ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METAL KATKILI ZnO NANOYAPILARININ ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZE EDİLMESİ

Halil İbrahim MERCAN

KİMYA ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2021

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Halil İbrahim MERCAN tarafından hazırlanan **"Metal Katkılı ZnO Nanoyapılarının Üretilmesi ve Karakterize Edilmesi"** adlı tez çalışması 30/09/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Hakan ÇOLAK

Eş Danışman :

Jüri Üyeleri :

Başkan : Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM
Kimya Anabilim Dalı
Marmara Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Hakan ÇOLAK
Kimya Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Saliha ALYAR
Kimya Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. İbrahim ÇİFTÇİ

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum **"Metal Katkılı ZnO Nanoyapılarının Üretilmesi ve Karakterize Edilmesi"** konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (30/09/2021).

Halil İbrahim MERCAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METAL KATKILI ZnO NANOYAPILARININ ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZE EDİLMESİ

Halil İbrahim MERCAN

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hakan ÇOLAK

Bu tez çalışmasında, mikroskop camı üzerine katkısız ve %1-5 mol oranlarında talyum (Tl) metali katkılı çinko oksit (ZnO) nanoçubuk yapıları ince film olarak kaplandı. Bu amaçla sol-jel döndürerek kaplama ve hidrotermal yöntemleri kullanıldı. Elde edilen yapılar X-ışınları difraksiyon (XRD) yöntemi ile kristalografik olarak incelendi. Üretilen tüm yapılar hekzagonal (würtzit) birim hücre türünde indislendi. Tl katkı miktarı arttıkça birim hücre sabitlerinin genel olarak arttığı belirlendi. Üretilen nanoçubuk yapılarının morfolojik özellikleri alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelendi. FE-SEM görüntülerinden, katkısız ve Tl katkılı ZnO ince filmlerinin nanoçubuk geometrisine sahip olduğu belirlendi. Katkısız ve Tl katkılı ZnO nanoçubuk ince filmlerinin elektriksel iletkenlikleri oda sıcaklığı ile 300°C aralığında dört nokta dc yöntemi ile ölçüldü. Genel olarak, Tl katkılanması ile elektriksel iletkenlikte bir artış olduğu gözlendi. Üretilen katkısız ve Tl katkılı ZnO nanoçubuk yapılı ince filmlerin optik geçirgenlikleri mor ötesi/görünür bölge spektrofotometresi (UV/VIS) ile ölçüldü.

2021, 43 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Saydam iletken oksit (TCO), 1D nanoyapıları, Çinko oksit (ZnO), Sol-jel yöntemi, Hidrotermal yöntem

ABSTRACT

Master of Science Thesis

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF METAL DOPED ZnO NANOSTRUCTURES

Halil İbrahim MERCAN

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hakan ÇOLAK

In this thesis work, undoped and thallium (Tl)-doped (in the range of 1-5 mol) zinc oxide (ZnO) nanostructures were coated on microscope slides as a thin film. For thisy purpose sol-gel spin coating and hydrothermal methods were used. The obtained structures were investigated via the X-ray diffraction (XRD) method as crystallographic. All the produced structures were indexed in hexagonal (wurtzite) unit cell type. It was determined that the unit cell parameters of the ZnO nanorod structures increase with increasing the dopant amount of the Tl. The morphological properties of the produced nanorod structures was investigated by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). It was determined from the FE-SEM images that undoped and Tl-doped ZnO thin films have nanorod geometry. The electrical conductivity of the undoped and Tl doped ZnO thin films was measured by four-point probe dc method between room temperature and 300°C. In general, an increase in electrical conductivity was observed with Tl doping. The optical transmittance of the produced undoped and Tl doped ZnO thin films was measured by ultraviolet/visible range (UV/VIS) spectrophotometry.

2021, 43 pages

Keywords: Transparent conductive oxide (TCO), 1D nanostructures, Zinc Oxide (ZnO), Sol-gel method, Hydrothermal method

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın amacı uzun yıllardır yapılan, tükenen enerji kaynakları ve doğaya verdiği zarara karşın yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanarak artan enerji ihtiyacını gidermek amacıyla yapılan araştırmalara yeni bir çalışma katmaktır.

Yapılan bu çalışmada emeğini esirgemeyen, her türlü bilgi paylaşımında bulunan, çalışmamda şahsıma yol gösteren, çalışmama destek olan danışman hocam Doç. Dr. Hakan ÇOLAK'a ve bu süreçte desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Halil İbrahim MERCAN
Çankırı, Eylül 2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **v**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vi**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **vii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **viii**
1. GİRİŞ **1**
2. KAYNAK ÖZETLERİ **3**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **5**
3.1 Başlangıç Malzemeleri **5**
3.2 Yöntem **9**
3.2.1 Sentez basamaklarının açıklanması **9**
3.2.2 ZnO tohum tabakasının sentezlenmesi **10**
3.2.3 Katkısız ve Tl katkılı ZnO nanoçubuk ince filmlerinin üretilmesi **11**
3.2.4 Karakterizasyon **12**
4. BULGULAR **13**
4.1 XRD Bulguları **13**
4.2 FE-SEM Bulguları **20**
4.3 Elektriksel İletkenlik Bulguları **27**
4.4 Optik Geçirgenlik Ölçüm Bulguları **32**
5. TARTIŞMA VE SONUÇ **36**
KAYNAKLAR **38**
ÖZGEÇMİŞ **43**

SİMGELER DİZİNİ

cm	Santimetre
Ea	Aktivasyon Enerjisi
eV	Elektron volt
I	Akım
k	Elektron kuvvet sabiti
M	Mol
meV	Milielektronvolt
mL	Mililitre
nm	Nanometre
ohm	Elektriksel direnç
rpm	Dakikadaki devir sayısı
V	Volt
Å	Amper
%	Yüzde
°C	Santigrat Derece

KISALTMALAR DİZİNİ

DEA	Dietanolamin
HMTA	Hekzametilentetramin
TCO	Kimyasal ve termal kararlılığı yüksek n-tipi saydam iletken oksit
IPA	Propilalkol
ITO	Kalay katkılı indiyum oksit
FTO	Flor katkılı kalay oksit
ME	Metoksietanol
MEA	Monoetanolamin
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TAUM	Teknoloji araştırma ve uygulama merkezi
UV	Mor ötesi ışın
VIS	Görünür bölge
XRD	X-ışınları difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Elektron geçiş yollarının karşılaştırılması (a) nanopartiküllü ince film yapısı, (b) 1D nanoyapısı 2
Şekil 3.1 Sol-jel reaksiyon basamakları 5
Şekil 3.2 Sol-jel metodu ile ZnO oluşumu 6
Şekil 3.3 ZnO' in hekzagonal kristal yapısı 8
Şekil 3.4 ZnO' in (001) doğrultusunda büyümesi 8
Şekil 3.5 Kullanılan spin kaplama cihazı 10
Şekil 3.6 Kullanılan otoklav reaktör 11
Şekil 3.7 Dört nokta dc ölçüm tekniği 12
Şekil 4.1 Katkısız ZnO örneğine ait XRD deseni 13
Şekil 4.2 %1 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni 14
Şekil 4.3 %2 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni 15
Şekil 4.4 %3 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni 16
Şekil 4.5 %4 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni 17
Şekil 4.6 %5 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni 18
Şekil 4.7 Tl katkısı ile a birim hücre sabitindeki değişim 20
Şekil 4.8 Tl katkısı ile c birim hücre sabitindeki değişim 20
Şekil 4.9 %1 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri: (a) üstten görünüş, (a)' kesit görüntüsü 22
Şekil 4.10 %2 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri: (b) üstten görünüş, (b)' kesit görüntüsü 23
Şekil 4.11 %3 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri: (c) üstten görünüş, (c)' kesit görüntüsü 24
Şekil 4.12 %4 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri: (d) üstten görünüş, (d)' kesit görüntüsü 25
Şekil 4.13 %5 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri: (e) üstten görünüş, (e)' kesit görüntü 26
Şekil 4.14 Katkısız ZnO örneğine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi 28
Şekil 4.15 %1 mol katkılı ZnO örneğine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi 28
Şekil 4.16 %2 mol katkılı ZnO örneğine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi 29
Şekil 4.17 %3 mol katkılı ZnO örneğine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi 29
Şekil 4.18 %4 mol katkılı ZnO örneğine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi 30
Şekil 4.19 %5 mol katkılı ZnO örneğine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi 30
Şekil 4.20 Katkısız ZnO örneğine ait optik geçirgenlik-dalga boyu değişimi 32
Şekil 4.21 %1 mol TI katkılı ZnO örneğine ait optik geçirgenlik-dalgaboyu değişimi 32
Şekil 4.22 %2 mol TI katkılı ZnO örneğine ait optik geçirgenlik-dalgaboyu değişimi 33
Şekil 4.23 %3 mol TI katkılı ZnO örneğine ait optik geçirgenlik-dalgaboyu değişimi 33
Şekil 4.24 %4 mol TI katkılı ZnO örneğine ait optik geçirgenlik-dalgaboyu değişimi 34
Şekil 4.25 %5 mol TI katkılı ZnO örneğine ait optik geçirgenlik-dalgaboyu değişimi 34

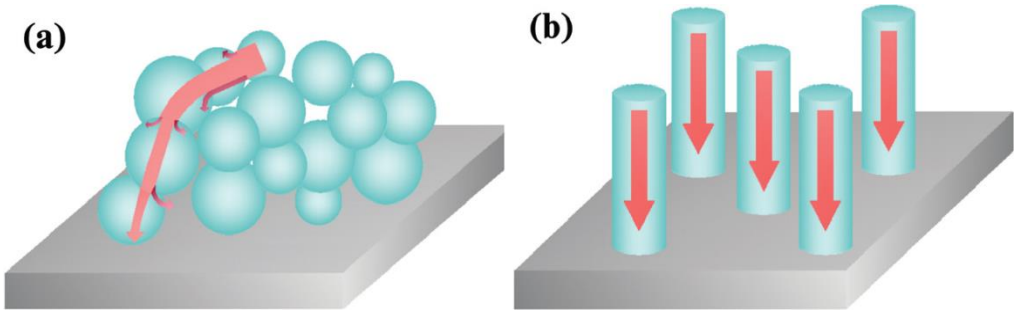
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Katkısız ZnO örneğinin XRD deseni verileri 13
Çizelge 4.2 %1 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni verileri..... 14
Çizelge 4.3 %2 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni verileri..... 15
Çizelge 4.4 %3 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni verileri..... 16
Çizelge 4.5 %4 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni verileri..... 17
Çizelge 4.6 %5 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni verileri..... 18
Çizelge 4.7 Katkısız ve TI katkılı ZnO örneklerinin farklı ölçüm sıcaklıklarında elde edilen elektriksel iletkenlik değeri 31

1. GİRİŞ

Şu anda, modern yaşantımız enerji kaynağı yönünden temel olarak kömür, ham petrol ve doğal gaz gibi tükenebilir fosil yakıtları üzerine dayalı bir şekilde devam etmektedir. Yakın gelecekte bu doğal kaynakların tükenecek olması ile birlikte enerji üretmek amaçlı kullanıldıklarında sera gazı etkisi yapan gazlar açığa çıkarmaları alternatif temiz enerji kaynaklarının bulunmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu düşünceyle, alternatif enerji kaynağı olan güneş enerjisi aktif bir şekilde araştırılmaktadır (Han *et al.* 2012). Güneş hücreleri gibi teknolojik ve endüstriyel uygulama alanlarına sahip sistemlerde optoelektronik cihazlar genellikle saydam bir elektrot kullanımını gerektirir. Bu amaçla yüksek optik geçirgenlik ve elektriksel iletkenliğe sahip olabilen, kimyasal ve termal kararlılığı yüksek n-tipi saydam iletken oksit (TCO) yarıiletkenleri tercih edilmektedir (Sohn *et al.* 2011). Kalay katkılı indiyum oksit (ITO) ve flor katkılı kalay oksit (FTO) en çok bilinen ve tercih edilen TCO malzemeleridir. Ancak ITO düşük kararlılık, zehirlilik ve indiyum kaynaklarının sınırlı olması yanında yüksek maliyet gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Buna karşın indiyum içermeyen FTO filmlerinin kullanımı, bu malzemenin ITO'ya göre düşük olan iletkenliği ve kimyasal kararlılığı nedeniyle, daha kısıtlıdır. Bunlardan başka daha ekonomik ve kolay şekilde üretilebilen çinko oksit (ZnO) tabanlı malzemelerde son zamanlarda dikkat çekmektedir. ZnO kimyasal ve termal olarak kararlı olduğu gibi optoelektronik cihazlarda kullanıma da yatkındır (Liu *et al.* 2013). ZnO, oda sıcaklığında geniş bant aralığına (3.37 eV) ve büyük eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip yarıiletken bir malzemedir. Yapısal, optiksel ve piezoelektrik yönünden ilginç özellikleriyle ZnO malzemeleri için çok sayıda teknolojik uygulama alanı da öngörülmektedir.

Son zamanlarda, bir boyutlu (1D) nanoyapılarının araştırılması fizik, kimya ve malzeme biliminin en çok ilgi gösterdiği konulardan birisi olmuştur. Bu yapılar özellikle geniş yüzey alanlarına sahip yeni nesil, yüksek verimli güneş hücrelerinin tasarlanması için yeni fırsatlar sunmaktadır. Nanopartiküllü ince filmlerle kıyaslandığında 1D nanoyapıları elektron geçişini tek eksen doğrultusunda daha verimli bir şekilde gerçekleştirmektedir (Şekil 1.1 a, b) (Rajeswari Yogamalar *et al.* 2013 ve Han *et al.* 2012).



Şekil 1.1 Elektron geçiş yollarının karşılaştırılması (a) nanopartiküllü ince film yapısı, (b) 1D nanoyapısı (Han et al. 2012)

ZnO kristal örgüsünde bulunan oksijen boşlukları ve arayer Zn atomları gibi doğasında var olan kusurlardan kaynaklanan non-stokiyometriden dolayı iyi derecede hem elektronik hem de optik özelliklere sahiptir. Buna rağmen, saf ZnO'in bu özellikleri atmosferik oksijenin adsorbe edilmesinden dolayı kararsızdır ve iletkenlik mertebesinde de azalma olmaktadır. Bu gibi etkilere karşı kararlı hale getirmek ve özelliklerini geliştirmek için ZnO'e katkılama yapmak gerekmektedir (Çolak and Türkoğlu 2012). Katkılama işlemi ZnO krsital örgüsünde yer alan Zn^{2+} iyonlarıyla katkılanan elementin iyonlarının yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir. Zn^{2+}'den daha yüksek oksidasyon basamağına sahip iyonların kristal örgü içine girmesiyle ZnO kristal örgüsü içindeki elektron konsantrasyonunda artış ve bunun sonucu olarak ta elektriksel iletkenlikte bir artış meydana gelmektedir (Jin *et al.* 1988). Düşük basınç altında ısıl işlem uygulanarak ve/veya farklı katkı elementleri kullanılarak saf ZnO filmleri ve nanoyapılarının sahip olduğu bazı özellikler geliştirilebilir. Katkılama yapmak malzemenin fiziksel özelliklerini geliştirmek için kullanılan etkili ve kolay bir yöntemdir ve böylece malzemenin kullanım alanları da genişletilmiş olur (Chen *et al.* 2009).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Son yıllarda bir boyutlu ZnO nanoyapılı malzemelerin sahip olduğu özelliklerin iyileştirilmesi için Fe (Oh *et al.* 2008), V (Chen *et al.* 2009), Ni (Yanmei *et al.* 2011), Cu (Mohan *et al.* 2012), Mn (Ahmed *et al.* 2013), Co (Hao *et al.* 2012), Sn (Chahmat *et al.* 2012) Ga (Lim *et al.* 2013), In (Tubtimtae *et al.* 2012), Al (Chong *et al.* 2012) gibi farklı elementlerin katkılanmasıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır (Huang *et al.* 2011). Buhar-sıvı-katı faz (Zhao *et al.* 2003), kimyasal buhar depolama (Wu *et al.* 2002), metal organik buhar faz epitaksi (Ogata *et al.* 2003) gibi kimyasal buharla depolama yöntemleri yöntemleri kullanılarak üretilen dikey doğrultuda hizalanmış ZnO nanoyapıları yaygın bir şekilde araştırılmaktadır.

