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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# (Co , Mn) KATKILI ZnO FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

**Kamer ALIVI**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA**
**2021**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# (Co , Mn) KATKILI ZnO FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

**Kamer ALIVI**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA**
**2021**

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa No**

ÖZET ..... i
ABSTRACT ..... ii
TEŞEKKÜR ..... iii
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... iv
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ..... vi
1. GİRİŞ ..... 1
1.1. İnce Film Kavramı ..... 2
1.2. İnce Film Biriktirme Prensibi ..... 3
1.2.1. Fiziksel yöntemler ..... 5
1.2.2. Kimyasal yöntemler ..... 6
1.2.3. Sol-jel yöntemi ..... 7
1.2.4. Spin kaplama yöntemi ..... 9
1.3. Şeffaf İletken Oksitler ..... 10
1.3.1. Şeffaf iletken oksitlerin elektronik yapısı ..... 11
1.3.2. Şeffaf iletken oksitlerin elektriksel özellikleri ..... 12
1.3.2.1. Elektriksel iletkenlik ..... 12
1.3.2.2. Yüzey direnci ..... 12
1.3.2.3. Elektrikli hareketlilik ..... 13
1.3.2.4. Kendiliğinden ve aşılanmış durumda şeffaf iletken oksitler ..... 13
1.3.3. Şeffaf taşıyıcı oksitlerin optik özellikleri ..... 15
1.3.3.1. Yansıma (R) ..... 16
1.3.3.2. Geçirgenlik (T) ..... 16
1.3.3.3. Soğurma (A) ..... 17
1.3.4. Şeffaf iletken oksitler için kalite parametresi ..... 17
1.4. Çinko Oksit ( ZnO ) ..... 18
1.4.1. Fiziksel özellikler ..... 19
1.4.2. Mikroskobik özellikler ..... 20
1.4.3. Elektriksel özellikler ..... 20
1.4.4. Optik özellikler ..... 20
1.4.5. (ZnO) Çinko oksit uygulamaları ..... 21
1.4.5.1. Güneş hücreleri ..... 21
1.4.5.2. Gaz sensörleri ..... 22
1.4.5.3. Işık yayan diyotlar ..... 22
1.5. Metal Katkısı ..... 23
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ..... 24
3. MATERYAL ve YÖNTEM ..... 31
3.1. ZnO İnce Filmlerin Hazırlanması ..... 31
3.2. XRD ..... 40
3.3. SEM ..... 42
3.4. UV-Vis ..... 44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA ..... 45
4.1. XRD ..... 45
4.2. SEM ..... 48
4.3. UV-Vis ..... 50
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER ..... 52
KAYNAKLAR ..... 53

# ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

**(Co , Mn) KATKILI ZnO FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**Kamer ALIVI**

**Harran Üniversitesi**
**Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Şerife YALÇIN**
**Yıl: 2021, Sayfa: 59**

Sol-jel spin kaplama tekniği ile katkısız ve (Co,Mn) katkılı çinko oksit (ZnO) ince filmler, üretilmiştir. Üretilen ince filmler 500°C sıcaklığında tavlanmıştır. Üretilen filmlerin kristal yapısı X-Işını Kırınımı (XRD) yöntemi ile belirlenmiştir. Ayrıca bu filmlerin mikroyapıları ve optiksel özellikleri sırasıyla, Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve UV-Vis spektrofotometre kullanılarak incelenmiştir. Üretilen filmler (010), (002), (011), (012), (110), (013), (112) miller indislerine sahip altıgen yapılı wurtzit çinko oksit ile iyi indekslenmiştir. Tüm filmlerde Mn veya Co' a ait hiçbir kırınım tepesi gözlenmemiştir. Mikro yapılar ise Mangan ve Kobalt katkılı ZnO ince filmlerin kararlı yapıya sahip olduğunu ve cam alttaşa çok güçlü yapışma gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Katkılı ZnO filmlerde kaplama sonrasında hafif çatlaklar gözlemlenmiştir. Tüm filmlerin 300 nm civarında geniş bir absorpsiyon bandına sahip olduğu bulunmuştur. Kobaltsız %5 Mangan katkısı bant enerji değerinde bir artışa neden olmuş ve tane boyutunda bir azalma meydana gelmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** İnce film, Çinko oksit, Kobalt, Mangan, Sol-jel

## ABSTRACT

**MSc Thesis**

**PREPARATION AND CHARACTERİZATİON OF (Co , Mn) DOPED ZnO FİLMS**

**Kamer ALIVI**

**Harran University**
**Graduate School of Natural and Applied Sciences**
**Department of Physics**

**Supervisor: Prof. Dr. Şerife YALÇIN**
**Year: 2021, page: 59**

Pure and (Co,Mn) doped zinc oxide (ZnO) thin films sol-gel process using spin-coating. The thin films produced have annealed at 500°C. The crystal structure of produced thin films were determined by X-Ray Diffraction (XRD). In addition, the microstructure and optical properties of the films were investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM) and UV-Vis spectrophotometer, respectively. The produced films are well indexed with hexagonal wurtzite zinc oxide with miller indices (010), (002), (011), (012), (110), (013), (112). No diffraction peaks of Mn or Co have observed in all films. Microstructures revealed that Manganese and Cobalt doped ZnO thin films have stable structure and show very strong adhesion to glass substrate. Slight cracks have observed in doped ZnO films after coating. All films were found to have a broad absorption band around 300 nm. Addition of 5% Manganese without cobalt caused an increase in bandgap energy value and a decrease in grain size.



**KEY WORDS:** Thin film, Zinc oxide, Cobalt, Manganese, Sol-gel

# TEŞEKKÜR

Bilimsel zekası ve olumlu teşvikleriyle araştırmama rehberlik eden araştırma danışmanım Prof. Dr. Şerife YALÇIN'a en içten teşekkürlerimi ve takdirlerimi ifade ederek başlamak istiyorum. Tezimin laboratuvar deneyleriyle ilgili, laboratuvarı bize sağlayan Prof. Dr. Bülent AKTAŞ'a, ayrıca UV-Vis, Lüminesans ölçümleri için Doç. Dr. Gökhan CEYHAN'a çok şey borçluyum. Ayrıca yüksek lisans döneminde ders aldığım tüm değerli hocalarımın bana öğretmiş olduğu değerli bilgilerinden dolayı hepsine ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım. Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen ve her zaman yanımda olan değerli ailemin tüm bireylerine en içten sevgi ve teşekkürlerimi takdim ederim.

# ŞEKİLLER DİZİNİ

**Sayfa No**

Şekil 1.1. İnce film üretim süreci ..... 4
Şekil 1.2. Sol-jel üretim süreci ..... 8
Şekil 1.3. Döndürmeli kaplama tekniği ..... 9
Şekil 1.4. Mutlak sıfır sıcaklıkta enerji aralığı diyagramı ..... 11
Şekil 1.5. Bir katının üç olgusu (yansıma, geçirgenlik ve soğurma) ..... 15
Şekil 1.6. Çinko oksitin kristal yapısı ..... 18
Şekil 1.7. Organik güneş pili ..... 21
Şekil 3.1. Sollerin hazırlanması ..... 32
Şekil 3.2. Hazırlanan cam altlıklar ..... 34
Şekil 3.3. Hassas terazi ..... 35
Şekil 3.4. Spin kaplama cihazı ..... 36
Şekil 3.5. İnce film hazırlama süreci ..... 37
Şekil 3.6. Numunelerin soğutulması ..... 37
Şekil 3.7. Üretilen filmlerin görünüşü ..... 38
Şekil 3.8. İnce filmlerin sinterlendiği fırın ..... 39
Şekil 3.9. XRD ölçümü için ön hazırlık ..... 40
Şekil 3.10. X-ışını toz kırınım deseninin alındığı cihaz ..... 41
Şekil 3.11. SEM ön hazırlık ..... 42
Şekil 3.12. SEM cihazı ..... 43
Şekil 3.13. UV-Vis spektrofotometre ..... 44
Şekil 4.1. Saf ve (Co,Mn) katkılı ZnO filmlerin X-ışını kırınım deseni ..... 45
Şekil 4.2. (a) Saf ZnO, (b) 05ZnO, (c) 14ZnO, (d) 23ZnO, (e) 32ZnO, (f) 41ZnO ve (g) 50ZnO filmlerin SEM görüntüleri ..... 49
Şekil 4.3. Filmlerin UV-Vis absorbsiyon spektrumları ..... 50

# ÇİZELGELER DİZİNİ

**Sayfa No**

Çizelge 1.1. Çinko oksit'in fiziksel özellikleri ..... 19
Çizelge 3.1. Film konsantrasyonları ..... 33
Çizelge 4.1. Hazırlanan filmlerin kalınlıkları, tane büyüklüğü, enerji bant aralığı ve birim hücre parametreleri ..... 47

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|---|---|
| A | Soğurma |
| CB | İletkenlik bandı |
| Co | Kobalt |
| Eg | Enerji boşluğu veya enerji aralığı |
| LED | Işık yayan diyot |
| Mn | Mangan |
| R | Yansıtma |
| rpm | Dakikadaki devir sayısı (dev/dak) |
| Rs | Yüzey direnci |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| T | Geçirgenlik |
| TCO | Şeffaf iletken oksitler |
| TM | Geçiş metali |
| UV | Ultraviyole bölgesinde elektromanyetik dalgası |
| VB | Değerlik bandı |
| Vis | Görünür bölgesinde elektromanyetik dalgası |
| XRD | X-ışını kırınımı |
| ZnO | Çinko oksit |
| $\lambda$ | Dalga boyu |
| $\mu$ | Elektrikli hareketlilik |
| $\rho$ | Elektriksel özdirenç |
| $\sigma$ | Elektriksel iletkenlik |
| $\Phi$ | Şeffaf iletken oksitler için kalite parametresi |

# 1. GİRİŞ

İnsanların malzemelere olan ilgisi her geçen gün farklılaşmış ve materyaller artık yaşamın ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Teknolojik gelişmeler, doğrudan veya dolaylı olarak, işlevsel ve arzu edilen özelliklere sahip malzemelerin varlığına bağlı olmuştur. Bir malzemenin kullanımı sırasında gerekli özelliklerin elde edilip edilemeyeceği, bir montajın diğer parçalarıyla uyumlu olup olmadığı, geri dönüştürülüp dönüştürülmeyeceği, çevre sorunlarına neden olup olmayacağı ve ekonomik olarak üretilip üretilemeyeceği araştırılması gereken önemli sorulardandır.

Nano ölçekli nesneler parçacıkların bileşimine, boyutuna ve şekline bağlı olarak yeni elektronik, optik, taşıma, fotokimyasal, katalitik ve manyetik davranış özelliklerine sahip malzeme üretim imkânından dolayı ilgi çekmiştir. Parçacıkların boyutu ve şekli üzerinde kontrol sahibi olduğumuzda, malzeme özelliklerinin ve cihaz işlevlerinin daha da iyileştirilmesi kesinlikle mümkün olacaktır. Malzemelerin bileşimindeki veya boyutundaki her değişiklik, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere yol açarak bir dizi yeni uygulama sağlayabilir. Malzemenin boyutu nanometre aralığında olduğunda, malzemenin birçok olağan önemsiz özellikleri, örneğin kuantum mekaniksel özellikler ve termodinamik özellikler baskın hale gelir ve nanomalzemelerde özel niteliklere neden olur. Nanoboyuttaki malzemeler, geniş yüzey alanı ve kuantum sınırlaması nedeniyle onları toplu muadillerine kıyasla gelişmiş özelliklere sahip yapan büyüleyici özellikleri nedeniyle daha fazla ilgi çekmektedir (Bououdina ve ark., 2014). Teşhis konusunda, enerji üretiminin verimliliğini artırmada, yeni yarı iletken cihazların, optoelektronik cihazların, ekranların ve kuantum bilgisayarların geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaları beklenmektedir (Yi ve Wang, 2005).

Günümüzde, ince filmler şeklinde birikmiş materyallerin incelenmesi, özellikleri doğal olarak elde edilmesi zor olan kimyasal ve fiziksel özellikleri bilmek için uygun araçlardan biri olarak kabul edilmektedir (Ueda ve Millin, 1975). İnce filmler, uydular, elektromanyetik ışın dedektörleri ve optik uygulamalar

alanlarında güneş pillerinin üretimi gibi modern teknik uygulamalarda yer aldıkları için endüstriyel ve teknolojik öneme sahiptir (Al-Dulaimi, 2012). Bir oksijenle birleştirilmiş bir metalin oluşturduğu şeffaf iletim oksitleri sınıfında yer alan çinko oksit (ZnO) ince film uygulamalarında oldukça yaygın bir kullanıma sahip önemli yarı iletkenlerden biridir. Yüksek iletkenliği ve optik geçirgenliği ile ayırt edilmekte, bu da onu katı hal fiziğindeki teorik araştırma ve uygulamalarda önemli yapmaktadır (Abbas, 2009). ZnO ayrıca altıgen wurtzite kristal yapıya sahip çinko oksit oda sıcaklığında direkt enerji bant aralığına (3.37 eV) ve yüksek bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir. Periyodik tablodaki (II-VI) gruplarına aittir ve oksijen boşluklarının varlığından kaynaklanan yüksek iletkenliğe sahip negatif n tipindedir. Görünür ve yakın kızılötesi bölgedeki yüksek geçirgenliği nedeniyle, güneş pilleri, sıvı ekranlar, gaz ve kimyasal sensörler gibi elektro-optik cihazlarda geniş uygulamalara sahiptir.

