ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SAYDAM İLETKEN OKSİT FİLMLERİ OLARAK NADİR TOPRAK ELEMENTİ (RE) KATKILI BİR BOYUTLU ZnO NANOYAPILARININ SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZE EDİLMESİ

Ramazan DERTLİ

FİZİK ANABİLİM DALI

CANKIRI
2018

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Ramazn DERTLİ tarafından hazırlanan ‘Saydam İletken Oksit Filmleri Olarak Nadir Toprak Elementi (RE) Katkılı Bir Boyutlu ZnO Nanoyapılarının Sentezlenmesi ve Karakterize Edilmesi’ adlı tez çalışması 10.08.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE

Jüri Üyeleri :

Başkan: Doç. Dr. Gökhan KOÇAK

Üye: Doç. Dr. Hakan ÇOLAK

Üye: Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Tamer KEÇELİ
Enstitü Müdür V.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmenliğine göre hazırlamış olduğum " SAYDAM İLETKEN OKSIT FILMLERI OLARAK NADIR TOPRAK ELEMENTI (RE) KATKILI BIR BOYUTLU ZnO NANOYAPILARININ SENTEZLENMESI 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 Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim. (16/08/2018).

Ramazan DERTLİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SAYDAM İLETKEN OKSIT FILMLERI OLARAK NADIR TOPRAK ELEMENTI (RE) KATKILI BIR BOYUTLU ZnO NANOYAPILARININ SENTEZLENMESI VE KARAKTERIZE EDILMESI

Ramazan DERTLI

Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE

ZnO oda sıcaklığında 3.37 eV geniş bant aralığına sahip n-tipi bir yarı iletken olup optoelektronik cihazlar, güneş hücreleri, gaz sensörleri, alan emisyonları, piezoelektrikler, şeffaf iletken oksitler, transistörler ve süperkapasitörler gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında, kaplanmamış ve Gadolinyum (Gd) katkılı ZnO nanorodlar, cam altlıklar üzerinde spin kaplama ve hidrotermal yöntemler kullanılarak üretilmiştir. Gadolinyum katkısının ZnO nanorodlar üzerindeki yapısal, morfolojik, elektriksel ve optik özelliklere etkisi ise X-ışınları difraksiyonu (XRD), alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), mor ötesi-görünür bölge (UV-VIS) spektroskopisi ve dört nokta DC yöntemlari ile analiz edilecektir.

2018, 43 sayfa

Anahtar Kelimeler: ZnO, Spin kaplama, Hidrotermal metot, Gd katkısı

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF RARE EARTH ELEMENT (RE) DOPED ONE DIMENSIONAL ZNO NANOSTRUCTURES AS TRANSPARENT CONDUCTING OXIDE FILMS

Ramazan DERTLİ

Çankırı Karatekin University Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Physics

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

ZnO is an n-type semiconductor with a direct wide band gap of 3.37 eV at room temperature which has been receiving considerable attention due to its potential utility in various applications such as optoelectronics, solar cells, gas sensing, field emission, piezoelectrics, transparent conductive oxide, transistors and supercapacitors. In this study, undoped and Gadolinyum (Gd)-doped ZnO nanorods (NRs) were produced on glass substrates via spin coating and hydrothermal methods. The effect of Gd doped on the structural, morphological, electrical and optical properties of ZnO-NRs was examined by using X-ray diffraction (XRD), field emission electron microscopy (FE-SEM), ultravioletevisible range spectrometry (UV-Vis) and four probe DC method.

2018, 43 pages

Keywords: ZnO, Spin coating, Hydrothermal method, Gd doped

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her türlü destek, yardım ve yönlendirmeleriyle bana yardımcı olan, bilimsel çalışma ve yöntemlerini öğreten sayın Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE'ye ve çalışmalarımda beni büyük bir sabır ve özveri ile yönlendiren hem deneysel çalışmalar sırasında hemde analiz sonuçlarının değerlendirilmesindeki katkılarından dolayı sayın Doç. Dr. Hakan ÇOLAK' a yaptığı çalışmalar ve gösterdiği üstün çalışma azminden dolayı Araş. Gör. Yavuz DERİN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması süresince beni destekleyen aileme ve benden hiçbir zaman yardımını esirgemeyen yüksek lisans öğrencisi Hüseyin SONKAYA'ya sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını proje olarak destekleyen ve çalışmalarımıza mali destek veren TÜBİTAK'a (Proje No: 114Z572) teşekkürlerimi sunarım.

PROJE NO: TÜBİTAK 114Z572

Ramazan DERTLİ

Çankırı, Ağustos 2018

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI ii
ÖZET iv
ABSTRACT v
TEŞEKKÜR vi
İÇİNDEKİLER vii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR ix
ŞEKİLLER DİZİNİ x
TABLOLAR DİZİNİ xii

1. GİRİŞ 1

2. DENEYSEL YÖNTEM 4
2.1 Kullanılan Başlangıç Malzemeleri 4
2. 2. Deneysel Çalışmalar 10
2. 2. 1. Cam Altlıklar ve Yüzeylerinin Temizlenmesi 10
2. 2. 2. ZnO Tohum Tabakasının Üretilmesi 11
2. 2. 3. ZnO Nanoçubuk Yapılarının Üretilmesi 12
2. 2. 4. Hidrotermal Yöntemin Uygulanması 13
2. 2. 5. Metal Katkılı ZnO Nanoçubuk Yapılarının Üretilmesi 15

3. Deneysel Bulgular 16
3. 1. SEM Bulguları 16
3. 1. 2. Gd-Katkılı ZnO Yapıları 21
3. 2. XRD Bulguları 26
3. 2. 1. Gd katkılı ZnO Yapıların XRD Bulguları 28
3. 3. Optik Geçirgenlik Bulguları 31
3. 3.1. Metal Katkılı ZnO Yapıların Optik Geçirgenlik Bulguları 34
3. 4. Tohum Tabakası ZnO ve Katkısız ZnO Nanoçubuk Yapıları 35
3. 5. Elektriksel İletkenlik Bulguları 36
3. 5. 1.Katkısız ZnO Yapıların Elektriksel İletkenlik Bulguları 36

3. 5. 2. Metal Katkılı ZnO Yapıların Elektriksel İletkenlik Bulguları 37

4. Sonuç ve Tartışmalar..... 38
Kaynaklar 40

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış semboller ve kısaltmaların bazıları açıklama ile açıklamaları aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklama**
Eg	Yasak enerji aralığı
Na	Sodyum atomunun simgesi
T	Sıcaklık
K	Kelvin sıcaklık birimi
Ω	Direnç birimi
Å	Angström
ZnO	Çinko oksit
$Zn(NO_3)_2$	Çinko nitrat
$Zn(CH_3COO)_2$	Çinko asetat
Gd	Gadolinyum simgesi
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
MOVPE	Metal organik buhar faz epitaksi
HMT	Hekzametilentetramin
TCO	Saydam iletken oksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-Işını kırınımı
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel Araştırma Kurumu
eV	elektron volt

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Çinkoasetat dihidratın ZnO'ya dönüşüm reaksiyonu 5

Şekil 2.2 Zn(CH3COO)2 başlangıç maddesinden çıkılarak 2-metoksietanol (2-ME) ortamında monoetanolamin (MEA) varlığında ZnO yapısının eldesi…..... 6

Şekil 2.3 Hekzagonal ZnO yapısı ve (0 0 1) yüzeyi 7

Şekil 2.4 ZnO nano çubuğunun (0 0 1) yönünde büyümesi 8

Şekil 2.5.a ZnO birim hücresi b- nanoçubuk büyümesi ve topaklanma..... 9

Şekil 2.5.b Nanoçubuk büyümesi ve topaklanma 9

Şekil 3.1 Farklı çözücü kullanılarak elde edilen bazı tohum tabakası örneklerine ait SEM görüntüleri 16

Şekil 3.2 Sadece hidrotermal yöntem ile üretilen örneğe ait farklı büyütmelerde ki SEM görüntüleri 17

Şekil 3.3 SPS-292 örneğinin tohum tabakası olarak kullanıldığı ve daha sonra hidrotermal yöntem ile üretilen örneğe (yani SPS-292+H) ait farklı büyütmelerde ki SEM görüntüleri 17

Şekil 3.4 SPS-297+H örneğine ait farklı büyütmelerde ki SEM görüntüleri 18

Şekil 3.5 SPS-302+H örneğine ait farklı büyütmelerde ki SEM görüntüleri 18

Şekil 3.6 SPS-304+H örneğine ait farklı büyütmelerde ki SEM ve kesit görüntüleri, (d) EDX spektrumu 19

Şekil 3.7 SPS-306+H örneğine ait farklı büyütmelerde ki SEM ve kesit görüntüleri, (d) EDX spektrumu 20

Şekil 3.8 SPS-307+H örneğine ait SEM görüntüsü..... 20

Şekil 3.9 % 1 mol Gd-katkılı ZnO örneğine ait: (a) yüzey SEM görüntüsü, (b) kesit görüntüsü, (c) EDX analiz sonucu, (d) mapping (haritalama) görüntüsü…..... 21

Şekil 3.10 % 2 mol Gd-katkılı ZnO örneğine ait: (a) yüzey SEM görüntüsü,(b) kesit görüntüsü, (c) EDX analiz sonucu, (d) mapping (haritalama) görüntüsü…..... 22

Şekil 3.11 % 3 mol Gd-katkılı ZnO örneğine ait: (a) yüzey SEM görüntüsü,(b) kesit görüntüsü, (c) EDX analiz sonucu, (d) mapping (haritalama) görüntüsü….23

Şekil 3.12 % 4 mol Gd-katkılı ZnO örneğine ait: (a) yüzey SEM görüntüsü,(b) kesit görüntüsü, (c) EDX analiz sonucu, (d) mapping (haritalama) görüntüsü… 24
Şekil 3.13 % 5 mol Gd-katkılı ZnO örneğine ait: (a) yüzey SEM görüntüsü,(b) kesit görüntüsü, (c) EDX analiz sonucu, (d) mapping (haritalama) görüntüsü…. 25
Şekil 3.14 2-metoksietanol içinde hazırlanan tohum tabakası örnekleri: (a) 0.3 M, (b) 0.5 M, (c) 0.7 M, (d) 0.9 M ve (e) 1M ve azot atmosferinde elde edilen numuneler 28
Şekil 3.15 % 1-5 mol Gd-katkılı ZnO nanoçubuk yapılı ince filmlere ait XRD desenleri 29
Şekil 3.16 Gd-katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenlerinde ki (0 0 2) pik yerlerinin katkı miktarı ile değişimi 30
Şekil 3.17 ZnO tohum tabakalarına ait optik geçirgenlik-dalga boyu grafikleri 33
Şekil 3.18 Tohum tabakası ZnO, katkısız ve % 1-5 mol Gd-katkılı ZnO nanoçubuk yapılı ince film örneklerine ait optik geçirgenlik-dalga boyu grafikleri 34
Şekil 3.19 Kesit SEM görüntüleri: (a) tohum tabakası ZnO, (b) tohum tabakası + katkısız ZnO nanoçubuk yapısı 35
Şekil 3.20 Tohum tabakası ZnO örneği ve tohum tabakası + katkısız ZnO nanoçubuk yapılı örneğinin elektriksel iletkenlik-sıcaklık değişim grafikleri 36
Şekil 3.21 Katkısız ZnO nanoçubuk yapısına sahip örnek ve Gd-katkılı ZnO nanoçubuk yapısına sahip örneklere ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık değişim grafikleri 37

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1 Spin kaplama çalışmaları 11
Tablo 2.2 Hidrotermal çalışmaları 13
Tablo 2.3 Metal katkılı ZnO nanoçubuk üretimi için yapılan hidrotermal reaksiyon deneyleri 15
Tablo 3.1 Gd-katkılı ZnO örneklerine ait birim hücre sabit değerleri…..... 31

1. GİRİŞ

Son yıllarda ZnO ince filmlerinin ve 1D nanoyapılarının özelliklerini geliştirmek amacıyla Fe [1], V [2], Ni [3], Cu [4], Mn [5], Co [6], Sn [7], Ga [8], In [9], Al [10] gibi farklı elementlerin katkılanmasıyla pek çok çalışma yapılmıştır [11]. Bu amaçla şimdiye kadar metal organik buhar faz epitaksi (MOVPE) [12], kimyasal buhar depolama (CVD) [13], buhar-sıvı-katı faz (vapor-liquid-solid) [14] yöntemlerini içine alan kimyasal buharla depolama yöntemleri kullanılarak büyütülen dikey hizalanmış ZnO nanoçubukları yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Buhar yöntemleriyle karşılaştırıldığında kolaylığı, büyük ölçekli üretime uygunluğu, yüksek ürün verimi ve düşük enerji tüketimi gibi sebeplerden dolayı düzenli ZnO nanoyapıları elde etmek amacıyla çözelti kullanım yöntemleri tercih edilmeye başlanmıştır [11]. Çözelti kullanım yöntemleri arasında Vayssieres tarafından geliştirilen hidrotermal işlem daha kabul gören bir yöntemdir. Hidrotermal yöntemde $Zn(NO_3)_2$ veya $Zn(CH_3COO)_2$ ile hekzametilentetramin (HMT, $(CH_2)_6N_4$) içeren sulu çözeltiler kullanılmaktadır. Bu yöntemle dikey doğrultuda ve iyi derecede hizalanmış katkılı ZnO nanoçubuk dizilerine sahip ince filmler elde edilebilir, sentez şartları ve kullanılan kimyasal türler vasıtasıyla boyut ve morfoloji kontrolü yapılabilir [16]. Hidrotermal yöntem basit ekipmanlar kullanılarak düşük sıcaklıklarda ZnO nanoyapıları ile nanoçubuk dizili ince filmlerin etkili bir şekilde sentezlenmesine imkân sağlar. Ayrıca, sol-jel nano-kalıp (nano-template) tekniği de 1D nanoyapılı malzemeleri üretmek için kullanılmaktadır [11]. Ancak, dikey hizalanmış 1D nanoyapıları elde edildikten sonra

kalıbın eritilerek uzaklaştırılması esnasında düzenli nanoyapı dizilerinin zarar görebileceğinden dolayı bu metot fazla tercih edilmemektedir. Katkı malzemesi olarak en yaygın olarak kullanılan element Al' dur. Ayrıca nadir toprak elementleri katkılı çalışmalarda yapılmıştır. Fakat Gd [17], Tm [18], Ho [19] ve Lu gibi elementlerin kullanımıyla ilgili az sayıda çalışma mevcuttur. Bu elementlerle ilgili var olan çalışmalarda ise ya kullanılan üretim tekniklerinin uygulama zorluğu bulunmaktadır, yâda yüksek deney sıcaklıkları ve vakum şartları gerektirmektedir. Basit, ucuz ve kolay kontrol sağlayan yöntemlerle yapılan çalışmalarda ise genel de polikristal yapılı ince film ve bulk tipi toz yapılar sentezlenmiştir. Sol-jel spin kaplama ve hidrotermal yöntemleri kullanılarak ZnO nanoyapılarının hazırlanmasında 3 basamak vardır. Birinci basamak, ZnO tohum (seed) tabakasının depolanmasıdır. İkinci basamakta, gelişigüzel (rastgele) yönlenmiş ZnO kristalleri tohum tabakasından büyür. Üçüncü basamakta, rastgele yönlenmiş ZnO kristalleri arasında ki çarpışmalar nedeniyle uzamış 1D ZnO nanoyapıları büyür ve nanoyapı dizilerini oluşturur. Bu diziler içinde c-eksenli yönelime sahip nanoyapılar cam altlık yüzeyine dikey pozisyonda bulunurlar [20]. Yapılan bir çalışmada, sol-jel yöntemiyle hazırlanan stok çözelti spin kaplama yöntemi kullanılarak katkısız ve Ga, In, Zr, Sn katkılı ZnO ince filmleri cam altlıklar üzerine kaplanmıştır [21]. 2-metoksi etanol (2-ME) ve dietanolamin (DEA) sırasıyla çözücü ve stabilizatör olarak kullanılmıştır. Katkılı ZnO filmlerinde katkısız ZnO filmine kıyasla tanecik boyutunun düştüğü buna karşılık yüzey pürüzlülüğünün azalarak daha düz bir film yüzeyi oluştuğu belirlenmiştir. Katkılı ince filmlerde optik geçirgenliğin % 87'den % 91'e çıktığı ve elektriksel iletkenliğin arttığı gözlenmiştir. Katkılı ince filmler içinde Gd-ZnO ince filmlerinin en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu rapor edilmiştir. Bir diğer çalışmada Al-katkılı ZnO (AZO) nanoçubuk yapılı ince filmler sol-jel ve spin kaplama yöntemi ile cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. AZO nanoçubuk dizileri yüksek kristal kalitesinden dolayı yük taşınımı için daha hızlı bir iletim yolu sağladığı için elektriksel iletkenlikte önemli bir artış sağlanmıştır [22]. Bir diğer çalışmada, Mn, Co ve Ni geçiş metalleri katkılı 1D ZnO nanopartikülleri surfaktant olarak kullanılan polivinilprolidon (PVP) varlığında kimyasal metot kullanımı ile sentezlenmiştir. Termal ölçümler sonucunda elde edilen katkısız ve katkılı 1D ZnO nanopartiküllerinin termal yönden kararlı oldukları gözlenmiştir [23]. Başka bir çalışmada, sol-jel yöntemiyle hazırlanan stok çözeltiler kullanılarak hidrotermal yöntemle kuartz altlıklar üzerine katkısız ve Al, Gd, ve In katkılı ZnO nanoçubuk yapıları büyütülmüştür. Elde edilen katkılı ZnO nanoçubuk dizili yapılar arasında Ga-ZnO (GZO)

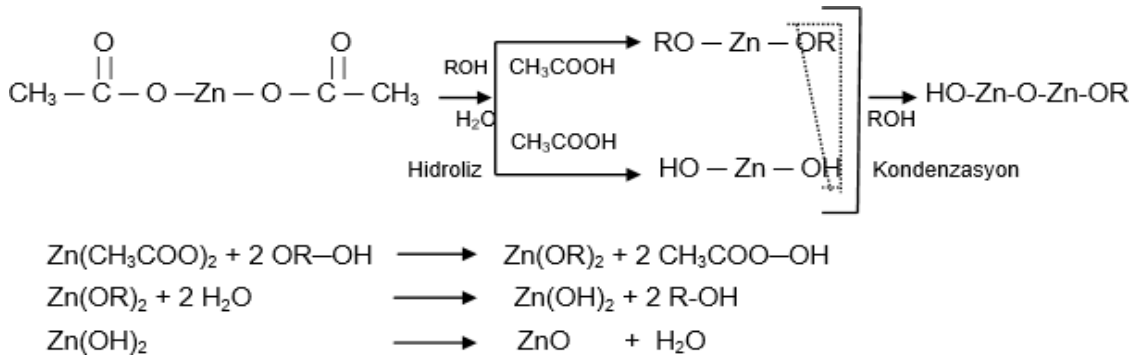
nanoçubuklarının yapısal ve optiksel özellikler yönünden en zayıf olduğu, AZO nanoçubuklarının yapısal ve optik geçirgenlik yönünden daha iyi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, In-ZnO (IZO) nanoçubuklarının kristal kalitesi yönünden en iyi durumda olduğu belirlenmiştir [20].