Buhar yöntemlere göre daha kolay, büyük ölçekli üretime daha uygun, daha yüksek ürün verimi ve daha düşük enerji sarfiyatı gibi avantajlar sahip olması nedeniyle düzenli ZnO nanoyapılarını üretmek için çözelti ortamında gerçekleştirilen yöntemlerde kullanılmaktadır (Huang *et al.* 2011). İlk defa Vayssieres tarafından geliştirilen hidrotermal reaksiyon yöntemi yaygın olarak kullanılan çözelti ortamı yöntemlerinin başında gelmektedir (Vayssieres 2003). Hidrotermal reaksiyon çinko nitrat [$Zn(NO_3)_2$] ve çinko asetat [$Zn(CH_3COO)_2$] gibi çinko tuzları ile hekzametilentetraminden (HMTA, $(CH_2)_6N_4$) oluşan sulu çözeltiler içinde gerçekleştirilmektedir. Hidrotermal reaksiyon yöntem sayesinde dikey doğrultuda iyi derecede hizalanmış ve metal katkılanmış ZnO nanoçubuk dizili ince filmler kolaylıkla üretilebilmektedir. Ayrıca bu yöntem, kullanılan kimyasal türler ve uygun deney şartları nedeniyle kolay boyut ve morfoloji kontrolü imkanı sağlamaktadır. Hidrotermal yöntemde kullanılan ekipmanların basit ve ucuz olması ve reaksiyon sıcaklıklarının düşük olması sayesinde nanoyapılı ZnO ince filmleri kolay ve etkin olarak sentezlenebilmektedir.

Aluminyum katkılı ZnO üzerine yapılan araştırmalar en yaygın olanlarıdır. Bunlardan başka, nadir toprak elementleri katkılı çalışmalarda yapılmıştır Gd (Bharati *et al.* 2011), Tm (Çolak 2015, Çolak and Karaköse 2018, Yongsheng *et al.* 2009), Ho (Çolak and Karaköse 2021, Mereu *et al.* 2013) ve Lu (Çolak and Karaköse 2019). Ancak,

bilebildiğimiz kadarıyla ZnO içine Talyum (Tl) metali katkılamasının yapıldığı çalışma literatürde mevcut değildir.

Sol-jel döndürerek kaplama ve hidrotermal yöntemlerinin peşi sıra kullanılmasıyla ZnO nanoyapılarının üretilmesi 3 basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, ZnO tohum (seed) tabakasının altlık üzerine kaplanır. İkinci basamakta, gelişigüzel (rastgele) yönlenmiş ZnO kristallerinin tohum tabakası vasıtasıyla büyümesi gerçekleşir. Üçüncü basamakta, gelişigüzel yönelmiş ZnO kristalleri arasında gerçekleşen çarpışmalar sayesinde ZnO nanoyapılarının büyümesi ve nanoyapı dizilerinin oluşması meydana gelir. Bu nanoyapılı diziler içinde c-ekseni doğrultusunda yönelimi olan nanoyapılar cam altlık yüzeyine dikey konumda bulunurlar (Kim *et al.* 2013).

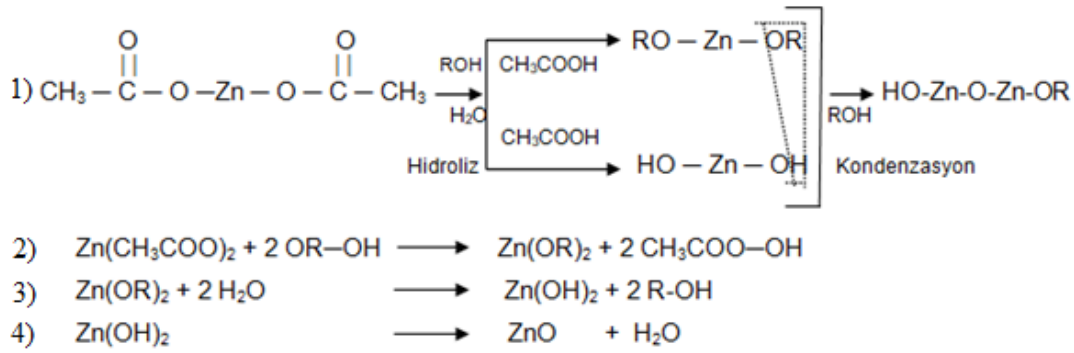
Tsay ve arkadaşları sol-jel ve döndürerek kaplama tekniklerini birlikte kullanarak cam altlıklar üzerine katkısız ve Ga, In, Zr, Sn katkılı ZnO ince filmleri ürettiler (Tsay *et al.* 2013). Bu çalışmada, çözücü olarak 2-metoksi etanol (2-ME) ve stabilizatör olarak dietanolamin (DEA) kullanıldı. Metal katkılanmış ZnO örneklerinin katkısız ZnO örnekten daha düşük tanecik boyutuna ve daha düz bir yüzey yapısına sahip oldukları gözlendi. Metal katkılı ince filmlerin %91 gibi yüksek bir optik geçirgenliğe sahip oldukları ve katkı sayesinde elektriksel iletkenliğin arttığı da belirlendi. Ayrıca, Ga-katkılı ZnO örneğinin en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu gözlendi. Başka bir araştırmada, sol-jel ve döndürerek kaplama yöntemleri ile Al-katkılı ZnO nanoçubuk yapılı ince filmler cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Al-ZnO nanoçubuk yapılarının yüksek kristal kalitesinde olduğu ve böylece daha hızlı bir yük taşınımı sayesinde daha yüksek bir elektriksel iletkenlik gözlenmiştir (Gao *et al.* 2011).

Başka bir çalışmada Mn, Co ve Ni katkılı 1D ZnO nanoyapıları kimyasal teknik kullanılarak ile üretilmiştir. Katkısız ve metal katkılanmış ZnO nanoyapıların termal yönden kararlı oldukları belirlenmiştir (Murugadoss 2012). Bir diğer araştırmada, sol-jel ve hidrotermal metodları kullanılarak kuartz altlıklar üzerine Al, Ga ve In katkılı-ZnO nanoçubuk yapıları büyütülmüştür. Al-katkılı ZnO nanoçubuklarının optik geçirgenlik yönünden en iyi olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan, In-katkılı ZnO nanoçubuklarının kristal kalitesi yönünden en iyi olduğu gözlenmiştir (Kim *et al.* 2013).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Başlangıç Malzemeleri

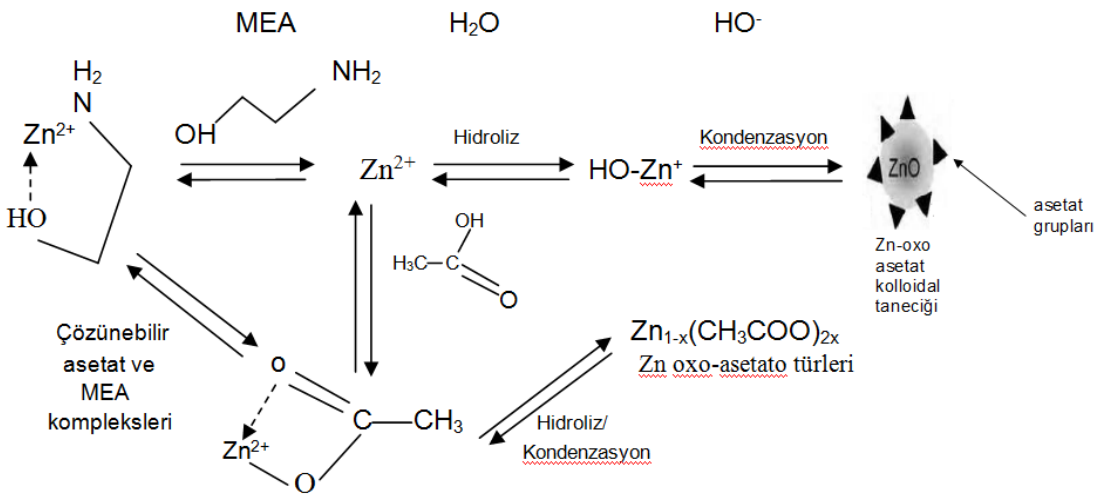
Başlangıç maddesi olarak çinko asetattan yola çıkarak sol-jel metodu vasıtasıyla ZnO ince filmi büyütme işlemi solvatasyon, hidroliz, polimerizasyon ve ZnO'e dönüşüm olmak üzere dört basamaktan oluşur. İlk olarak $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ alkol içinde solvatize olur ve sonra çözelti ortamında yer alan asetat (CH_3COO^-) iyonlarının uzaklaştırılmasıyla hidroliz basamağı gerçekleşir ve son olarak $Zn(OH)_2$ kolloidal jeli oluşur. $Zn(OH)_2$ Zn^{2+} ve OH- olarak iyonlaşır daha sonra Zn─O─Zn yapılarını oluşturan hidroksil kompleks polimerizasyonu gerçekleşir (Wahab *et al.* 2007). Söz konusu reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Sol-jel reaksiyon basamakları

Sol-jel metodunda kullanılan çözücünün inorganik tuzları çözebilmesi için yüksek dielektrik özellik göstermesi gerekir. Bu amaçla, metilalkol, etilalkol, 1-propilalkol, 2-propilalkol (isopropilalkol, IPA), 1-bütilalkol ve 2-metoksietilalkol gibi düşük karbon sayısına sahip alkoller çözücü olarak tercih edilir. Alkol ortamında çinkoasetat $Zn_x(OH)_y.(CH_3COO)_2.2H_2O$ yapısında çinko hidroksit asetat kompleks yapıları meydana getirir. Oluşan bu kompleks yapılar hidrolize uğrar ve ZnO nanoyapılarını içeren sollerin oluşumunu sağlayan inorganik polimerizasyon gerçekleşir (Liao *et al.* 2013).

Çinkoasetat ve alkolden oluşan ortamda mono-, di-, tri-etanolamin alkanolaminler gibi fonksiyonel gruplara sahip kimyasal türler şelat ligandı olarak işlev görürler. Şelat ligantları alkol çözeltisi ortamında çinko tuzlarının çözünmesine yardımcı olurlar. Şelat ligantlarının olmadığı ortamda çinkoasetatın alkolik ortamda çözünürlüğü düşüktür. Şelat ligantları çözünmenin gerçekleşmesine ve solün kararlı olmasına katkıda bulunurlar ve $Zn(OH)_2$ yapılarının hızlı çöküşünü önleyerek kararlı bir ortam oluşmasına yardımcı olurlar. Alkanolaminlerin amino ($-NH_2$) ve/veya hidroksil (OH^-) grupları, alkoksit (RO^-) yapılarında bulunan Zn^{2+} iyonlarını çevreleyerek çözünürlüğünü artırırlar ve metal alkoksitlerini (Zn-OR) hidroliz olmaya karşı kararlı hale getirirler. Çinkoasetatın 2-metoksietilalkol içindeki çözeltisi başlangıçta bulanıktır fakat monoetanolamin (MEA) eklenmesiyle çözelti homojenleşir ve açık berrak bir hal alır. Monoetanolamin iki dişli bir liganttır, ya iki uçtan Zn^{2+} iyonuna bağlanarak koordine eder ya da her iki diş ucundan birer tane Zn^{2+} iyonuna bağlanarak iki metal arasında köprü meydana getirirler. MEA, Zn^{2+} iyonları ile kompleks yapı meydana getirerek kondenzasyon oluşumunu geciktirirler. MEA ortamın pH değerini artırarak ZnO oluşumunu kolaylaştırır. Üç nükleofilik tür olan MEA, OH^- ve CH_3COO^- grupları Zn^{2+} Lewis asidi merkezi için yarış halindedirler. Bir OH^- grubunun atağı ile Zn-oxo-asetat türleri oluşur (Chakrabarti *et al.* 2004). Sol-jel yöntemi ile ZnO oluşumu aşağıdaki gibi gerçekleşir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Sol-jel metodu ile ZnO oluşumu

Hidrotermal reaksiyon sürecinde, aşağıda görülen (3.1.1) ve (3.1.2) numaralı reaksiyonlara göre çinkonitrat su içinde çözünür. Çözelti ortamına ilave edilen hekzametilentetramin, (HMTA), (3.1.3) numaralı reaksiyonda görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda (< 100°C) termal bozunmaya uğrar ve bunun sonucunda oluşan OH^- iyonları nedeniyle ortamın pH değeri yükselir. (3.1.4) numaralı reaksiyonda görüldüğü gibi termodinamik yönden kararlı olmayan $Zn(OH)_2$ oluşur ve ZnO anında çökmeye başlar (Downing *et al.* 2013).

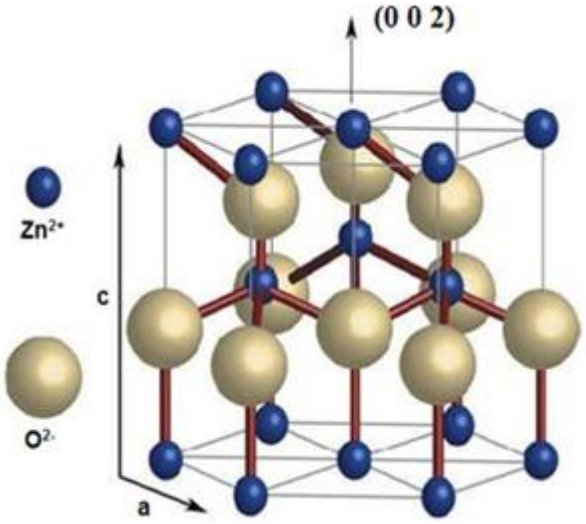
$$Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2NO_3 \quad (1)$$

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^- \quad (2)$$

$$(CH_2)_6N_4 + 10H_2O \rightleftharpoons 6COH_2 + 4NH_4^+ + 4OH^- \quad (3)$$

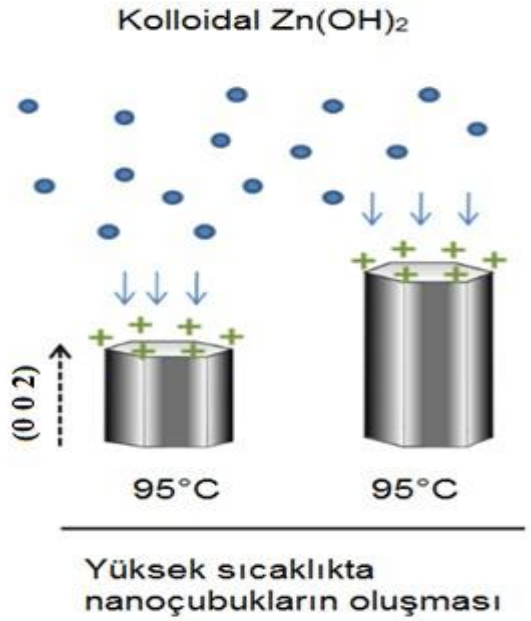
$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \quad (3)$$

Çözelti ortamında meydana gelen kolloidal $Zn(OH)_2$ kümeleri ZnO nanoyapılarının büyümesi için kısmen çekirdek görevi görür. Hidrotermal süreçte sıcaklığın artmasıyla birlikte $Zn(OH)_2$ çözünür. Oluşan Zn^{2+} ve OH^- iyonlarının derişimleri ZnO'in kritik süper doygunluk noktasına geldiğinde sulu çözelti ortamında ZnO çekirdekleri oluşur. Çözelti süper doygunluğa geldiğinde çekirdeklenme başlar. ZnO nanopartiküllerinin biraraya gelmesiyle arayüzey serbest enerjisi düşer. (001) yüzeyi daha düşük enerjili olduğu için ZnO nanoçubuklarının büyümesi c-ekseni yönünde olur (Chae *et al.* 2010). ZnO' in hekzagonal yapısı aşağıdaki gibidir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 ZnO' in hekzagonal kristal yapısı

95°C'lik reaksiyon sıcaklığında ZnO nanoçubukları hızlı bir şekilde büyür. Bu sıcaklıkta reaksiyon çözeltisi fazla miktarda kolloidal $Zn(OH)_2$ içerir. Bu sırada çözeltinin pH değeri ZnO'in izoelektronik pH noktasının (~8,7–10,3) çok altındadır ve ZnO kristalleri pozitif yüklüdür. Pozitif yüklü ZnO çözeltide içinde bulunan negatif yüklü iyonlar için bir çekim merkezidir ve böylece nanoçubukların büyümesi hızlanır (Xu *et al.* 2011). ZnO'in (001) doğrultusunda büyümesi aşağıdaki gibidir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 ZnO' in (001) doğrultusunda büyümesi

Hidrotermal metot ile metal katkılanmış ZnO nanoçubuklarının üretilmesinde elde oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Kim *et al.* 2002). Zn^{2+} katyonları kolay bir şekilde OH^- anyonları ile reaksiyona girer ve oluşan $Zn(OH)_2$ yapısının bozunması ile ZnO nanoçubuk yapıları oluşur. ZnO nanoçubuk yapılarının büyümesinde anahtar basamak 8 numaralı reaksiyonun kontrol edilmesidir (Cho *et al.* 2011).

$$Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2NO_3^- \quad (5)$$

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^- \quad (6)$$

$$(CH_2)_6N_4 + 10H_2O \rightleftharpoons 6COH_2 + 4NH_4^+ + 4OH^- \quad (7)$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \quad (8)$$

$$Tl(NO_3)_3.3H_2O \rightarrow Tl^{3+} + 3NO_3^- + 6H_2O \quad (9)$$

Hidrotermal reaksiyonda hekzametilentetramin çok önemli bir rol oynar ve ortama OH^- grupları sağlayarak Zn^{2+} ve Tl^{3+} iyonlarının Zn-O ve Tl-O bağlarını oluşturmasına yardımcı olur. Böylece, arayere yerleşme ve/veya yerdeğiştirme ile ZnO kristal örgüsüne Tl^{3+} iyonu girişi sağlanmış olur (Kim *et al.* 2002).