## 1.1. İnce Film Kavramı

"İnce film" terimi, tek bir katmanı veya 1 μm(mikrometre) kalınlığından daha az olan birkaç katmanı tanımlamak için kullanılır (Abbas, 2009). Çalışmanın doğasına bağlı olarak cam, silikon, bazı tuzlar veya polimerlerden yapılmış katı bazlar üzerinde biriktirilerek oluştururlar (Al-Nuaimi ve ark., 2009). İnce filmler, geniş bir yüzey alanı ile karakterize edilir ve fiziksel ve kimyasal özellikleri, onları oluşturan maddenin özelliklerinden farklı ve katı haldedir. Ayrıca optik ve elektriksel özelliklerini hazırlama yöntemlerine ve eklenen safsızlıkların türünün veya oranlarının değiştirilmesi veya baz sıcaklığının değişmesi gibi koşullara bağlı olarak değiştirme olasılığı vardır.

İnce filmler, güneş pillerinin üretimi gibi modern teknik uygulamalarda ve uydular, iletişim ve elektromanyetik ışın dedektörleri alanında kullanıldığı için endüstriyel ve teknolojik önemi büyüktür (Al-Nuaimi ve ark., 2009).

## 1.2. İnce Film Biriktirme Prensibi

Katı bir alttaşın yüzeyine ince filmlerin bırakılması amacıyla, film oluşturucu materyalin parçacıkları, bu ortamın alttaşı ile doğrudan temas halinde olacağı şekilde bir taşıyıcı ortamdan geçmelidir. Parçacıklar alt tabakanın yüzeyine ulaştığında, bunun bir kısmı Van der Waals kuvvetleri yoluyla yüzeye yapışır veya onunla kimyasal olarak reaksiyona girer. Bu parçacıklar atomlar, moleküller veya iyonlar olabilir. Maddelerin substrata aktarıldığı ortam vasıtalarla (katı, sıvı, gaz halinde veya bir vakumda) olabilir.

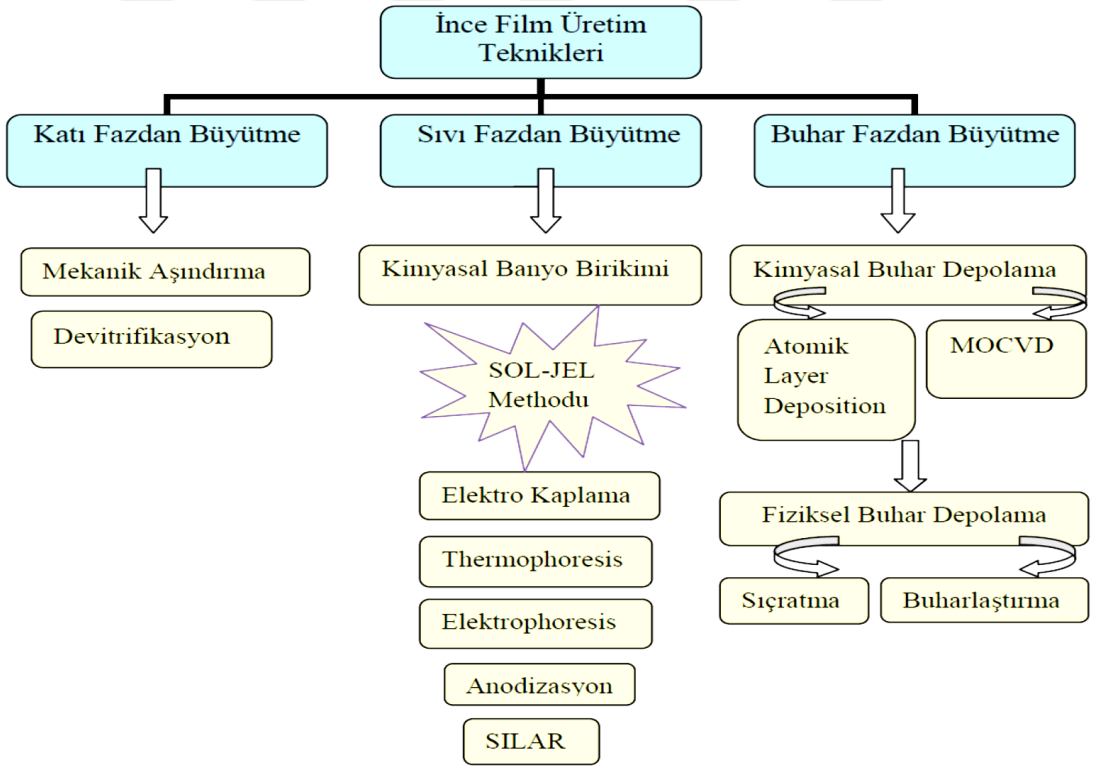
- **Katı ortam durumu:** Bu durumda, alt tabaka biriktirilecek malzeme ile temas halindedir, ancak yalnızca ince bir tabaka oluşturmak için alt tabaka üzerine yayılan parçacıklar. İnce filmlerin parçacıklar arası temasla elde edilmesi genellikle çok zordur.
- **Sıvı ortam durumu:** Bu yöntem, Sol-jel yöntemi gibi, bu durumda çökeltme yöntemlerinin çeşitliliği nedeniyle kullanım kolaylığı ile karakterize edilir.
- **Gazlı veya vakum ortam durumu:** Bu yöntem, kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinde tercih edilir. Gazlı ortam ile vakumlu ortam arasındaki temel fark, ortalama serbest parçacık yolunda (iki çarpışma arasındaki yol) yatar. İnce film biriktirme amacıyla referans bir yöntem olmadığı, farklı yöntemler kullanılabilme olasılığı vardır. Ayrıca, alttaş hazırlığı iyi katmanlar elde etmek için önemli bir adımdır (Rahal, 2013).

İnce film özellikleri, çökeltme yöntemlerine, alt tabaka malzemelerine, alt tabaka sıcaklığına, biriktirme hızına ve arka plan basıncına büyük ölçüde bağlıdır. Malzemenin uygulanması ve gerekli özellikleri, o malzemenin ince filmlerinin hazırlanmasına yönelik tekniği belirler. Günümüzde Şekil 1.1.'de gösterildiği gibi ince film biriktirmek için kullanılan çok sayıda biriktirme yöntemi bulunmaktadır. Bununla birlikte, her yöntemin kendine özgü sınırlamaları vardır ve işlem özellikleri, alt tabaka malzemesi sınırlamaları, beklenen film özellikleri ve maliyet açısından önceliklere sahiptir. Bu nedenle, herhangi bir özel uygulama için en iyi tekniği seçmek zordur.

İnce film biriktirme tekniklerinde yer alan temel adımlar şunlardır:

- Kaynak materyalin hazırlanması.
- Malzemenin alt tabakaya taşınması.
- Alt tabaka üzerinde ince film birikmesi.
- Filmin tavlanması.
- Sürecin değerlendirilmesi (Smith, 1995).

Sürecin sonuçları film modifikasyonundaki diğer adımların koşullarını belirlemek için kullanılır. Film biriktirme sırasında ilk üç adım izlenerek genel bir metot oluşturulur. Film biriktirme analizi, süreç izlemenin son aşamasıdır. İnce film biriktirme işleminin tüm aşamalarında izleme önemlidir. Biriktirme sırasında ne kadar fazla izleme yapılabiliyorsa, sürecin kontrolü ve anlaşılması o kadar iyi olacaktır. İnce filmlerin hazırlanması çok sayıda fiziksel ve kimyasal teknik kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Elshabini ve Barlow, 1998).




Şekil 1.1. İnce film üretim süreci (Yılmaz, 2018)

### 1.2.1. Fiziksel yöntemler

Fiziksel buhar biriktirme tekniği ince filmlerin üretiminde kullanılan bir teknik olup, katı veya sıvı halde bulunan malzemelerin vakum ortamında buharlaştırılması veya sıçratılarması ile atomların veya moleküllerin bir kaynak materyalin yüzeyinden fiziksel olarak çıkarılmasını ve ardından katı bir materyalin bir alttaş üzerine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanır. Malzemelerin fiziksel olarak çıkarılması genellikle aşağıdaki yöntemlerden biriyle gerçekleştirilir:

- **Buharlaşmalı çökeltme:** Bu yöntemde çökeltilecek malzeme, elektriksel dirençli bir ısıtma elemanı tarafından yüksek bir buhar basıncına ulaşılana kadar ısıtılır. Termal buharlaşma, katı kaynak malzemenin yüksek vakumlu bir ortamda, buharın alttaş yüzeyinde yoğunlaşmasına izin verilen bir ısıtma elemanı kullanılarak elektriksel olarak buharlaştırılmasıyla elde edilir (Hasim ve ark., 2009).
- **İnert gaz buharlaştırma tekniği:** Gaz fazı yoğunlaşmasıyla atom kümelerinin oluşturulması, genellikle 1 atm basıncın altındaki düşük bir basınçta tutulan bir gazda, tek bir metal veya bir bileşik olan bir öncü malzemesinin buharlaştırılmasıyla gerçekleşir. Buharlaşan atomlar veya moleküller, soğuk toz toplama yüzeyinin yakınındaki gaz atomları veya moleküllerle çarpışmalar yoluyla kümeler oluşturmak için homojen bir yoğunlaşmaya maruz kalır. Kümelerin daha fazla toplanmasını ve birleşmesini önlemek için bir kez oluşan kümeler birikme bölgesinden çıkarılmalıdır (Taton, 2003).
- **Elektron/iyon ışını buharlaşması:** Depolanacak malzeme, yüksek vakumda elektron/iyon bombardımanı ile yüksek buhar basıncına ulaşılana kadar ısıtılır (Agarwal, 2006). Elektron ışını, ısıtılmış tungsten filamenti tarafından üretilen yüksek enerjili elektronların, yüksek bir potansiyel farkı ve elektron ışınını potaya doğru saptırmaya yarayan enine bir manyetik alan ile bir anoda doğru yönlendirilmesiyle ortaya çıkan enerjinin malzemeyi buharlaştırması işlemidir.

- **Püskürtme:** Bu yöntem en kolay ve en ucuz film üretim yöntemlerinden biri olup, film oluşturmak amacıyla hazırlanan çözeltilerin sıcak bir taban üzerine atomize edilerek püskürtülmesi işlemine dayanır. Genellikle hedef etrafında bir dizi mıknatısla (bir magnetron püskürtme işleminde olduğu gibi) lokalize olan bir kızdırma deşarjı (plazma) materyali bombardıman ederek hedef yüzey atomlarının bir kısmını buhar olarak uzaklaştırır (Han ve ark., 2001; Storhoff ve ark., 1959). Bu yöntem, atomların veya belirlenmiş malzeme kümelerinin, argon veya helyum gibi hızlandırılmış ve oldukça odaklanmış bir inert gaz ışınına tabi tutularak fırlatılmasını içerir. Püskürtme işlemi kontrollü bileşime sahip filmler üretir, daha fazla yapışma ve homojenliğe sahip filmler sağlar ve film kalınlığının daha iyi kontrolüne izin verir.
- **Darbeli lazer biriktirme:** Bu yöntemde yüksek güçlü bir lazer, malzemeyi hedef yüzeyden bir buhara dönüştürür. Aşınan atomlar veya moleküller daha sonra düşük basınçla (ortalama serbest yollarını geliştirmek için) yoğunlaşmanın gerçekleştiği ve filmin oluştuğu alttaş yüzeyine taşınır. Tüm fiziksel buhar biriktirme tekniklerinin temel dezavantajı, bir vakum sisteminin katı gereksinimidir.