ZnO yarıiletken ince filmler, düşük maliyetinden, zehirli olmayıp çevre dostu olmasından ve farklı elementlerle kolayca katkılandırılabilmesinden dolayı birçok bilimsel araştırmada kullanılan önemli bir malzemedir. ZnO ince filmler çeşitli yöntemlerle üretilebilirler. Bu yöntemler, kimyasal püskürtme (spray pyrolysis) [24], kimyasal buhar çöktürme (chemical vapour deposition (CVD)) [25], radyo frekans magnetron kopartma (r.f. magnetron sputtering) [26], sol-jel yöntemlerinden olan döndürerek kaplama (spin coating) [27] ve daldırarak kaplama (dip coating) [28] yöntemleridir. Sol jel yöntemi bilinen en yaygın ve en ekonomik çözelti yöntemlerinden biridir. Son yıllarda döndürerek kaplama yöntemiyle birlikte hidrotermal yöntem, polikristal ve düzenli nanoyapıda oksit ince filmler üretmek için kullanılan yöntemler arasında popüler bir yöntemler olmuştur [29]. Döndürerek kaplama ve hidrotermal yöntemleri gerekli alet ve ekipman gereksinimi basit olan, ucuz, farklı başlangıç kimyasal maddeleri kullanılabilen, çok katmanlı uygulamalar için de uygun olan yöntemlerdir. Bu nedenle bu tez çalışmasında; fotovoltaik pillerde saydam iletken oksit (TCO) tabakası olarak kullanılabilen 1D nano yapılı ZnO ince filmlerini literatürde bulunmayan veya çok az kullanılmış olan katkısız ve yüksek değerlikli Gd^{+3} ile katkılayarak (doping) döndürerek kaplama ve hidrotermal yöntemleriyle üretmek ve üretilen malzemelerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerini araştırmaktır. Bu amaçla katkısız ve Gd^{+3} katkılı 1D ZnO nanoyapılı ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), mor ötesi-görünür bölge (UV-VIS) spektroskopisi ve dört nokta dc yöntemleri ile yapılacak analizlerle belirlenecektir.

2. DENEYSEL YÖNTEM

2.1. Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

Bu tez çalışmasında farklı çinko tuzu kaynakları kullanıldı. Deneysel olarak Zn sülfat ($ZnSO_4.7H_2O$) tuzu suda çözünmesi için ek olarak asit kullanılması gerektirmektedir. Bu nedenle sol çözeltisinin birkaç gün boyunca aynı sonuçları veremeyebileceği göz önüne alınarak daha kolay ve hızlı çözünebilen Çinkoasetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$) metal tuzu, başlangıç malzemesi olarak kullanılarak ZnO bileşiği elde edildi. Bu işlem dört aşamadan meydana gelir. Bunlar, sol-jel yöntemi ile ZnO filmi büyütme süreci solvatasyon, hidroliz, polimerizasyon ve ZnO 'ya dönüşümdür. $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ başlangıç maddesi ilk olarak alkol içinde solvatize olur ve daha sonra ortamda bulunan asetat (CH_3COO^-) iyonlarının uzaklaştırılmasından ibaret olan hidroliz basamağı gerçekleşir ve son olarak $Zn(OH)_2$ kolloidal jeli oluşur. $Zn(OH)_2$, Zn^{2+} ve OH^- iyonlarına ayrışır ve daha sonra Zn─O─Zn yapılarını oluşturan hidroksil kompleks polimerizasyonu gerçekleşir [30]. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Şekil 2.1).

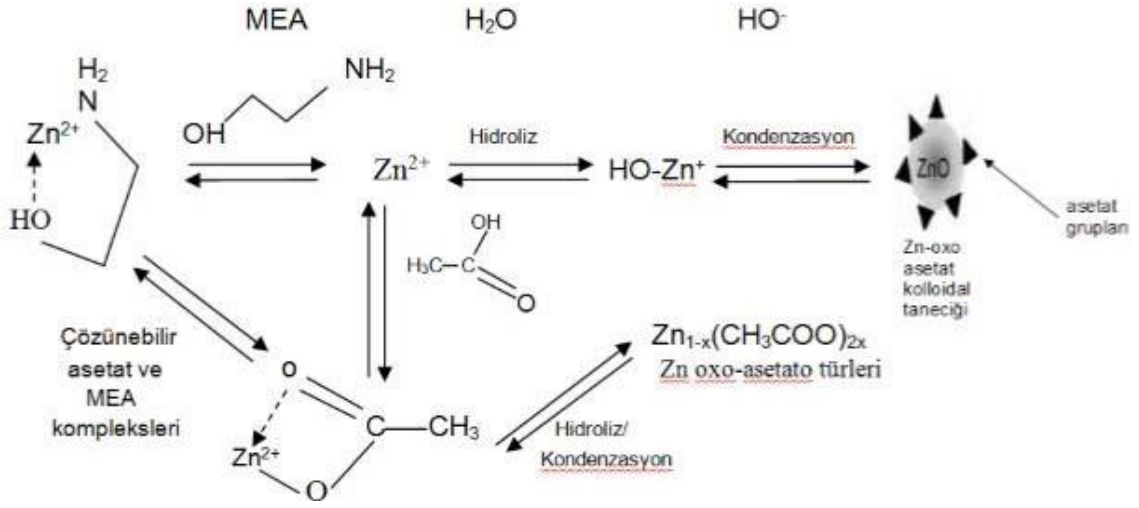


Şekil 2.1 Çinkoasetat dihidratın ZnO 'ya dönüşüm reaksiyonu.

Sol-jel yöntemi ile ZnO filmi hazırlanmasında kullanılan çözücünün inorganik tuzları çözebilmesi için yüksek bir dielektrik sabitine sahip olması gerekir. Genellikle, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol (isopropanol,IPA), 1-bütanol ve 2-metoksietanol gibi düşük karbon sayılı alkoller çözücü olarak kullanılırlar. $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ alkolik ortamda $Zn_x(OH)_y.(CH_3COO)_2.2H_2O$ yapısında hidroksit çinko asetat kompleks yapıları oluşturur. Oluşan bu kompleks yapılar hidroliz olur ve ZnO nanoyapılarını içeren sollerin oluşumunu sağlayan inorganik polimerizasyon gerçekleşir [31]. $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ ve alkolden oluşan karışım ortamında alkanolaminler (mono-, di-, trietanolamin) gibi fonksiyonel gruplara sahip kimyasal türler şelat ligandı olarak görev yaparlar. Bu şelat ligantları alkolik ortamda çinko tuzlarının çözünmesini kolaylaştırırlar. Bu şelat ligantlarının olmadığı ortamda $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$'ın alkolde çözünürlüğü düşüktür.

Şelat ligantları çözünmenin tamamlanmasına ve solün kararlı olmasına yardımcı olurlar ve $Zn(OH)_2$ türlerinin hızlı bir şekilde çökmesini engelleyerek kararlı bir ortam oluşmasını sağlarlar. Alkanolaminlerin amino ($^-NH_2$) ve/veya hidroksil (OH^-) grupları, alkoksit (RO^-) yapılarında bulunan metal atomlarını (Zn^{2+}) koordine ederek çözünürlüğünü artırırlar ve metal alkoksitlerini (Zn-OR) hidrolize karşı kararlı hale getirirler. $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$'ın 2metoksietanol içerisinde ki çözeltisi başlangıçta bulanıktır fakat monoetanolamin (MEA) ilavesi ile çözelti homojen açık berrak bir hal alır. MEA, çift dişli bir liganttır ve iki uçtan Zn^{2+} katyonuna bağlanarak koordine eder ya da her iki diş ucundan birer tane Zn^{2+} katyonuna bağlanarak iki metal arasında köprü oluştururlar. MEA, Zn^{2+} katyonları ile kompleks oluşturarak, kondenzasyona uğramalarını geciktirirler. MEA ortamın pH değerini yükseltir ve böylece ZnO oluşumunu kolaylaştırır. Zn^{2+} Lewis asidi merkezi için üç nükleofilik tür (MEA,

OH^- ve $CH3COO^-$) yarışır. Bir OH^- grubunun atağı ile Zn-oxo-asetat türleri oluşur [32]. Sol-jel yöntemi ile ZnO yapılarının üretilmesi aşağıda şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 $Zn(CH_3COO)_2$ başlangıç maddesinden çıkılarak 2-metoksietanol (2-ME) ortamında monoetanolamin (MEA) varlığında ZnO yapısının eldesi.

Diğer taraftan hidrotermal işlem basamakları, aşağıda verilmiş olup; (1) ve (2) numaralı reaksiyon eşitliklerine göre çinko kaynağı suda çözünür. Çözelti ortamına uygun bir amin kaynağı (hekzametilentetramin, HMT) ilave edilir. (3) numaralı reaksiyon eşitliğine göre, yüksek sıcaklıklarda (<100°C) amin grubu termal bozunmaya uğrar ve neticesinde OH^- iyonlarının oluşmasıyla ortamın pH değeri artar, (4) numaralı reaksiyon eşitliğinde olduğu gibi termodinamik olarak kararlı olmayan $Zn(OH)_2$ oluşur ve anında ZnO yapısı çökmeye başlar [33].

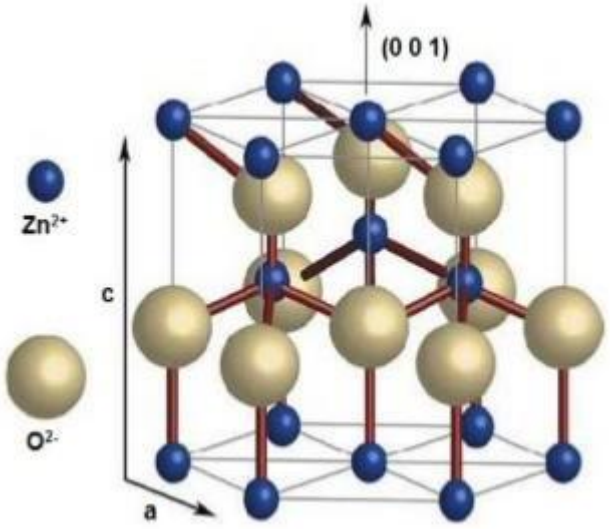
$$Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2NO_3^- \quad (1)$$

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

$$(CH_2)_6N_4 + 10H2O \rightleftharpoons 6COH_2 + 4NH_4^+ + 4OH^- \quad (3)$$

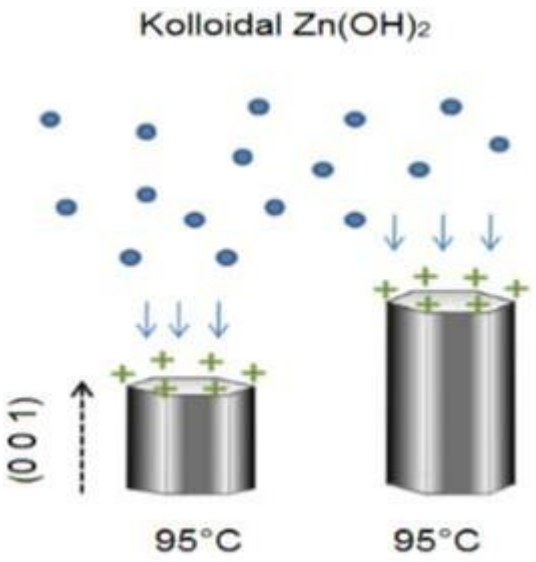
$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \quad (4)$$

Çözelti ortamında oluşan kolloidal $Zn(OH)_2$ kümeleri, ZnO nanoçubuklarının büyümesi için kısmen çekirdek (nuclei) gibi davranır. Hidrotermal işlem esnasında sıcaklığın artmasıyla $Zn(OH)_2$ çözünür. Zn^{2+} ve OH^- konsantrasyonları ZnO'in kritik süper doygunluk noktasına ulaştığında sulu çözelti ortamında ZnO çekirdekleri oluşmaya başlar. Çözelti süper doygunluk noktasına ulaştığında çekirdeklenme başlar. Daha sonra, ZnO nanotaneciklerin biraraya gelmesiyle arayüzey serbest enerjisi düşer. Çünkü yüzeydeki moleküller enerjik olarak daha içte bulunan düzenli ve istiflenmiş moleküllere göre daha az kararlıdırlar. (0 0 1) yüzeyi diğer yüzeylerden daha düşük enerjili olduğu için, ZnO nanoçubuklarının büyümesi c-ekseni doğrultusunda gerçekleşir [34].



Şekil 2.3 Hekzagonal ZnO yapısı ve (0 0 1) yüzeyi.

Hidrotermal deneyler esnasında ZnO nanoçubukları 95°C'de hızlı bir şekilde büyür, çünkü bu sıcaklıkta reaksiyon çözeltisi yüksek konsantrasyonda kolloidal $Zn(OH)_2$ içerir. Bu esnada, çözeltinin pH değeri, ZnO'in izoelektronik pH noktasının (~8.7–10.3) çok altındadır ve ZnO kristalleri pozitif yüklüdür. Pozitif yüklü ZnO çözeltide ki negatif yüklü iyonlar için bir çekim merkezidir ve nanoçubukların büyümesini hızlandırır [35].



Şekil 2.4 ZnO nano çubuğunun (0 0 1) yönünde büyümesi.

Metal katkılı ZnO nanoçubuk yapılarının hidrotermal işlem ile elde edilmesinde gerçekleşen reaksiyon eşitlikleri aşağıda gösterilmiştir [36]. Zn^{2+} iyonları, $Zn(OH)_2$ kompleksi oluşturmak için OH^- iyonları ile kolay bir şekilde reaksiyona girer ve neticede ZnO nanoçubuk yapıları $Zn(OH)_2$ yapısının bozunması ile oluşur. Bu nedenle ZnO nanoçubuk yapılarının büyümesi için anahtar parametre 8 numaralı reaksiyonun kontrol edilmesidir [37].

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

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

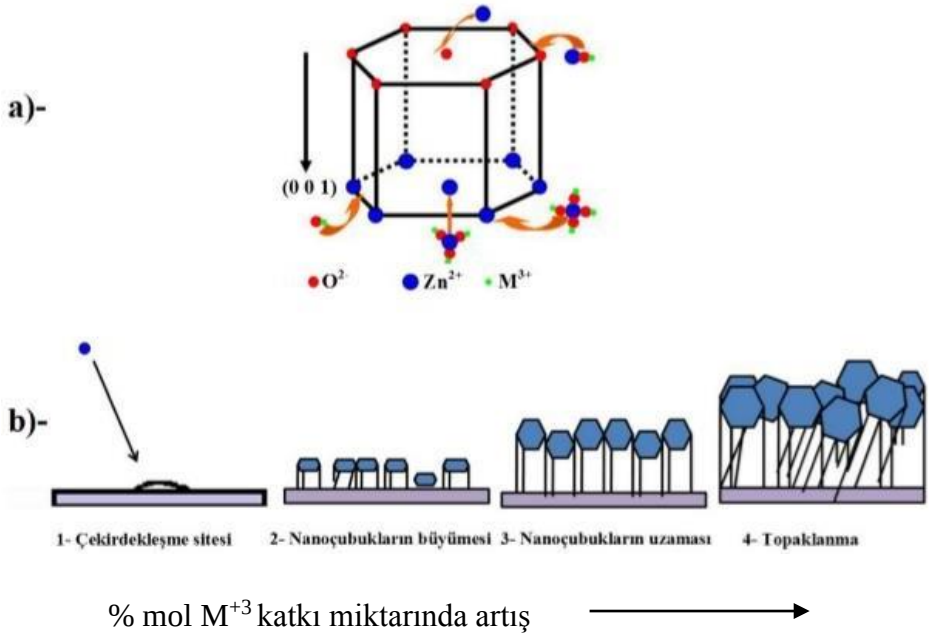
$$(CH_2)_6N_4 + 10H_2O \rightleftharpoons 6COH_2 + 4NH_4^+ + 4OH^- \quad (7)$$

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

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

Hekzametilentetramin (HMT) hidrotermal işlemde çok önemli bir rol oynar ve ortama OH^- grupları sağlayarak Zn^{2+}, Gd^{3+}iyonlarının Zn-O, Gd-O, bağları oluşturmasına yardımcı olur. Böylece, arayere yerleşme ve/veya yerdeğiştirme ile ZnO kristal örgüsüne metal katkısı gerçekleştirilmiş olur [37].

Metal (M^{3+}) katkı miktarına bağlı olarak nanoçubuk çaplarında ve nanoçubukların birim alandaki yoğunluklarının değişimi Şekil 2.5' a ve b'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.5 a- ZnO birim hücresi, b- nanoçubuk büyümesi ve topaklanma [38].

ZnO kristaline ait birim hücre Şekil 2.5. a'da görülmektedir. Burada, Zn^{2+} katyonları ve O^{2-} anyonları cam altlığa dikey bir şekilde c-ekseni boyunca düzenlenmektedir. Nanoçubuk çapı ve yoğunluğu çekirdekleşme sitesinden oldukça etkilenmektedir. Bu nedenle, M^{3+} katkı miktarının artması çekirdekleşme yoğunluğunu artırır ve buna bağlı olarak nanoçubuğun büyüme hızını/miktarını artırır ve bunun sonucunda da hem nanoçubuk boyu uzar hem de nanoçubuğun yanal olarak topaklanması artar [38].

2. 2. Deneysel Çalışmalar

2. 2. 1. Cam Altlıklar ve Yüzeylerinin Temizlenmesi

Cam altlık olarak mikroskop camları (lam) kullanıldı. Kaplama işlemi öncesinde her bir mikroskop camı deterjanlı su ve fırça yardımıyla yıkanarak önce musluk suyu ile sonra saf su ile durulandı. Ön temizlik işlemi yapılan cam altlıklar daha sonraki aşamada kral suyu/Aqua regia olarak bilinen HCl-HNO_3 asit karışımında, çeker ocak ortamında, yaklaşık 24 saat bekletildi. Asit çözeltisinden çıkarılan cam altlıkları saf su ile durulama işlemi sonrasında sırasıyla etanol ve saf su çözeltilerinde ultrasonik banyo ortamında, oda sıcaklığında 15'er dakika süreyle temizlendi ve sonrasında yüksek basınçlı azot gazı ile kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Her bir cam altlığın nihai temizlenme işlemi kaplama işleminin hemen öncesinde yapıldı.

