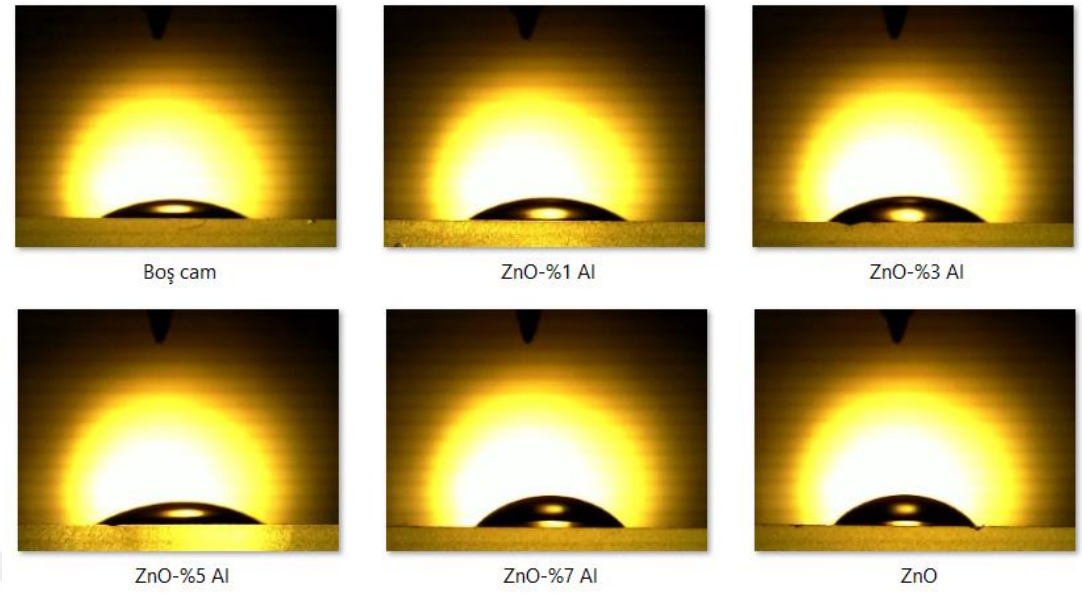


Şekil 4.12. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı sönüm katsayılarını grafikleri

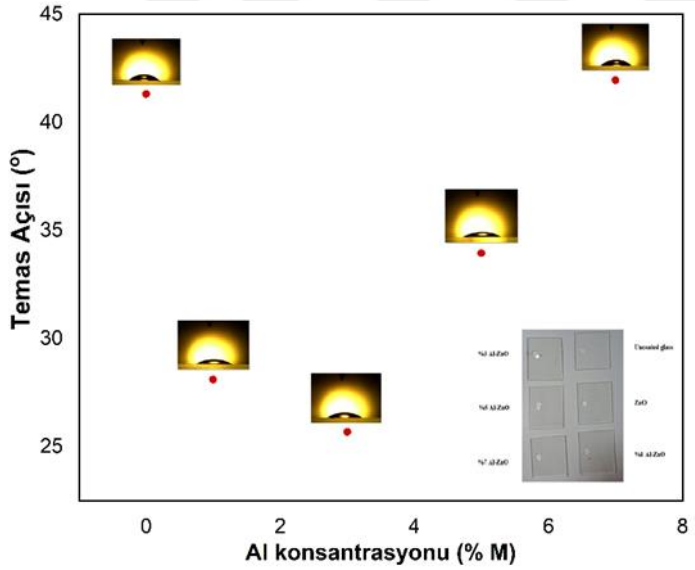
4.4. İnce Filmlerin Temas Açısının İncelenmesi

Suya karşı dirençleri kullanılarak, malzemelerin yüzey özelliklerinin incelenebilir. Malzemelerin veya kaplamaların suya nasıl tepki verdikleri, yüzey özellikleri, malzemelerin yüzey enerjisine bağlıdır. Yüzey üzerine damlatılan bir damlanın yüzey ile yaptığı temas açısının bulunması ile yüzey enerjisi hesaplanabilir (Yıldız, 2020).