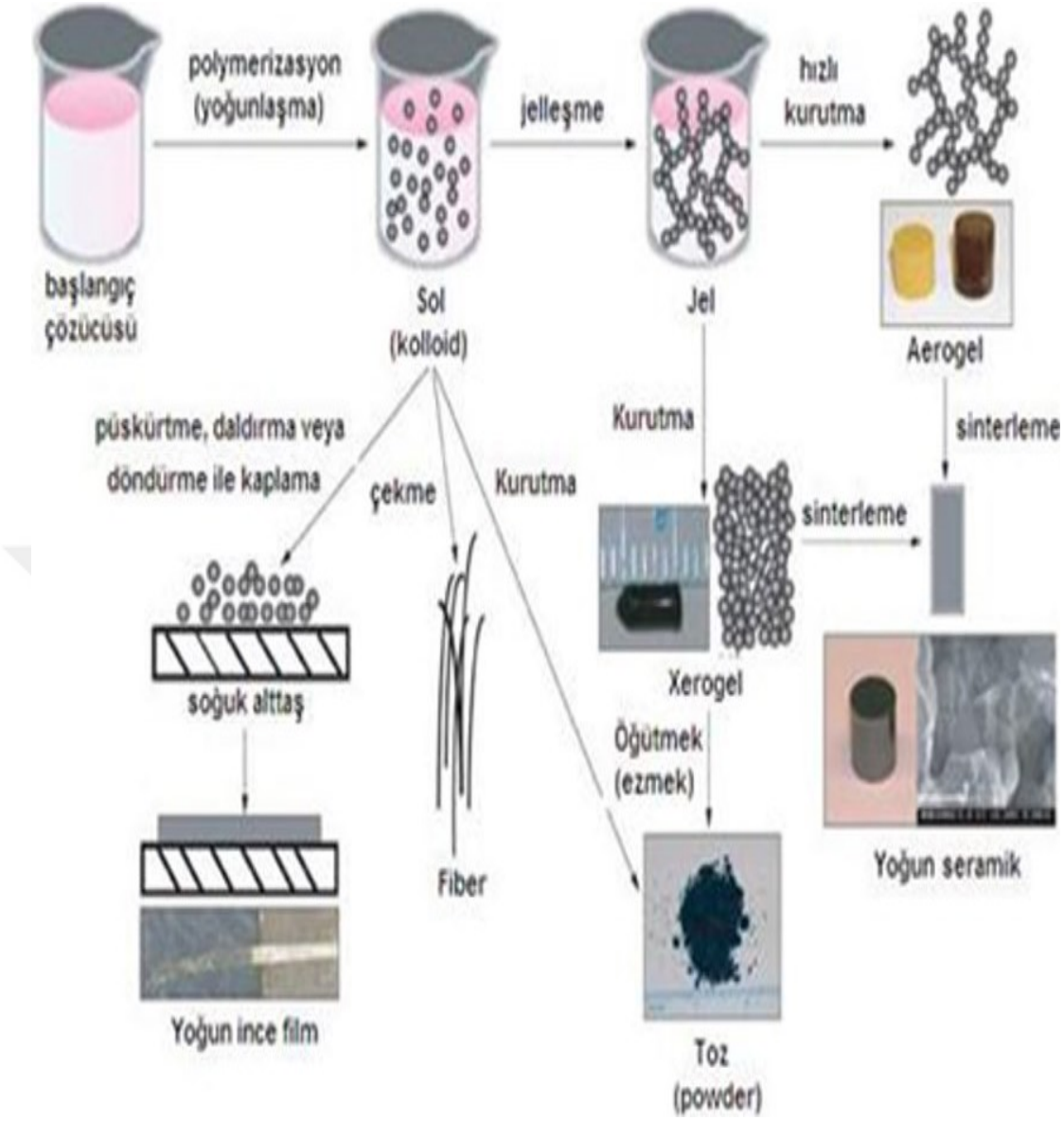
### 1.2.2. Kimyasal yöntemler

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, yüksek saflıkta, katı malzemeler üretmek amacıyla kullanılan kimyasal bir işlemdir. Süreç genellikle yarı iletken endüstrisinde ince filmler üretmek için kullanılır. Tipik bir kimyasal buhar biriktirme işleminde, ince tabaka (alt tabaka), istenen birikintiyi üretmek için alt tabaka yüzeyinde reaksiyona giren ve/veya ayrışan bir veya daha fazla uçucu öncüye maruz bırakılır. Sıklıkla, uçucu yan ürünlerde üretilir ve bunlar, reaksiyon haznesindeki gaz akışı ile giderilir. Mikro üretim süreçleri, malzemeleri mono kristal, polikristalin, amorf ve epitaksiyel dahil olmak üzere çeşitli formlarda biriktirmek için yaygın olarak kimyasal buhar biriktirmeyi kullanır. Bir dizi kimyasal buhar biriktirme biçimi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemler, kimyasal açısından farklılık gösterir. Çalışma basıncı, fiziksel özellikler ve plazmaya göre kimyasal buhar biriktirme

sınıflandırmaları çalışma basıncına, buharın fiziksel özelliklerine ve plazma yöntemlerine göre üç ayrı şekilde olmaktadır.

### 1.2.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, ince film hazırlamak için oldukça yaygın bir şekilde kullanılan kimyasal bir tekniktir (Şekil 1.2). Bu yöntemde, bir dizi kimyasal reaksiyon, homojen bir moleküler reaktan öncül çözeltisini (sol), çözelti ile aynı hacmi dolduran üç boyutlu ağa (jel) dönüştürür. Sol-jel çözeltileri bir metal alkaloit ve bir alkolden oluşur. Metal alkaloid, bir hidroliz reaksiyonuna ve ardından yoğunlaşma polimerizasyonuna maruz kalır. Alkaloid türleri alkolle reaksiyona girer ve oksit ağı oluşturur. Bu oksit ağı, hidroliz koşullarının izin verdiği ölçüde uzanır. Bu şekilde oluşturulan oksit ağı (jel), birbirine bağlı gözeneklere sahip üç boyutlu bir iskelettir ve bu, sert bir katı oluşturmak için kurutulabilir ve küçültülebilir. Bu kimyasal yöntemde, sol, morfolojileri ayrık partiküllerden sürekli polimer ağlarına kadar değişen hem sıvı faz hem de katı faz içeren jel benzeri bir çift fazlı sistemin oluşumuna doğru kademeli olarak gelişir. Kolloid durumunda, partiküllerin hacim fraksiyonu (veya partikül yoğunluğu) o kadar düşük olabilir ki, jel benzeri özelliklerin tanınması için başlangıçta önemli miktarda sıvının çıkarılması gerekebilir. Bu, birkaç yolla gerçekleştirilebilir.




Şekil 1.2. Sol-jel üretim süreci (Meyerhofer, 1978)

Çökelmenin oluşması için zaman tanımak ve ardından kalan sıvıyı boşaltmak bu yöntemlerin en kolayıdır. Kalan sıvı (çözücü) fazın çıkarılması, tipik olarak önemli miktarda büzülme ve yoğunlaşmanın eşlik ettiği bir kurutma işlemi gerektirir. Çözücünün çıkarılabileceği hız, nihai olarak jeldeki gözenekliliğin dağılımı ile belirlenir. Nihai bileşenin nihai mikro yapısı, işlemenin bu aşamasında yapısal şablona uygulanan değişikliklerden açıkça güçlü bir şekilde etkilenecektir.

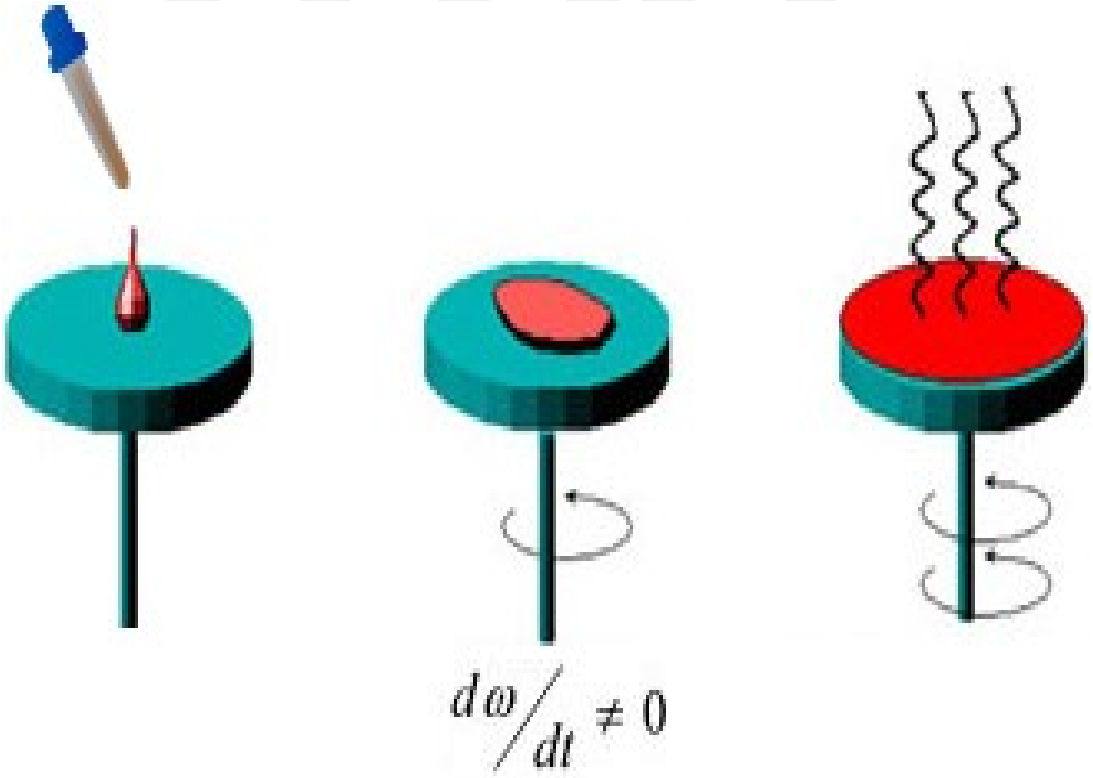
Öncülerin karışımları, ikili veya üçlü sistemler üretmek için de kullanılabilir ve her moleküler öncü, çözücünün pH'ı, konsantrasyon ve sıcaklık gibi parametrelere

bağlı olan kendi reaksiyon hızına sahiptir. Tek bir öncü bileşen sisteminde, nihai malzeme birbirine bağlı nano ölçekli gözenekliliğe ve dolayısıyla yüksek bir yüzey alanına sahip olacak şekilde tasarlanabilir. Gözeneklilik yüzdesi, kullanılan öncülere ve kullanılan çözücüye bağlıdır.

Sol-jel işleminin benzersiz bir özelliği, moleküler öncül düzeyinden ürün düzeyine kadar tüm süreci daha iyi kontrol etme ve farklı uygulamalar için özel yapım malzemelerin sentezini sağlama yeteneğidir.

### 1.2.4. Spin kaplama yöntemi

Spin kaplama solüsyonlar kullanarak ince ve homojen organik filmler oluşturmak için kullanılan hızlı ve kolay bir yöntemdir (Şekil 1.3.). Bu yöntem ilk olarak Meyerhofer ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır (Meyerhofer, 1978).




Şekil 1.3. Döndürmeli kaplama tekniği (Meyerhofer, 1978)

Döndürerek kaplama işleminin dört farklı aşaması vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir:

- Kaplama sıvısının katman veya alt tabaka üzerine bırakılması.
- Alt tabakanın nihai, istenen dönüş hızına kadar hızlandırılması.
- Alt tabakanın sabit bir hızda eğrilmesi (akışkan viskoz kuvvetler, akışkan incelme davranışına hâkimdir).
- Alt tabakanın sabit bir hızda eğrilmesi (çözücü buharlaşması kaplamanın incelme davranışına hâkimdir).

Bu tez çalışmasında yer alan (ZnO: Mn,Co) ince filmlerin sentezi için daha iyi stokiyometri kontrolü, daha iyi homojenlik, daha düşük maliyet, yüksek saflıkta başlangıç malzemeleri kullanma imkanı gibi birçok avantajından dolayı Sol-Jel spin-kaplama tekniği tercih edilmiştir.

### 1.3. Şeffaf İletken Oksitler

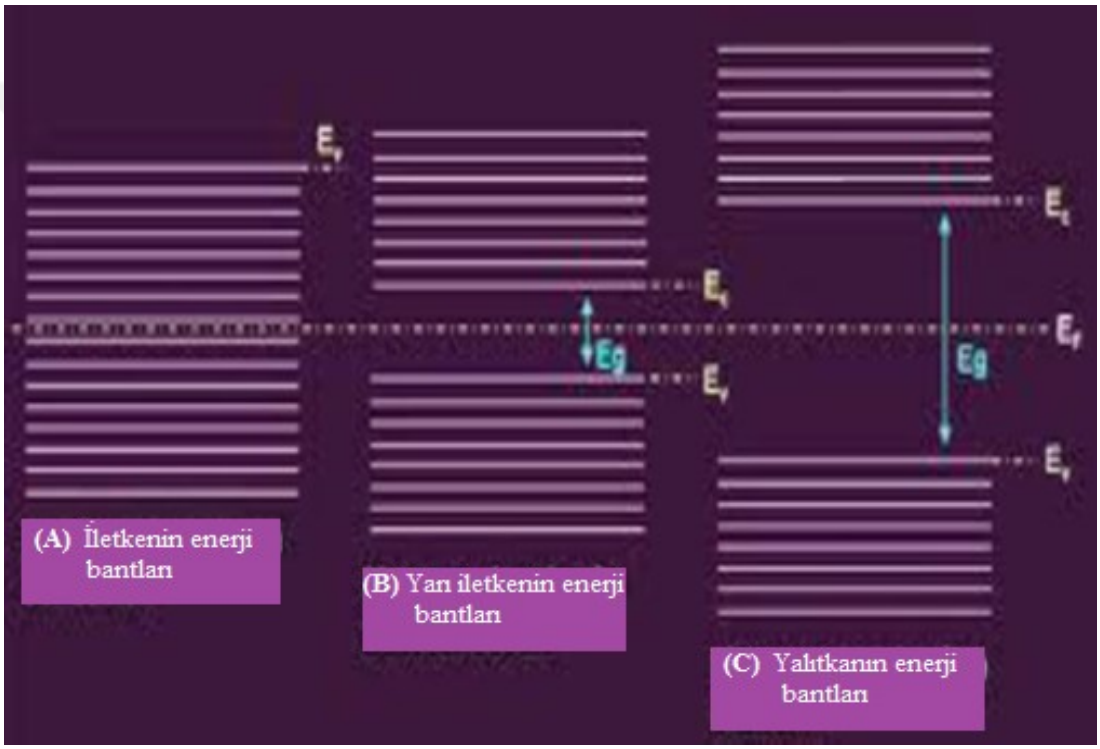
Şeffaf iletken oksitler, "Transparent Conducting Oxides (TCO)", oksijenle bağlanmış bir metalden, yani oksit yarı iletkenlerinden oluşan bileşik yarı iletkenlerdir (Rudina, 2011). 1907'de bilim adamı Badeker tarafından yirminci yüzyılın başlarında keşfedildi ve burada hem iletken hem de şeffaf olan ince bir kadmiyum oksit (CdO) tabakası oluşturdu (Badeker, 1907). Bu, görünür dalga boylarında yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüksek optik şeffaflığa sahip çinko oksit (ZnO), kalay oksit ($SnO_2$) ve nikel oksit (NiO) gibi birçok TCO'nun ortaya çıkmasına katkıda bulunan ilk gözlemdi $400 < \lambda < 800$ nm (Hafdallah, 2007). Bu oksitlerin bu çifte özelliği, onları önemli endüstrilerde kullanmayı mümkün kılmıştır (Ebothé ve ark., 2003).