3.2 Yöntem

3.2.1 Sentez basamaklarının açıklanması

İnce filmler mikroskop camı üzerine büyütüldü. Öncelikle mikroskop camları fırça yardımıyla deterjanlı su ile yıkandı, daha sonra sırasıyla önce musluk suyu ve saf su ile durulandı. Daha sonra kral suyu (HCl-HNO_3) ortamında yaklaşık 24 saat süreyle çeker ocak içinde bekletildi. Asit karışımı içinden çıkarılan cam altlıklar saf su ile durulandı. Son olarak sırasıyla etilalkol ve saf su içinde 15'er dakikalık ultrasonik işlem uygulandı ve yüksek basınçlı azot gazı ile kurutularak kullanıma hazır hale getirildi.

3.2.2 ZnO tohum tabakasının sentezlenmesi

Sol-jel yöntemi ile stok çözeltiler hazırlandı. Çözelti derişimi 0,5 M olacak şekilde çinkoasetat 2-metoksietanol (2-ME) içinde çözündürüldü. Stabilizatör olarak çözücü içine monoetanolamin eklendi. Zn^{2+} iyonunun stabilizatöre mol oranı 1:1 olarak belirlendi. Çözündürme işlemi 60°C'de 2 saat süreyle ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla gerçekleştirildi. Çözelti kaplama öncesinde ağzı kapalı olarak oda sıcaklığında, bir gece bekletilerek dinlendirildi. Böylece çözeltiye yaşlandırma işlemi uygulandı. Kaplama işlemi için spin kaplama cihazı (SPS 150i marka ve model) kullanıldı (Şekil 3.5). Her kaplama işleminde 1mL hacimde stok sol çözeltisi 3000 rpm devirde 30 saniye süreyle döndürülen cam altlık üzerine mikropipet ile enjekte edildi. Uygun film kalınlığını elde edebilmek için kaplama döngüsü 5 kez tekrar edildi. Her bir kat kaplama işlemi sonrasında 250°C'de 15 dakika süreyle ara ısıl işlem uygulandı, beşinci kat kaplama işlemi sonrasında 450°C'de 12 saat süreyle tavlama işlemi uygulandı. Ara ısıl işlemler etüv, tavlama işlemleri kül fırın içinde gerçekleştirildi.



Şekil 3.5 Kullanılan spin kaplama cihazı

3.2.3 Katkısız ve Tl katkılı ZnO nanoçubuk ince filmlerinin üretilmesi

ZnO tohum tabakası kaplı cam altlık üzerine katkısız ve Tl katkılı ZnO nanoçubuk yapılarının büyütülmesi hidrotermal yöntem ile gerçekleştirildi. Bu aşamada katkısız ZnO nanoçubuk yapılarının üretilmesi için 0,075 M'lık hidrotermal çözeltisi hazırlandı. Bu amaçla gerekli miktarda tartılarak alınan $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ tuzu deiyonize su içinde çözündürüldü ve bu çözelti üzerine Zn^{2+} ile 1:1 mol oranında olacak şekilde hekzametilentetramin (HMT) ilave edildi. Hazırlanan bu çözelti bir otoklav içine alındı (Şekil 3.6). Hazırlanan ZnO tohum tabakası kaplanmış cam altlıklar tohum tabakası alt yüzeyde olacak şekilde 45°'lik açıyla reaksiyon çözeltisi içine yerleştirildi ve kabın ağzı kapatıldı. Hidrotermal reaksiyon 95°C'de 4 saat süreyle gerçekleştirildi. Bu amaçla otoklav reaktör etüv içine yerleştirildi. Hidrotermal reaksiyon sonrasında reaktör içinden çıkartılan cam altlık sırasıyla deiyonize su ve etanol ile yıkandı ve daha sonra 150°C'de açık hava atmosferinde 1 saat süreyle etüv içinde kurutuldu.

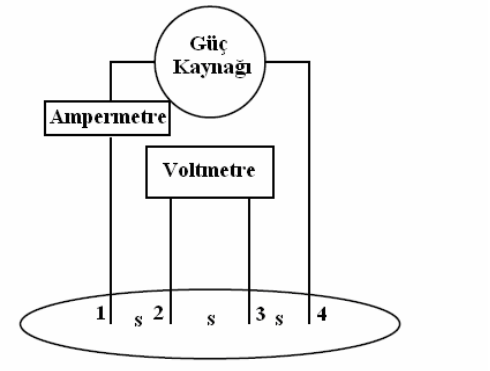


Şekil 3.6 Kullanılan otoklav reaktör

Tl katkılanmış ZnO nanoçubukların üretilmesi amacıyla yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanan hidrotermal çözeltisi içine %1-5 mol oranlarında $Tl(NO_3)_3.3H_2O$ tuzu ilave edilerek çözündürüldü ve diğer hidrotermal reaksiyon basamakları aynı şekilde tekrar edildi.

3.2.4 Karakterizasyon

Elde edilen katkısız ve Tl katkılı ZnO nanoçubuk yapılarının hangi tür birim hücre tipinde kristallendiğini belirlemek, ilgili birim hücre sabitlerini hesaplamak ve birim hücre sabitlerinin katkılanan metalin % mol miktarına bağlı olarak değişimini bulgulamak için XRD ölçümleri yapıldı. Elde edilen yapıların mikroyapı ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi için SEM ölçümleri yapıldı. XRD ve SEM ölçümleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TAUM) yaptırıldı. Üretilen örneklerin elektriksel iletkenlik özellikleri dört nokta dc (four probe dc) yöntemi (Şekil 3.7) ile oda sıcaklığı ile 300°C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Bu amaçla Çankırı Karatekin Üniversitesi Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında bulunan ölçüm cihazı kullanıldı.



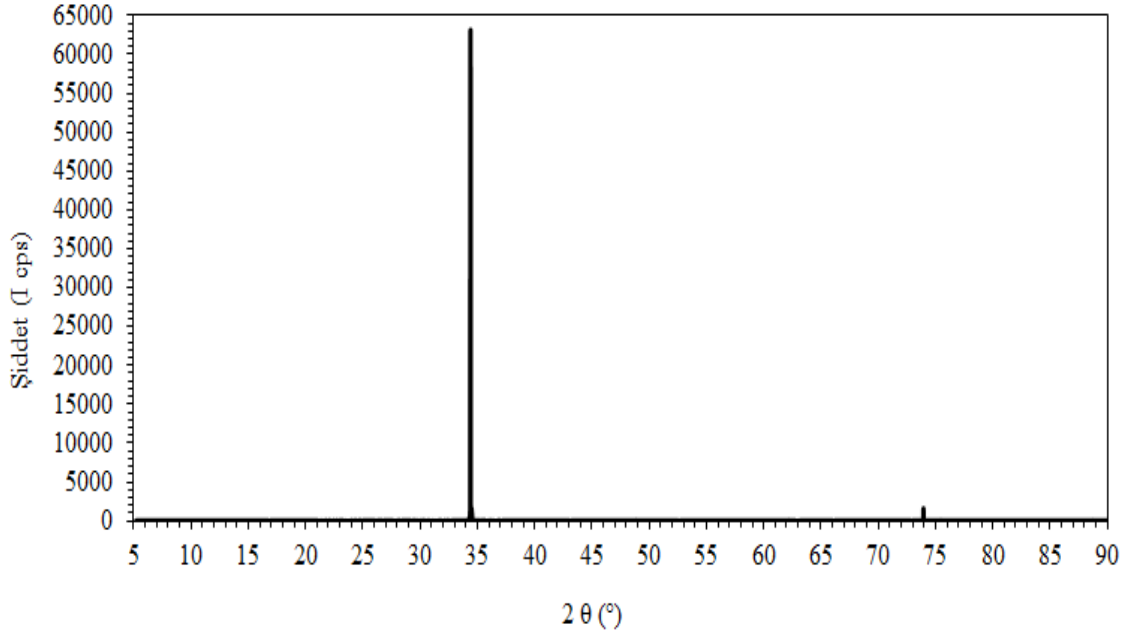
Şekil 3.7 Dört nokta dc ölçüm tekniği

Örneklerin optik geçirgenlik özelliklerini belirlemek için 300-1000 nm dalga boyu aralığında spektrofotometrik ölçümler yapıldı. Bu amaçla Çankırı Karatekin Üniversitesi Kimya bölümü araştırma laboratuvarlarında bulunan mor ötesi/görünür bölge (UV/VIS) spektrofotometre cihazı kullanıldı.

4. BULGULAR

4.1 XRD Bulguları

Üretilen katkısız ZnO nanoçubuk yapısına ait XRD deseni Şekil 4.1'de, XRD desenine ait veriler ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.

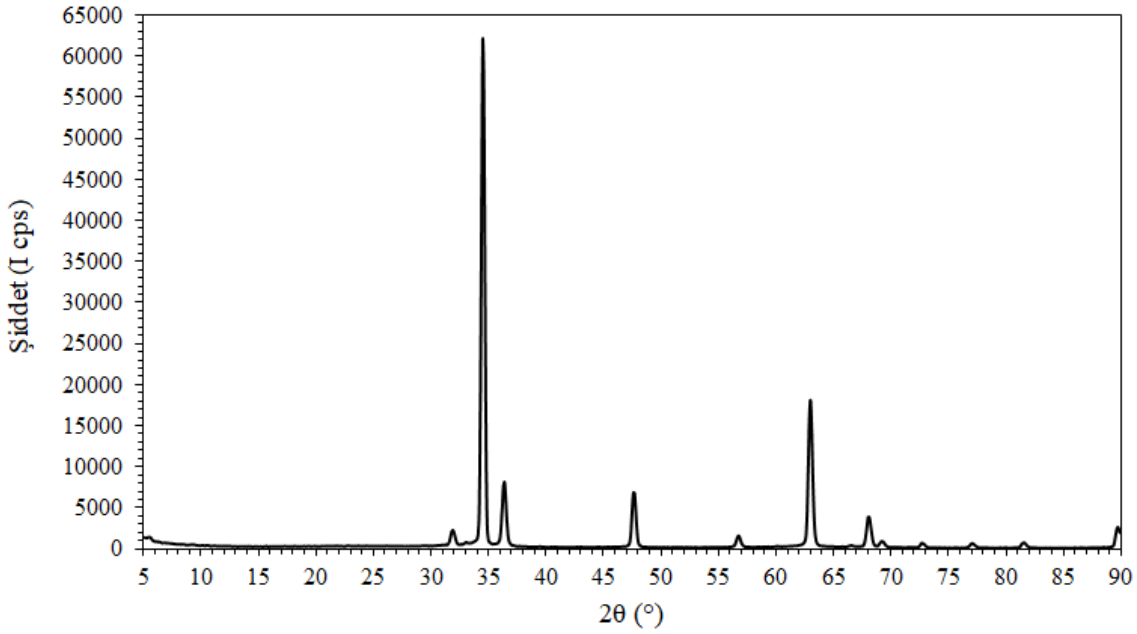


Şekil 4.1 Katkısız ZnO örneğine ait XRD deseni

Çizelge 4.1 Katkısız ZnO örneğinin XRD deseni verileri

No	h	k	l	2θ (°)	I/I_0
1	0	0	2	34,380	100,00
2	0	0	4	73,920	3,07

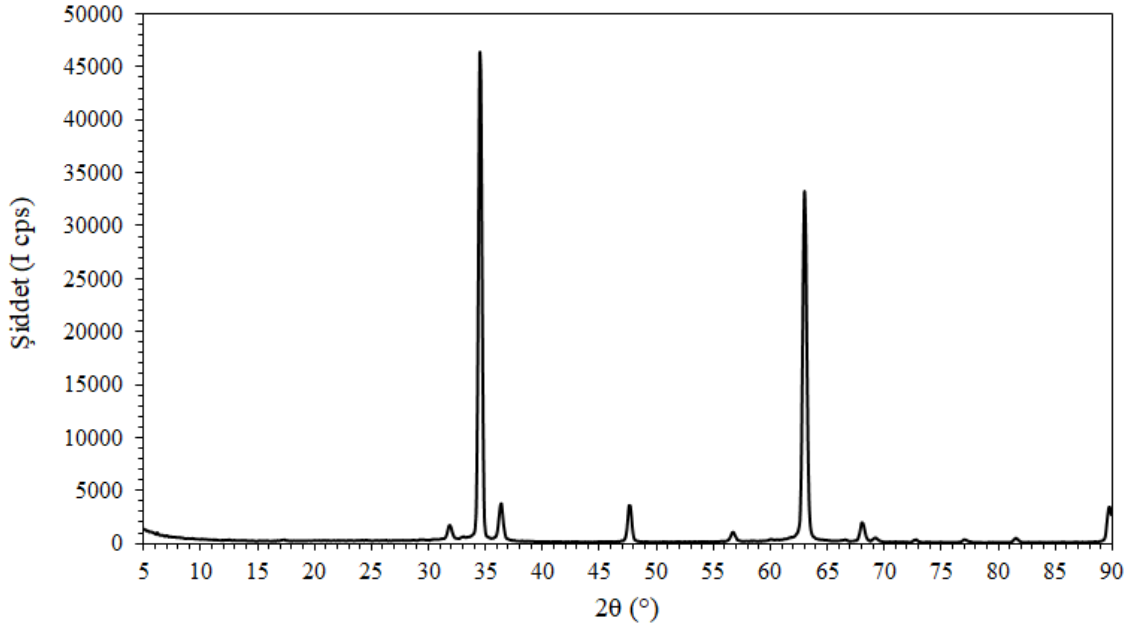
%1-5 mol Tl katkılı ZnO nanoçubuk yapılarına ait XRD desenleri Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da bu XRD desenlerine ait veriler sırasıyla Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.2 %1 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni

Çizelge 4.2 %1 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni verileri

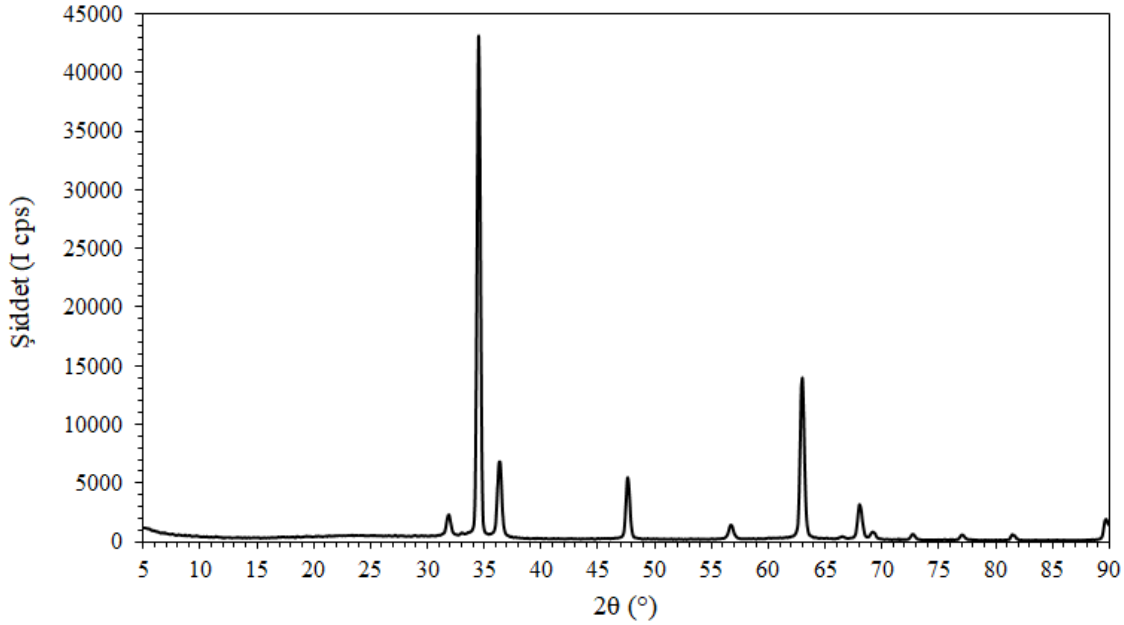
No	h	k	l	2θ (°)	I/I_0
1	1	0	0	31,864	4,49
2	0	0	2	34,519	100,00
3	1	0	1	36,351	15,91
4	1	0	2	47,632	12,15
5	1	1	0	56,710	2,64
6	1	0	3	62,973	31,67
7	2	0	0	66,369	6,66
8	1	1	2	68,035	1,32
9	2	0	1	69,224	1,11
10	0	0	4	72,721	1,00
11	2	0	2	77,037	1,15
12	1	0	4	81,509	1,09
13	2	0	3	89,012	5,94