Yüzey morfolojisi (pürüzlülük) için SEM analizini desteklemek üzere yüzey temas ölçümleri belirlendi. Temas açısındaki değişim, filmin yüzey pürüzlülüğünde artış veya azalışı gösterir. Hazırlanan ince filmlere saf su damlatıldıktan sonraki görünüm Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekil 4.14'te ise ZnO ve Al-ZnO ince filmlerin Al konsantrasyonuna karşılık temas açısı değerlerini göstermektedir. En küçük temas açısı %3 Al-ZnO numune aittir. Bu diğerlerine göre yüzeyin daha az pürüzlü olduğunu, yani Al katkısının en iyi sonuç vereceği numune olduğunu gösterir. Temas açısı değişimi büyük ölçüde film yüzeyinin morfolojisine, özellikle de pürüzlülüğüne bağlıdır (Gültekin, 2024). Dolayısıyla pürüzlü yüzeyler numune yüzeyinde kalınlık değişimlerine sebep olurlar.



Şekil 4.13. ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin cihazdan elde edilen görüntüleri.



Şekil 4.14. ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin temas açıları.

Sonuçlar SEM görüntüleri ile tutarlıdır. Ek olarak, tüm filmlerin toplam yüzey serbest enerjileri (γ_s) hesaplandı ve Çizelge 4.1'de verildi. Yüksek yüzey serbest enerjisine sahip bir yüzey, kaplama malzemesinin daha iyi yapışmasını sağlar ve daha homojen bir kaplama tabakasının oluşumunu kolaylaştırır (Gültekin, 2024).

Çizelge 4.1. ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin yüzey enerjisi.

Numune	Temas Açısı θ (°)	Damla	Yüzey Enerjisi γ (mN/m)
ZnO	41,32	Su	111,61
%1 Al-ZnO	28,12	Su	128,92
%3 Al-ZnO	25,69	Su	131,56
%5 Al-ZnO	33,96	Su	121,82
%7 Al-ZnO	41,96	Su	110,66

5. SONUÇ

Çalışmamızda sol-jel döndürerek kaplama (spin coating) tekniği kullanılarak, katkısız ve %1, %3, %5 ve %7 Al katkılı ZnO ince filmler elde edilmiştir. Elde edilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri araştırıldı.

XRD analizleri hem katkısız hem de Al katkılı ZnO ince filmlerinin hekzagonal (wurtzite) yapısına sahip küçük kristaltilerden oluştuğunu gösterdi. X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde pik yoğunluklarının artan katkılama konsantrasyonuyla birlikte azaldığı görüldü. Bu da artan katkılama seviyesiyle birlikte kristal kalitesinde veya kristal alan boyutunda bir azalma olduğunu düşündürdü.

ZnO ve Al katkılanmış ZnO ince filmlerinin SEM görüntüleri 300 nm çözme gücünde alındı ve katkısız ZnO yapısının cam altlık üzerine homojen bir şekilde kaplandığı, yığılma şeklinde oluşumların bulunmadığı düzgün bir tane boyutu dağılımına sahip olduğu ve yüzeyde boşluklar olmadığı görülmektedir. Al katkısıyla ZnO ince filmlerinde homojenliğin arttığı ve tanelerin birbirine daha iyi tutunarak granül şekillerinin oluşmadığı görülmektedir.

SEM ile entegreli şekilde EDS ölçümleri alındı. İncelenen enerji aralığında Zn ve O'ya ek olarak Al'un varlığı AZO ince filmlerin oluşumunu inceledi ve Al katkılı hazırlanan çözeltilerin filmlerin Al içeriği sırasıyla ağırlıkça %1,05, %1,80, %2,69 ve %4,08 olarak belirlendi. Böylece EDS sonucundan katkılamanın yapıldığı doğrulandı.