2. 2. 2. ZnO Tohum Tabakasının Üretilmesi

Stok sol çözeltileri hazırlandı. Çözelti hazırlama işleminde, çinko kaynağı uygun bir çözücü içinde, farklı derişimlerde hazırlandı. Çözücü içine stabilizatör olarak monoetanolamin (MEA) veya dietanolamin (DEA) ilave edildi. Çoğu çözelti için Zn^{2+}/stabilizatör mol oranı 1:1 olarak ayarlandı. Bazı çözeltilerde stabilizatör aşırı miktarlarda ilave edildi. Çözeltiler, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak yaklaşık 60°C'de 2 saat süreyle karıştırılarak hazırlandı. Hazırlanan başlangıç stok sol çözeltisi kaplama işlemi öncesinde ağzı kapalı bir şekilde balon joje içinde, oda sıcaklığında, karanlık ortamda yaklaşık 24 saat (bazı çalışmalarda 48 saat) bekletilerek dinlendirildi, bu şekilde aging (yaşlandırma) işlemi gerçekleştirildi. Hazırlanan stok sol çözeltisinden her kaplama işleminde 1mL hacimde temizlenen cam altlık üzerine enjekte edildi. Stok sol çözeltisinin cam altlık üzerine enjekte edilmesi, çoğu kaplama işleminde döndürme başlatıldığı ilk 10s'de bazılarında ise döndürmeye başlatılmadan hemen önce gerçekleştirildi. Spin kaplama çalışmaları ile ilgili yapılan denemeler Tablo 2.1'de gösterilmiştir. Bu çalışmalarda, çinko kaynağı, çözücü, çözelti derişimi, stabilizatör, yaşlandırma (aging) süresi, döndürme hızı ve süresi, farklı kalınlıklarda tohum tabakası eldesi için aynı kaplama işleminin üst üste tekrar sayısı (kat sayısı), her bir kat tabaka arası uygulanan ara ısıl işlem sıcaklığı ve süresi, elde edilen nihai ince film tabakası için uygulanan son ısıl

işlem sıcaklığı ve süresi gibi taramalar yapılarak optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Optimizasyon işlemi için 314 farklı deney gerçekleştirildi.

Tablo 2.1 Spin kaplama çalışmaları

Örnek Kodu	**Çözücü**	**Derişim (Mol/L)**	**Döndürme Hızı(rpm/s)**	**Kat Sayısı**	**Ara Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)**	**Ara Isıl İşlem Süresi(dk)**	**Son Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)**	**Son Isıl İşlem Süresi (dk)**
SPS-122	2-metoksietanol	0.5	3000/30	1	250	10	550	960
SPS-123	"	"	"	2	"	"	"	"
SPS-124	"	"	"	3	"	"	"	"
SPS-125	"	"	"	4	"	"	"	"
SPS-126	"	"	"	5	"	"	"	"
SPS-127	"	"	"	10	"	"	"	"
SPS-140[b]	2-metoksietanol	1	3000/30	1	250	15	450	1100
SPS-141[b]	"	"	"	2	"	"	"	"
SPS-142[b]	"	"	"	3	"	"	"	"
SPS-143[b]	"	"	"	4	"	"	"	"
SPS-144[b]	"	"	"	5	"	"	"	"
SPS-145[b]	"	"	"	10	"	"	"	"
SPS-173[a,f]	2-metoksietanol	1	4000/40	1	180	15	550	600
SPS-174[a,f]	"	"	"	3	"	"	"	"
SPS-175[a,f]	"	"	"	5	"	"	"	"
SPS-176[a,f]	"	"	"	10	"	"	"	"
SPS-204	2-metoksietanol	0.3	3000/30	1	250	15	450	720
SPS-205	"	"	"	2	"	"	"	"
SPS-206	"	"	"	3	"	"	"	"
SPS-207	"	"	"	4	"	"	"	"
SPS-208	"	"	"	5	"	"	"	"
SPS-209	"	"	"	6	"	"	"	"
SPS-210	"	"	"	7	"	"	"	"
SPS-211	"	"	"	8	"	"	"	"
SPS-212	"	"	"	9	"	"	"	"
SPS-213	"	"	"	10	"	"	"	"
SPS-214	2-metoksietanol	0.5	3000/30	1	250	15	450	720
SPS-215	"	"	"	2	"	"	"	"
SPS-216	"	"	"	3	"	"	"	"
SPS-217	"	"	"	4	"	"	"	"
SPS-218	"	"	"	5	"	"	"	"
SPS-219	"	"	"	6	"	"	"	"
SPS-220	"	"	"	7	"	"	"	"
SPS-221	"	"	"	8	"	"	"	"
SPS-222	"	"	"	9	"	"	"	"
SPS-223	"	"	"	10	"	"	"	"
SPS-224	2-metoksietanol	0.7	3000/30	1	250	15	450	720
SPS-225	"	"	"	2	"	"	"	"
SPS-226	"	"	"	3	"	"	"	"
SPS-227	"	"	"	4	"	"	"	"
SPS-228	"	"	"	5	"	"	"	"
SPS-229	"	"	"	6	"	"	"	"
SPS-230	"	"	"	7	"	"	"	"
SPS-231	"	"	"	8	"	"	"	"
SPS-232	"	"	"	9	"	"	"	"
SPS-233	"	"	"	10	"	"	"	"
SPS-234	2-metoksietanol	0.9	3000/30	1	250	15	450	720
SPS-235	"	"	"	2	"	"	"	"
SPS-236	"	"	"	3	"	"	"	"
SPS-237	"	"	"	4	"	"	"	"
SPS-238	"	"	"	5	"	"	"	"

SPS-239	"	"	"	6	"	"	"	"
SPS-240	"	"	"	7	"	"	"	"
SPS-241	"	"	"	8	"	"	"	"
SPS-242	"	"	"	9	"	"	"	"
SPS-243	"	"	"	10	"	"	"	"
SPS-244[g]	2-metoksietanol	1	3000/30	1	250	15	450	720
SPS-245[g]	"	"	"	2	"	"	"	"
SPS-246[g]	"	"	"	3	"	"	"	"
SPS-247[g]	"	"	"	4	"	"	"	"
SPS-36	Etanol	0,1	3000/30	1	85	15	500	120
SPS-61	2-metoksietanol	0.15	3000/30	1	85	15	500	120
SPS-87	Etanol	0.5	3000/30	4	150	10	500	120
SPS-92	Etanol	1	3000/30	1	150	10	550	300
SPS-133	2-metoksietanol	0.5	3000/30	10	250	15	450	930
SPS-299	Etanol	0.5	3000/25	5	250	15	450	720
SPS-314	2-metoksietanol	0.5	3000/30	5	250	15	450	720

Spin kaplamada kullanılan (enjekte edilen) çözelti hacmi 1 mL
*: 1 mL sol çözeltisi önce cam altlık yüzeyine enjekte edildi daha sonra döndürme işlemi gerçekleştirildi
[a]: Yaşlandırma işlemi (aging) 2 gün süreyle gerçekleştirildi,
[b]: Stabilizatör olarak dietanolamin (DEA) kullanıldı,
[c]: Çinko kaynağı olarak $ZnCl_2$ kullanıldı,
[d]: Çinko kaynağı olarak $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ kullanıldı, [e]:
Ara ısıl işlem ısıtıcılı tabla üzerine gerçekleştirildi, [f]:
Stabilizatörün aşırı miktarı kullanıldı,
[h]: Kaplama işlemi N_2 atmosferinde gerçekleştirildi,

Tohum tabakası üretim işlemleri bir yıl süren laboratuvar çalışmalarından elde edilmiştir. Tohum tabakalar elde edildikten sonra ZnO nanoçubuk yapıların elde edilmesi basamağına geçilmiştir.

2. 2. 3. ZnO Nanoçubuk Yapılarının Üretilmesi

Cam altlıklar üzerine üretilen ZnO seed layer (tohum tabakaları) kullanılarak hidrotermal yöntem ile ZnO nanoçubuk yapılarının büyütülmesi gerçekleştirildi. Bu aşamada, kullanılacak ZnO tohum tabakaları için stok sol çözeltisi 2-metoksietanol içinde 0.5 M derişimde hazırlandı. Yaşlandırma işlemi ağzı kapalı bir şekilde balon joje içinde, oda sıcaklığında, karanlık ortamda yaklaşık 24 saat (bazı çalışmalarda 48 saat) bekletilerek gerçekleştirildi. Her bir kaplama arasında 250°C'de 15 dakika süreyle ara ısıl işlem gerçekleştirildi (ara katlarda ~5 dk desikatör içerisinde soğutulduktan sonra uygulandı). Son ısıl işlem yaklaşık olarak 450°C'de 12 saat süreyle uygulandı ve desikatör içerisinde ~30 dk bekletildi. Desikatör içerisinde bulunan kalsiyum klorür (CaCl) tuzu sayesinde nemden korunarak soğutuldu. Bu şekilde hazırlanan ZnO tohum tabakaları üzerine hidrotermal yöntem uygulandı.

2. 2. 4. Hidrotermal Yöntemin Uygulanması

Bu çalışmada, 0.5 M çinko nitrat hekzahidrat ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) kristali oda sıcaklığında de iyonize su içerisinde çözüldü. Hekzametilentetramin (HMT) ile Zn^{2+} 1:1 mol oranında ilave edildi. HMT ilave edildikten sonra ~2 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde, ağzı kapalı bir şekilde karıştırıldı. Hazırlanan çözelti paslanmaz çelikten üretilmiş teflon kaplı yüksek basınçlara dayanıklı reaksiyon kabına alındı. Bir önceki kısımda hazırlanan seed layer kaplı cam altlıklar, tohum tabakası alt yüzeyde olacak şekilde, 45° açıyla içinde reaksiyon çözeltisi bulunan reaksiyon kabına yerleştirildi ve kabın ağzı kapatıldı. Bu reaksiyon kabı, 80-95°C aralığında değişen sıcaklıklarda etüv içinde 2-6 saat (120-720 dakika) arasında değişen sürelerde bekletilerek hidrotermal reaksiyon denemeleri gerçekleştirildi. Oda sıcaklığında soğutulduğunda bazı numunelerde deformasyon görüldü bu yüzden reaksiyon kabı +4 ^{0}C ~ 2 saat süre ile soğutulmaya bırakıldıktan sonra yüzeyi film kaplı camlar reaksiyon kabından çıkarıldı. Cam altlıklar sırası ile nitrik asit, etanol ve DI su ile yıkandı ve 150^{0}C'de etüv içerisinde yaklaşık bir saat süre ile kurutuldu. Yapılan deneysel çalışmalar aşağıda özetlenmiştir (Tablo 2.2). Ayrıca karşılaştırma yapabilmek için tohum tabakası olmayan cam altlık yüzeyine de hidrotermal yöntem ile aynı şartlarda film büyütülmüştür.

Tablo 2.2 Hidrotermal çalışmaları

Örnek Kodu	Reaksiyon Sıcaklığı (^{0}C)	Reaksiyon Süresi (dk)
SPS-265+H	90	120
SPS-267+H	90	120
SPS-269+H	90	120
SPS-270+H	95	120
SPS-272+H	95	120
SPS-274+H	90	240
SPS-275+H	90	240
SPS-277+H	90	240
SPS-279+H	90	360
SPS-280+H	90	360

SPS-284+H	95	360
SPS-285+H	95	360
SPS-289+H	80	120
SPS-290+H	80	120
SPS-292+H	80	240
SPS-294+H	80	240
SPS-295+H	80	240
SPS-297+H	80	360
SPS-300+H	80	120
SPS-302+H	80	120
SPS-303+H	95	240
SPS-304+H	95	120
SPS-305+H	90	240
SPS-306+H	95	240
SPS-307+H	95	360
SPS-308+H	90	360
SPS-313+H	90	240
SPS-316+H	90	240
SPS-318+H	90	360
SPS-319+H	90	240

Yapılan bu deneylerde elde edilen ZnO ince filmlerin optik geçirgenlik ve elektriksel özellikleri incelendi. Bu incelemeler sonucunda ZnO tohum tabakasının ZnO nanoçubuk için çok önemli olduğu görüldü. Tohum tabakası elde etmek için 2-metoksietanolün uygun bir çözücü olduğu, 0.5 M $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ derişiminin uygun olduğu, stabilizatör olarak Zn^{2+} ile 1:1 mol oranında monoetanolamin (MEA) gerekliliği, 3000 rpm döndürme hızında, 1 mL çözelti enjeksiyonu ile 30 s süreyle döndürme gerekliliği, uygun kalınlıkta tohum tabakası için spin kaplama işleminin aynen tekrarında her bir kaplama işlemi arasında 250°C'de 15 dk. süreyle ara ısıl işlem gerekliliği ve son ısıl işlem olarak 12 saat (720 dk) süreyle 450°C uygulanması gerekliliği tespit edilmiştir. Hidrotermal için 0.5 M $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ derişimi ve 1:1 mol oranında hekzametilentetramin (HMT) gerekliliği, reaksiyon sıcaklığı olarak 95°C'nin uygunluğu ve reaksiyon süresinin 2 ile 4 saat arasında yeterli fazlasında ise düzenli nanoçubuk yapılarının kristal içi gerginlik nedeniyle bozulmaya başladığı belirlenmiştir.

2. 2. 5. Metal Katkılı ZnO Nanoçubuk Yapılarının Üretilmesi

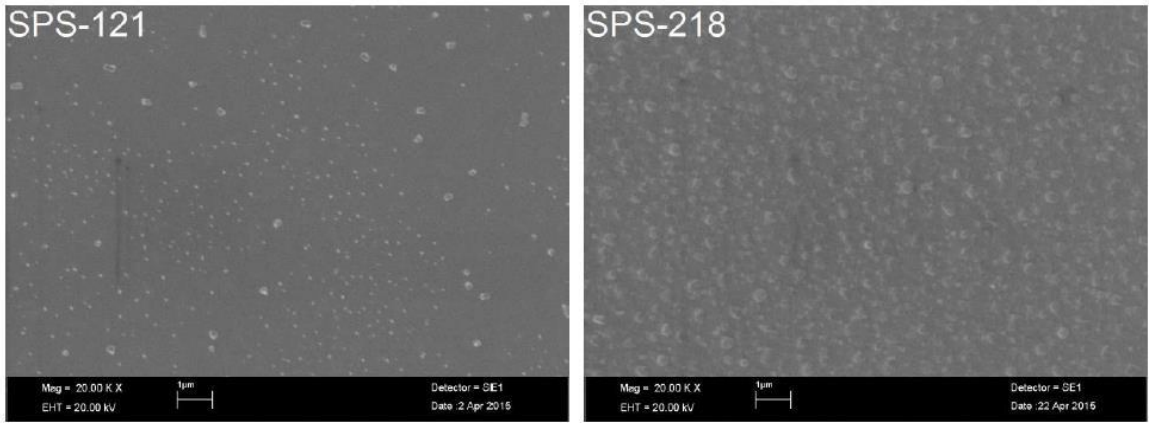
Bu aşamada hidrotermal yöntem ile M^{3+} katkılı (Gd) ZnO nanoçubuk yapıların büyütülmesi işlemi gerçekleştirildi. Çinko kaynağı $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ kullanıldı. Ayrıca kap olarak teflon kap kullanıldı. Çinko derişimi 0.2, 0,1 ve 0,075 M olacak şekilde deiyonize su içerisinde çözüldü. HMT, çinko iyonları ile 1:1 mol oranında eklendi. Katkılama miktarı %1-10 arasında denendi ve %1-5 mol oranının daha iyi sonuçlar verdiği görüldü. Bu çözelti karışımı içine % 1-5 mol oranlarında ilgili metal tuzlarının DI su içindeki çözeltileri ayrı ayrı eklendi. Metal tuzları olarak; Gd^{3+} katkısı için $Gd(NO_3)_3.6H_2O$, tuzu kullanıldı. ZnO tohum tabakası kaplı camlar 45^0 açıyla hazırlanan çözelti içine yerleştirildi. Hidrotermal reaksiyonlar teflon kaplar içerisinde yüksek basınç altında gerçekleştirildi. Bu reaksiyon kabı, 95°C'de 4 saat (240 dakika) süreyle bekletilerek hidrotermal reaksiyonlar gerçekleştirildi. Reaksiyon kabı +4 ^{0}C (2 saat süre ile) soğutulmaya bırakıldıktan sonra yüzeyi film kaplı camlar reaksiyon kabından çıkarıldı. Cam altlıklar sırası ile nitrik asit, etanol ve DI su ile yıkandı ve 150^0C'de etüv içerisinde yaklaşık bir saat süre ile kurutuldu. Yapılan deneysel çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Tablo 2.3. Metal katkılı ZnO nanoçubuk üretimi için yapılan hidrotermal reaksiyon deneyleri

Zn^{2+} derişimi (M=mol/L)	Katkılanan metal ve katkı miktarları	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Reaksiyon süresi (saat)
0.2	% 1 mol Gd^{3+}	95	4
	% 2 mol Gd^{3+}		
	% 3 mol Gd^{3+}		
	% 4 mol Gd^{3+}		
	% 5 mol Gd^{3+}		
0.075	% 1 mol Gd^{3+}	95	4
	% 2 mol Gd^{3+}		
	% 3 mol Gd^{3+}		
	% 4 mol Gd^{3+}		
	% 5 mol Gd^{3+}		

3. DENEYSEL BULGULAR

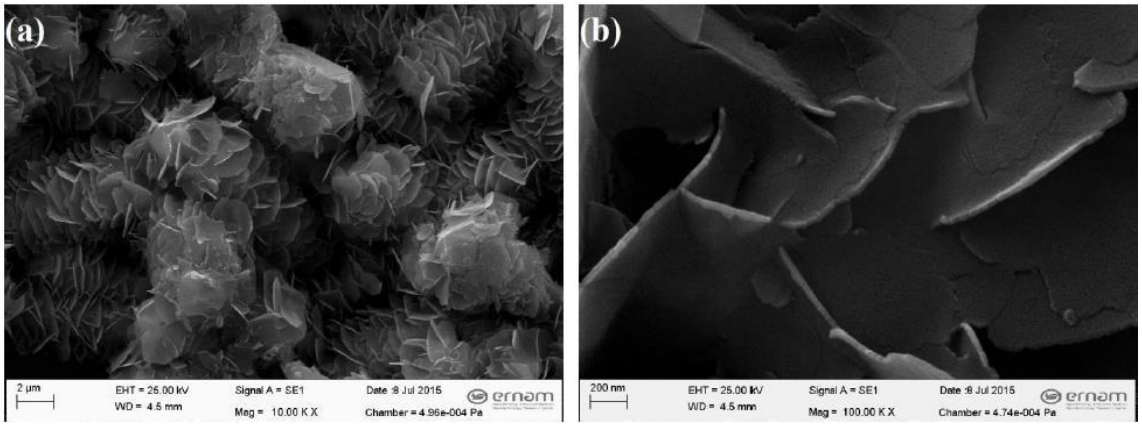
3. 1. SEM Bulguları



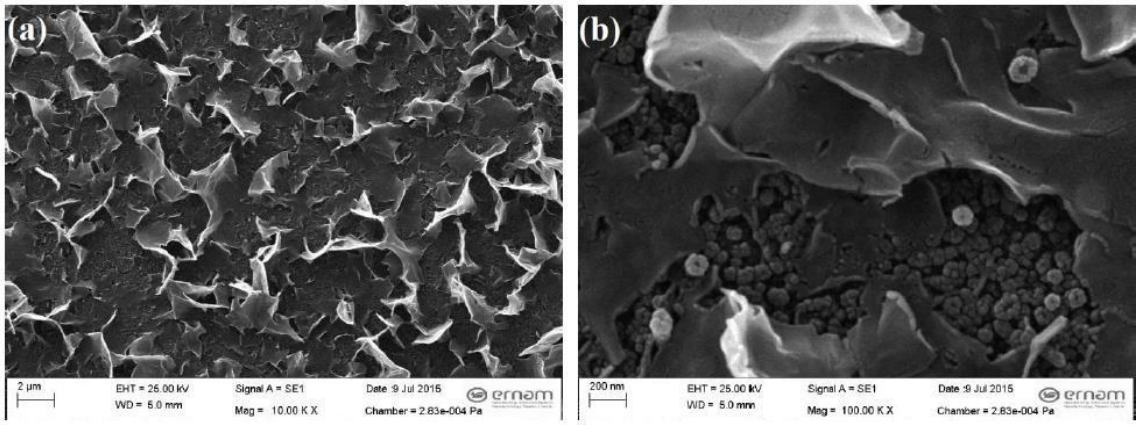
Şekil 3.1 Farklı çözücü kullanılarak elde edilen bazı tohum tabakası örneklerine ait SEM görüntüleri

SEM görüntüleri incelendiğinde, 2-metoksietanol haricindeki çözücüler içinde hazırlanan sol çözeltisinden elde edilen filmlerde homojen bir dağılım gözlenmemektedir. 2-metoksietanol çözücüsünde ise diğer çözücülere oranla daha homojen bir dağılım gözlenmiştir (SPS-218). Diğer örneklerde çözücü olarak 2-metoksietanol kullanıldığında daha homojen bir dağılım görüldü.