Şekil 4.3 %2 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni

Çizelge 4.3 %2 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni verileri

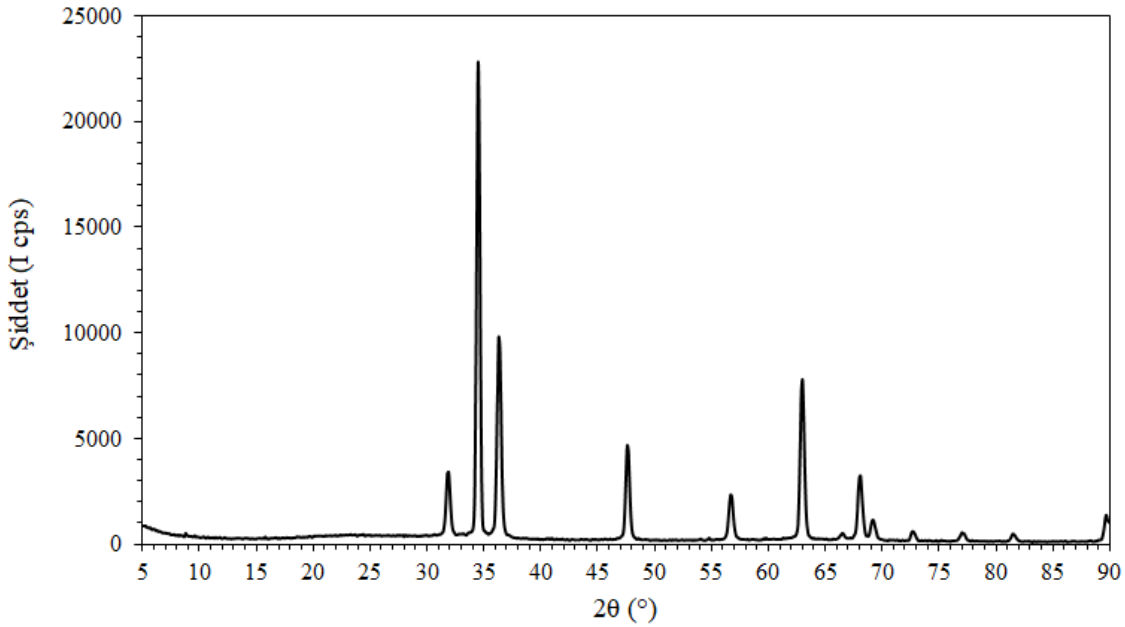
No	h	k	l	2θ (°)	I/I_0
1	1	0	0	31,860	4,21
2	0	0	2	34,537	100,00
3	1	0	1	36,356	12,15
4	1	0	2	47,659	9,36
5	1	1	0	56,725	1,93
6	1	0	3	63,006	70,21
7	2	0	0	66,369	1,12
8	1	1	2	68,071	4,17
9	2	0	1	69,201	1,25
10	0	0	4	72,713	1,00
11	2	0	2	77,042	1,15
12	1	0	4	81,529	1,43
13	2	0	3	89,018	8,23



Şekil 4.4 %3 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni

Çizelge 4.4 %3 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni verileri

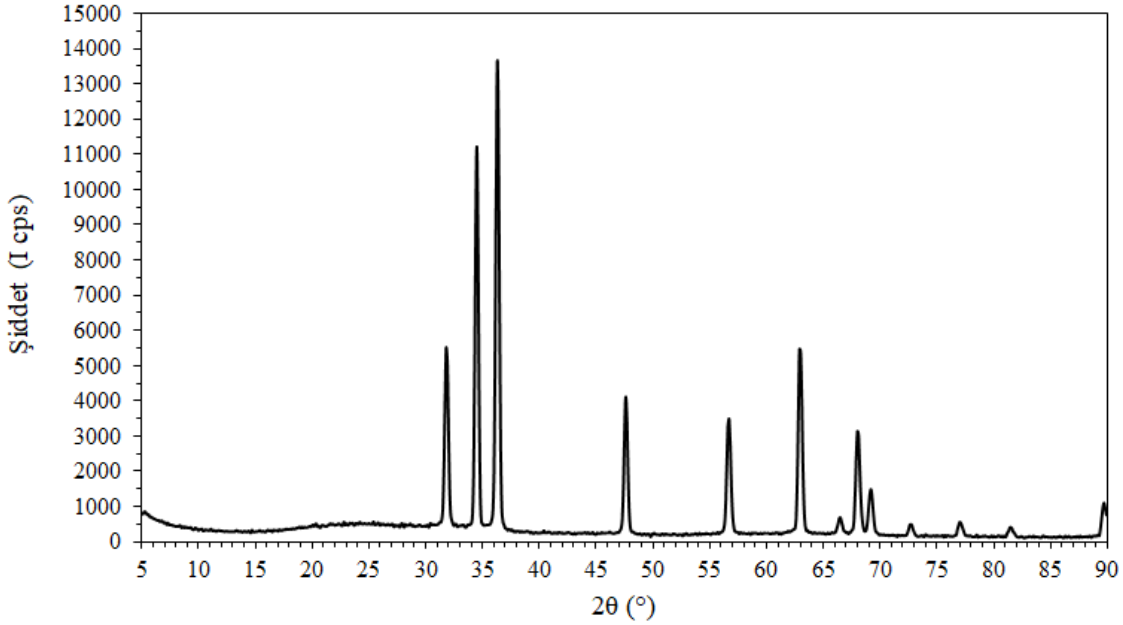
No	h	k	l	2θ (°)	I/I_0
1	1	0	0	31,894	4,32
2	0	0	2	34,543	100,00
3	1	0	1	36,371	25,73
4	1	0	2	47,650	21,06
5	1	1	0	56,732	3,88
6	1	0	3	63,986	31,67
7	2	0	0	66,499	4,17
8	1	1	2	68,064	1,32
9	2	0	1	69,216	1,11
10	0	0	4	72,729	1,00
11	2	0	2	77,042	1,15
12	1	0	4	81,514	1,09
13	2	0	3	89,009	7,05



Şekil 4.5 %4 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni

Çizelge 4.5 %4 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni verileri

No	h	k	l	2θ (°)	I/I_0
1	1	0	0	31,903	12,05
2	0	0	2	34,545	100,00
3	1	0	1	36,364	40,13
4	1	0	2	47,666	22,65
5	1	1	0	56,738	10,04
6	1	0	3	63,979	33,11
7	2	0	0	66,452	3,10
8	1	1	2	68,071	12,21
9	2	0	1	69,220	4,04
10	0	0	4	72,724	3,62
11	2	0	2	77,058	3,45
12	1	0	4	81,529	3,53
13	2	0	3	89,022	6,18



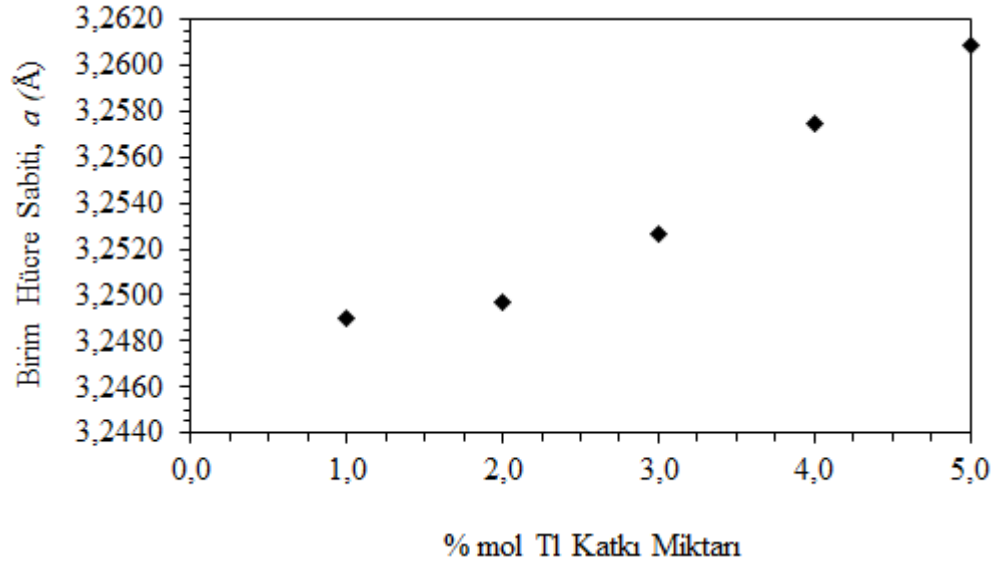
Şekil 4.6 %5 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni

Çizelge 4.6 %5 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni verileri

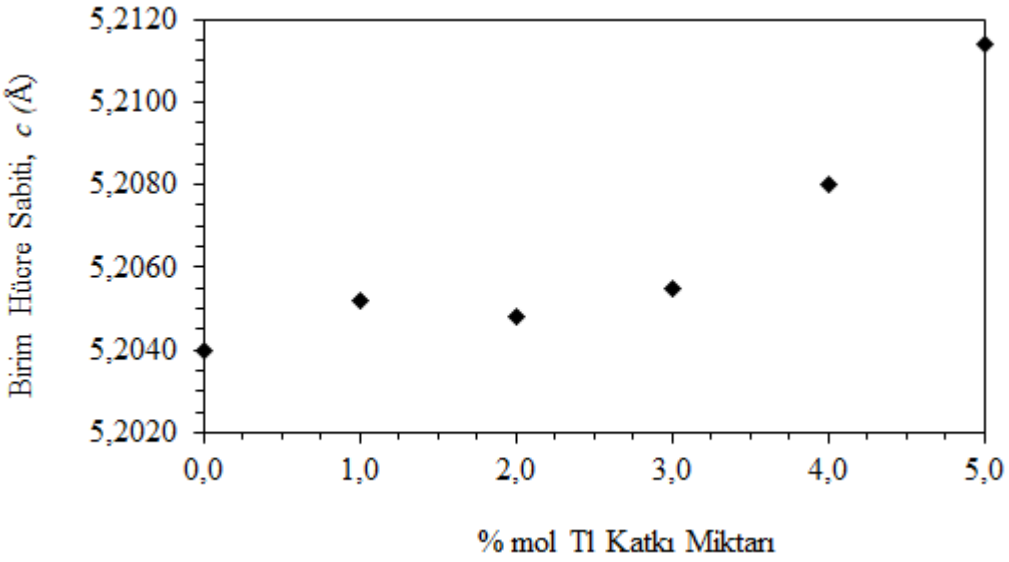
No	h	k	l	2θ (°)	I/I_0
1	1	0	0	31,911	36,67
2	0	0	2	34,521	74,66
3	1	0	1	36,349	100,00
4	1	0	2	47,524	28,00
5	1	1	0	56,822	23,33
6	1	0	3	63,990	36,67
7	2	0	0	66,443	3,10
8	1	1	2	68,087	20,48
9	2	0	1	69,251	10,15
10	0	0	4	72,710	3,10
11	2	0	2	77,065	3,49
12	1	0	4	81,532	3,41
13	2	0	3	89,031	8,09

Şekillerde görülen XRD desenlerinin tamamı hekzagonal (würtzit) birim hücre yapısında indislendi. Verilen XRD desenleri ve verileri incelendiğinde katkısız ZnO nanoçubuk

yapısı için (002) ve (004) düzlemlerine ait piklerin varlığı görülmektedir (Şekil 4.1). (002) düzlemine ait pik şiddetinin çok yüksek olması katkısız ZnO ince filminin c- ekseni doğrultusunda büyüdüğünü ve nanoçubuk geometrisinde olduğunu göstermektedir. Katkısız ZnO örneğine ait XRD deseni incelendiğinde zemin ışımalarının şiddetinin çok düşük olması ve ilave safsızlık piklerinin olmayışı örneğin kristal kalitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Tl katkılı örneklere ait XRD desenleri ve verileri incelendiğinde katkı miktarı arttıkça (002) düzlemine ait pik şiddetlerinin azaldığı ve pik konumlarının daha yüksek 2θ açı değerlerine doğru kaydığı görülmektedir. Pik konumlarındaki kayma katkılanan Tl safsızlıklarının ZnO kristal örgüsü içine girdiğini doğrulamaktadır (Rajesh Kumar and Hymavathi 2017). %5 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait XRD deseninde en yüksek şiddete sahip pikin (101) olduğu görülmektedir (Şekil 4.6). Bu örnekte kristalin ana büyüme yöneliminin c-ekseni olmadığı, farklı yönelimlerin olduğu görülmektedir. Pik şiddetlerinin düşmesi, zemin ışıması şiddetlerinin yükselmesi kristal kalitesinin azaldığını göstermektedir. Verilen XRD desenlerinin tamamı incelendiğinde katkısız ZnO örneğine ait piklere ilave olarak yeni piklerin bulunmayışı Tl katkısından kaynaklanan yeni fazların oluşmadığı veya safsızlık yapılarının olmadığını göstermektedir. ZnO içine katkılanan % mol Tl miktarı ile birim hücre sabitleri *a* ve *c* değerlerinde meydana gelen değişim Şekil 4.7 ve 4.8'de görülmektedir. Birim hücre sabitlerinde meydana gelen sistematik artış katkılanan Tl safsızlıklarının ZnO kristal örgüsü içine girdiğini doğrulamaktadır. Katkılanan Tl metal ZnO kristal örgüsü içine Tl^{3+} iyonları olarak girerken Zn^{2+} iyonları ile yer değiştirmektedir (Wang *et al.* 2006). Tl^{+} ve Tl^{3+} iyonlarının iyonik yarıçapları sırasıyla 1,64 ve 0,89 Å iken Zn^{2+} 0,74 Å'dur (Weast 1975-1976). Birim hücre sabitlerin de ki artış yarıçap farklılığı ile izah edilir. Katkısız ZnO örneğinde kristal yönelimi c- ekseni doğrultusundadır ve bu örnek için sadece *c* birim hücresi değeri hesaplanmıştır.