UV-vis ölçümlerinin sonuçları, katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin görünür dalga boyu aralığında (300 nm ila 800 nm dalga boyu) ortalama %85-95 oranında yüksek geçirgenliğe sahip olduğunu gösterdi. Ayrıca, tüm filmlerin optik bant aralığı, dalga boyuna bağlı olarak optik soğurma ölçülerek incelendi ve 3,24-3,30 eV arasında olduğu bulundu. Katkısız ZnO ve Al ile katkılanan ZnO’ un Eg bant aralıkları kıyaslandığında Al katkısının Eg bant aralığını daha çok arttırdığı görüldü.

Yüzey morfolojisi (pürüzlülük) için SEM analizini desteklemek üzere yüzey temas ölçümleri belirlendi. Temas açısındaki değişim, filmin yüzey pürüzlülüğünde artış veya azalışı gösterir. Hazırlanan ince filmlere saf su damlatıldıktan sonraki görünümü incelendi. En küçük temas açı ise %3 Al katkılı numunede elde edildi. Bu diğerlerine göre yüzeyin daha az pürüzlü olduğunu, yani Al katkısının en iyi sonuç vereceği numune olduğunu gösterdi.

KAYNAKLAR

Al-Farsi et al., pH Controlled Nanostructure and Optical Properties of ZnO and Al-Doped ZnO Nanorod Arrays Grown by Microwave-Assisted Hydrothermal Method, Nanomaterials 12 (21) (Oct. 2022) 3735, https://doi.org/10.3390/nano12213735

Arslan, E. (2022). Fotovoltaik hücrelerde kullanılan ZnO nanorodların üretimi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı.

Aziz, F., and Ismail, A. F. (2015). Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review. Materials Science in Semiconductor Processing, 39, 416–425. http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.019

Bahuguna, G., Mishra, N. K., Chaudhary, P., Kumar, A., & Singh, R. (2016). Thin film coating through sol-gel technique. https://www.researchgate.net/publication/314093443

Bayramoğlu, G. (2005). Pleksiglas türü malzemelerin UV ışınları ile sertleşebilen sol-gel tekniği kullanılarak yüzey özelliklerinin modifiye edilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı.

Bouderbala, M., Hamzaoui, S., Amrani, B., Reshak, A. H., Adnane, M., Sahraoui, T., & Zerdali, M. (2008). Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films. Physica B: Condensed Matter, 403(19–20), 3326–3330. https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.04.045

Boukhari, A. (2021). Elaboration, characterization and modeling of oxide-based nanostructured thin films, (Doctoral Thesis). Université de M'sila, Mohamed Boudiaf University of -M'sila Faculty of science, Department of Physics.

Boz, İ. (2016). Fotovoltaik uygulamalar için saydam iletken oksit film üretimi ve karakterizasyonu, (Yüksek Lisans Tezi). Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Brown, H. E. (1976). Zinc oxide: Properties and applications. International Lead Zinc Research Organization.

Bulduk, E. (2019). In, Al, Ga, Sn ve Sb katkılı ZnO ince film özelliklerinin incelenmesi (Yüksek lisans tezi). Ankara University, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı.

Bunn, C. W. (1935). The lattice-dimensions of zinc oxide. Proceedings of the Physical Society, 47(6), 835–841. https://doi.org/10.1088/0959-5309/47/6/305

Burdett, J. K., Price, G. D., & Price, S. L. (1982). Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels. Journal of the American Chemical Society, 104(1), 92–95. https://doi.org/10.1021/ja00365a019

Burstein, E. (1954). Anomalous optical absorption limit in InSb. Physical Review, 93(3), 632–633. https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632

Butt, M. A. (2022). Thin-film coating methods: A successful marriage of high-quality and cost-effectiveness—A brief exploration. Coatings, 12(8), 1115. https://doi.org/10.3390/coatings12081115