Ayrıca, ince filmler gibi şeffaf iletken oksitlerinin kullanımındaki büyük gelişmeler, araştırmacıları, cihazların daha az karmaşık ve daha düşük hazırlık maliyetlerine sahip olduğu hazırlama yöntemleri geliştirmeye yöneltmiştir (Benachour, 2011). Bu alanda başarılı olduğu kanıtlanmış hazırlama yöntemleri

arasında adım kolaylığından dolayı döndürmeli kaplamalı sol-jel yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntem, ince filmlerin hazırlanmasında en ucuz ve en hızlı yöntemdir.

### 1.3.1. Şeffaf iletken oksitlerin elektronik yapısı

Enerji bandı için malzemeler üç olası türe ayrılır: dielektrik, iletken ve yarı iletken (Şekil 1.4.).




Şekil 1.4. Mutlak sıfır sıcaklıkta enerji aralığı diyagramı (Youssef, 2011)

Taşıyıcıda, elektronların serbest hareketine izin veren iletkenlik bandı (CB) ve değerlik bandı (VB) arasında bağ vardır. Yarı iletkenlerde, iletkenlik bandını (CB) değerlik bandından (VB) ayıran, enerji boşluğu veya enerji ayırıcı olarak adlandırılan ve (Eg) olarak kodlanan yasak bir bant vardır. Enerji boşluğu 5 eV'yi aşarsa, malzeme yalıtkan hale gelir (Youssef, 2011).

### 1.3.2. Şeffaf iletken oksitlerin elektriksel özellikleri

Şeffaf iletken oksitlerin elektriksel özellikleri 1970 yılından bu yana incelenmektedir (Stanimirova, 2005). Bu oksitler elektriksel özelliklerine göre 3 ile 4.2 eV arasında değişen bir enerji ayrımı ile yarı iletkenler olarak sınıflandırılır. Enerji ayırıcı genişliği (TCO), onları çökeltmek için kullanılan yönteme bağlı olarak değişir.

#### 1.3.2.1. Elektriksel iletkenlik

Geniş bir enerji aralığına sahip bir yarı iletkenin fiziği, şeffaf iletken oksitlerin elektriksel özelliklerini açıklar ve iletkenlik, (σ) sembolü ile ifade ettikleri ve birimi $(\Omega.cm)^{-1}$ olan bu özellikleri gösteren en önemli miktardır. Bu malzemelerin n-tipi bozulmuş yarı iletkenler olarak görünmesi nedeniyle, iletkenlikleri ilişkisi ile verilir (Boulmelh, 2015).

$$\sigma = q \,.\, n \,.\, \mu \qquad (1.1)$$

Burada;

σ: Elektriksel iletkenlik.

q: Elektrik yükü.

n: Yük taşıyıcılarının konsantrasyonu.

μ: Yük taşıyıcılarının kinetiği.

Elektriksel özdirenç (ρ) ile gösterilen, birimi (Ω.cm) olan ve ilişki ile ifade edilen iletkenliğin tersi olarak tanımlanır: (Charef, 2012).

$$\rho = 1 \,/\, \sigma \qquad (1.2)$$

#### 1.3.2.2. Yüzey direnci

Yüzey direnci, elektriksel direnç ile ince tabakanın kalınlığı arasındaki oran olarak bilinen şeffaf iletken oksitleri ayıran önemli elektriksel özelliklerden biridir ve bağıntısı ile ifade edilir:

$$Rs = \rho \,/\, d \qquad (1.3)$$

Burada; ρ elektriksel direnç (Ω.cm) ve d tabakanın kalınlığıdır (cm) (Charef, 2012).

### 1.3.2.3. Elektrikli hareketlilik

Yük taşıyıcıların hareketliliği, elektriksel iletkenliği etkileyen faktörlerden biridir ve bu özelliği arttırmanın önemi, şeffaf iletken oksitlerin elektriksel özelliklerini iyileştirmektir. Hareketlilik esas olarak yük taşıyıcılarının malzeme ağındaki yayılmasına bağlıdır.Yük taşıyıcılarının konsantrasyonunun artması durumunda, çarpışmalar sonucunda hareketlilik değeri azalır ve dolayısıyla elektriksel iletkenlik değeri düşer. Hareketlilik (μ) ve birimi ($cm^2.V^{-1}.S^{-1}$) olarak ifade edilir ve aşağıdaki ilişki ile verilir: (Subramanyam ve ark., 2000).

$$\mu = \frac{q\,.\,\check{\imath}}{m*} = \frac{q\,.\,\text{l}}{m*.Vf} \qquad (1.4)$$

Burada;

ĭ: (Gevşeme süresi) Bir elektronun birbirini izleyen iki çarpışması arasındaki süre.

q: Bir elektronun temel elektrik yükü.

l : İki çarpışma arasındaki ortalama serbest yol.

m*: Elektronun etkin kütlesi.

Vf : Elektronun fermi hızı.

### 1.3.2.4. Kendiliğinden ve aşılanmış durumda şeffaf iletken oksitler

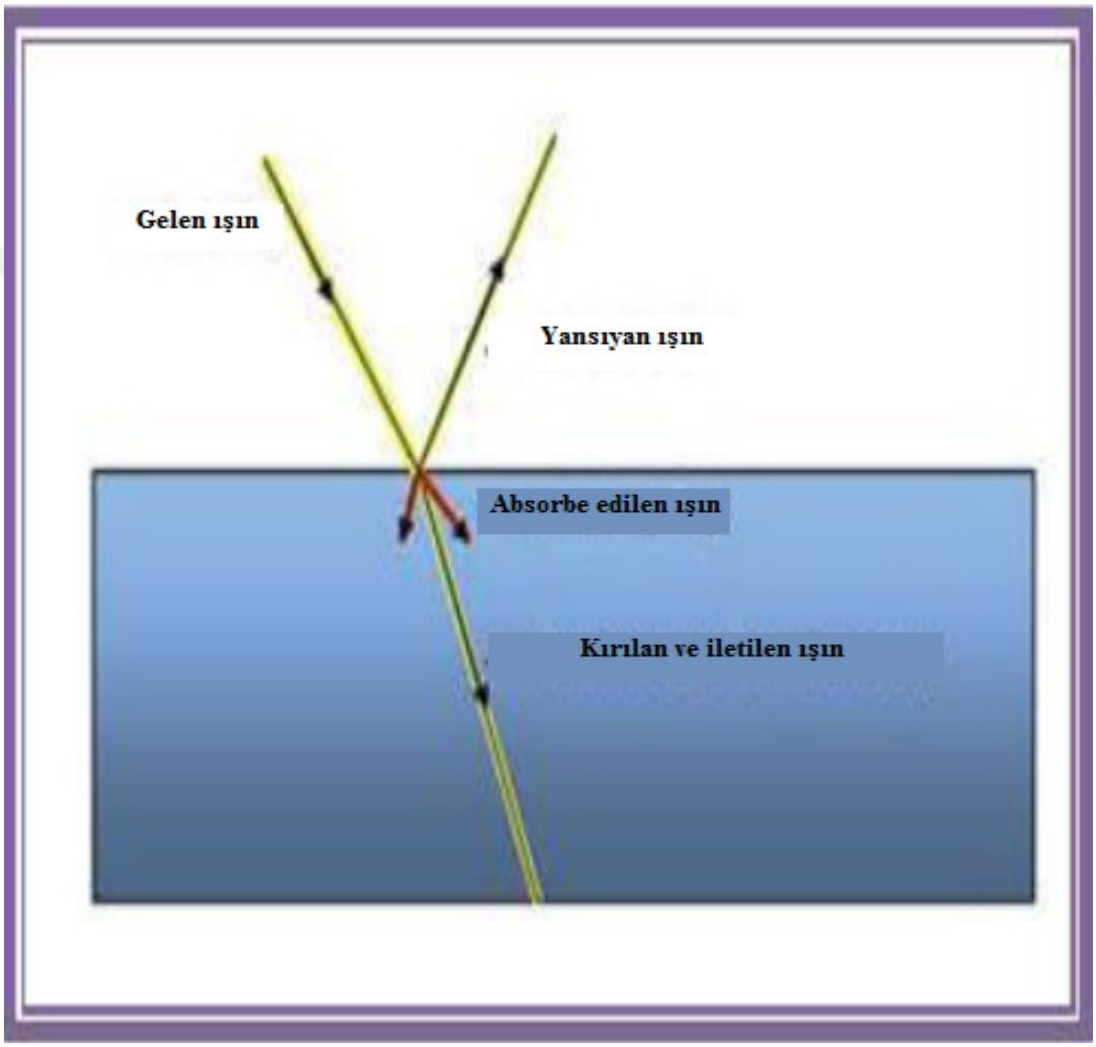
Kendiliği durumda şeffaf iletken oksitler genel olarak (TCO) n-tipi çözünmüş yarı iletkenlerden biridir. Bu oksitler ince tabakalar halinde çökelir. Zayıf enerjilerde (25 meV) iyonize olan elektronlar ile elde edilen taşıma bandının altında seviyelerin oluşması nedeniyle boşluklar iletim sürecini arttırır (Fortunato, 2008). Bir yarı taşıyıcı için, aşılanmış atom olmadığında kendiliğinden veya saf olduğunu söylenmektedir. Yarı iletkenlerin iletkenliğini iyileştirmek için, p veya n tipinin iletkenliğini uyaran verici veya alıcı atomlarına bağlı olan aşılama işlemi yoluyla yük taşıyıcılarının sayısını arttırılmaktadır (Nam ve Kwon, 2009).

Aşılama durumunda şeffaf iletken oksitler ise bir yarı iletken kristale küçük ve sınırlı miktarda safsızlık eklendiğinde oluşur ve eklenen safsızlık miktarı aşılama seviyesi olarak bilinir. Bu safsızlıklar, iletim ışını ile değerlik arasındaki enerji ayırıcıda bulunan yeni enerji seviyeleri oluşturur. Bu nedenle safsızlıkların eklendiği

yarı taşıyıcı, eklenen safsızlıkların türüne göre iki ana tipte sınıflandırılmıştır (Al-Karkhi, 2012). Şeffaf iletken oksitler, doğal hallerinde n-tipi yarı iletkenler şeklinde bulunur, çünkü bu aşılama, taşıma bandının altındaki enerji ayırıcısında seviyeler oluşturan atomların elektronik dağılımı ile ilgilidir. Aşılama oranını artırarak, bu seviyeler taşıma bandına müdahale eder ve bu nedenle iletime çok sayıda elektron katılır ve bu da elektriksel iletkenlik değerinde bir artışa neden olur. Bazı şeffaf iletken oksitler üzerinde aşılama çalışmaları yürütüldüğünden ve çinko oksit en çok araştırılan türlerden biri olarak kabul edildiğinden, p-tipi şeffaf iletken oksitlerin aşılanması hâla incelenmektedir (Rahal, 2013; Zhao ve ark., 2010).

### 1.3.3. Şeffaf taşıyıcı oksitlerin optik özellikleri

Yarı iletken bir malzemenin üzerine bir ışık ışını düştüğünde, bu ışık ışınının bir kısmı yansıtılacak, başka bir kısmı içeri girecek ve bir kısmı malzemenin içinde emilecektir (Şekil 1.5.).




Şekil 1.5. Bir katının üç olgusu (yansıma, geçirgenlik ve soğurma) (Stenzel, 2005)

### 1.3.3.1. Yansıma (R)

Yansıma özelliği, malzemenin yüzey seviyesinde yansıyan ışığın şiddeti ile gelen ışığın şiddeti arasındaki oran olarak tanımlanır ve şu ilişki ile ifade edilir: (Ben, 1990).

$$R = IR / I0 \quad (1.5)$$

Burada;

$I_R$: Yansıyan ışığın şiddeti.

$I_0$: Gelen ışığın şiddeti.

R: Yüzde (%) olarak ifade edilen yansıtma.

Malzeme yüzeyinin düzlemine dik düşen ışığa gelince, yansıma aşağıdaki ilişki ile verilmektedir, (Pankove, 1971).

$$R = \frac{(n - 1)2 + \kappa 2}{(n + 1)2 + \kappa 2} \quad (1.6)$$

Burada;

$n$: Kırılma indisi.

K: Sönüm katsayısı.