Altlık yüzeyinde tohum tabakası (seed layer) olmadan doğrudan hidrotermal reaksiyon ile ZnO nanoyapıları büyütüldü. Sem görüntüleri incelendiğinde yapının tabakalı bir yapıya sahip olduğu ve istenen nanoyapının gözlenebilmesi için tohum tabakasının gerekli olduğu belirlendi.

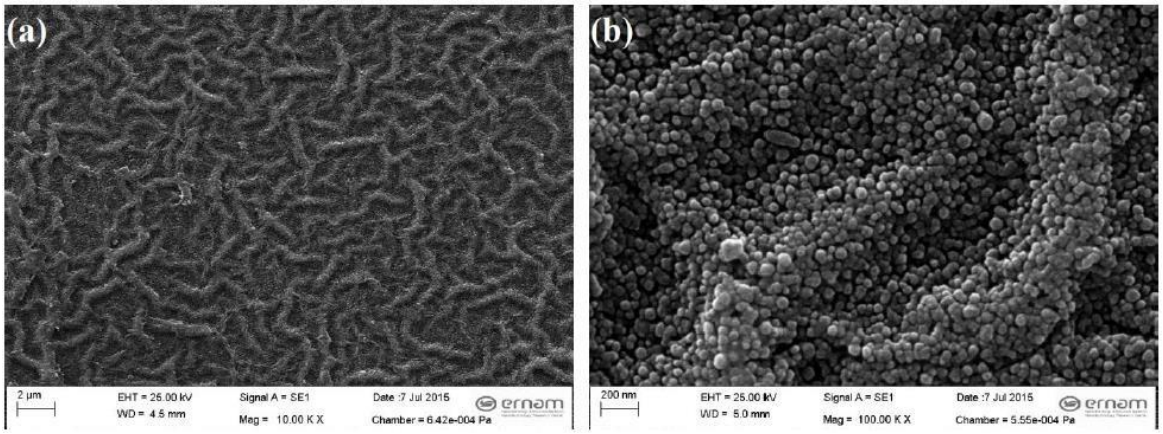


Şekil 3.2 Sadece hidrotermal yöntem ile üretilen örneğe ait farklı büyütmelerde ki SEM görüntüleri



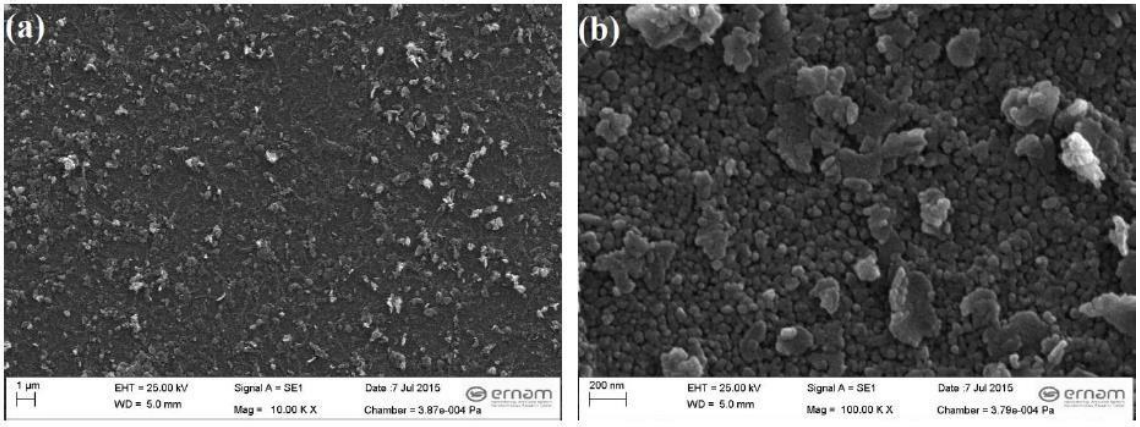
Şekil 3.3 SPS-292 örneğinin tohum tabakası olarak kullanıldığı ve daha sonra hidrotermal yöntem ile üretilen örneğe (yani SPS-292+H) ait farklı büyütmelerde ki SEM görüntüleri

Yukarıdaki şekilden de görüldüğü gibi 85°C'de 4 saat süreyle yapılan hidrotermal işlemlerinde reaksiyon süresi ve/veya ısıl işlem sıcaklığı yeterli olmadığı bu yüzden hedeflenen nanoçubuk yapılarının oluşmadığı görülmektedir (Şekil 3.3).



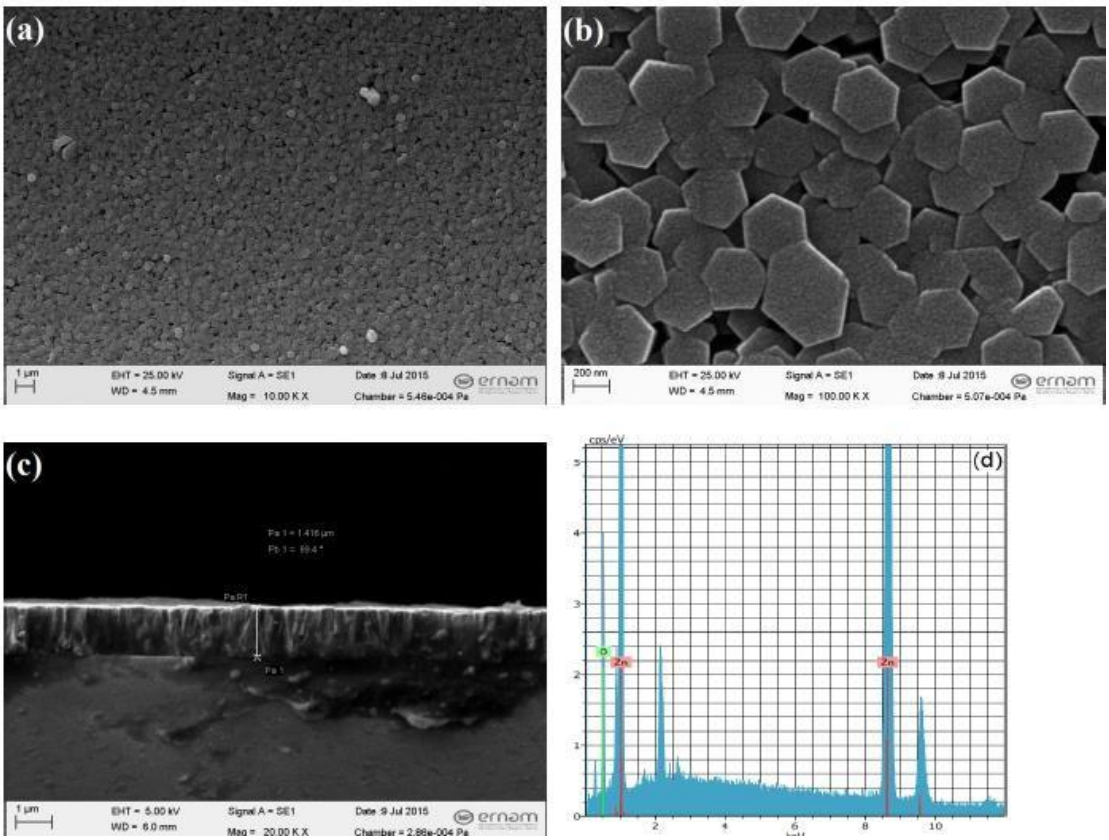
Şekil 3.4 SPS-297+H örneğine ait farklı büyütmelerde ki SEM görüntüleri

Yukarıdaki şekilden de görüldüğü gibi 80°C'de 6 saat süreyle gerçekleştirilen hidrotermal işlemde reaksiyon süresi ve/veya ısıl işlem sıcaklığı yeterli olmadığı ve hedeflenen nanoçubuk yapılarının oluşmadığı görülmektedir.



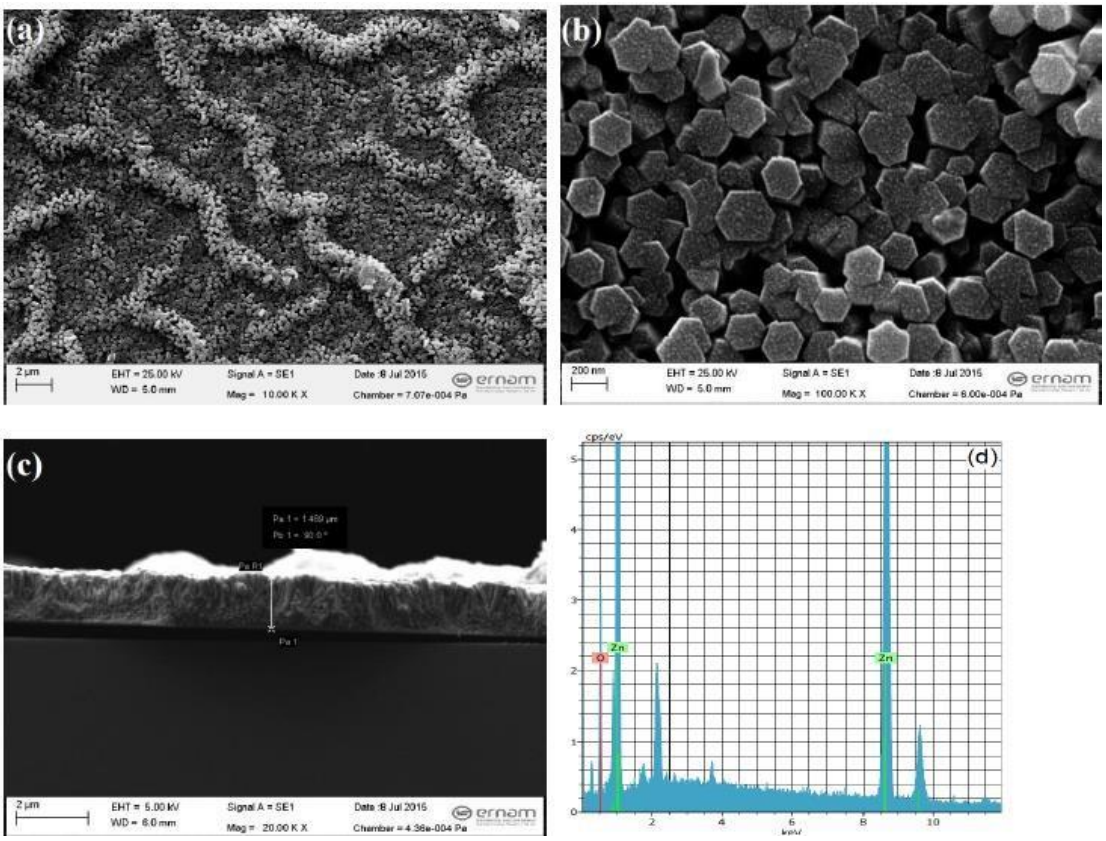
Şekil 3.5 SPS-302+H örneğine ait farklı büyütmelerde ki SEM görüntüleri

Yukarıdaki şekilden de görüldüğü gibi 80°C'de 2 saat süreyle gerçekleştirilen hidrotermal işlemde reaksiyon süresi ve/veya ısıl işlem sıcaklığı yeterli olmadığı ve hedeflenen nanoçubuk yapılarının oluşmadığı görülmektedir.

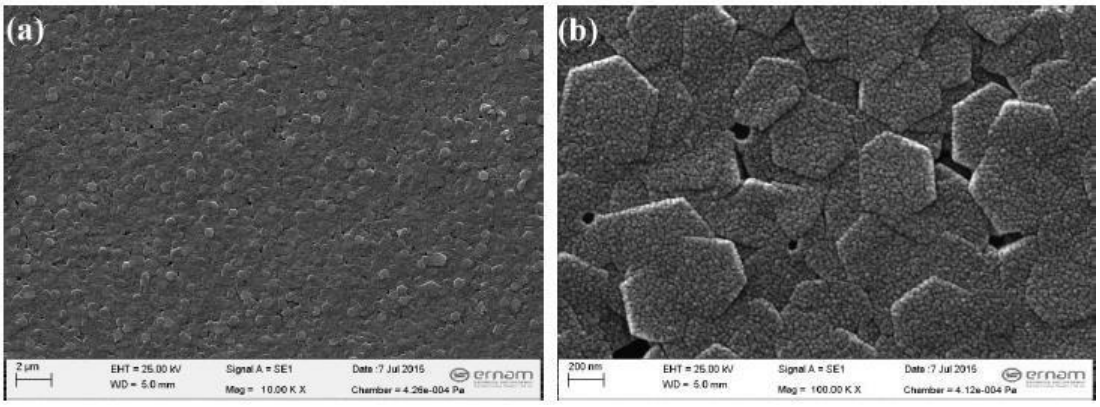


Şekil 3.6 SPS-304+H örneğine ait farklı büyütmelerde ki SEM ve kesit görüntüleri, (d) EDX spektrumu

Hidrotermal işlemlerinde sıcaklık 95^0 C'ye yükseltilip reaksiyon süresi 2 saate düşürüldüğünde Şekil 3.6.b'deki görüntülerden de görüldüğü gibi taneciklerin hekzagonal (altıgen) yapıya dönüştükleri görüldü. Bu yapı hekzagonal yapılı ZnO nanoçubuk yapısıdır [39]. Nanoçubuk yapılı taneciklerin aralarında neredeyse hiç boşluk olmadığı görülmektedir. Buradan da kristalitenin yüksek olduğu söylenebilir. Nanorod çaplarının ~100 nm olduğu görüldü. Kaplama işlemi 1.25 x 3.75 cm altlıklar (substrate) üzerine gerçekleştirildi. Bu ebatlarda bir altlık üzerinde ortalama 100 nm çapında yaklaşık 72 x 109 tane nanoçubuk olduğu hesaplanabilir. Şekil 3.6.c görüntüsünde, örneğin kesit görüntüsü (cross section) yer almaktadır; burada, oluşan nanoçubuk boylarının ortalama 1.42 μm olduğu görülmüştür.



Şekil 3.7 SPS-306+H örneğine ait farklı büyütmelerde ki SEM ve kesit görüntüleri, (d) EDX spektrumu

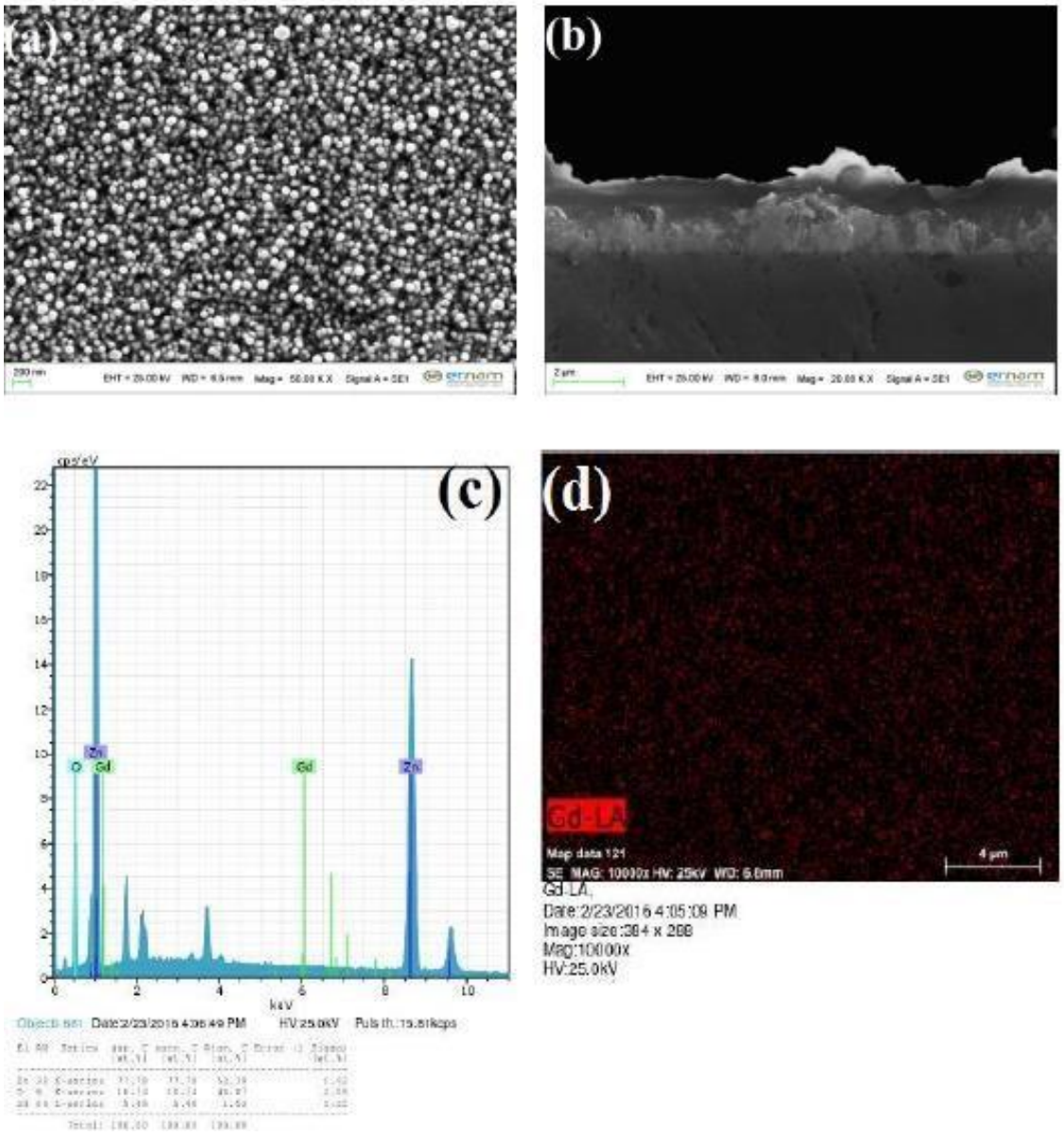


Şekil 3.8 SPS-307+H örneğine ait SEM görüntüsü.