Chaves, M., Ramos, R., Martin, E., Rangel, E. C., da Cruz, N. C., Durrant, S. F., & Bortolto, J. R. R. (2019). Al-doping and properties of AZO thin films grown at room temperature: Sputtering pressure effect. Materials Research, 22(2), e20180665. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0665

Chen, A., Cheng, B., Hsieh, D., Kuo, D., Lai, C., & Wang, J. (2006). Effect of doping concentration and annealing temperature on properties of highly oriented Al-doped ZnO films. Journal of Crystal Growth, 287(1), 78–84. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.021

Coleman, V. A., & Jagadish, C. (2006). Basic properties and applications of ZnO. In Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures (pp. 1–25). https://doi.org/10.1016/B978-008044722-3/50001-4

Demirbilek, N. (2019). Çinko oksit arayüzeyli yarıiletken-yarıiletken UV fotodedektörler (Doktora Tezi). Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı.

Dong, G., & Li, W. (2021). Microwave dielectric properties of Al_2O_3 ceramics sintered at low temperature. Ceramics International, 47(14). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.330

Eker, N. (2014). Co katkılı ZnO ince filmlerin optik özellikleri (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ellmer, K., & Klein, A. (2008). ZnO and its applications. In Transparent Conductive Zinc Oxide (pp. 1–33).

Eren, O. (2006). Alüminyum katkılı ZnO ince filmlerinin bazı fiziksel özellikleri (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı.

Frederickson, C. J., Koh, J.-Y., & Bush, A. I. (2005). The neurobiology of zinc in health and disease. Nature Reviews Neuroscience, 6(6), 449–462. https://doi.org/10.1038/nrn1671

Gençyılmaz, O. (2013). ZnO filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Co katkısının etkisi (Doktora tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı.

Goldstein, J. I., & Yakowitz, H. (Eds.). (1975). Practical scanning electron microscopy: Electron and ion microprobe analysis (582 pp.). New York, NY: Plenum Press.

Gültekin, Z., Alper, M., Hacıismailoğlu, C., & Akay, C. (2023). Effect of Mn doping on structural, optical and magnetic properties of ZnO films fabricated by sol–gel spin coating method, https://doi.org/10.1007/s10854-023-09886-7

Halioua, B., & Ziskind, B. (2005). Medicine in the days of the Pharaohs. Belknap Press of Harvard University Press.

Hartnagel, H. L., Dawar, A. L., Jain, A. K., & Jagadish, C. (1995). Semiconducting transparent thin films. Institute of Physics Publishing.

Horwat, D., & Billard, A. (2007). Effects of substrate position and oxygen gas flow rate on the properties of ZnO:Al films prepared by reactive co-sputtering. Thin Solid Films, 515, 5444–5448. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.188

Hossein-Zadeh, M., Razavi, M., Mirzaee, O., & Ghaderi, R. (2013). Characterization of properties of Al–Al_2O_3 nano-composite synthesized via milling and subsequent casting. Journal of King Saud University – Engineering Sciences, 25(1), 75–80. https://doi.org/10.1016/j.jksues.2012.03.001

Hüner, B. (2017). Alüminyum, bakır katkılı ZnO oksit yarıiletken sentezi (Yüksek Lisans Tezi). Osmaniye korkut ata Üniversitesi, fen bilimleri enstitüsü.

Jeong, S. H., Park, B. N., Lee, S. B., & Boo, J. H. (2007). Metal-doped ZnO thin films: Synthesis and characterisations. Surface & Coatings Technology, 201, 5318–5322.

Joseph, B., Gopchandran, K. G., Thomas, P. V., Koshy, P., & Vaidyan, V. K. (1999). Study on the chemical spray deposition of zinc oxide thin films and structural and electrical properties. Materials Chemistry and Physics, 58(1), 57–63. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00257-0

Karacasu, Ö. (2010). Nanocrystalline ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip coating technique and ZnO:Al/p-Si heterojunctions (Master's thesis). Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology.