Hareketsizlik katsayısının sıfıra (K = 0) eşit olması durumunda bu bağıntı şeklinde ifade edilir:

$$R = \frac{(n - 1)2}{(n + 1)2} \quad (1.7)$$

### 1.3.3.2. Geçirgenlik (T)

Geçirgenlik, bir maddeden geçen radyasyonun yoğunluğu ile yüzeyine gelen ışığın yoğunluğu arasındaki oran olarak tanımlanır. Bunu şu ilişki içinde ifade edilir, (Pankove, 1971).

$$T = IT / I0 \quad (1.8)$$

Burada;

$I_T$: Geçen ışığın şiddeti.

$I_0$: Gelen ışığın şiddeti.

T: Yüzde (%) olarak ifade edilen geçirgenliktir.

### 1.3.3.3. Soğurma (A)

Belirli bir maddenin absorbansı, materyal tarafından absorbe edilen ışık ışınının yoğunluğu ile üzerinde alınan ışık ışınının yoğunluğu arasındaki orandır ve aşağıdaki ilişkiyle ifade edilir, (Stenzel, 2005).

$$A = IA / I0 \quad (1.9)$$

Burada;

$I_A$: Soğurulan ışının şiddeti.

$I_0$: Gelen ışığın şiddeti.

A: Yüzde (%) olarak ifade edilen soğurmadır.

### 1.3.4. Şeffaf iletken oksitler için kalite parametresi

Bu parametre, şeffaf taşıyıcı oksitlerin elektriksel özelliklerini ve optik özelliklerini ilişkilendirdiği için 1976'da bilim adamı (G. Haacke) tarafından önerilmiştir (Haacke, 1976). Görünür alandaki ortalama geçirgenlik (T) ile şeffaf taşıyıcı oksit tabakasının yüzey direnci (Rs) arasındaki oran olarak tanımlanmaktadır. Birimi ($\Omega^{-1}$) ve aşağıdaki ilişkiyle ifade edilir, (Douayar, 2013).

$$\Phi = T / Rs \quad (1.10)$$

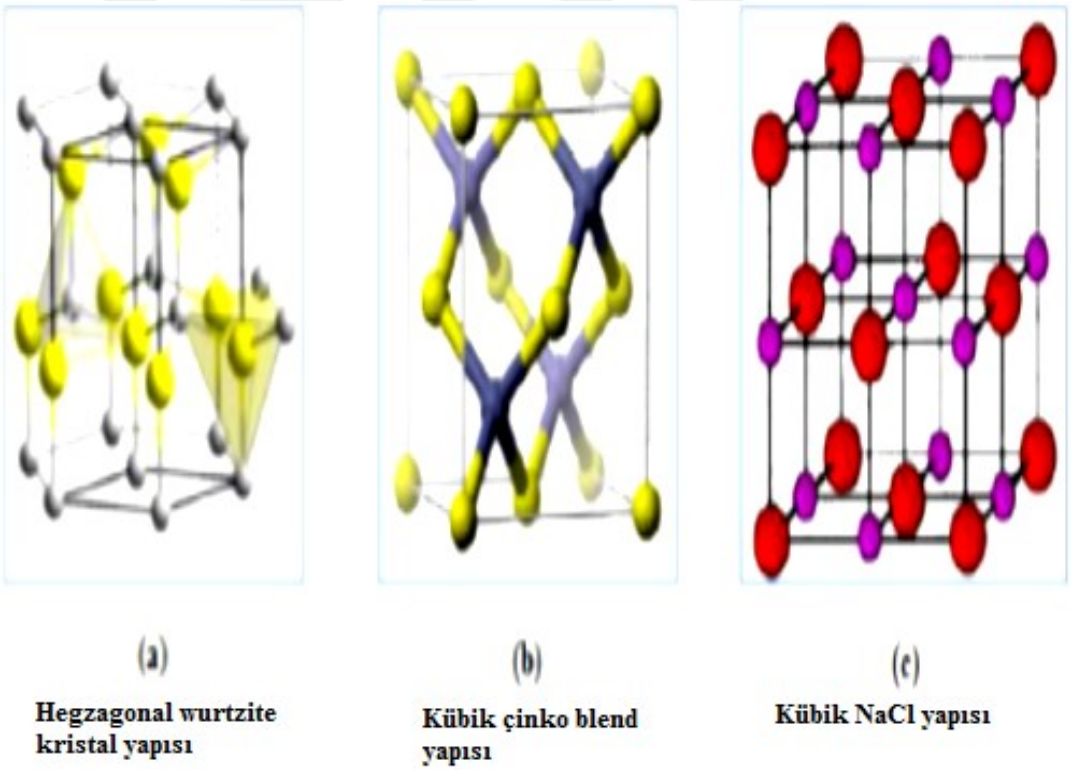
Burada;

T: Katmanın optik geçirgenliği.

Rs: Katmanın yüzey direncidir.

## 1.4. Çinko Oksit ( ZnO )

Çinko oksit, geniş kullanım alanı olan şeffaf yarı iletken bir taşıyıcı oksittir. Toksik değildir, suda çözünürlüğü düşüktür, kızılötesi bölgede görünür ışığa yüksek geçirgenliğe ve yansıtıcılığa sahiptir. n-tipi bir yarı iletken olup, iyi elektrik iletkenliğine ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir (Douayar, 2013). Çinko oksit, doğada toz veya katı kristal şeklinde bulunur. Üç kristal biçimden oluşur. Bunlar hegzagonal wurtzite, kübik ZnS ve nadiren gözlemlenen çok yüksek basınç altında ortaya çıkan kaya tuzu (kübik NaCl) yapılarıdır Şekil 1.6.'da gösterildiği gibi. Wurtzite kristal yapı, bu yapılar içerisinde en kararlı olan yapıdır ve bu yüzden daha genel rastlanır (Lekiket, 2008). Çinko oksit, kompakt bir altıgen kristal yapıya ve sabitleri olan bir birim hücreye sahiptir: a = 3.24 ve c = 5.20.




Şekil 1.6. Çinko oksitin kristal yapısı (Lekiket, 2008)

### 1.4.1. Fiziksel özellikler

Çinko oksit beyaz toz veya altıgen kristaller şeklindedir. Kokusuz ve tatsızdır. Isıtıldığında sararır, soğuduktan sonra tekrar beyazlaşır ve 1800 °C'ye ısıtıldığında süblimleşir. Kaplama kuvveti titanyum dioksit ve çinko sülfürün yarısıdır. Renklendirme kuvveti, alkali kurşun karbonatın 2 katıdır. ZnO wurtzite ve çinkoblend olmak üzere iki yaygın kristal formda bulunur. Asit, konsantre alkali hidroksit, amonyak ve amonyum tuzu çözeltisinde çözünür, ve su, etanolda çözünmez Çizelge 1.1.'de gösterildiği gibi.

Çizelge 1.1. Çinko oksit'in fiziksel özellikleri (Lekiket, 2008)

| **Özellik** | **Değer** |
|---|---|
| Örgü yapısı | Hegzagonal Wurtzite |
| Örgü parametreleri<br>a<br>c<br>u (c/a) | <br>0.32495 nm<br>0.52069 nm<br>1.602 (ideal hcp yapıda 1.633) |
| Yoğunluk | 5.606 g/cm$^3$ |
| Erime noktası | 1975 °C |
| Statik dielektrik sabiti | 8.656 |
| Yasak enerji band aralığı | 3.436 eV (0 K°), 3.20 eV (300 K°) |
| Molekül ağırlığı | Zn=65.38 gr, O=16 gr, ZnO=81.38 gr |
| Eksiton bağlanma enerjisi | 60 meV |
| Taşıyıcı konsantrasyonu<br>Katkısız<br>n-tipi<br>p-tipi | <br><106 cm$^3$<br>Maksimum >1020 cm$^{-3}$ elektron<br>Maksimum <1020 cm$^{-3}$ boşluk |
| e-hall mobilitesi<br>n-tipi yarıiletkenlerde<br>p-tipi yarıiletkenlerde | <br>200 cm$^2$/Vs<br>5-50 cm$^2$/Vs |
| Isıl iletkenlik | 25.2 W.m$^{-1}$.K$^{-1}$ |
| Optik geçirgenlik | Yaklaşık %80-%90 optik geçirgenlik |
| Elektriksel direnç | Yaklaşık $10^{-3}$-$10^{-5}$ Ω.cm |

### 1.4.2. Mikroskobik özellikler

Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri alaşımlama süreci, sedimantasyon yöntemleri ve sedimantasyon süresi gibi çeşitli faktörlerden dolayı (ZnO)'nun mikroyapısının birçok şekle sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır (Ibrahim, 2017; Marouy ve ark., 2015; Sivapriya ve Balasubramanian, 2017).

### 1.4.3. Elektriksel özellikler

Çinko oksit, doğrudan elektronik iletime ve yaklaşık 60 meV 'lik büyük bir bağ enerjisine sahiptir. Değişikliğin aşılama tipine ve oranlarına bağlı olması nedeniyle değişken iletkenlik ve dirençliliğe sahiptir. Araştırmalar 45.07 Ω.cm'lik bir değer elde eden (ZnO) direnç üzerine bir çalışma yürütürken, %1 indiyum ilavesi ile direncin 0.10 Ω.cm'ye düştüğünü ifade etmiştir (Taunk ve ark., 2015; Jacquilinereginamary ve Arunugm, 2017).

### 1.4.4. Optik özellikler

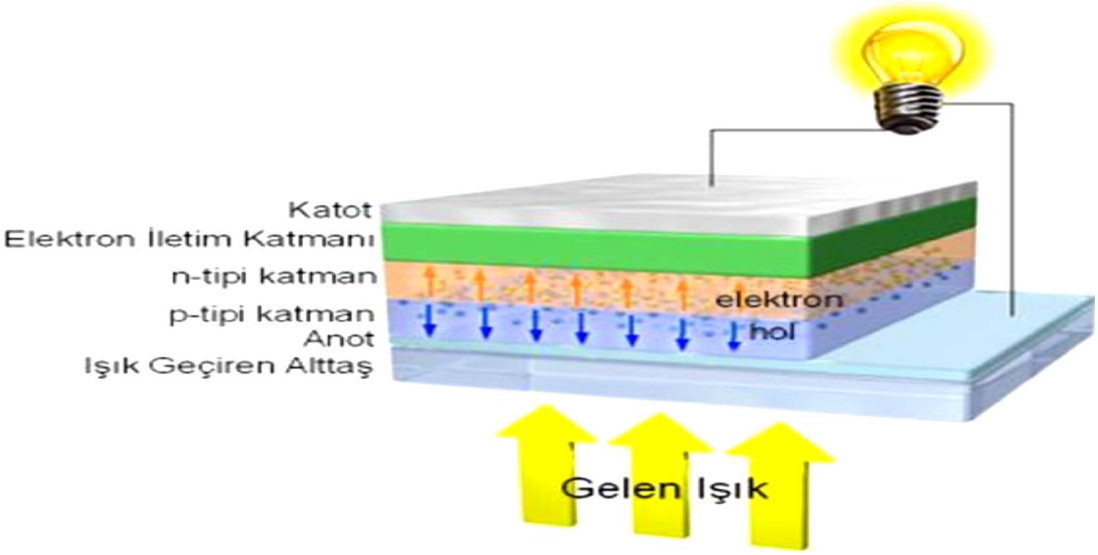
(ZnO) filmler görünür ve yakın kızılötesi bölgede yüksek geçirgenliğe sahiptir ancak bu geçirgenlik ultraviyole bölgesinde azalır. Çünkü görünür ışığın çoğunun nüfuz etmesine izin veren büyük bir enerji boşluğuna sahip olmasından dolayı bu geçirgenlik çeşitli koşullara göre değişir (Dawood ve ark., 2013). Deneysel çalışmalar, dönme hızının geçirgenlik spektrumu üzerinde bir etkisi olduğunu göstermiştir. Farklı hızlar için dönme kapsamı aracılığıyla (ZnO) filmleri biriktirirken, hem 2000 rpm hem de 3000 rpm'de %80' lik yüksek geçirgenlik ortaya çıkmıştır. Bu, membranların güneş pillerini yürütmek için şeffaf bir iletken elektrot olarak kullanılabileceğini gösterir. Bununla birlikte, 4000 rpm, 5000 rpm ve 6000 rpm (rpm: revolutions per minute) ile hazırlanmış filmlerde, geçirgenlik spektrumlarında film kalınlığında kontamine olmuş desenlerinin varlığından dolayı geçirgenlik %60'a düşmüştür.

### 1.4.5. (ZnO) Çinko oksit uygulamaları

ZnO, farklı özelliklere sahip, maliyeti düşük ve doğası gereği bol olan bir oksit olduğundan büyük ilgi görmüştür. Çinko oksidin endüstriyel ve teknoloji uygulamaları şöyle sıralanabilir.

#### 1.4.5.1. Güneş hücreleri

Güneş pilleri, Şekil 1.7.'de gösterildiği gibi güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürebilen yarı iletken malzemelerden yapılmış sistemlerdir. Işığın bu malzemeler üzerindeki etkisinden dolayı bu hücrelere düşen ışığın atomları tarafından emilmesi ve bu enerji malzemede bulunan serbest elektronları uyarması, böylece elektronların değerlik bandından iletim bandına aktarılması ile gerçekleşmektedir. Bu hücrelerin verimliliğinin, etkili yüzey alanını genişletmek ve ışıkla etkileşimi arttırmak için yarı iletkene n-tipi ince filmler dahil ederek artırılabileceği, ayrıca ışık emilim spektrumunu maddelerle çözerek genişletebileceği ve böylece bu hücrelerin verimini artırabildiği ifade edilmiştir (Bouhssira, 2013).