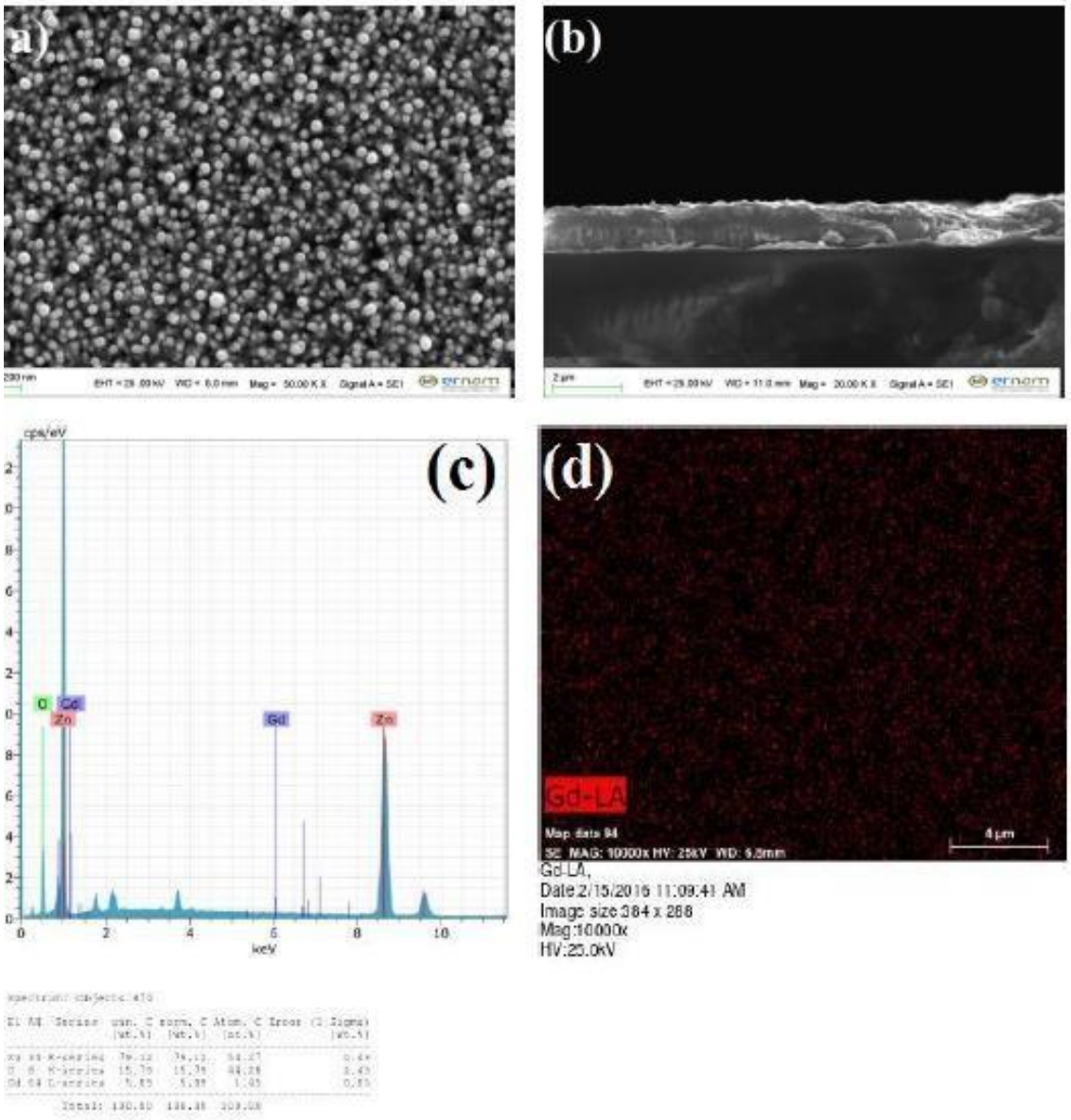
Sıcaklık 95^0 C'de tutulup reaksiyon süresi (hidrotermal süresi) 6 saate çıkarıldığında yine hekzagonal yapılı ZnO nanoçubukların oluştuğu ancak altıgen ZnO nanoçubukların

birbiri içine geçmeye başladığı görülmektedir. Sebebinin hidrotermal reaksiyon süresinin uzun olması düşünülmektedir.

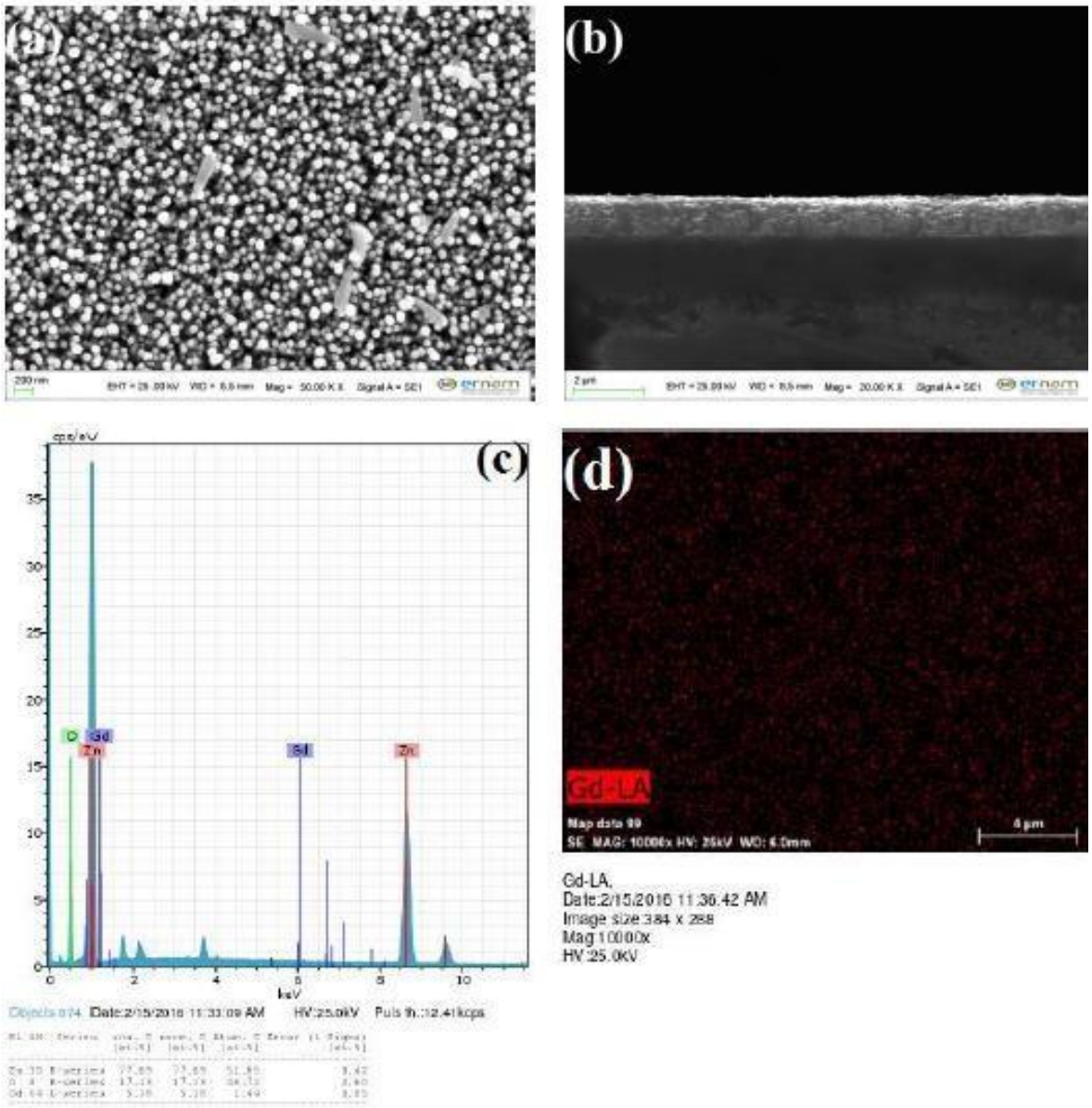
3.1.2. Gd Katkılı ZnO Yapıların Sem Bulguları



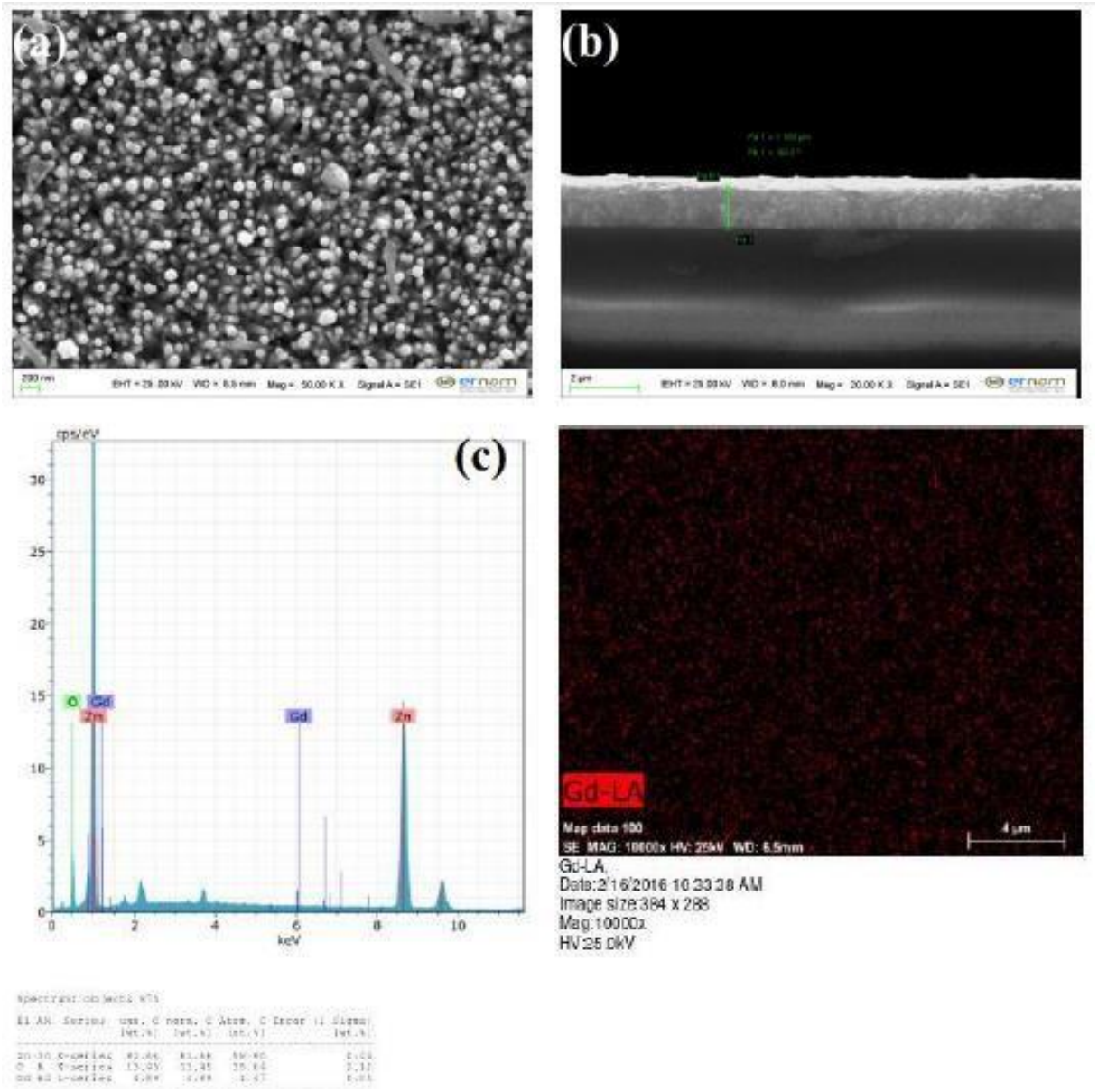
Şekil 3.9 % 1 mol Gd-katkılı ZnO örneğine ait: (a) yüzey SEM görüntüsü, (b) kesit görüntüsü, (c) EDX analiz sonucu, (d) mapping (haritalama) görüntüsü



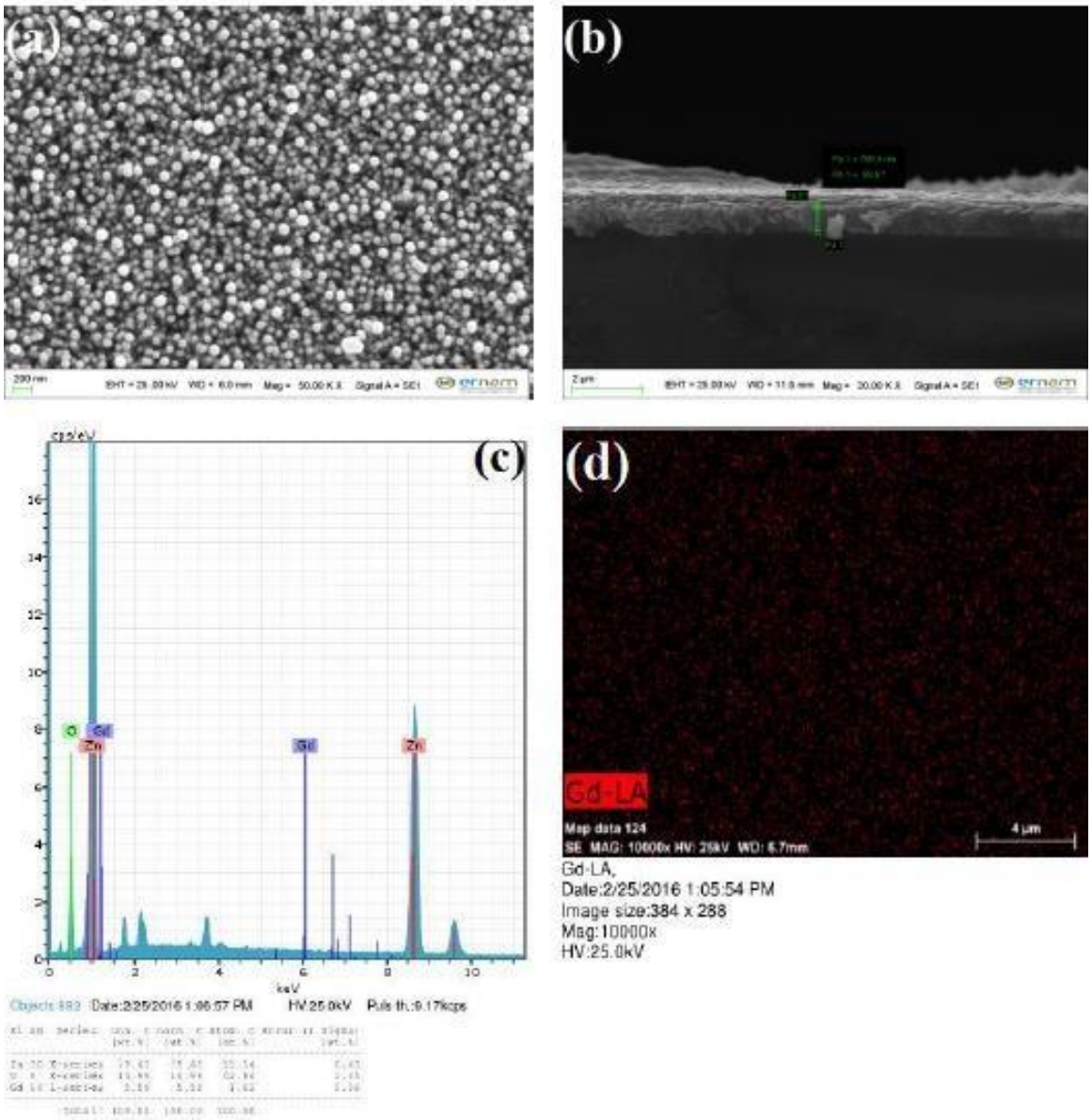
Şekil 3.10 % 2 mol Gd-katkılı ZnO örneğine ait: (a) yüzey SEM görüntüsü, (b) kesit görüntüsü, (c) EDX analiz sonucu, (d) mapping (haritalama) görüntüsü



Şekil 3.11 % 3 mol Gd-katkılı ZnO örneğine ait: (a) yüzey SEM görüntüsü, (b) kesit görüntüsü, (c) EDX analiz sonucu, (d) mapping (haritalama) görüntüsü



Şekil 3.12 % 4 mol Gd-katkılı ZnO örneğine ait: (a) yüzey SEM görüntüsü, (b) kesit görüntüsü, (c) EDX analiz sonucu, (d) mapping (haritalama) görüntüsü