Kaya, V. (2010). Spin kaplama yöntemi ile üretilmiş Al katkılı ZnO ince filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi (Yüksek lisans tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Klein, L. C. (1988). Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes (p. 52). Noyes Publications. ISBN 0-8155-1154-X

Kurtaran, S., Akyüz, İ., & Atay, F. (2024). Fotovoltaik güneş pillerinde saydam ön kontak olarak kullanılabilecek ZnO:Al filmlerinin incelenmesi. Fen ve Mühendislik Dergisi, Dokuz Eylül Üniversitesi. (Atomic layer deposition supercycle approach applied to the Al-doping of nearly saturated ZnO surfaces). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.066

Lee, J., Easteal, A. J., Pal, U., & Bhattacharyya, D. (2008). Evolution of ZnO nanostructures in sol–gel synthesis. Current Applied Physics, 9(2), 396–402. https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.07.018

Lee, J. H., & Park, B. O. (2003). Transparent conducting ZnO:Al, In, and Sn thin films deposited by the sol-gel method. Thin Solid Films, 426, 94–99. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00014-2

Lee, J., Lee, D., Lim, D., & Yang, K. (2007). Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications. Thin Solid Films, 515(15), 6094–6098. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.147

Linklater, R. A. (2011). Al-doped zinc oxide as a transparent conductive material (Master's thesis). University of Waikato.

Makuku, O. (2017). Structural, optical, and electrical properties of undoped and co-doped Al/Ga ZnO thin films by spray pyrolysis (Master's thesis). Botswana International University of Science & Technology, Department of Chemical and Forensic Sciences College of Science.

McCluskey, M. D., & Jokela, S. J. (2009). Defects in ZnO. Journal of Applied Physics, 106(6), 061101. https://doi.org/10.1063/1.3207757

Mohammed, A. A., Khodair, Z. T., & Khadom, A. (2020). Preparation and investigation of the structural properties of α-Al_2O_3 nanoparticles using the sol-gel method. Chemical Data Collections, 29, 100531. https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100531

Nalbant, A. (2012). Cu katkılı spin kaplama yöntemiyle üretilmiş ZnO ince filmler (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Natsuhara, H., Matsumoto, K., Yoshida, N., Itoh, T., Nonomura, S., Fukawa, M., & Sato, K. (2006). TiO_2 thin films as protective material for transparent conducting oxides used in Si thin film solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90, 2867−2880.

Oba, F., Choi, M., Togo, A., & Tanaka, I. (2011). Point defects in ZnO: An approach from first principles. Science and Technology of Advanced Materials, 12(3), 034302. https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/3/034302

Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., & Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of Applied Physics, 98(4), 041301. https://doi.org/10.1063/1.1992666

Özoğlu, H. (2018). Zn içerikli metal organik tek kristallerinin sentezlenmesi ve kristal yapılarının analizi (Yüksek Lisans Tezi). Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ramírez-Esquivel, O. Y., Mazón-Montijo, D. A., Cabrera-German, D., Martínez-Guerra, E., & Montiel-González, Z. (2021). Atomic layer deposition supercycle approach applied to the Al-doping of nearly saturated ZnO surfaces. Ceramics International, 47(5), 7126–7134. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.066

Rao, T. P., & Santhosh Kumar, M. C. (2012). Resistivity stability of Ga doped ZnO thin films with heat treatment in air and oxygen atmospheres. Journal of Crystal Process and Technology, 2(2), 72–79.

Rout, D. (2012). Synthesis & characterization of PCT (76/24) thin films (Master's thesis). Department of Physics, National Institute of Technology, Rourkela.