Şekil 4.7 Tl katkısı ile a birim hücre sabitindeki değişim

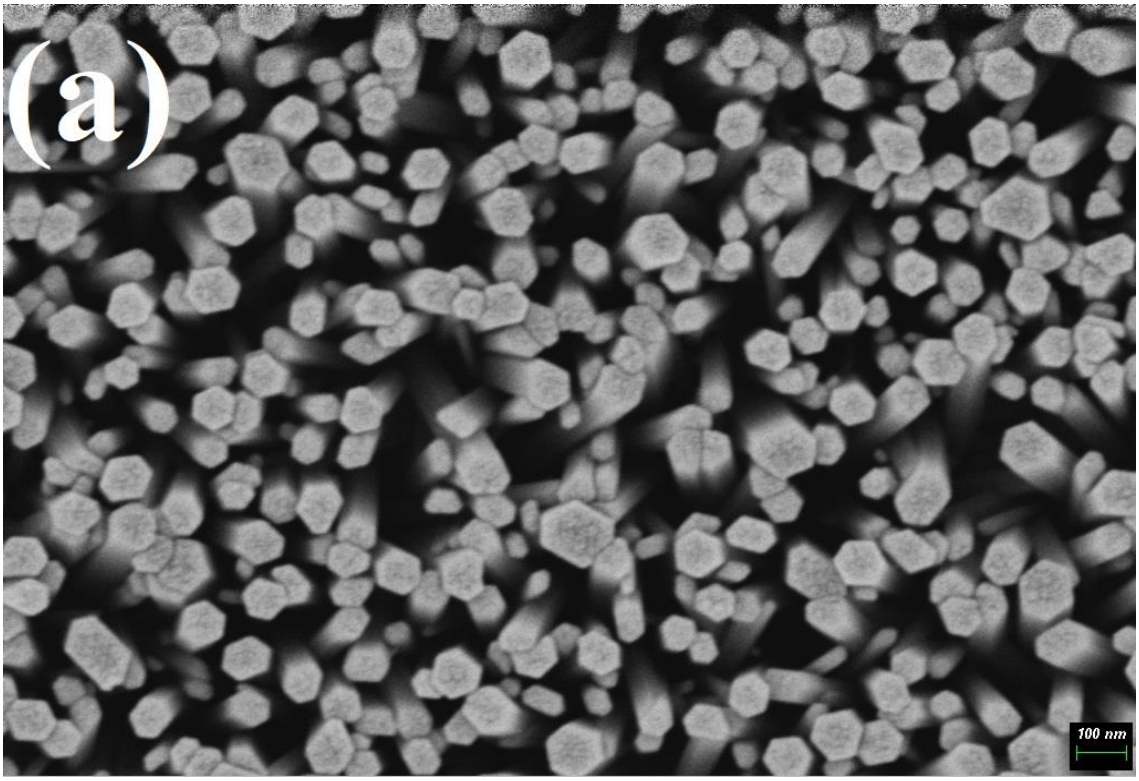


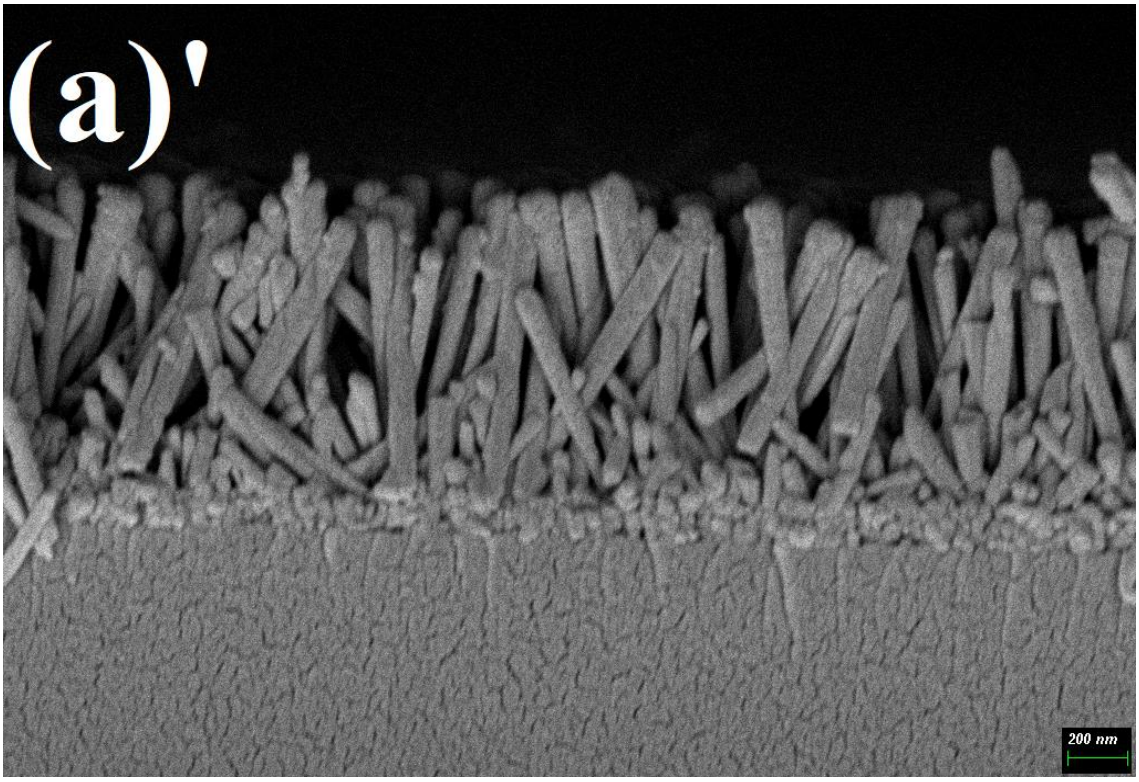
Şekil 4.8 Tl katkısı ile c birim hücre sabitindeki değişim

4.2 FE-SEM Bulguları

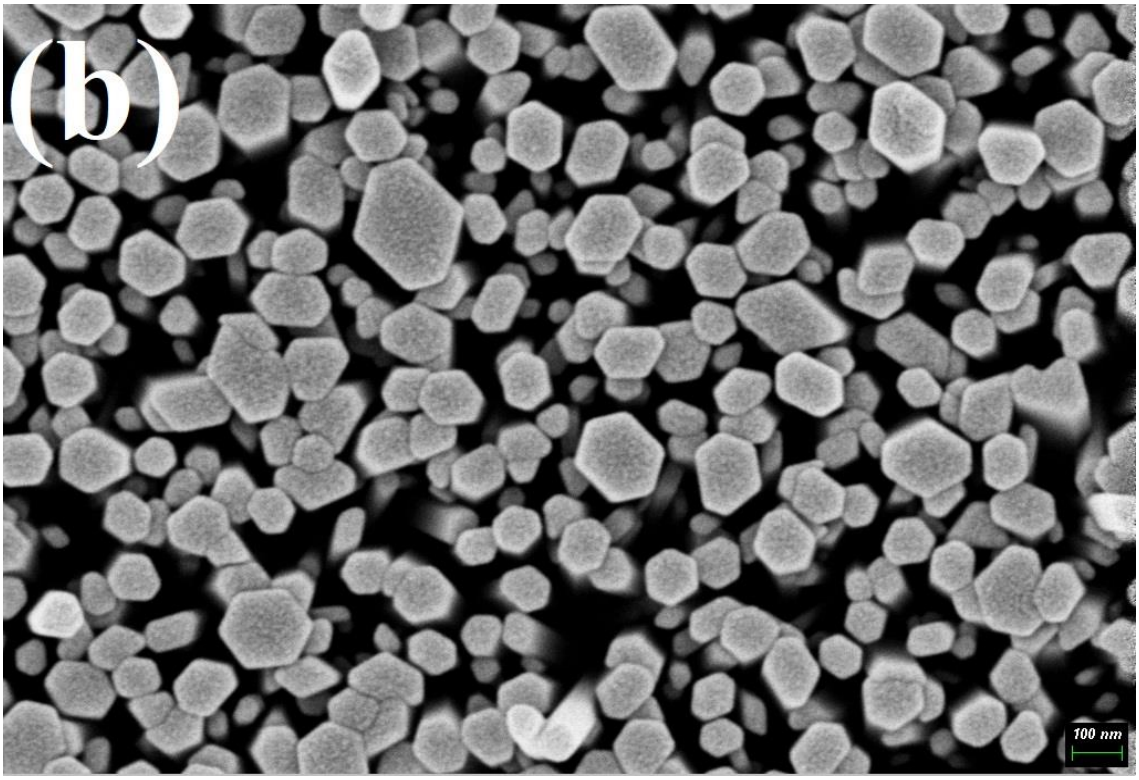
Üretilen Tl katkılı ZnO nanoçubuk yapılı örneklere ait FE-SEM görüntüleri ait Şekil 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13'te görülmektedir. Üst yüzey görüntülerinde hekzagonal yapılar görülmektedir. Bu görüntülerden çubuk genişliğinin 50-60 nm olduğu anlaşıldı. Kesit görüntülerinden örneklerin nanoçubuk geometrisinde olduğu görülmektedir. Bu

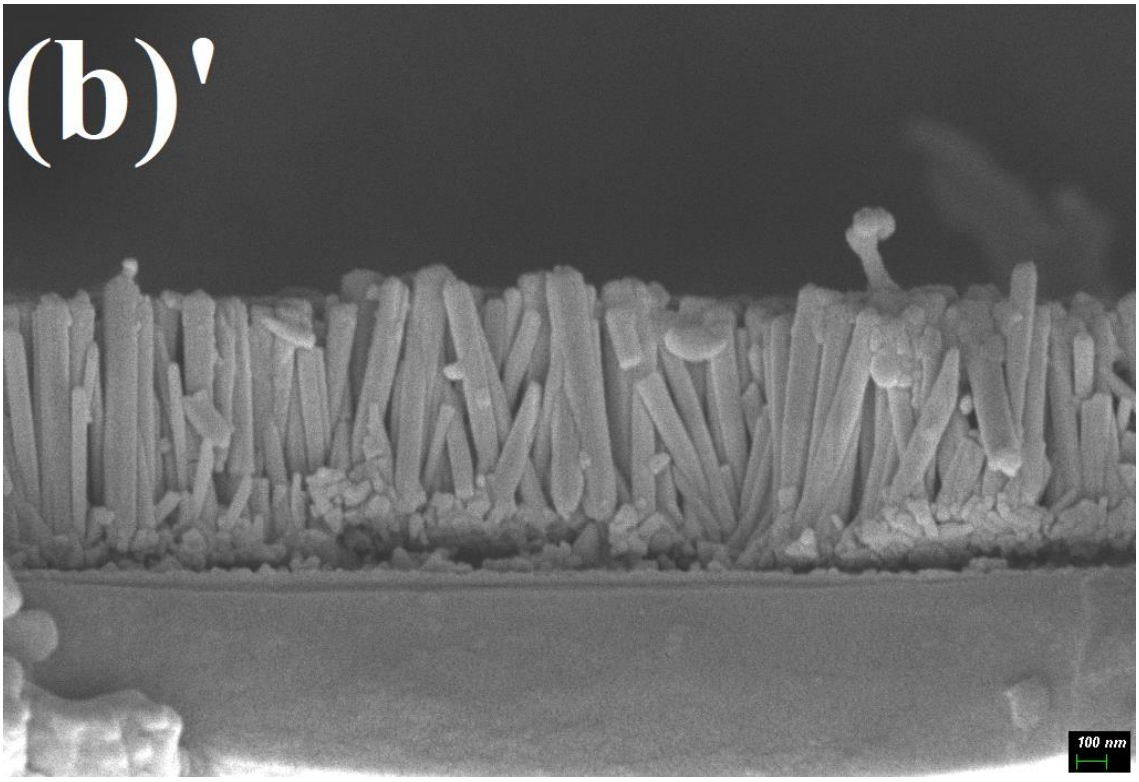
görüntülerden çubuk boylarının 0,90 – 1,26 μm aralığında değiştiği belirlendi. %1 ve %2 mol katkılı örnekler için çubuk yönelimleri daha düzgün ve dikey doğrultudadır ancak %3 mol katkı miktarı sonrasında çubuk yönelimleri değişmektedir. Katkı miktarı arttıkça çubuk yapısı ve kristal kalitesi bozulmaya başlamaktadır.



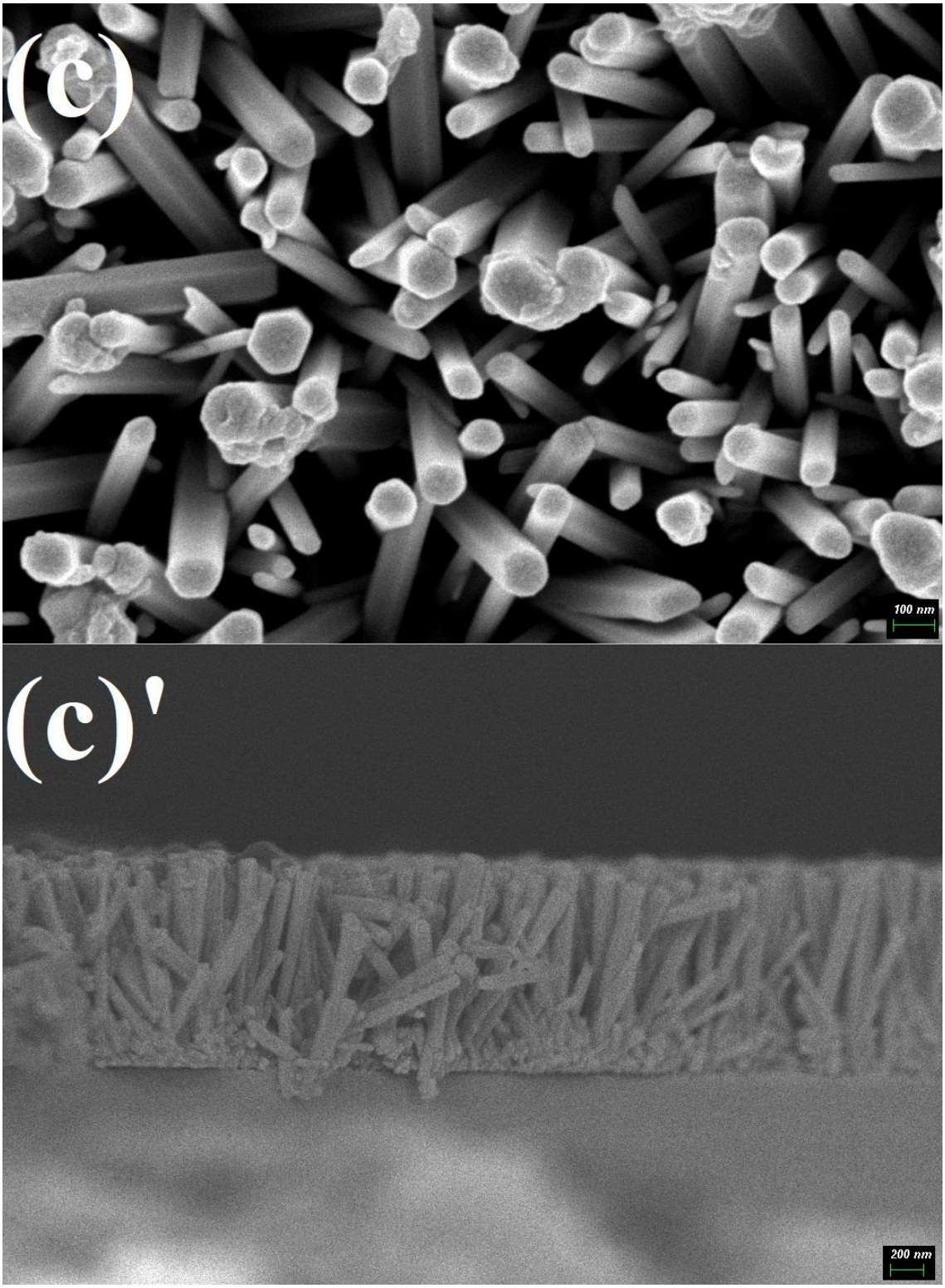


Şekil 4.9 %1 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri: (a) üstten görünüş, (a)' kesit görüntüsü