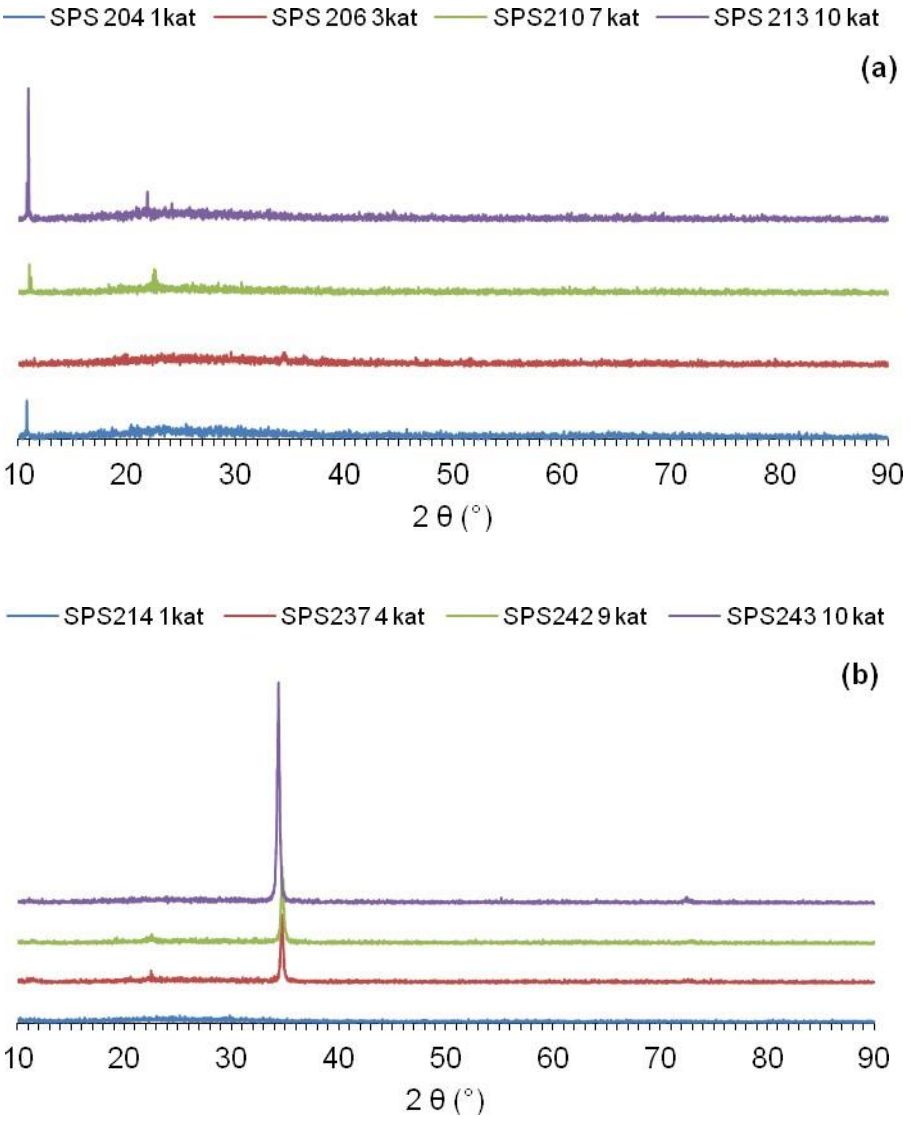


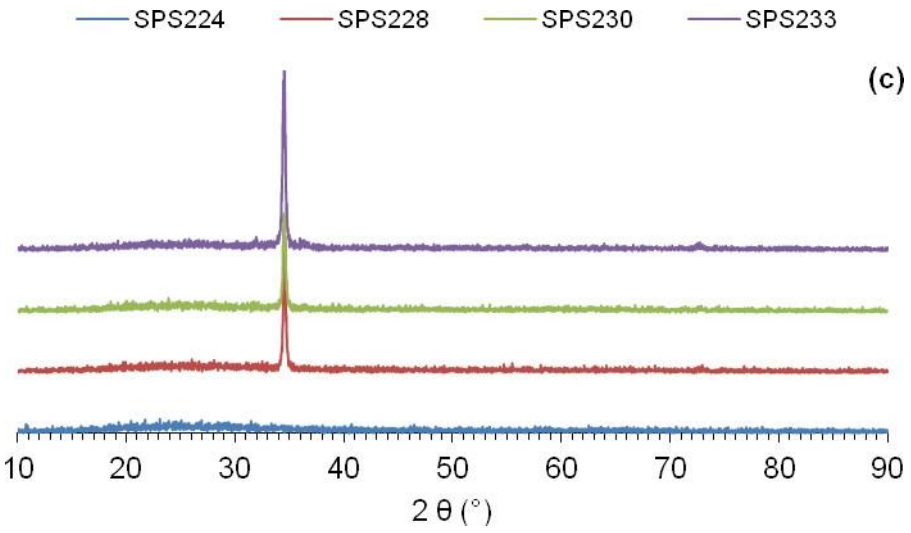
Şekil 3.13 % 5 mol Gd-katkılı ZnO örneğine ait: (a) yüzey SEM görüntüsü, (b) kesit görüntüsü, (c) EDX analiz sonucu, (d) mapping (haritalama) görüntüsü

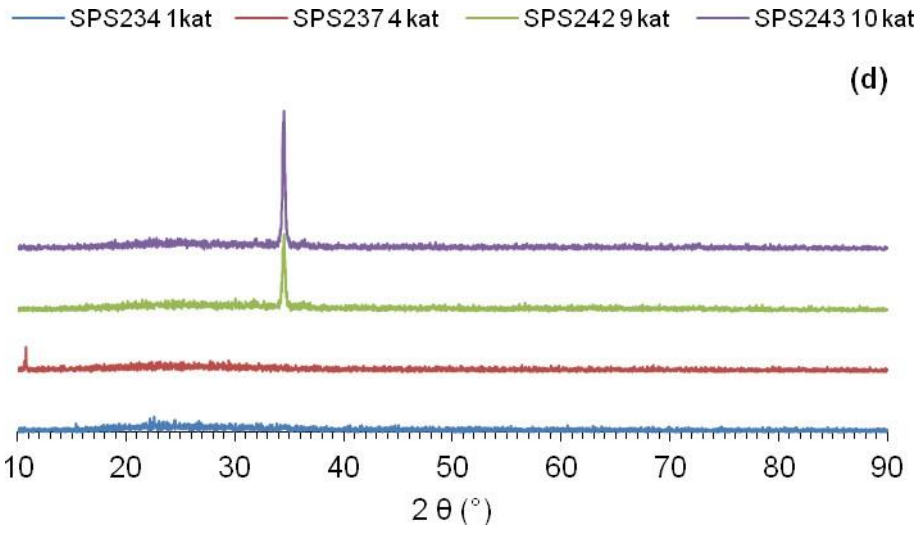
M^{3+} metallerinden Gd ile yapılan SEM sonuçları yukarıda gösterilmiştir. Şekil 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 ve 3.13'deki yüzey ve kesit SEM görüntülerinden görüldüğü gibi ZnO nanoçubuk yapılar oluştuğu görülmektedir. Nanoçubuk çaplarının ~100 nm, boyları da 770 nm ile 1.180 µm aralığında değiştiği ve Gd^{3+} iyonlarının kristal örgüye girdiği EDX analiz sonuçlarına ve haritalama görüntülerinden anlaşılmaktadır.

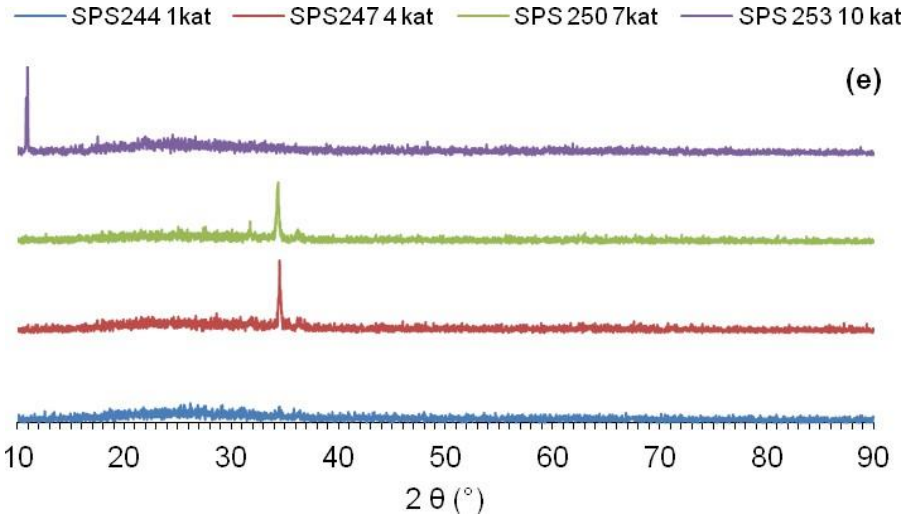
3. 2. XRD Bulguları

Kristal yapı tayini için XRD analiz sonuçları ve XRD desenleri aşağıda verilmiştir.




SPS224
SPS228
SPS230
SPS233
(c)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2 θ (°)


SPS234 1kat
SPS237 4 kat
SPS242 9 kat
SPS243 10 kat
(d)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2 θ (°)

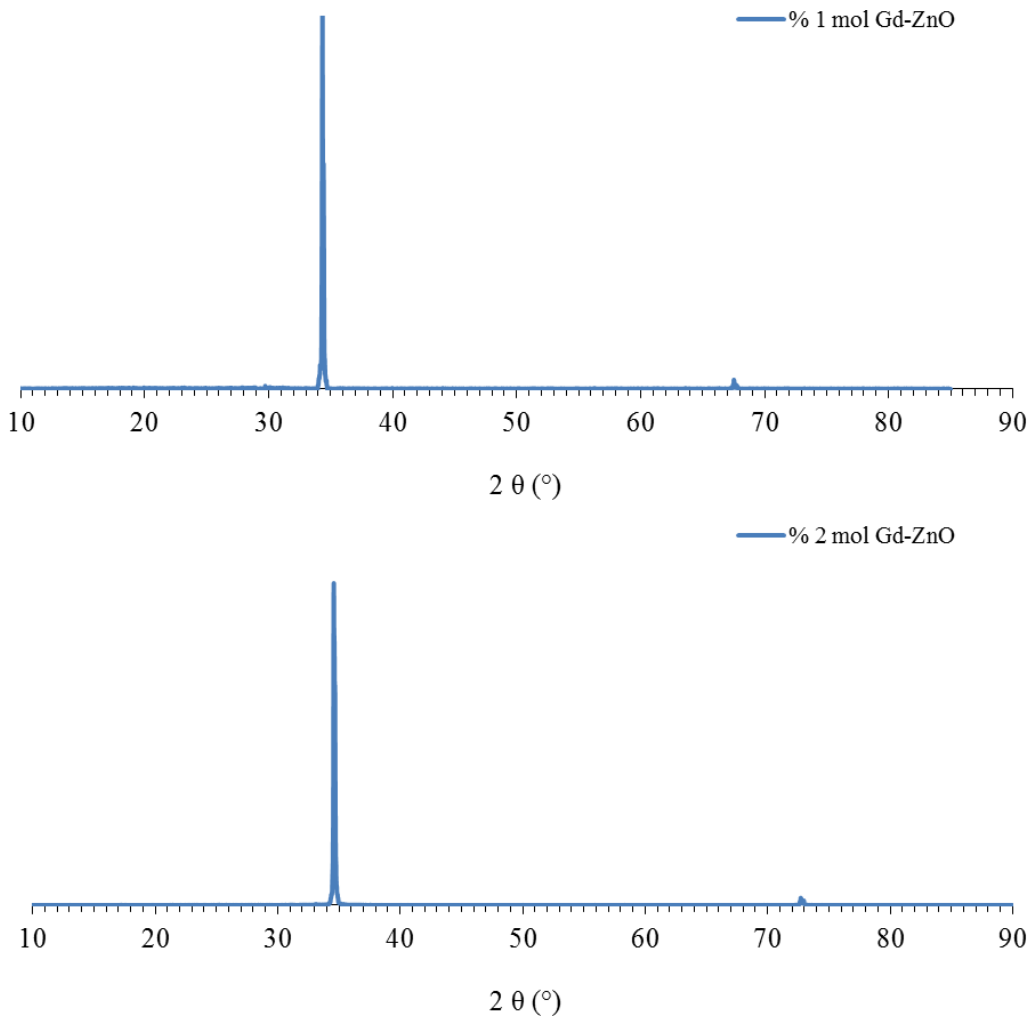

SPS244 1kat
SPS247 4 kat
SPS 250 7kat
SPS 253 10 kat
(e)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2 θ (°)

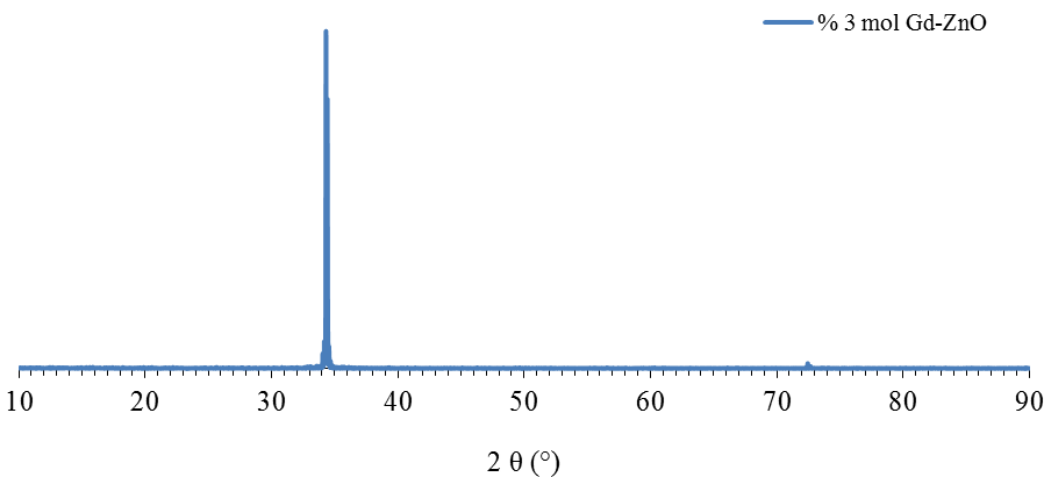
Şekil 3.14 2-metoksietanol içinde hazırlanan tohum tabakası örnekleri: (a) 0.3 M, (b) 0.5 M, (c) 0.7 M, (d) 0.9 M ve (e) 1M ve azot atmosferinde elde edilen numuneler

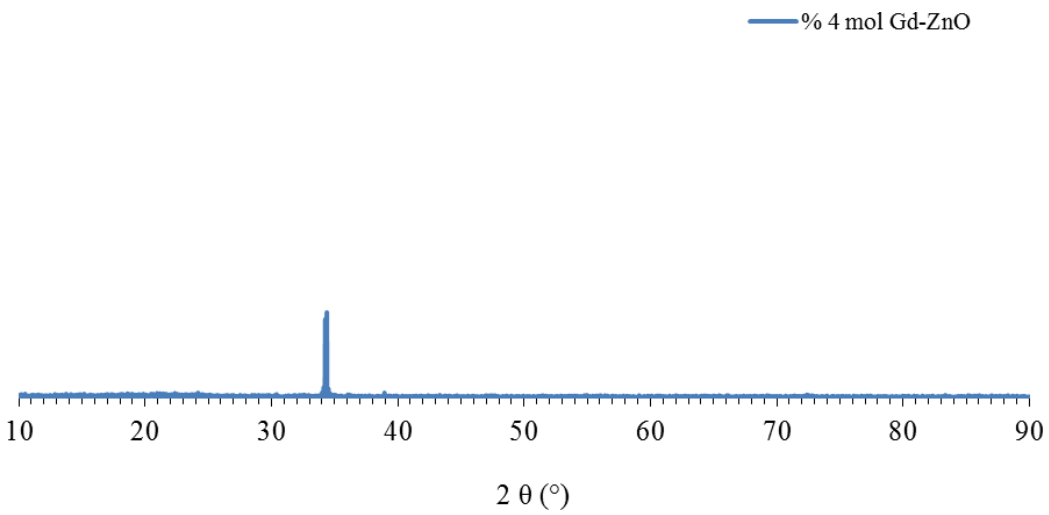
XRD sonuçları incelendiğinde 0.5 M konsantrasyonunda hazırlanan numunelerin kristal kalitesinde kayda değer bir artış gözlenmiştir. Desenlerde, 34.5°'de hekzagonal ZnO kristal yapısına ait (0 0 2) piklerinin şiddetlerinin yüksek olduğu görülmektedir. XRD sonuçları incelendikten sonra tohum tabakası üretim çalışmalarında Zn^{2+} derişimi 0.5 M olacak şekilde stok sol çözeltileri hazırlanmıştır.

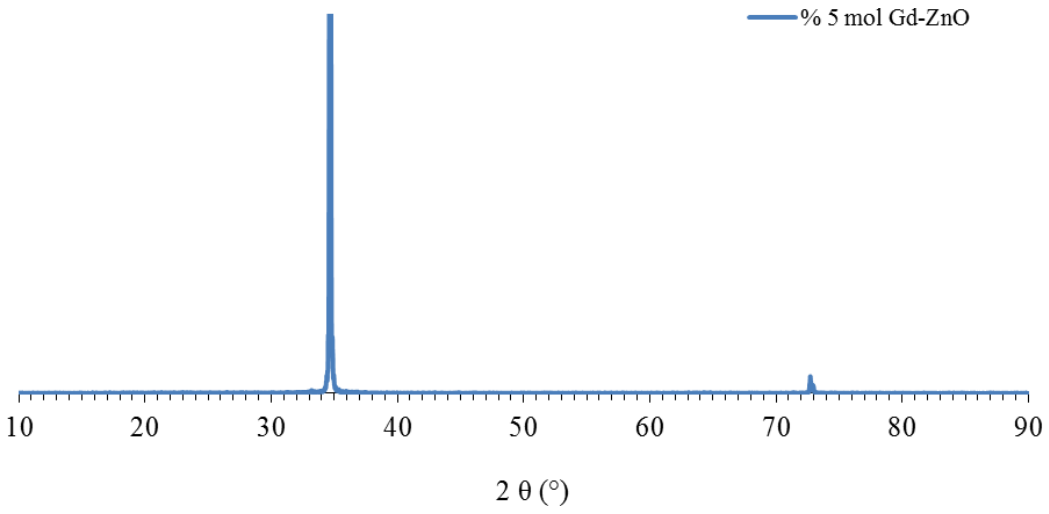
3. 2. 1. Gd katkılı ZnO Yapıların XRD Bulguları

Aşağıda Gd katkılı örneklere ait SEM görüntüleri gösterilmiştir.