Rydzek, M., Reidinger, M., Arduini-Schuster, M., & Manara, J. (2011). Comparative study of sol-gel derived tin-doped indium- and aluminum-doped zinc-oxide coatings for electrical conducting and low-emitting surfaces. Progress in Organic Coatings, 70(3), 369–375. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.08.011

Saxena, K., Kumar, A., Malik, N., Kumar, P., & Jain, V. K. (2014). Ultraviolet sensing properties of polyvinyl alcohol-coated aluminium-doped zinc oxide nanorods. Bulletin of Materials Science, 37(2), 295–300. https://doi.org/10.1007/s12034-014-0660-6

Setyawan, H., Samsiadi, V., & Ambarwati. (2010). Hydrophobic glass coated with surface-modified silica film prepared from sodium silicate. In Proceedings of the 1st International Seminar on Fundamental and Applied Chemical Engineering (ISFAChE). Bali, Indonesia.

Sharma, P., Hasan, M. R., Mehto, N. K., Deepak, Bishoyi, A., & Naranga, J. (2022). 92 years of zinc oxide: Has been studied by the scientific community since the 1930s—An overview. Surfaces and Interfaces, 30, 100182. https://doi.org/10.1016/j.sintl.2022.100182

Sharmin, S. (2011). Study of the structural, optical and electrical properties of indium doped zinc oxide thin films synthesized by spray pyrolysis technique, (Philosophy Master's thesis). Bangladesh University of Engineering and Technology.

Soeno, T., Inokuchi, K., & Shiratori, S. (2004). Ultra-water-repellent surface: Fabrication of complicated structure of SiO_2 nanoparticles by electrostatic self-assembled films.

Applied Surface Science, 237, 539–543. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.06.041

Sorar, I. (2008). Katkılı ve katkısız çinko oksit (ZnO) ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu (Doktora Tezi). Istanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Şahin, D. (2010 or 2012). Sol-jel yöntemiyle elde edilen Na katkılı ZnO ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Gaziosmanpaşa Üniversitesi.

Tekin, M. (2009). Investigation on structural, optical and electrical properties and behaviour against gamma irradiation of Al:ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating method (Master's thesis). Istanbul Technical University.

Teko, A. (2014). Saydam iletken oksit tabakalarda yapısal özelliklerin araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tyona, M. D. (2013). A theoretical study on spin coating technique. Advances in Materials Research, 2(4), 195–208. http://dx.doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195

Verma, A., Khan, F., Kumar, D., Kar, M., Chakravarty, B. C., Singh, S. N., & Husain, M. (2010). Thin Solid Films, 518, 2649.

Volintiru, I., Creatore, M., Kniknie, B. J., Spee, C. I. M. A., & van de Sanden, M. C. M. (2007). Journal of Applied Physics, 102, 043709.

Wang, M., Lee, K. E., Hahn, S. H., Kim, E. J., Kim, S., Chung, J. S., Shin, E. W., & Park, C. (2007). Optical and photoluminescent properties of sol–gel Al-doped ZnO thin films. Journal of Luminescence, 121(2), 441–449. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.06.008

West, A. R. (2nd ed.). (1999). Basic solid state chemistry. Wiley.

Yakuphanoğlu, F., Ilican, S., Çağlar, M., & Çağlar, Y. (2010). Microstructure and electro-optical properties of sol-gel derived Cd-doped ZnO films. Journal of Alloys and Compounds, 492(1–2), 378–383. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.076

Yıldız, S. (2020). Bazı oksit ve III-V yarıiletken mikro ve nano yapıların yüzey fiziği özelliklerinin incelenmesi (Doktora Tezi). Ataturk University, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı.

Yaseen, N. T. (2005). Design and fabrication of antireflection ZnO thin film by using different techniques (Master's thesis). Al-Nahrain University, College of Science.

Zhang, W., Zhao, X., Sun, Q., Gao, W., Yang, X., & Wang, X. (2023). Optical, electrical and thermal stability properties of Al and F co-doped ZnO thin films prepared by

sol-gel spin-coating. Thin Solid Films, 776, Article 139889. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139889

Zhou, H.-M., Yi, D.-Q., Yu, Z.-M., Xiao, L.-R., & Li, J. (2007). Preparation of aluminum-doped zinc oxide films and investigation of their microstructure, electrical and optical properties. Thin Solid Films, 515, 6909–6914. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.–214