Şekil 1.7. Organik güneş pili (Bouhssira, 2013)

### 1.4.5.2. Gaz sensörleri

Gaz sensörleri, ortamda bulunan gazların varlığını belirlemek için kullanılan gaz tespit aygıtlarıdır (Elbeyli ve ark., 2014). Gaz sensörleri ile ilgili çalışma (Bardeen, 1947; Brattain ve Bardeen, 1948), tarafından metal oksit yarı iletkenlerinin yüzeyindeki gaz moleküllerinin etkileşimi nedeniyle elektriksel davranışlardaki değişiklikleri incelemeleri ile başlamıştır. Son zamanlarda ise, iç ve dış ortamdaki hava kalitesinin izlenmesi, uçucu organik bileşiklerin ve endüstriyel alanda salınan toksik kimyasalların denetlenmesi gibi çeşitli uygulamalardaki önemi nedeniyle vazgeçilmez hale gelmiştir (Majhi ve ark., 2018). Günümüzde çevre kirliliği ölçüm ve emisyonunda, fabrika, maden, laboratuvar, hastane, ev gibi ortamlarda gaz varlığının belirlenmesi amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Geniş bir bant aralığına sahip (Eg = 3.37 eV), n-tipi bir metal oksit yarı iletken algılama malzemesi olan çinko oksit (ZnO)'in $NH_3$ (Amonyak), $O_3$ (Ozon), $NO_2$ (Nitrit), CO (Karbonmonoksit), $CO_2$ (Karbondioksit), $H_2$ (Hidrojen), etanol ve diğer türler gibi gazlara karşı belirgin bir gaz hassasiyeti olduğu bilinmektedir.

### 1.4.5.3. Işık yayan diyotlar

Işık yayan diyotun kısaltması olarak LED ile sembolize edilir (light_emitting diode). Elektrik enerjisinin doğrudan ışık parçacıklarına (fotonlar) dönüştürüldüğü birkaç şeffaf oksit katmanından oluşur. Çinko oksit, 60 meV'lik yüksek bir uyarma enerjisine sahip olduğu için özellikle mavi yayan LED uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu LED'deki ışık yayma prensibi, n tabakasından gelen elektronların ve p tabakasındaki deliklerin aktif tabakaya gitmesine, ışığı birleştirip yaymasına neden olan bir elektrik potansiyelinin uygulanmasından kaynaklanmaktadır (Douayar, 2013).

## 1.5. Metal Katkısı

ZnO'nun kristal kafesine geçiş metali (TM: Transition metal) katkısı, onu görünür ışık-aktif bir fotokatalizör yapmak ve ZnO'nun bant boşluğunu ayarlamak için iyi bilinen stratejilerden biridir (Rehman ve ark., 2009; Wu ve ark., 2011). (TM) geçiş metali katkısı, ZnO konağın morfolojisini, partikülünü ve kristalit boyutunu değiştirebilir. (TM) katkısının ZnO büyümesini inhibe ettiği ve daha yüksek yüzey alanına sahip daha küçük nanoyapıların üretimine imkan tanımaktadır (Barick ve ark., 2010). Geçiş metali katkı maddeleri, tam olmayan d veya f orbitalleri nedeniyle sıklıkla kullanılmıştır (Peng ve ark., 2013).

# 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Manganez, ZnO nanoyapılarının optik özelliklerini değiştirmek ve fotokatalitik aktivitesini artırmak için kullanılan bir malzemedir. $Mn^{+2}$ yarıçapı, aynı katyonik yüke sahip $Zn^{+2}$ yarıçapına neredeyse yakındır, bu nedenle önemli kristal değişiklikleri olmadan ZnO kafesinde $Zn^{+2}$ kolayca değiştirilebilir (Ullah ve Dutta, 2008; Dodd ve ark., 2009; Xiao ve Ouyang, 2009; Mahmood ve ark., 2011; Shahmoradi ve ark, 2011; Voicu ve ark., 2013; Yang ve ark., 2013; Ahmad ve ark., 2014).

Yang ve ark. (2013), manganez katkılama yoluyla geniş soğurma bandının kaynağı, ZnO 6A1 temel durumundan 4A1, 4T2 ve 4E'nin $Mn^{+2}$ uyarılmış durumlarına d–d geçişine atfetmiştir.

Bazı araştırmacılar tarafından ZnO'nun hazırlama prosedürü sırasında Mn öncüllerinin eklenmesi nihai ürün morfolojilerini etkileyeceği ifade edilmiştir (Shahmoradi ve ark., 2011; Yang ve ark, 2013).

Bazı araştırmalar Mn katkısının önemli etkilerinden birinin kusur konsantrasyonlarındaki artışla, özellikle oksijen boşluğu ile ilgili olduğunu ve bu kusurların, ışıkla indüklenen elektron/delik çiftini ayırmak ve ömürlerini artırmak için yük taşıyıcı tuzakları görevi gördüğünü belirtmiştir. Mn katkılı ZnO'nun PL spektrumundaki yoğunluk azalması bu düşüncenin kanıtı olarak ifade edilmiştir (Ullah ve Dutta, 2008; Xiao ve Ouyang, 2009; Mahmood ve ark, 2011; Yang ve ark, 2013; Ahmad ve ark, 2014).

Mn katkılı ZnO'nun saf ZnO'dan daha iyi bir fotokatalitik aktivitesi olduğunu, katkılama miktarı ile fotokatalitik aktivitede bir azalma olduğunuda gösteren çeşitli makaleler bulunmaktadır (Barick ve ark., 2010; Rekha ve ark., 2010; Kaur ve Singhal, 2014). Dahası, Mn, ZnO nanopartikül büyümesi sırasında büyük bir suşu indüklemektedir ve buda daha yüksek yüzey alanı ve gelişmiş fotokatalitik aktiviteye

sahip küçük partiküllerin ve kristalitlerin oluşumuna neden olmaktadır (Dodd ve ark., 2009; Barick ve ark., 2010; Rekha ve ark., 2010; Ahmad ve ark., 2014). Ayrıca bazı araştırmalarda Mn katkı konsantrasyonu optimum değerden yüksekse, yakalanan taşıyıcıların ortalama mesafesi azaldığını ve Mn katkı alanları, fotokatalitik aktiviteyi azaltmak için verimli bir rekombinasyon merkezi görevi görebileceğini göstermiştir. Ek olarak, yüksek konsantrasyonlarda $Mn^{+2}$ iyonları, $Zn^{+2}$ bölgelerine ikame yerine MnOx türleri oluşturmak için kafes oksijenle daha kolay reaksiyona girmeyi tercih eder. MnOx oluşumu, Mn katkılı ZnO'nun enerji bandı aralığını arttırır ve görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteyi azaltır. Bu nedenle, Mn katkısı bazı raporlarda fotokatalitik aktiviteyi artırırken bazılarında azalmaktadır (Ullah ve Dutta, 2008; Yang ve ark., 2013).

Filmlerin hazırlanması işlemi sırasında kobalt iyonu eklenmesinin ZnO nanopartiküllerinin büyümesini engellediği ve fotokatalitik aktivitede tercih edilen daha yüksek etkili yüzey alanına sahip daha küçük partikül boyutu ürettiği bulunmuştur. Çok yüksek kobalt katkı konsantrasyonunun daha yüksek konsantrasyonda oksijen boşlukları oluşturabileceği ve (e/h) elektron/delik çifti için rekombinasyon merkezleri olarak işlev görebileceği ifade edilmiştir (Xiao ve ark., 2007; Xu ve ark., 2010; Thennarasu ve Sivasamy, 2013; Kuriakose ve ark, 2014; Rajbongshi ve Samdarshi, 2014).

Kobalt katkısının oldukça aktif ZnO görünür ışığa duyarlı fotokatalizörlerin hazırlanmasına da büyük katkı sağladığı ve etkili $Co^{+2}$ iyonik yarıçapı $Zn^{+2}$ 'dan biraz daha küçük olması nedeniyle $Co^{+2}$, kafes yapısında önemli bir bozulma olmaksızın kolayca $Zn^{+2}$ bölgelerine değiştirilebileceği çeşitli araştırmacılar tarfından ifade edilmiştir (Thennarasu ve Sivasamy, 2013; Lima ve ark., 2014; Rajbongshi ve Samdarshi, 2014).

Kobaltın ZnO kafesine dahil edilmesi ise optik soğurma kenarında görünür ışık bölgesine doğru kaymaya ve bant aralığı enerjisinin daralmasına yol açtığı ve ayrıca bant aralığındaki daralma, $Co^{+2}$ iyonlarının lokalize d elektronları ile ZnO bant elektronları arasındaki s–d ve p–d değişim etkileşimlerine atıfta bulunduğu

ifade edilmiştir (Xiao ve ark., 2007; Qiu ve ark. 2008; Xu ve ark., 2010; He ve ark., 2012; Jang ve ark., 2012; Kuriakose ve ark., 2014; Lima ve ark., 2014; May ve ark., 2014; Rajbongshi ve Samdarshi, 2014).

Natsume ve Sakata (2000), sol-jel spin kaplama tekniği ile hazırlanan çinko oksit filmin d.c elektriksel iletkenliğini ve optik özelliklerini incelemiştir. İletkenliğin sıcaklığa bağımlılığının, iletim bandındaki elektron taşınmasının, 250 ila 300 K arasındaki sıcaklıklar için donör elektronların termal uygulamasından kaynaklandığını gösterdiğini ve 250 K'nin altındaki sıcaklıklar için filmlerde en yakın komşu atlamalı iletkenlik baskın olduğunu ifade etmiştir.

Keskenler ve ark. (2012), 0.25, 0.50 ve 0.75 mol pct'lik katkısız ZnO ve Mn katkılı ZnO (MZO) filmleri sol-jel spin-kaplama tekniği ile cam yüzeyler üzerine biriktirmiş ve Mn katkısının ZnO'nun yapısal, morfolojik ve optik özellikler üzerindeki etkisini araştırmışlardır. XRD sonuçları, filmlerin polikristal yapıda wurtzit yapısına sahip olduğunu ve filmlerin tüm numuneler için (002) tercihli yönelmeye sahip şiddetli bir kırınım pikine sahip olduklarını belirtmişlerdir. Katkısız ZnO (100), (101), (102), (110), (103), (112) ve (004) gibi daha az yoğunluğa sahip diğer kırınım pikleri göstermiş, ayrıca MZO ince filmlerin kafes parametre değerleri katkısız ZnO'nun kinden daha düşük bir değerde elde edilmiştir. Artan Mn mol yüzdesi ile tane boyutlarında bir azalma gözlenmiştir. Optiksel geçirgenlik değerlerinin 405 nm dalga boyunda katkısız ZnO için %82 ve MZO için sırasıyla 0.25, 0.50 ve 0.75 mol pct ile %80, 78 ve 75 olduğu bulunmuştur. Optik bant aralığı değerleri ise 3.287 den 3.270 eV'ye düştüğü ifade edilmiştir.

Caglar (2013), nanoyapı ZnO ve ZnO:Co filmleri, borofloat cam alttaşlara sol-jel spin kaplama tekniği kullanılarak biriktirmiş, kobalt katkı maddesinin filmlerin kristal yapısı ve yönelimi üzerindeki etkilerini araştırmak için X-ışını kırınımı (XRD) kullanmıştır. XRD gözlemleri, ZnO filmin kristal kalitesinin artan kobalt içeriği ile azaldığını göstermiştir. Kobalt birleşiminin yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden açıkça gözlemlenmiş olup %3 kobalt katkılı nano yapılı ZnO filminin kimyasal bileşimi X-

ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile doğrulanmıştır. ZnO'nun kobalt ile katkılanması, partikül boyutunda ve kristallikte bir azalmaya neden olurken, Burstein-Moss etkisine göre değişen bant aralığında bir artışa neden olduğu ifade edilmiştir. Filmlerin kırılma indisi ve sönme katsayısı gibi optik sabitleri, geçirgenlik ve yansıma spektrumları kullanılarak belirlenmiş, Van der Pauw yöntemi kullanılarak hesaplanan filmlerin tabaka direnci, önce yaklaşık iki kat arttığı ve sonra azalma eğilimi gösterdiği belirtilmiştir.

Sivakumar ve ark. (2014), sol-jel yöntemi ile cam yüzeyler üzerinde biriktirilmiş ve 350 ºC, 450 ºC ve 500 ºC' de değişen sıcaklıklar kullanılarak tavlanmış ZnO nanoyapıları incelemişlerdir. Farklı tavlama sıcaklıklarının ZnO ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerindeki etkisini, sırasıyla X-ışını kırınımı ve UV-Vis spektroskopisi kullanılarak araştırmışlardır. ZnO ince filmlerinin c ekseni yönelimi tavlama sıcaklıkları arttıkça arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca, Manyetik özellikleri oda sıcaklıklarında Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM) kullanılarak analiz etmişlerdir. UV-Vis çalışmalarından kristal boyutu küçüldüğünde tavlama sıcaklığı artar ve buna bağlı olarak bant aralığı değerleri arttığını belirtmişlerdir.