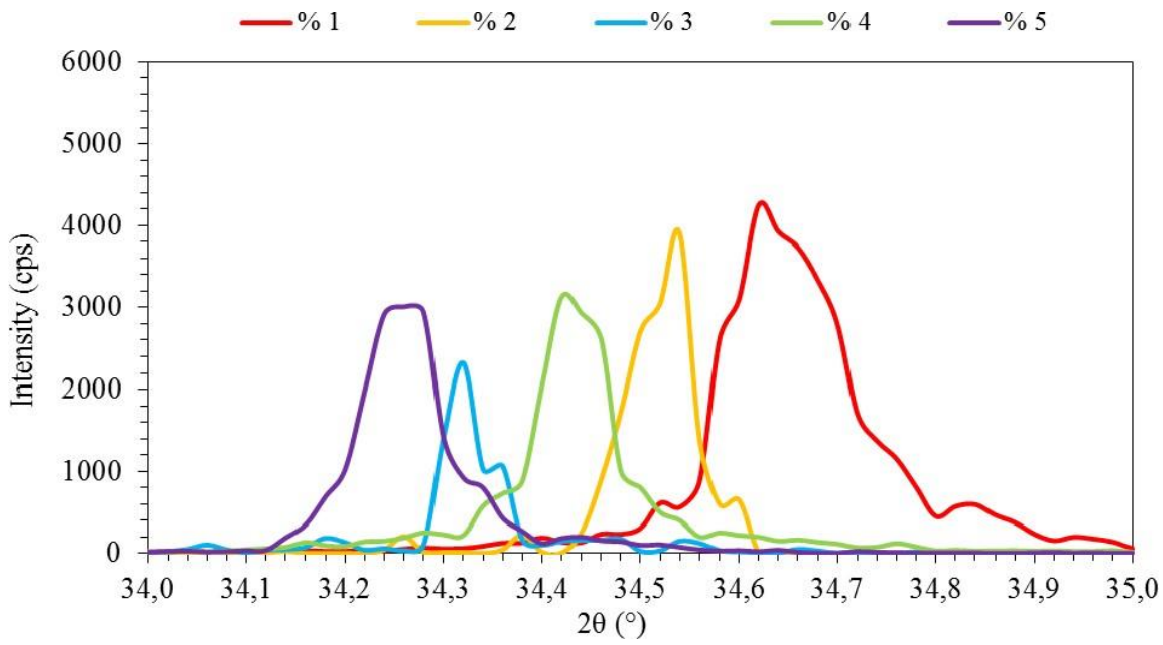






Şekil 3.15 % 1-5 mol Gd-katkılı ZnO nanoçubuk yapılı ince filmlere ait XRD desenleri

Şekil 3.15' de görünen Gd^{3+} katkılı örnekler için elde edilen XRD desenleri hekzagonal birim hücre türünde indislenmiştir. 2θ = 34.5°'de yer alan şiddetli pik (0 0 2) düzlemine aittir ve bu pik ZnO filminin c-ekseni doğrultusunda büyüdüğünü göstermektedir. % 2 ve 3 mol Gd^{3+} katkılı örnekler için zemin ışımalarının düşük olduğu ve kristal kalitelerinin yüksek olduğu görülmektedir. % 4 mol Gd^{3+} katkılı örneğe ait desende ise hem zemin ışımalarının şiddeti artmıştır hem de safsızlık piklerinin varlığı görülmektedir.



Şekil 3.16 Gd-katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenlerinde ki (0 0 2) pik yerlerinin katkı miktarı ile değişimi

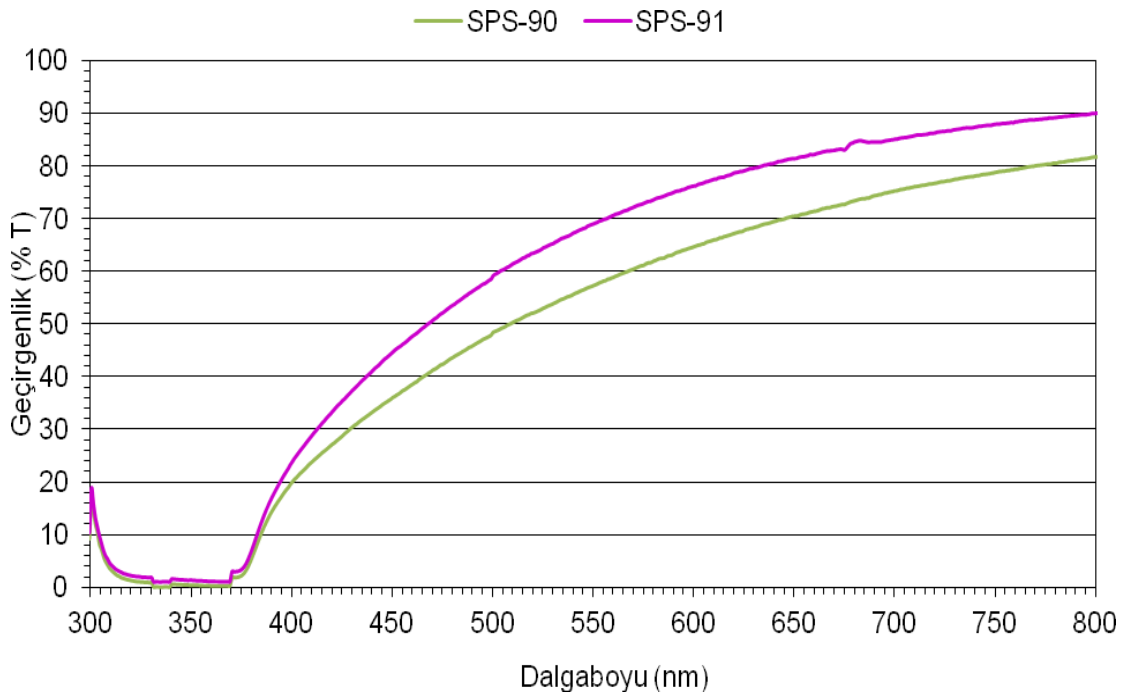
Gd katkı miktarı arttırıldıkça (0 0 2) pik yerleri daha küçük 2θ açılarına doğru kaydığı şekil 3.16'den anlaşılmaktadır. Pik yerlerinde ki bu kayma, Gd^{3+} iyonlarının ZnO kristal örgüsü içine girdiğinin önemli bir göstergesidir [40]. Şekil 3.16'ya ilave olarak Tablo 3.1 incelendiğinde Gd katkı miktarı arttırıldığında birim hücre sabitlerinin arttığı görülmektedir. Altılı koordinasyonda Gd^{3+} iyonunun yarıçapı 1.078 Å iken, Zn^{2+} iyonunun yarıçapı 0.74 Å'dur. Gd^{3+} iyonunun ZnO kristal örgüsüne girmesi Zn^{2+} iyonu ile yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşecektir. Dolauısıyla daha küçük yarıçapa sahip bir iyon yerine daha büyük yarıçapa sahip iyonun girmesi ile kristal örgü parametrelerinin artması gözlemlenecektir.

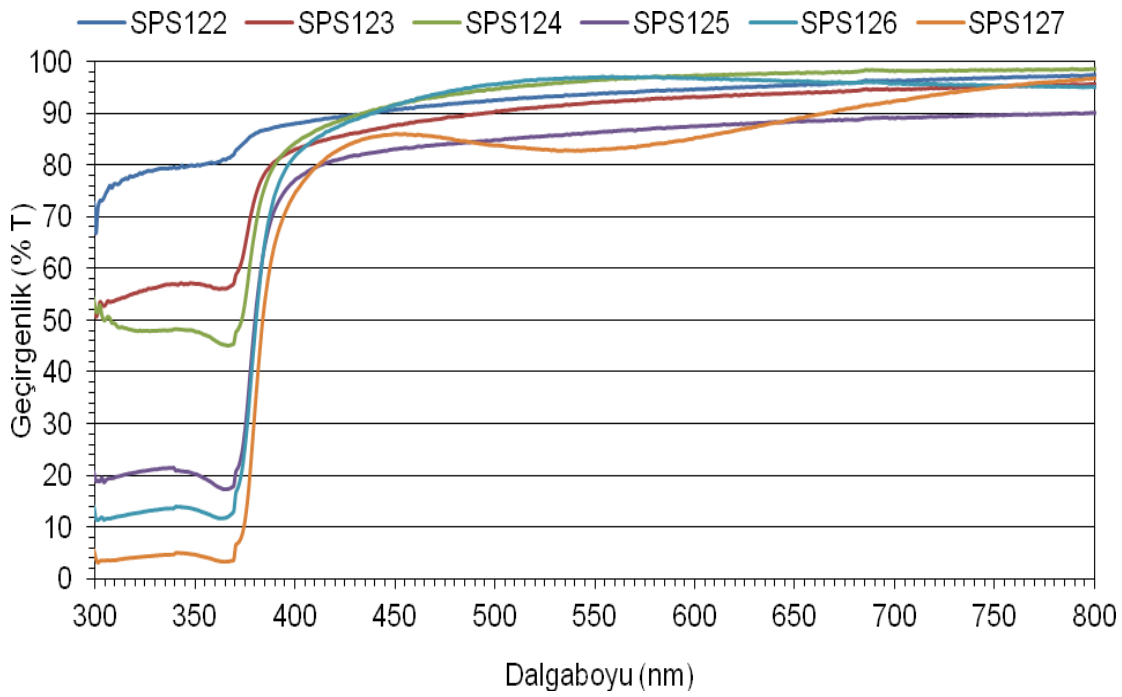
Tablo 3.1 Gd-katkılı ZnO örneklerine ait birim hücre sabiti değerleri

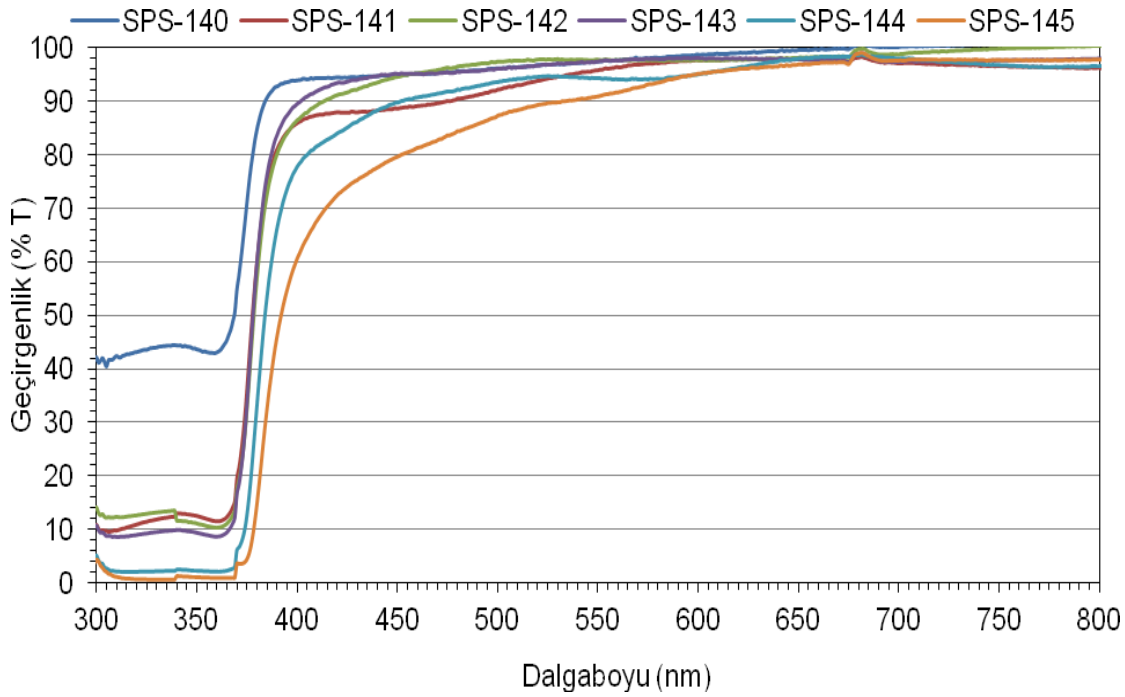
Örnek adı	a(Å)	c(Å)
%1 mol Gd-ZnO	3.2415	5.1798
%2 mol Gd-ZnO	3.2725	5.1903
%3 mol Gd-ZnO	3.3126	5.2078
%4 mol Gd-ZnO	3.3127	5.2237
%5 mol Gd-ZnO	3.3185	5.2326

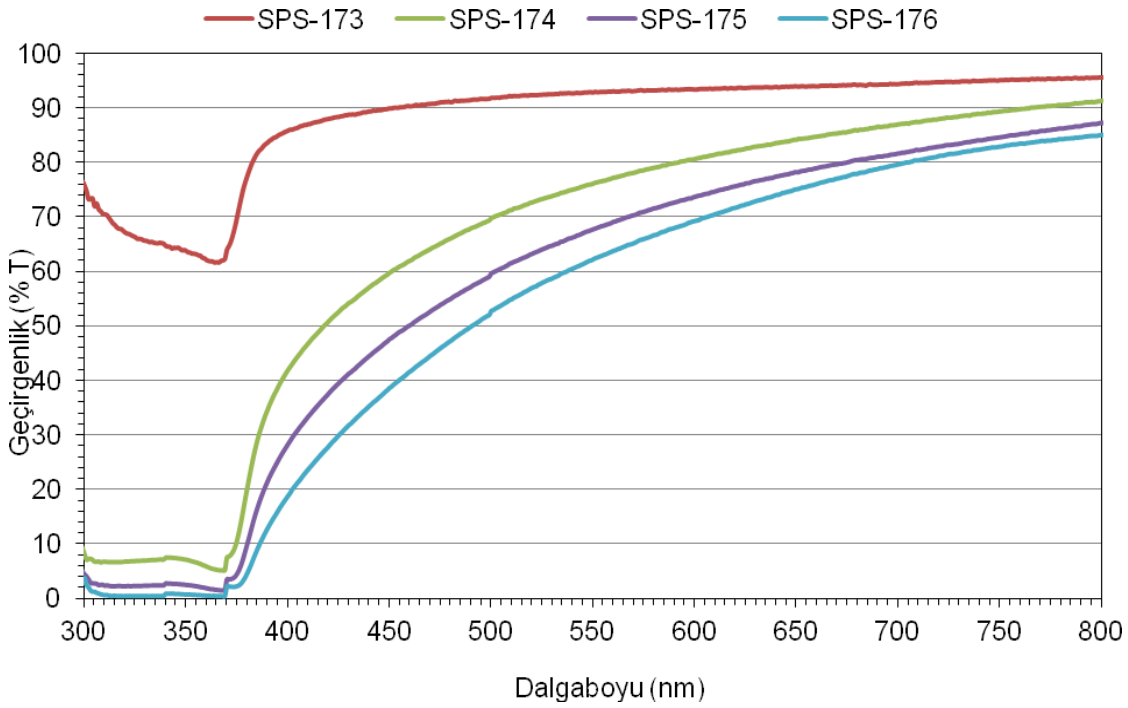
3. 3. Optik Geçirgenlik Bulguları

Tablo 1. deki örneklere ait optik geçirgenlik-dalga boyu grafikleri aşağıdaki gibidir.




SPS122
SPS123
SPS124
SPS125
SPS126
SPS127
Geçirgenlik (% T)
Dalgaboyu (nm)

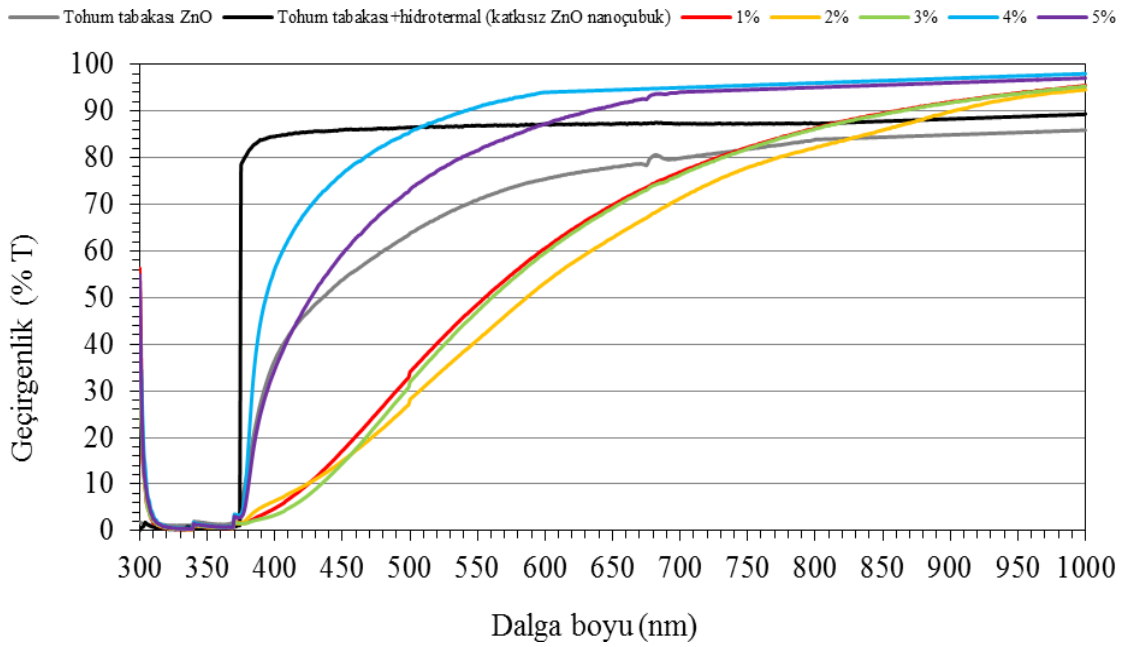

SPS-140
SPS-141
SPS-142
SPS-143
SPS-144
SPS-145
Geçirgenlik (% T)
Dalgaboyu (nm)



Şekil 3.17 ZnO tohum tabakalarına ait optik geçirgenlik-dalga boyu grafikleri.

Şekil 3.17. b ve c'de ki grafiklerde görüldüğü gibi optik geçirgenlik ~ % 90 civarındadır. Buda bize ZnO tohum tabakası ince filmlerin uygun kalınlıkta olduğunu gösterir. Absorbsiyon kenarı olan ~ 370 nm'den itibaren geçirgenliğin dalga boyuna oranla ani artış göstermesi de tohum tabakasının kaliteli olduğunu göstermektedir.

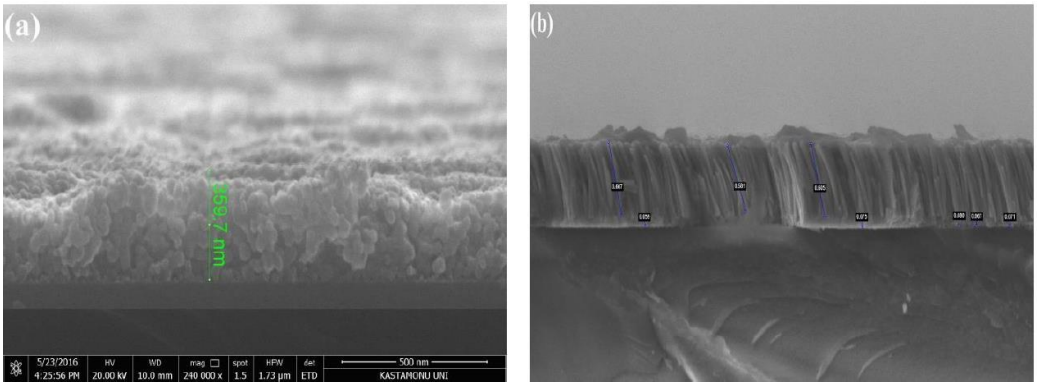
3. 3.1. Metal Katkılı ZnO Yapıların Optik Geçirgenlik Bulguları



Şekil 3.18 Tohum tabakası ZnO, katkısız ve % 1-5 mol Gd-katkılı ZnO nanoçubuk yapılı ince film örneklerine ait optik geçirgenlik-dalga boyu grafikleri.