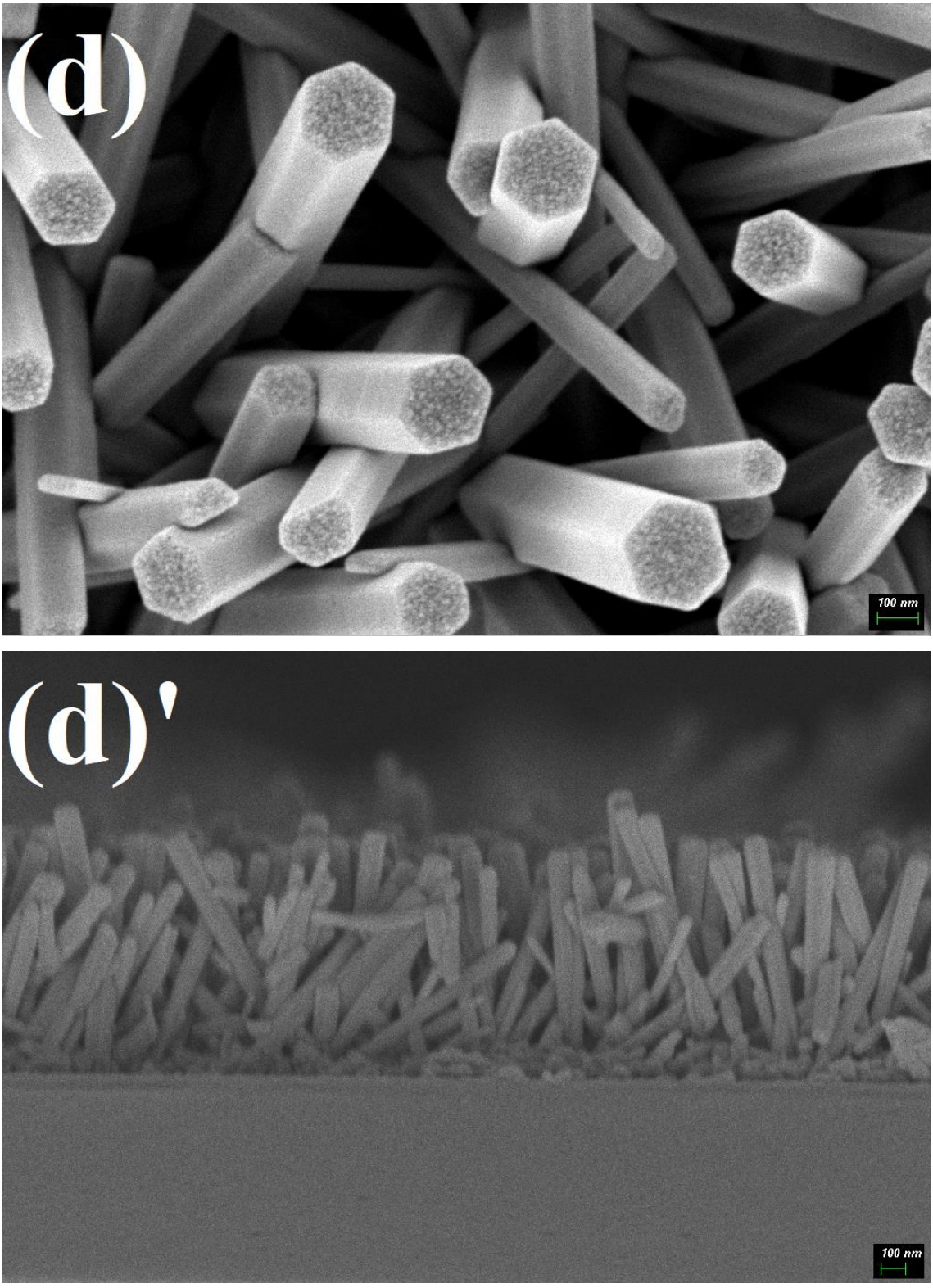




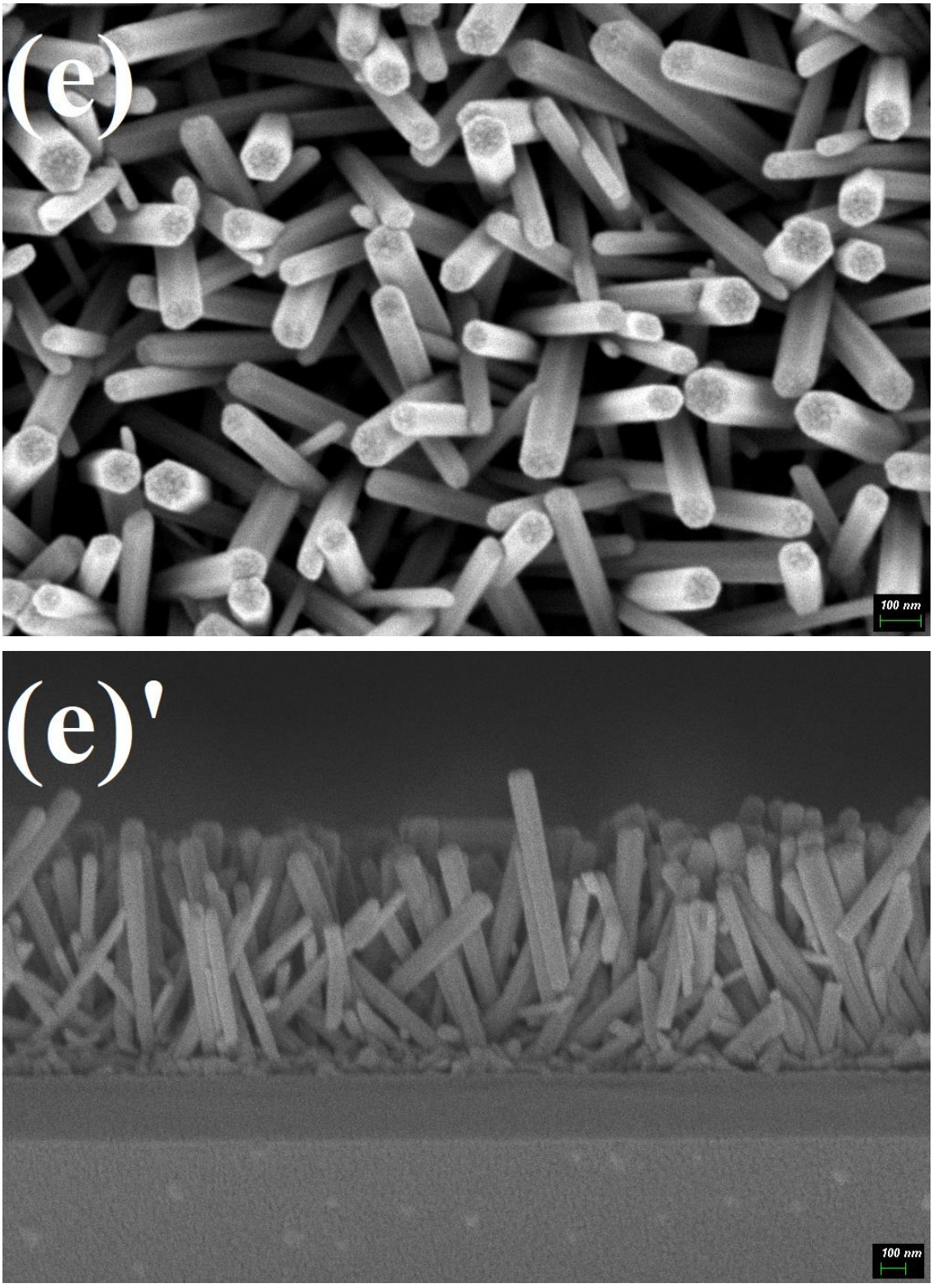
Şekil 4.10 %2 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri: (b) üstten görünüş, (b)' kesit görüntüsü



Şekil 4.11 %3 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri: (c) üstten görünüş, (c)' kesit görüntüsü



Şekil 4.12 %4 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri: (d) üstten görünüş, (d)' kesit görüntüsü



Şekil 4.13 %5 mol Tl katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri: (e) üstten görünüş, (e)' kesit görüntü

4.3 Elektriksel İletkenlik Bulguları

Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları aşağıda yer alan formül ile hesaplandı:

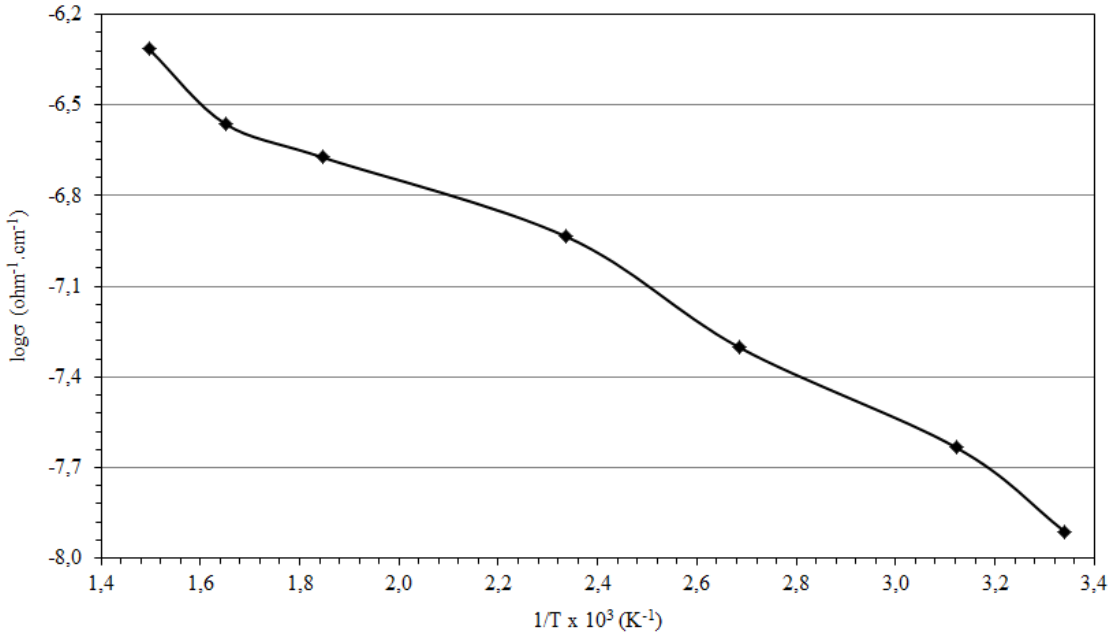
$$\sigma = \frac{I}{V} G^{-1} \quad (4.3.1)$$

Burada Eşitlik (4.3.1) σ elektriksel iletkenliği, I örnek üzerinden geçen akımı, V örnek üzerinde gözlenen potansiyel farkı ifade etmektedir. Hesaplanan elektriksel iletkenlik değerleri aşağıda yer alan Arrhenius eşitliği kullanarak yeniden düzenlendi ve logσ-1000/T değişimleri grafikler halinde elde edildi.

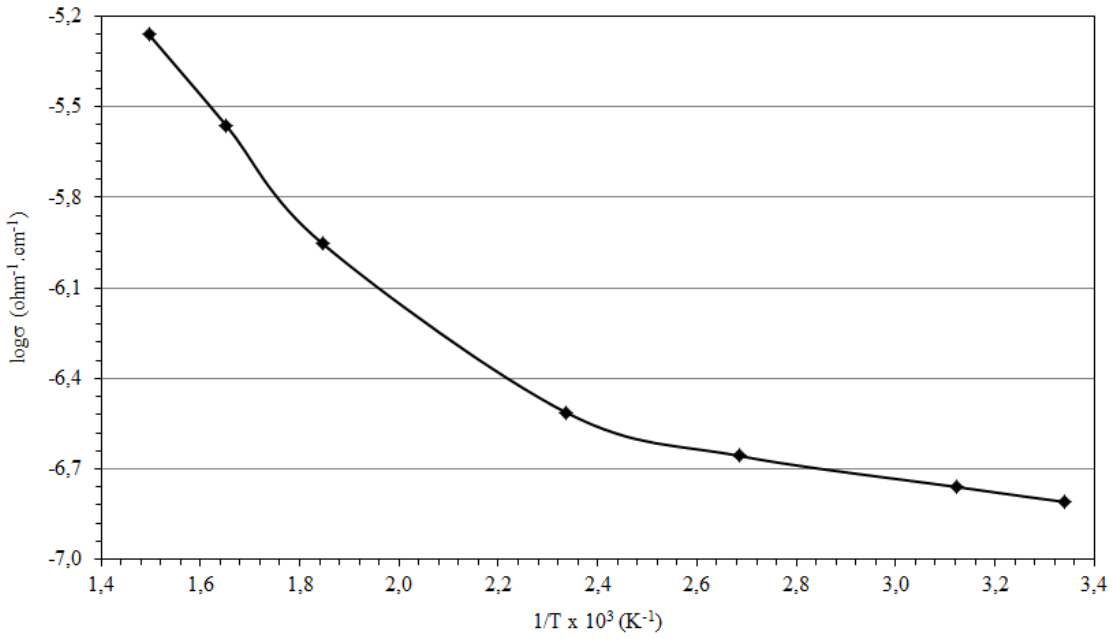
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (4.3.2)$$

Burada Eşitlik (4.3.2) σ_0 mutlak sıfır noktasındaki iletkenliği, Ea aktivasyon enerjisini ve T Kelvin cinsinden sıcaklığı ifade eder ve k Boltzmann sabitidir (West 1984, Çolak 2016).

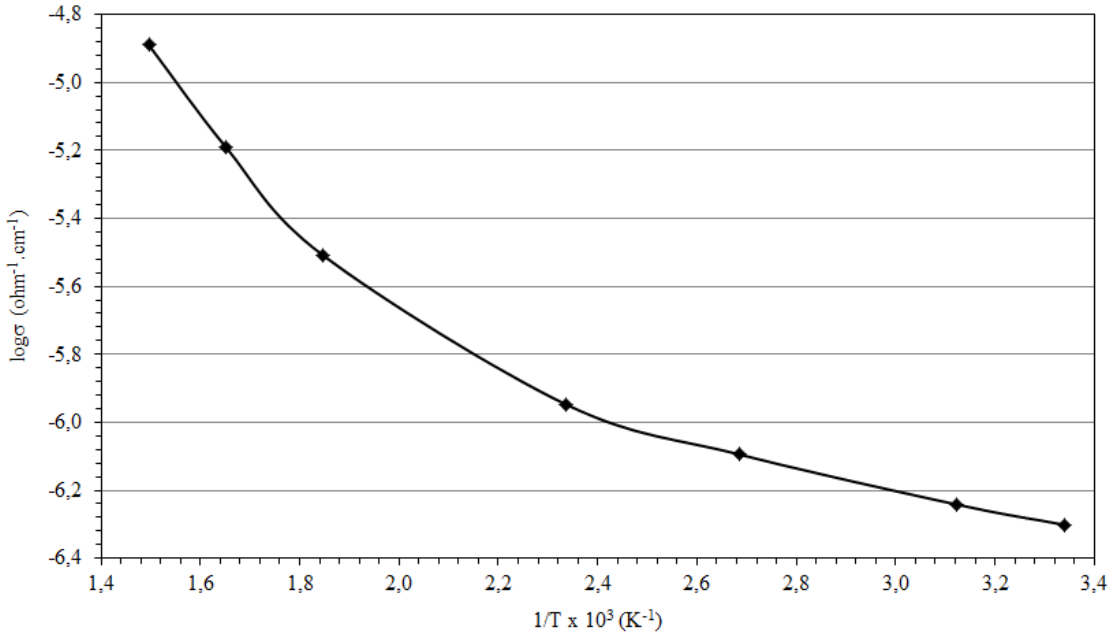
Üretilen katkısız ve Tl katkılı ZnO örneklerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri oda sıcaklığı ile 300ºC aralığında ve 50ºC'lik sıcaklık artışları ile gerçekleştirildi. Sıcaklığa karşı elde edilen iletkenlik değişimini gösteren logσ-1000/T grafikleri Şekil 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19'da görülmektedir.



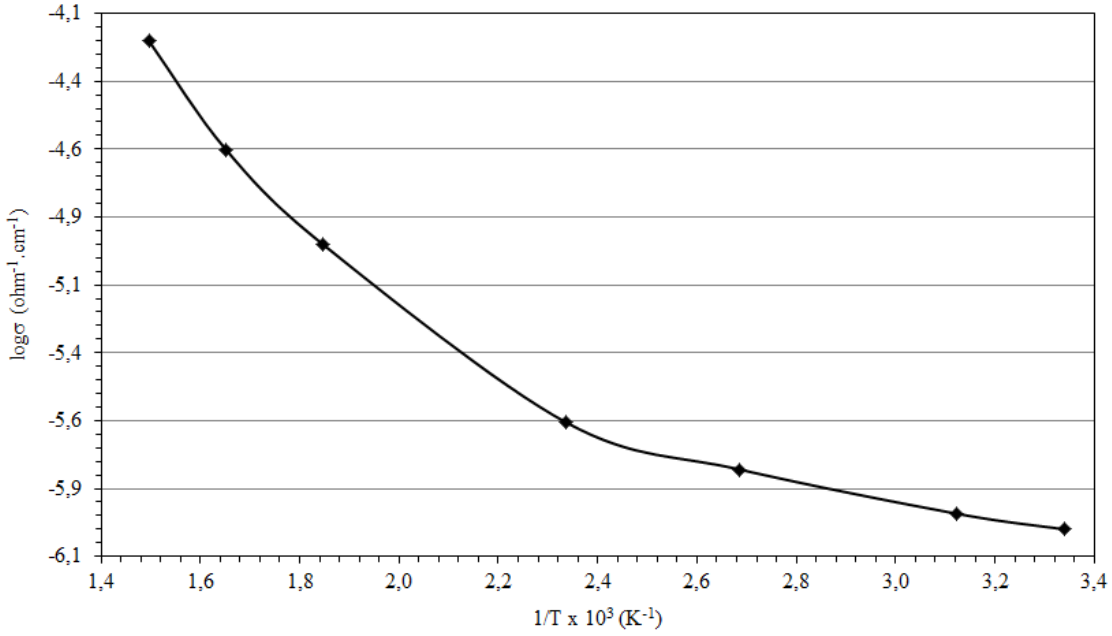
Şekil 4.14 Katkısız ZnO örneğine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi



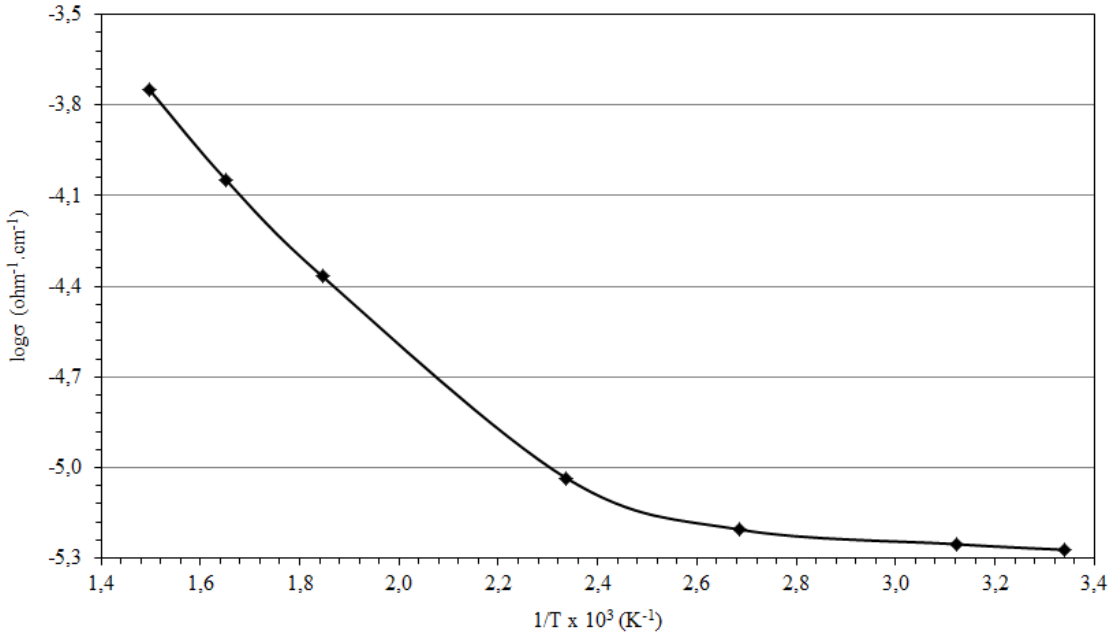
Şekil 4.15 %1 mol katkılı ZnO örneğine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi



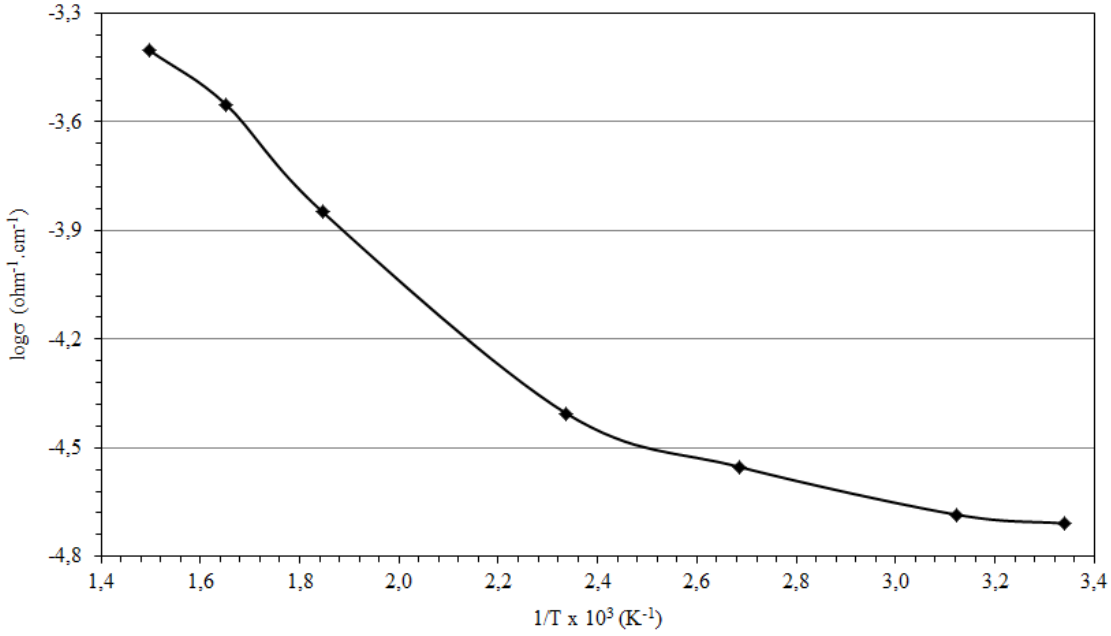
Şekil 4.16 %2 mol katkılı ZnO örneğine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi



Şekil 4.17 %3 mol katkılı ZnO örneğine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi



Şekil 4.18 %4 mol katkılı ZnO örneğine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi



Şekil 4.19 %5 mol katkılı ZnO örneğine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi

ZnO yarıiletken özelliğe sahip bir malzemedir. Bu grafiklerde sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlik değerlerinde de beklendiği gibi bir artış olmaktadır.

Çizelge 4.7 Katkısız ve TI katkılı ZnO örneklerinin farklı ölçüm sıcaklıklarında elde edilen elektriksel iletkenlik değeri

Tl katkı miktarı (mol %)	Elektriksel iletkenlik değerleri, σ ($ohm^{-1}.cm^{-1}$)						
	25(°C)	50(°C)	100(°C)	150(°C)	200(°C)	250(°C)	300(°C)
Katkısız	1,22 E-08	2,32 E -08	4,98 E-08	1,15 E-07	2,12 E-07	2,73 E-07	4,84 E-07
1	1,55 E-07	1,74 E-07	2,20 E-07	3,06 E-07	1,11 E-06	2,75 E-06	5,49 E-06
2	4,99 E-07	5,73 E-07	8,05 E-07	1,13 E-06	3,11 E-06	6,45 E-06	1,29 E-05
3	9,99 E-07	1,14 E-06	1,66 E-06	2,47 E-06	1,12 E-05	2,50 E-05	6,29 E-05
4	5,35 E-06	5,58 E-06	6,24 E-06	9,22 E-06	4,29 E-05	8,97 E-05	1,79 E-04
5	1,95 E-05	2,07 E-05	2,80 E-05	3,93 E-05	1,42 E-04	2,81 E-04	3,97 E-04

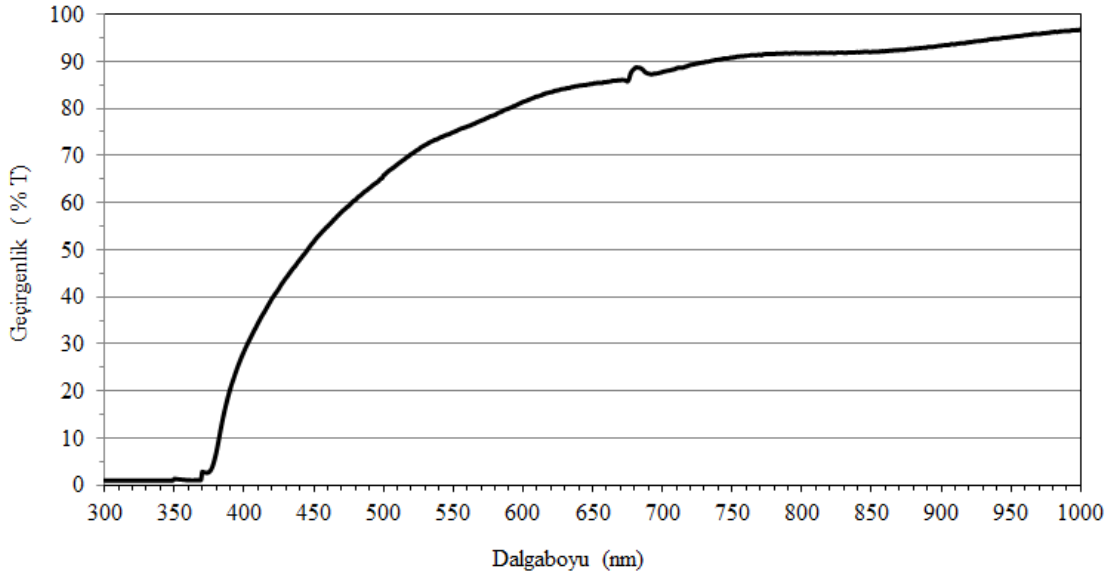
Çizelgede yer alan veriler incelendiğinde her bir örnek için sıcaklık artışı ile iletkenlik değerlerinde meydana gelen artış açık bir şekilde görülmektedir. Bu artış aşağıdaki mekanizma ile açıklanabilir:

$$ZnO \overset{ISI}{\leftrightarrow} Zn_i^{2+} + \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^- \qquad (4.3.3)$$

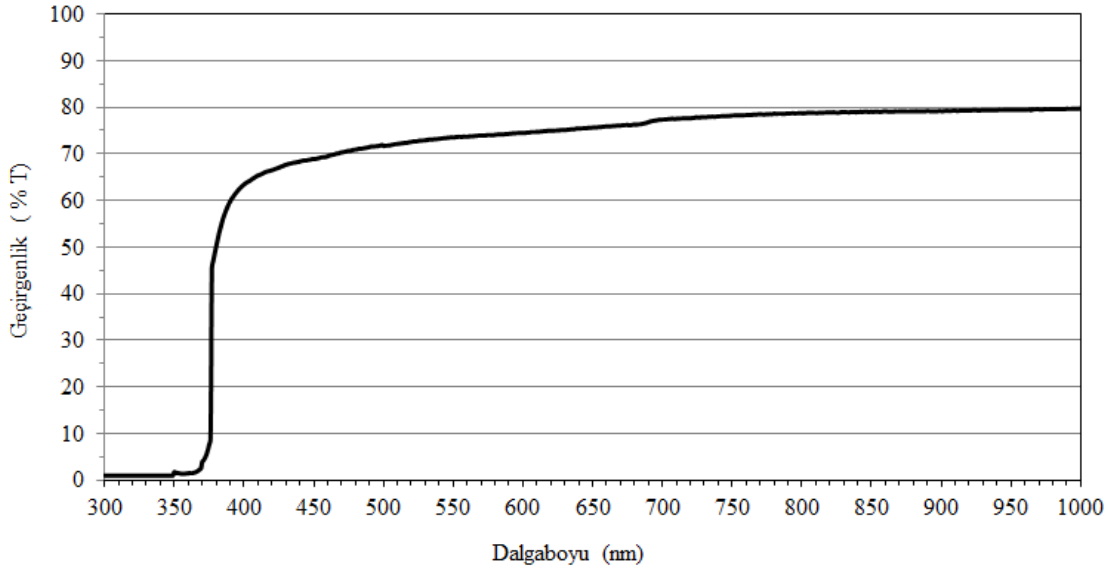
Burada Denklem (4.3.3) Zn_i^{2+} ZnO kristal örgüsü içinde arayer konumlarında bulunan Zn^{2+} iyonudur. Ölçüm sıcaklığı arttıkça yukarıdaki reaksiyon gerçekleşir ve 2 tane elektron ZnO kristal örgüsü içinde serbest hale geçer ve böylece ZnO kristal örgüsü içindeki yük taşıyıcılarının sayısındaki artış nedeniyle sıcaklık artışı ile birlikte ZnO yarıiletkenin elektriksel iletkenliğinde artış meydana gelir. Ayrıca, Tl katkı miktarı arttıkça yine elektriksel iletkenlikte bir artış olmaktadır. Tl metali ZnO kristal örgüsü içine Tl^{3+} iyonları olarak girer ve örgü içinde yer alan Zn^{2+} iyonları ile yer değiştirir. Örgü içindeki elektriksel yük dengesinin sağlanabilmesi için kristal içine giren her bir Tl^{3+} iyonuna karşılık 1 tane elektron örgü içinde serbest hale gelir. Böylece Tl katkı miktarı arttıkça ZnO kristal örgüsü içinde elektriksel iletkenliği gerçekleştiren ve serbest yük taşıyıcısı olan elektron sayısı artar ve elektriksel iletkenlikte artış meydana gelir (Janotti and Van de Walle 2009, Sawalha *et al.* 2009).

4.4 Optik Geçirgenlik Ölçüm Bulguları

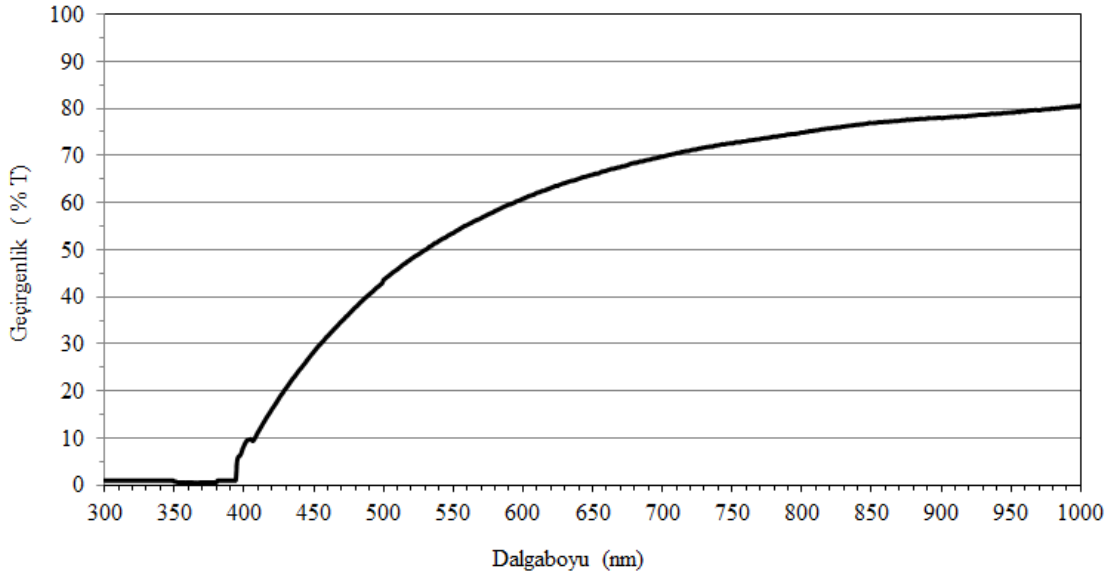
Katkısız ve Tl katkılı ZnO örneklerinin optik geçirgenlik özelliklerini belirlemek için 300-1000 nm dalga boyu aralığında spektrofotometrik ölçümleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar dalgaboyuna karşılık % optik geçirgenlik olarak grafiğe dönüştürüldü. Bu grafikler Şekil 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 ve 4.25'te görülmektedir.



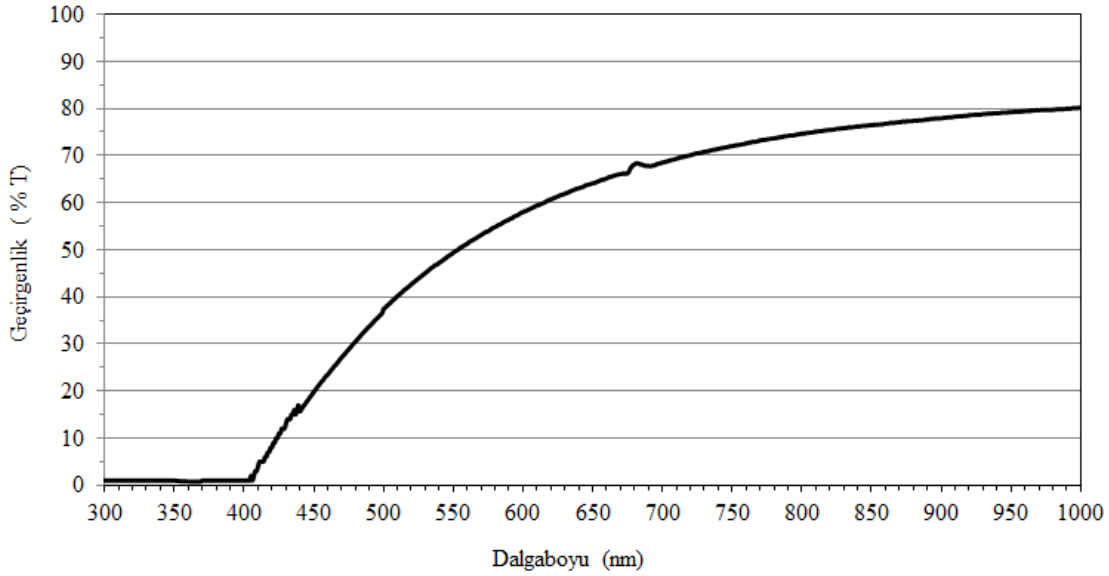
Şekil 4.20 Katkısız ZnO örneğine ait optik geçirgenlik-dalga boyu değişimi



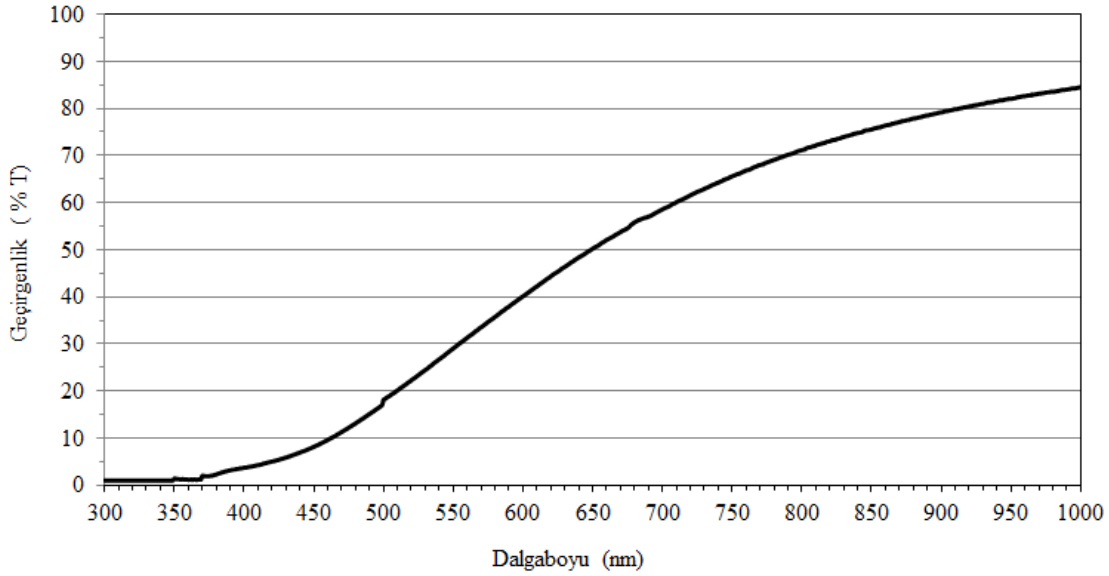
Şekil 4.21 %1 mol TI katkılı ZnO örneğine ait optik geçirgenlik-dalgaboyu değişimi