Vijayaprasath ve ark. (2014), saf ve geçiş metali (TM = Ni,Mn,Co) katkılı çinko oksit (ZnO) ince filmler, %0.03 mol geçiş metalleri konsantrasyonu ile sol-jel spin kaplama yöntemi ile hazırlanmışlardır. X-ışını kırınım çalışmaları, filmlerin polikristal yapısını altıgen wurtzit yapısının varlığını ortaya çıkarmış olduğunu, UV geçirgenlik spektrumları, görünür bölgede tüm filmlerin oldukça şeffaf olduğunu ve katkılı ZnO ince film olması durumunda, kristalli kusurların ve tane sınırlarının varlığından dolayı mor bölgede d-d geçişi gözlendiğini ifade etmişlerdir. Ultraviyole ve kızıl ötesine yakın elektronik geçişler gözlenmiş, bu da geçiş metalinin ZnO bölgesine katkılanmasıyla güçlü bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur. Yeşil, mor ve kırmızı bölgelerde gözlenen ışıldama, farklı oksijen boşlukları, oksijen interstisyel ve yüzey morfolojisine bağlı olarak büyük ölçüde katkı elemanlarına bağlıdır. İnce filmlerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Enerji dağıtıcı X-ışını analizi (EDX), TM katkılı ZnO ince filmlerinin stokiyometrik

bileşimini doğrulamış ve ayrıca oda sıcaklığında manyetik ölçümler ile ince filmlerin iyi tanımlanmış ferromanyetik özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir.

Çavaş (2017), sol-jel spin-kaplama yöntemi ile ZnO ya %0.01 Mn ilave etmiş ve p-Si üzerinde büyütme gerçekleştirmiştir. İnce filme katkılanan %0.01 Mn oranının ZnO yapısının optik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. İlk olarak ince filmin morfolojik yapısı atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak incelenmiştir. Mikroskopi incelemeleri sonrası yüzey yapısının homojen olduğu ve pürüzlülük ve lif boyutunun ise sırasıyla 27.2–33.6 ve 0.595–0.673 nm arasında değiştiği belirtilmiştir. Optik özellikler ise ultraviyole görünür (UV-Vis) spektrofotometre ile karakterize edilmiş ayrıca ışık yoğunluğunun fotodiyotun birleşme özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Fotodiyotun akım-voltajı (I–V) karanlıkta ve farklı aydınlatma yoğunluklarında ölçülmüştür.
Elde edilen sonuçlar, aydınlatma yoğunluğu ile fotodiyot akımının $6.41\times10^{-7}$ 'den $5.32\times10^{-4}$ A'ya yükseldiğini göstermiş ve aydınlatma altındaki fotoakımın karanlık akımdan daha yüksek olduğu ifade edilmiştir. Fotodiyotun bariyer yüksekliği ve ideallik faktörünün sırasıyla 0.74 eV ve 5.3 olduğu termiyonik emisyon modeli kullanılarak I–V grafiği incelenmiş ve ayrıca, apasitans-voltaj (C–V) farklı frekanslarda ölçülmüştür. Sonuçların, Mn katkılı ZnO ince filmin ışığa duyarlı olduğunu ve bu özelliğinden dolayı fotodiyot ve fotosensör olarak farklı optoelektronik uygulamalar için kullanılabileceğini göstermiştir.

Temel ve ark. (2017), sol-jel döndürerek kaplama tekniği kullanarak ZnO ince filmler cam alttaş üzerinde biriktirmiş ve üretilen ince filmleri farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlamıştır. Kaplama parametreleri değiştirilerek üretilen ince filmlerdeki en iyi kristalleşme şartlarını X-Işını Kırınımı (XRD) ile belirlemişlerdir. Ayrıca üretilen filmlerin yüzeysel ve optiksel özelliklerini sırasıyla, Alan Emisyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve Görünür Işık Spektroskopisi (UV-Vis) kullanılarak karakterize etmişlerdir. Filmlerin hazırlanmasında tercih edilen deney parametrelerinin ve tavlama sıcaklığının ince filmlerin kristalleşmesi üzerinde etkili olduğunu belirletmişlerdir.

Farooqi ve Srivastava (2019), çinko oksit (ZnO) ince filmleri, açık atmosferde 300, 400, 500 ve 600 ºC tavlama sıcaklıklarında, basit ve ucuz, çok aşamalı sol-jel spin kaplama yöntemi kullanılarak cam yüzey üzerine biriktirmiştir. Ayrıca, tavlamanın ZnO ince filmlerin yapısal, fotolüminesans ve fotoiletkenlik özelliklerine etkisi sistematik olarak incelemiştir. X ışını kırınım deseni, tüm ZnO ince filmlerinin altıgen wurtzit yapısına sahip polikristal olduğunu, Taramalı elektron mikroskpisi, ZnO nanofibröz yapının oluşumunu gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca, ZnO ince filmlerin fotolüminesans özellikleri, oda sıcaklığında fotolüminesans spektroskopisi ile incelenmiştir. Fotoiletkenlik özellikleri, fotoakımın ve karanlık akımın gerilime bağımlılığı ve ayrıca fotoakımın zamanla çözümlenmiş yükselmesi ve azalması gibi çeşitli parametreler açısından incelenmiştir. Periyodik aydınlatma altında yükselme ve bozulma spektrumları, tekrarlanabilir ve kararlı foto-yanıt gösterdiği, sentezlenen ZnO ince filmin UV–Vis fotodedektörlerde potansiyel kullanımının olduğu ifade edilmiştir.

Li ve ark. (2020), ZnO için, geçiş metali katkısının, fotoelektrik performansını iyileştirmek için güçlü araçlardan birisi olduğunu ifade etmiş ve çalışmalarında, düşük maliyetli bir sol-jel yöntemi kullanarak farklı kalınlıklarda ve farklı katkı konsantrasyonlarında mangan katkılı ZnO ince filmler üretilmiştir. Araştırma sonucu, artan manganez katkılama konsantrasyonu ile çinko oksit kristalleşmesinin azaldığını göstermiştir. Dahası, UV-Vis absorpsiyon katsayısı, enerji açığı (Eg) azaldıkça ve Urbach enerjisi (Eu) katkı oranı arttıkça artmıştır. 380 nm'nin altındaki çekirdek emisyon bölgesinde ve 440-600 nm'lik kusur emisyon bölgesinde, ZnO'nun %1.5 oranında katkılı manganez en güçlü emisyonu göstermiş, bu nedenle aşırı katkılamanın ZnO'nun fotolüminesansını azaltacağı ifade edilmiştir. Bununla birlikte, 380-440 nm kusur emisyon bölgesinde, saf ZnO, artan katkı konsantrasyonu ile kademeli olarak azalan en yüksek emisyonu gösterdiği, film kalınlığı arttıkça, ZnO'nun kristalleşme özelliklerinin iyileştiği, ancak UV absorpsiyon katsayısının azalmasına ve daha fazla çatlak oluşumuna neden olduğu belirtilmiştir.

Xie ve ark. (2020), çalışmalarında sol-jel yöntemi ile Mn katkılı ZnO filmler (MZO) hazırlanmıştır. Sonuçlar, Mn katkısının kristal kalitesinde bozulmaya neden olduğunu, foto akım ve karanlık akımın aynı anda azaldığını, ancak düşük katkı modunda (%1.5), filmin tepki süresinin büyük ölçüde iyileşme gösterdiğini (yaklaşık 100 saniyeden 10 saniyeye kadar) ve foto akımın çok kararlı olduğunu ifade etmişlerdir. Katkı konsantrasyonunu daha da artırarak, fotoakım ve karanlık akımın azalmaya devam ettiğini belirtmişlerdir.

Tüm bu çalışmalar göstermekteki günümüzde ZnO, çeşitli yeni cihazlarda olası uygulamaları nedeniyle dünya çapında araştırmacıların sürekli dikkatini çeken II-VI oksit malzemelerinin en çok çalışılan malzemelerinden biri olmaktadır.
Son yıllarda yapılan çalışmalar arasında büyük bir ivme kazanan ZnO temelli ince filmler, elektronik cihaz teknolojisinde önemli bir yere sahiptir. Her gün yeşil kalan değerli bir malzeme olan çok geniş bir kullanım alanına sahip olan çinko oksitten tam performanslı bir malzeme elde etmek içinse çalışmalar halen devam etmektedir.

# 3. MATERYAL ve YÖNTEM

## 3.1. ZnO İnce Filmlerin Hazırlanması

Kobalt ve Mangan katkılı ZnO ince filmler, sol-jel döndürme kaplama yöntemi kullanılarak cam alttaşlar üzerinde biriktirilmiştir. Kullanılan oranlar Çizelge 3.1.'de verilmektedir. Başlangıç materyali ve stabilizatör olarak çinko asetat dihidrat [$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$] ve monoetanolamin [$C_3H_9NO_3$] (MEA), çözücü olarak izopropanol [$C_3H_8O$] kullanılmıştır.

İlk olarak çinko asetat dihidrat oda sıcaklığında MEA ve izopropanol karışımı içerisinde çözüldü. Bu karışım bir manyetik karıştırıcı kullanılarak 400 rpm 50 °C'de 30 dakika karıştırıldı ve homojen bir çözelti elde edildi. Bu aşamada çinko asetat çözeltisine belirtilen oranlarda kobalt ve mangan eklenerek karıştırma işlemine 1 saat daha devam edildi.



Şekil 3.1. Sollerin hazırlanması

Çizelge 3.1. Film konsantrasyonları

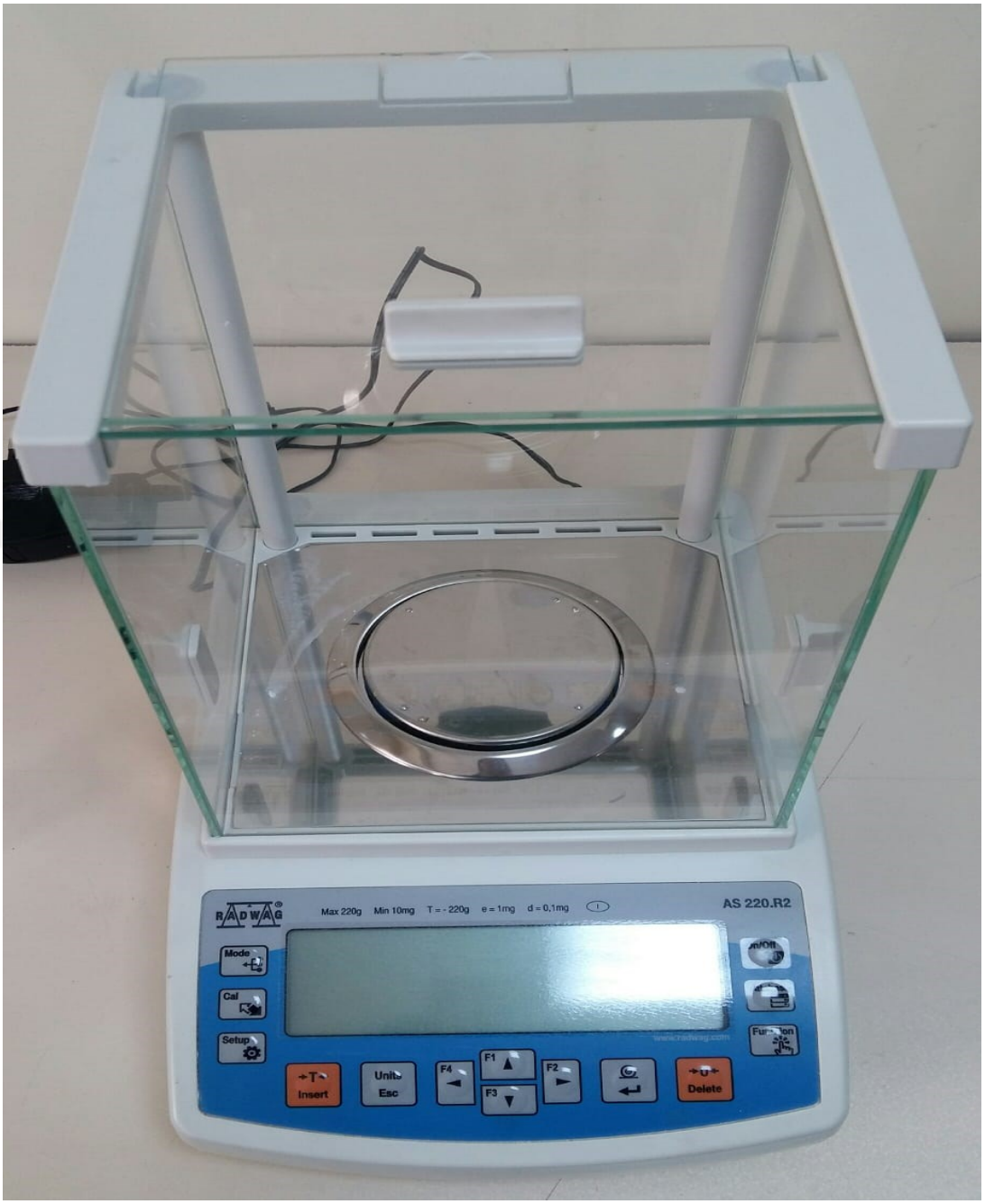
| Film kodu | Film kompozisyonu | Mangan (%) | Mangan (gr) | Kobalt (%) | Kobalt (gr) |
|---|---|---|---|---|---|
| 00ZnO | Saf | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 14ZnO | %0 Co-%5 Mn | 5 | 0.01646 | 0 | 0 |
| 23ZnO | %1 Co-%4 Mn | 4 | 0.01317 | 1 | 0.003292 |
| 32ZnO | %2 Co-%3 Mn | 3 | 0.009876 | 2 | 0.006584 |
| 41ZnO | %3 Co-%2 Mn | 2 | 0.006584 | 3 | 0.009876 |
| 50ZnO | %4 Co-%1 Mn | 1 | 0.003292 | 4 | 0.01317 |
| 05ZnO | %5 Co-%0 Mn | 0 | 0 | 5 | 0.01646 |

Beş farklı katkı konsantrasyonu (ağırlıkça %1, 2, 3, 4, 5) kullanılarak 7 farklı film elde edildi. Bu karışımlar jelleşmesi için 1 gün bekletildi.