Gd-katkılı ZnO nanoçubuk yapılı ince film örneklerinin optik geçirgenlik değerlerine bakıldığında (Şekil 3.18), 350-500 nm dalga boyu aralığında; katkısız ZnO > % 4 molGd katkılı ZnO > % 5 mol Gd katkılı ZnO > tohum tabakası ZnO > % 1 mol Gd katkılı ZnO = % 3 mol Gd katkılı ZnO > % 2 mol Gd katkılı ZnO şeklinde optik geçirgenlik değerleri sıralanabilir. 500-700 nm dalga boyu aralığında % 5 mol Gd katkılı ZnO = % 4 mol Gd katkılı ZnO > katkısız ZnO > tohum tabakası ZnO > % 1 mol Gd katkılı ZnO = % 3 mol Gd katkılı ZnO > % 2 mol Gd katkılı ZnO şeklinde optik geçirgenlik değerleri sıralanabilir. 700-1000 nm dalga boyu aralığında; % 5 mol Gd katkılı ZnO = % 4 mol Gd katkılı ZnO > % 1 mol Gd katkılı ZnO = % 3 mol Gd katkılı ZnO > % 2 mol Gd katkılı ZnO > katkısız ZnO > tohum tabakası ZnO şeklinde optik geçirgenlik değerleri sıralanabilir. Bu sonuçlardan, katkısız ZnO nanoçubuk yapılı ince film örneğinin optik geçirgenliği üzerine büyütüldüğü tohum tabakası ZnO ince film örneğininkinden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, genel olarak Gd katkısı ile optik geçirgenliğin arttığı görülmektedir. En iyi geçirgenlik değerinin de % 4 mol oranında Gd katkısıyla elde edildiği görüldü.

3. 4. Tohum Tabakası ZnO ve Katkısız ZnO Nanoçubuk Yapıları

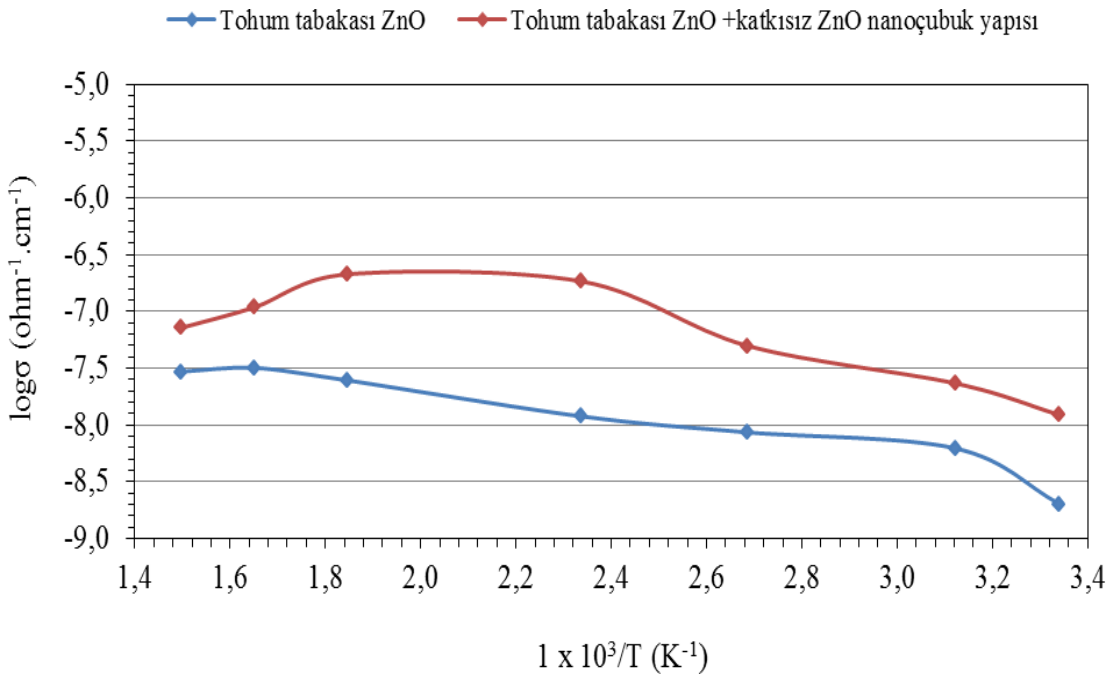


Şekil 3.19 Kesit SEM görüntüleri: (a) tohum tabakası ZnO, (b) tohum tabakası + katkısız ZnO nanoçubuk yapısı.

Şekil 3.19.a'da görülen tohum tabakası ZnO örneğine ait kesit görüntüsünden, tabaka kalınlığının ~360 nm olduğu anlaşılmaktadır. Aynı tohum tabakası üzerine ZnO nanoçubukları büyütüldüğünde, tohum tabakası kalınlığının ~75-80 nm'ye kadar azaldığı gözlemlendi. Nanoçubuk boylarının ise ~600 nm olduğu görülmektedir (Şekil 3.19. b). Bu durum, Şekil 17'de görülen optik geçirgenlik grafiklerinde ki değişimi de izah etmektedir. O grafiklerde tohum tabakası + nanoçubuk yapısından oluşan örneğin optik geçirgenliği sadece tohum tabakasından oluşan örneğin optik geçirgenliğinden daha yüksek olduğunu görmüştük. Nanoçubuklar tohum tabakası üzerinde büyürken tohum tabakasını tüketiyor ve tohum tabakası kalınlığının bu nedenle azaldığını söyleyebiliriz. Ayrıca, oluşan nanoçubukların geometrik yapısı da ışığın ince filmden geçerken daha kolay ve saçılmadan hareket etmesine imkân sağlayacak şekildedir. Bu iki sebep bu grafiklerde ki değişimi açıklamaktadır.

3. 5. Elektriksel İletkenlik Bulguları

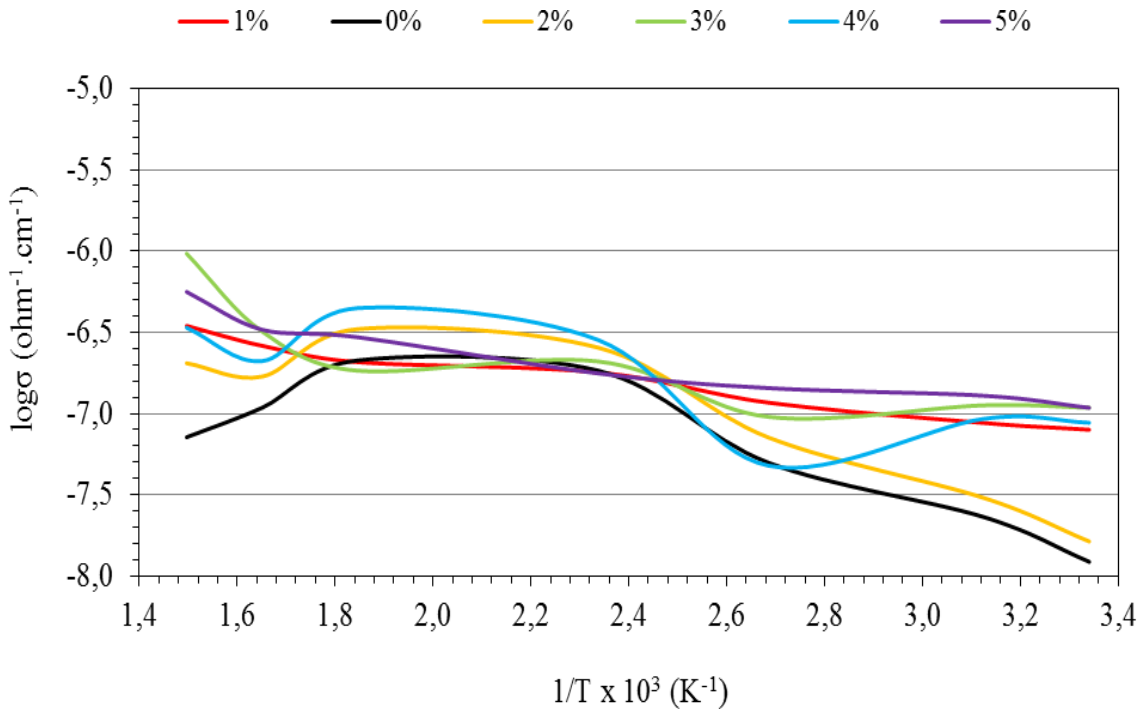
3. 5. 1.Katkısız ZnO Yapıların Elektriksel İletkenlik Bulguları



Şekil 3.20 Tohum tabakası ZnO örneği ve tohum tabakası + katkısız ZnO nanoçubuk yapılı örneğinin elektriksel iletkenlik-sıcaklık değişim grafikleri.

Yarı iletken malzemelerde sıcaklık arttırıldığında yarı iletkenin iletkenlik özelliği de artmaktadır. Bu durum karakteristik bir özelliktir. Şekil 3.20 incelendiğinde sıcaklık arttırıldığında her iki örneğin de iletkenliği artmaktadır. Tohum tabakası ZnO ile tohum tabakası + katkısız ZnO nanoçubuk yapılı örnekler kıyaslandığında tohum tabakası + katkısız ZnO nanoçubukların daha iyi bir iletkenlik özelliği gösterdiği görüldü. Bu durumun nanoçubuk yapısının geometrik yapısı nedeniyle yük taşıyıcı elektronların ve hollerin daha kolay ve saçılmadan hareket etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elektriksel iletkenlik ölçümü esnasında 350^0C'de ve daha sonrasında sıcaklık arttıkça ZnO renginde sararma görüldü. Ancak sıcaklık düştükçe renginde açılmanın başladığı ve en nihayetinde başlangıç rengine geri geldiği gözlemlendi. İletkenlik –Sıcaklık değişimi 650 ^{0}C kadar ölçülmesi planlandı ancak cam altlıkların 600 ^{0}C yapısının bozulmaya başladığı görülerek 550^0C'de iletkenlik –sıcaklık değişimi bitirildi.

3. 5. 2. Metal Katkılı ZnO Yapıların Elektriksel İletkenlik Bulguları



Şekil 3.21 Katkısız ZnO nanoçubuk yapısına sahip örnek ve Gd-katkılı ZnO nanoçubuk yapısına sahip örneklere ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık değişim grafikleri.

Şekil 3.21'deki elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafikleri incelendiğinde sıcaklık arttırıldığında elektriksel iletkenliğin de arttığı görülmektedir. Bu durum yarı iletken malzemelerin karakteristik bir özelliğidir. Grafikler incelendiğinde Gd katkısı ile iletkenliğin arttığı gözlemlendi. En iyi/ideal artış miktarı %3 mol katkılı Gd-katkılı ZnO örneğinde gözlemlendiği düşünülmektedir. Gd^{3+} iyonları ile Zn^{2+} iyonlarının yer değiştiği bu yüzden 1 tane elektronun kristal örgü içerisinde serbest hale geçtiği düşünülmektedir. Serbest hale geçen elektronlar sayesinde de elektriksel iletkenliğin arttığı düşünülmektedir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ kristali kullanılarak sol çözeltisi için 0.5 M derişimde hazırlandı. Yapılan deneyler sonucunda en iyi nano çubukların 0.5 M derişimde ve çözücü olarak 2-metaoksietanol kullanıldığında elde edildiği görüldü. XRD analiz sonuçları incelendiğinde ZnO tohum tabakalarının hekzagonal kristal yapıda olduğu görüldü. SEM analizlerine bakıldığında yüzey yapılarının polikristal yapıda olduğu ve tabaka kalınlığının ~360 nm olduğu belirlendi. Tabakaların uv/vis spektrofotometre ile yapılan ölçümlerinden 300-800 nm dalga boyu aralığında ~% 85'in üzerinde optik geçirgenliğe sahip oldukları gözlendi.

ZnO tohum tabakası üzerine hidrotermal yöntemi ile ZnO nanoçubuk yapılar büyütüldü. Bu işlem için 0.5 M $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ çözelti ortamında katkılı/katkısız ZnO nanoçubuklar büyütüldü. Hidrotermal işlemi için uygun sıcaklığın ~95 ^{0}C ve reaksiyon süresinin 4 saat olduğuna karar verildi. XRD analiz sonuçlarından katkısız ZnO nanoçubuk yapılarının hekzagonal birim hücre türünde kristallendiği belirlendi. SEM yüzey ve kesit görüntülerinden bir boyutlu yapıların oluştuğu ve yapıların boyunun ~1.45 μm civarında olduğu gözlemlendi. Tabakaların uv/vis spektrofotometre ile yapılan ölçümlerinden 300-800 nm dalga boyu aralığında ~% 90'larda optik geçirgenliğe sahip oldukları gözlendi.

Hidrotermal yöntem ile elde edilen ZnO nano çubukların optik geçirgenliğinin ve elektriksel iletkenliğinin tohum tabakası ZnO' ya oranla yüksek çıktığı görüldü. Cam üzerindeki tohum tabakasının hidrotermal işlemi sırasında ZnO nano çubukların büyümesine katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Ayrıca nanoçubuk yapısının geometrik yapısı ışığın daha kolay geçmesine sebep olduğu düşünülmektir.

Hidrotermal yöntem ile büyütülen ZnO yapılara Gd^{+3} katkılama yapıldı. Katkılama miktarı %1-10 arasında denendi ve %1-5 mol aralığında tek fazlı ZnO kristal yapılar oluştuğu gözlendi. Katkısız hidrotermal ile aynı şartlarda deneyler yapıldı. Katkılama için 0.075, 0.1 ve 0.2 M derişimlerinde hazırlanan $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ çözeltileri kullanıldı ve 0.075 M derişimin daha uygun olduğu belirlendi. Yapılan incelemeler sonucunda katkı kristalinin ZnO kristal örgüsüne girdiği görüldü (EDX analizi ile). XRD desenlerinde yer alan (0 0 2) pik yerlerinin katkı oranı arttıkça daha düşük açı değerlerine doğru kayması ile ve katkı oranı arttıkça birim hücre sabitlerinin artması ile anlaşılmaktadır. Uv/vis spektrofotometre ölçüm sonuçlarından, genel olarak, metal katkılı ZnO nanoçubuk yapılı örneklerin katkısız ZnO nanoçubuk örneğine kıyasla daha yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğu belirlendi. Ayrıca, genel olarak, metal katkısı miktarı arttıkça optik geçirgenliğin azda olsa arttığı gözlendi. Elektriksel iletkenlik ölçümlerinden, metal katkılı ZnO nanoçubuk yapılı örneklerin katkısız ZnO nanoçubuk örneğine kıyasla daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu belirlendi. Ayrıca, genel olarak, metal katkısı miktarı arttıkça elektriksel iletkenliğin azda olsa arttığı gözlendi.

KAYNAKLAR

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

Chen Y. Q., Zheng X. J., Feng X., The Fabrication of Vanadium-Doped ZnO Piezoelectric Nanofiber by Electrospinning, 21, 055708-055711, 2010.

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

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

Ahmed F., Arshi N., Anwar M.S., Danish R., Koo B. H., Mn-Doped ZnO Nanorod Gas Sensor for Oxygen Detection, Current Applied Physics, 13, S64-S68, 2013.

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

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

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

Tubtimtae A., Lee M. W., 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, 2012.

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

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

Ogata K., Maejima K., Fujita Sz., Fujita Sg., 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, 2003.

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

Zhao Q. X., Willander M., Morjan R. E., Hu Q-H., Campbell E. E. B., Optical Recombination of ZnO Nanowires Grown on Sapphire and Si Substrates, Applied Physics Letters, 83, 165167, 2003

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

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

Bharati P., Aslam M., Misra D. S., Bahadur D., Structural, Optical and Magnetic Properties of Gd-Doped ZnO Nanorods by a Novel Aqueous Solution Method, International Journal of Nanoscience, 10, 04n05, 629-634, 2011.

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

Mereu R. A., Mesaros A., Vasilescu M., Popa M., Gabor M. S., Ciontea L., Petrisor T., Synthesis and Characterization of Undoped, Al and /or Ho Doped ZnO Thin Films, Ceramics International, 39, 5535–5543, 2013.

Kim S., Nam G., Park H., Yoon H., Lee S-H., Kim J. Su, Kim J. So., Kim D. Y., Kim S-O., Leem J-Y., 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, 12051211, 2013.

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

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

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

Greene L. E., Law M., Goldberger J., Kim F., Johnson J. C., Zhang Y., Saykally R. J., Yang P., Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays, Angewandte Chemie International Edition, 42, 3031-3034, 2003.

Tsay C-Y., Wu C-W., Lei C-M., Chen F-S., Lin C-K., Microstructural and Optical Properties of Ga-Doped ZnO Semiconductor Thin Films Prepared by Sol–Gel Process, Thin Solid Films, 519, 1516–1520, 2010.

Greene L. E., Law M., Tan D. H., Montano M., Goldberger J., Somorjai G., Yang P., General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds, Nano Letters,5, 7, 1231-1236, 2005.

Kim J.-H., Kim H., Kim D., Ihm Y.-E., Choo W.-K., Magnetic Properties of Epitaxially Grown Semiconducting $Zn_{1-x}Co_xO$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition, Journal of Applied Physics, 92, 6066–6071, 2002.

Wang L. Z., Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications, Journal of Physics: Condensed Matter, 16, R829–R858, 2004.

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

Liao Y., Zhou X., Xie X. , Yu Q., 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, 2013.

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

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

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

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

Kim J.-H., Kim H., Kim D., Ihm Y.-E., Choo W.-K., Magnetic Properties of Epitaxially Grown Semiconducting Zn1−xCoxO Thin Films by Pulsed Laser Deposition, Journal of Applied Physics, 92, 6066–6071, 2002.

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

Babiker M., Wang D., Wang J., Li Q., Sun J., Yan Y., Yu Q., Jiao S., Cu-doped ZnO nanorod arrays: the effects of copper precursor and concentration, Nanoscale Research Letters, 9:199, 2014.

Soberanis O, Oskam G, The Effect of Water on the Nucleation of ZnO Nanoparticles, ECS Transactions, 3 (9), 17-21, 2006.

Panigrahy B., Aslami M., Misra D. S., Bahadur D., Structural, Optical, and Magnetic Properties of Gd-doped ZnO Nanorods by a Novel Aqueous Solution Method, International Journal of Nanoscience, 10 (4, 5), 629-633, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ramazan DERTLİ

Doğum Yeri :Çelikhan/ADIYAMAN

Doğum Tarihi :15/06/1984

Medeni Hali :Bekar

Yabancı Dili :İngilizce

Adres :Mahmut nedim ökmen mah. Çinçin deresi küme evleri no:73/1

Tel :0(539)7971291

E-posta :ramazandertli@yandex.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :2001

Lisans :2013

Yüksek Lisans :2018

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Yayınları (SCI ve diğer)

1-
2-
3-
4-
5-