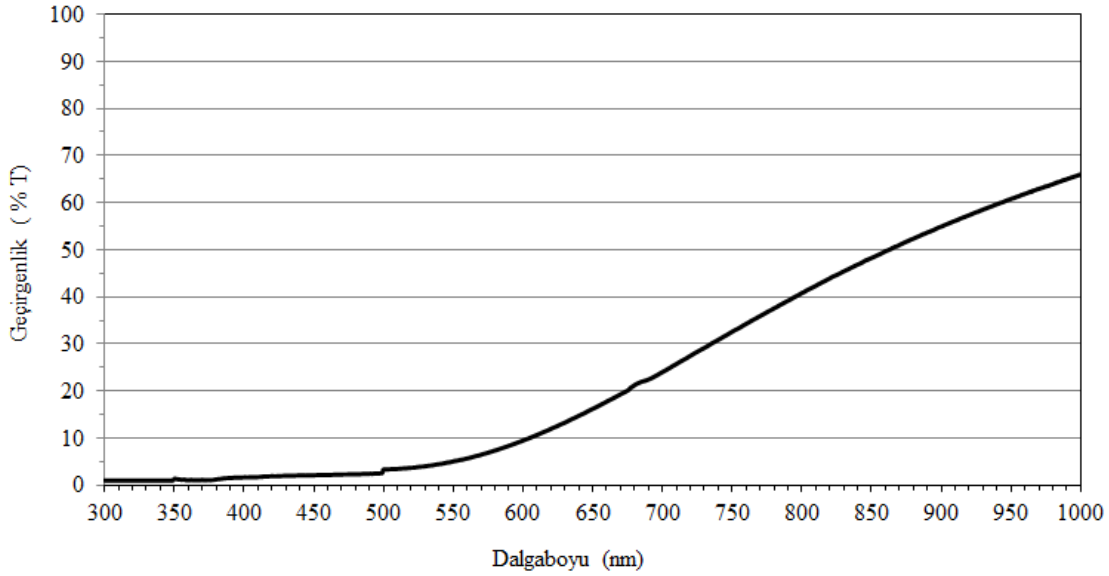
Şekil 4.22 %2 mol TI katkılı ZnO örneğine ait optik geçirgenlik-dalgaboyu değişimi



Şekil 4.23 %3 mol TI katkılı ZnO örneğine ait optik geçirgenlik-dalgaboyu değişimi



Şekil 4.24 %4 mol TI katkılı ZnO örneğine ait optik geçirgenlik-dalgaboyu değişimi



Şekil 4.25 %5 mol TI katkılı ZnO örneğine ait optik geçirgenlik-dalgaboyu değişimi

Katkısız ZnO örneğinin 600-1000 nm dalgaboyu aralığında %80 üzerinde optik geçirgenliğe sahip olduğu görülmektedir. %1 Tl katkılı örnek için 450-1000 nm dalgaboyu aralığında optik geçirgenlik yaklaşık %80'dir. %2, 3 ve 4 mol Tl katkılı ZnO örneklerinin her ikisi için grafiklerin nerdeyse aynı değişimde olduğu görülmektedir. Ancak %5 mol Tl katkılı ZnO örnek için grafikteki değişim farklılaşmaktadır ve optik geçirgenlik değeri daha düşüktür. Üretilen örneklerin XRD desenleri ve FE-SEM

görüntülerinde Tl katkı miktarı arttıkça kristal kalitesinin bozulduğu ve kristal yönelimlerinin farklılaştığı görülmektedir. Optik geçirgenlik değişimleri de kristal yapıda meydana gelen bu değişimleri destekler niteliktedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

ZnO tohum tabakası üzerine hidrotermal yöntem ile katkısız ve %1-5 mol oranlarında Tl katkılı ZnO nanoçubuk yapılarının büyütülmesi gerçekleştirildi. XRD analiz sonuçlarından katkısız ve Tl katkılı ZnO nanoçubuk yapılarının hekzagonal (würtzit) birim hücre türünde kristallendiği belirlendi. Üst yüzey görüntülerinden hekzagonal yapıların oluştuğu belirlendi. Bu görüntülerden çubuk genişliğinin 50-60 nm olduğu anlaşıldı. Kesit görüntülerinden örneklerin nanoçubuk geometrisinde olduğu görülmektedir. Tl katkı miktarı arttıkça çubuk yapısı ve kristal kalitesi bozulmaya başlamaktadır. Tl katkısı ile XRD deseninde görünen (002) pik konumlarının daha yüksek açı değerlerine doğru kayması katkılanan Tl^{3+} iyonlarının ZnO kristal örgüsü içine girdiğini doğrulamaktadır. Ayrıca örneklerin XRD verilerinden hesaplanan kristal birim hücre sabitlerinde meydana gelen artış Zn^{2+} iyonuna göre daha büyük yarıçaplı Tl^{3+} iyonunun kristal örgü içine girdiğini doğrulamaktadır.

Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarından, sıcaklık artışı ile iletkenlik değerlerinde artış olduğu gözlendi. Katkısız ve Tl katkılı ZnO örneklerinin yarıiletken özellikte olduğu doğrulandı. Ayrıca, Tl katkı miktarı arttıkça elektriksel iletkenlikte artış olduğu gözlendi. Bu durum, Tl katkısı ile ZnO kristal örgüsü içine giren her bir Tl^{3+} iyonu nedeniyle elektriksel yük dengesini sağlamak için kristal örgü içine 1 tane elektron salındığı ve böylece çoğunluk yük taşıyıcılarının sayısının artması sonucunda elektriksel iletkenlikte de artış olduğu değerlendirmesi yapıldı.

UV-VIS ölçüm sonuçlarında elde edilen değişim grafiklerinden %4 mole kadar olan Tl katkı miktarı ile optik geçirgenlikteki değişimin benzer olduğu ancak %5 mol katkı miktarında değişimin farklılaştığı görüldü. Ayrıca Tl katkı miktarı arttıkça optik geçirgenlikte azalma olduğu gözlendi. Bu durum XRD ve FE-SEM sonuçlarından da anlaşılacağı üzere Tl katkı miktarı arttıkça kristal kalitesinin bozulmasına bağlı olarak yorumlandı.

Üretilen örneklerin XRD, FE-SEM, elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik ölçüm sonuçları birlikte değerlendirildiğinde %3 mol katkı miktarına kadar katkı Tl katkısı ile nanoçubuk geometrisine sahip ZnO yapılarının yüksek bir elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik değerlerine sahip oldukları anlaşıldı.

KAYNAKLAR

Ahmed, F., Arshi, N., Anwar, M. S., Danish, R. and Koo, B. H. 2013. Mn-Doped ZnO Nanorod Gas Sensor for Oxygen Detection. Current Applied Physics, 13: 64-68.

Bharati, P., Aslam, M., Misra, D. S. and Bahadur, D. 2011. Structural, Optical and Magnetic Properties of Gd-Doped ZnO Nanorods by a Novel Aqueous Solution Method. International Journal of Nanoscience, 10(04n05); 629-633.

Chae, K. W., Zhang, Q., Kim, J. S., Jeong, Y. H. and Cao, G. 2010. Low-Temperature Solution Growth of ZnO Nanotube Arrays. Beilstein Journal of Nanotechnology, 1: 128–134.

Chahmat, N., Haddad, A., Ain-Souya, A., Ganfoudi, R., Attaf, N., Salah Aida, M. and Ghers, M. 2012. Effect of Sn Doping on the Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. Journal of Modern Physics, 3: 1781-1785.

Chakrabarti, S., Ganguli, D. and Chaudhuri, S. 2004. Substrate Dependence of Preferred Orientation in Sol–Gel-Derived Zinc Oxide Films. Materials Letters, 58: 3952-3957.

Chen, J. T., Wang, J., Zhuo, R. F., Yan, D., Feng, J. J., Zhang, F. and Yan, P. X. 2009. The Effect of Al Doping on the Morphology and Optical Property of ZnO Nanostructures Prepared by Hydrothermal Process. Applied Surface Science, 255 (7); 3959-3964.

Chen, Y. Q., Zheng, X. J. and Feng, X. 2009. The Fabrication of Vanadium-doped ZnO piezoelectric nanofiber by electrospinning. Nanotechnology, 21(5); 055708-055711.

Cho, M. Y., Kim, M. S., Choi, H. Y., Kwang Gug Yim, K. G. and Leem, J. Y. 2011. Post-Annealing Effects on Properties of ZnO Nanorods Grown on Au Seed Layers. Bulletin of the Korean Chemical Society, 32(3); 880-884.

Chong, X., Li, L., Yan, X., Hu, D., Li, H. and Wang, Y. 2012. Synthesis, Characterization and Room Temperature Photoluminescence Properties of Al Doped ZnO Nanorods. Physica E, 44(7-8); 1399–1405.

Çolak, H. 2015. Influence of Tm_2O_3 doping on structural and electrical properties of ZnO. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26: (2), 784-790.

Çolak, H. 2016. Synthesis and characterization of CeO_2 doped ZnO. Kovove materialy-Metallic Materials, 54. 107-112.

Çolak, H. and Karaköse, E. 2018. Tm-doped ZnO nanorods as a TCO for PV applications. Journal of Rare Earths, 36(10); 1067-1073.

Çolak, H. and Karaköse, E. 2019. Synthesis and structural, electrical, optical properties of Lu^{3+}-doped ZnO nanorods. Materials Science in Semiconductor Processing, 101: 230-237.

Çolak, H. and Karaköse, E. 2021. Electrical and optical properties of well aligned Ho^{3+}-doped ZnO nanorods as an alternative transparent conducting oxide. The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 73(1); 395-403.

Çolak, H. and Türkoğlu, O. 2012. Synthesis, crystal structural and electrical conductivity properties of Fe doped Zinc Oxide powders at high temperatures. Journal of Materials Science and Technology, 28: 268-274.

Downing, J. M., Ryan, M. P. and McLachlan, M. A. 2013. Hydrothermal Growth of ZnO Nanorods: The Role of KCl in Controlling Rod Morphology. Thin Solid Films, 539: 18–22.

Gao, M., Wu, X., Liu, J. and Liu, W. 2011. The Effect of Heating Rate on the Structural and Electrical Properties of Sol–Gel Derived Al-Doped ZnO Flms. Applied Surface Science, 257(15); 6919–6922.

Han, N., Wang, F. and Ho J. C. 2012. One-Dimensional Nanostructured Materials for Solar Energy Harvesting. Nanomaterials and Energy, 1(1); 4-17.

Hao, H., Qin, M. and Li P. 2012. Structural, Optical, and Magnetic properties of Co-Doped ZnO Nanorods Fabricated by a Facile Solution Route. Journal of Alloys and Compounds, 515: 143–148.

Huang, N., Zhub, M. W., Gaoa, L. J., Gonga, J., Suna, C. and Jiang, X. 2011. A Template-Free Sol- Gel Technique for Controlled Growth of ZnO Nanorod Arrays. Applied Surface Science, 257(14); 6026–6033.

Janotti, A. and Van de Walle, C. G. 2009. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. Reports on Progress in Physics, 126501-126530.

Jin, Z-C., Hamberg, I. and Granqvist, C. G. 1988. Optical Properties of Sputter Deposited ZnO: Al Thin Films. Journal of Applied Physics, 64: 5117-5131.

Kim, S., Nam, G., Park, H., Yoon, H., Lee, S-H., Kim, J., Su, Kim J., So., Kim, D. Y., Kim, S-O. and Leem, J-Y. 2013. Effects of doping with Al, Ga, and In on structural and optical properties of ZnO nanorods grown by hydrothermal method. Bulletin Korean Chemical Society, 34: 1205-1211.

Liao, Y., Zhou, X., Xie, X. and Yu, Q. 2013. The Effects of Solvents on the Highly Oriented ZnO Films Prepared Using Sol–Gel Method. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 24: 4427-4432.

Lim, S. K., Hong, S. H., Hwang, S. H., Kim, S. and Park, H. 2013. Characterization of Ga-doped ZnO Nanorods Synthesized via Microemulsion Method. Journal of Material Science and Technology, 29(1); 39-43.

Liu, Y., Li, Y. and Zeng, H. 2013. ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing. Journal of Nanomaterials, 196521-196529.

Mohan, R., Krishnamoorthy, K. and Kim, S. J. 2012. Enhanced Photocatalytic Activity of Cu-Doped ZnO Nanorods. Solid State Communications, 152: 375–380.

Mohan, R., Krishnamoorthy, K. and Kim S. J. 2012. Enhanced Photocatalytic Activity of Cu- Doped ZnO Nanorods. Solid State Communications, 152: 375–380.

Murugadoss, G. 2012. Synthesis and Characterization of Transition Metals Doped ZnO Nanorods. Journal of Materials Science and Technology, 28: 587-593.

Ogata, K., Maejima, K., Fujita, Sz. and Fujita, Sg. 2003. Growth Mode Control of ZnO Toward Nanorod Structures or High-Quality Layered Structures by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy. Journal of Crystal Growth, 248: 25–30.

Oh, E., Jung, S. H., Lee, K. H., Jeong, S. H., Yu, S. and Rhee, S. J. 2008. Vertically Aligned Fe- Doped ZnO Nanorod Arrays by Ultrasonic Irradiation and their Photoluminescence Properties. Materials Letters, 62: 3456-3458.

Rajesh Kumar, B. and Hymavathi, B. 2017.NX-ray peak profile analysis of solid-state sintered alumina doped zinc oxide ceramics by Williamson–Hall and size-strain plot methods. Journal of Asian Ceramic Societies, 5(2); 94-103.

Rajeswari Yogamalar, N. and Chandra Bose, A. 2013. Synthesis, Dopant Study and Device Fabrication of Zinc Oxide Nanostructures. Progress in Nanotechnology and Nanomaterials, 2(1), 1-20.

Sawalha, A., Abu-Abdeen, M. and Sedky, A. 2009. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system. Physica B., 404: 1316-1321.

Sohn, S. and Kim, H. M. 2011. Organic Light Emitting Diode- Material, Process and Devices Chapter 9: Transparent Conductive Oxide (TCO) Films for Organic Light Emissive Devices (OLEDs). InTech Publication, Korea South, 233-274.

Tsay, C-Y. and Lee, W-C. 2013. Effect of Dopants on the Structural, Optical and Electrical Properties of Sol-Gel Derived ZnO Semiconductor Thin Films, Current Applied Physics, 13: 60-65.

Tubtimtae, A. and Lee, M. W. 2012. ZnO Nanorods on Undoped and Indium-Doped ZnO Thin Films as a TCO Layer on Nonconductive Glass for Dye-Sensitized Solar Cells. Superlattices and Microstructures, 52: 987–996.

Vayssieres, L. 2003. Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions. Advanced Materials, 15: 464-466.

Wahab, R., Ansari, S. G., Kim, Y. S., Seo, H. K. and Shin, H. S. 2007. Room Temperature Synthesis of Needle-Shaped ZnO Nanorods via Sonochemical Method. Applied Surface Science, 253: 7622–7626.

Wang, Y., Sun, L., Kong, L. G., Kang, J. F., Zhang, X. and Han, R. H. 2006. Room temperature ferromagnetism in Co doped ZnO bulk induced by hydrogenation. Journal of Alloys and Compounds, 423: 256-259.

Weast, R. C., Handbook of Chemistry and Physics, 56. ed., Crc Pres., 1975-1976.

West, A. R. 1984. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley and Sons, 584 page, New-York.

Wu, J. J. and Liu, S. C. 2002. Low-Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition. Advanced Materials, 14(3); 215-218.

Xu, S. and Wang, Z. L. 2011. One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties. Nano Research, 4(11); 1013-1098.

Yanmei, L., Tao, W., Xia, S., Qingqing, F., Qingrong, L., Xueping, S. and Zaoq, İ. S. 2011. Structural and Photoluminescent Properties of Ni Doped ZnO Nanorod Arrays Prepared by Hydrothermal Method. Applied Surface Science, 257(15); 6540-6545.

Yongsheng, L., Wenqin, L., Renfu, L., Haomiao, Z. and Xueyuan, C. 2009. Near-Infrared Luminescence of Nd^{3+} and Tm^{3+} Ions Doped ZnO Nanocrystals. Optics Express, 17(12); 9748-9753.

Zhao, Q. X., Willander, M., Morjan, R. E., Hu, Q-H. and Campbell, E. E. B. 2003. Optical Recombination of ZnO Nanowires Grown on Sapphire and Si Substrates. Applied Physics Letters, 83(1); 165-167.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Halil İbrahim MERCAN

Eğitim

Yüksek Lisans	Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2018-Halen
Lisans	Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Öğretmneliği Eğitim Fakültesi	2010-2016

İş Deneyimi

Yıl	**Kurum**	**Görev**
2017-Halen	Çankırı Amerikan Kültür Yabancı Dil Kursu	Kurum Müdürlüğü