Cam altlıklar elmas uç ile 25x25 mm ölçülerinde kesildi. Elde edilen cam altlıklar ultrasonik banyo için sabun ve su ile ön temizliği yapılıp, daha sonra sırasıyla aseton, izopropanol alkol ve saf su ile 10'ar dakika ultrasonik banyoda temizlendi. Son olarak normal gözlük bezi ile kurulanıp biriktirme (kaplama) işlemine hazır hale getirildi.



Şekil 3.2. Hazırlanan cam altlıklar




Şekil 3.3. Hassas terazi




Şekil 3.4. Spin kaplama cihazı

Oluşan jeller spin kaplama cihazı kullanılarak 3000 rpm de alttaşlar üzerinde biriktirildi ve 200 °C de tavlandı.

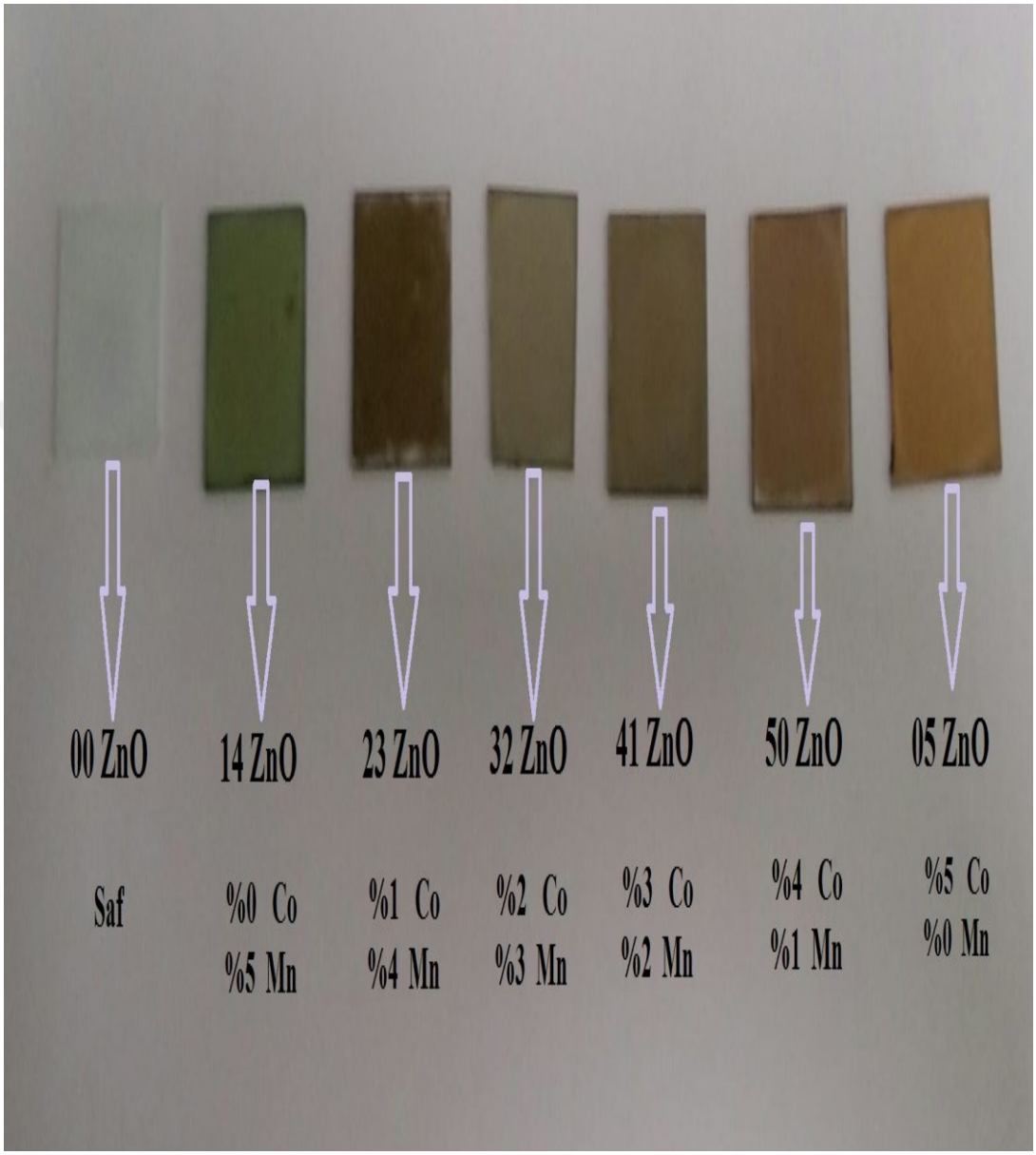



Şekil 3.5. İnce film hazırlama süreci



Şekil 3.6. Numunelerin soğutulması

Bu işlemler 10 kez tekrarlandı ve 10 kat kaplanan filmler 500 °C 'lik fırında sinterlendi.



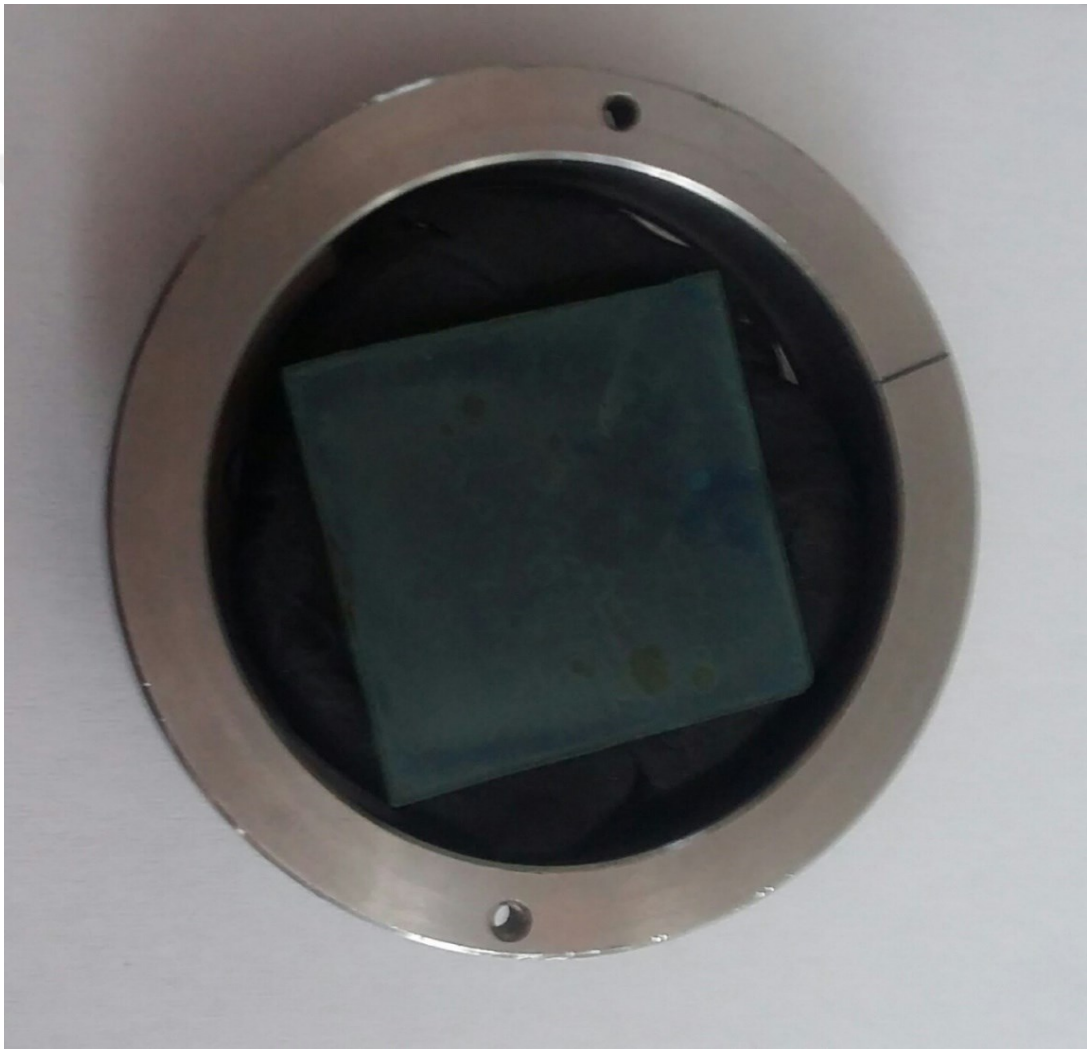

Şekil 3.7. Üretilen filmlerin görünüşü




Şekil 3.8. İnce filmlerin sinterlendiği fırın

## 3.2. XRD

Hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri Harran Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde (HÜBTAM) bulunan Rigaku marka (Rigaku Dmax 2000) marka X-ışını toz difraktometresinde 0.01 tarama modunda 5-90° açı aralığında alındı (Şekil 3.10.). Kırınım desenleri Jade 6.0 programı ile veri tabanları karşılaştırılarak indislendi.



Şekil 3.9. XRD ölçümü için ön hazırlık




Şekil 3.10. X-ışını toz kırınım deseninin alındığı cihaz

## 3.3. SEM

Hazırlanan filmlerin yüzey özelliklerini ve film kalınlığını belirlemek için üniversitemiz bünyesinde bulunan Zeiss Evo marka Taramalı elektron mikroskopisi SEM cihazı kullanılarak 15.00 KV(KiloVolt) EHT ile 10.00 K(Kere) büyütmede alınmıştır (Şekil 3.12.).



Şekil 3.11. SEM ön hazırlık



Şekil 3.12. SEM cihazı

### 3.4. UV-Vis

Filmlerin elektronik absorpsiyon spektrumları, 200-900 nm aralığındaki bir T80+ UV-Vis spektrofotometre (PG Instruments Ltd) kullanılarak (Kahramanmaraş sütçü imam üniversitesi, Uskim) alınmıştır.

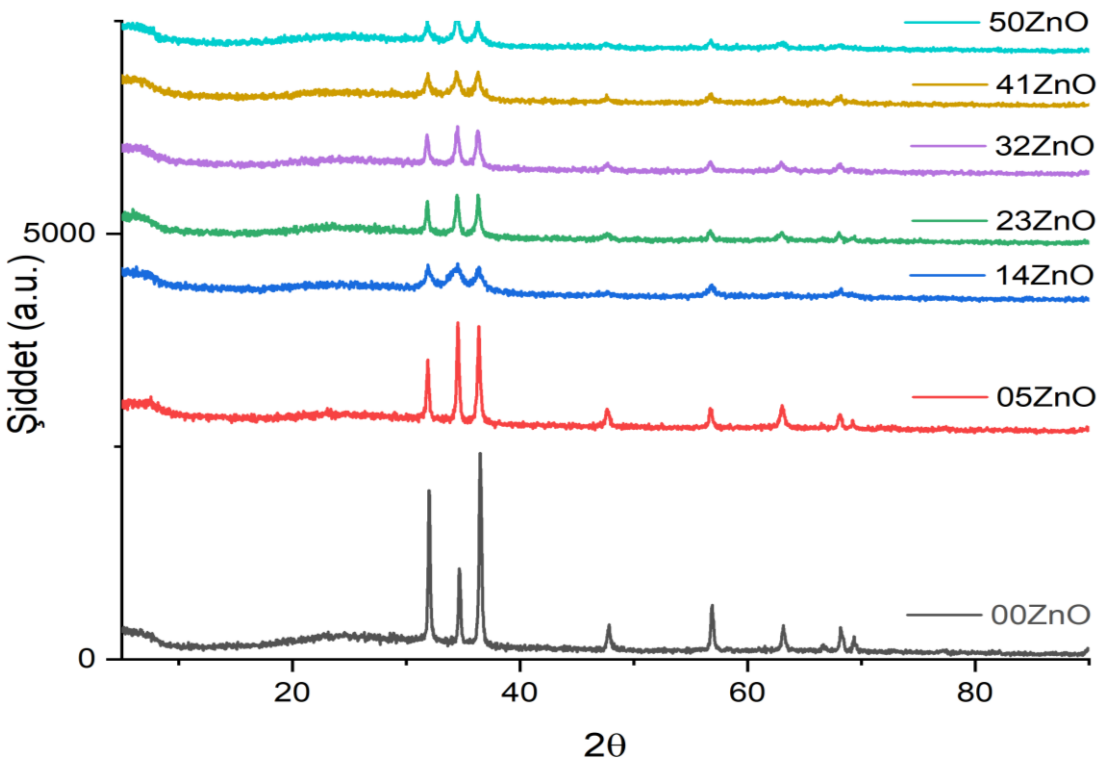


Şekil 3.13. UV-Vis spektrofotometre

# 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

## 4.1. XRD

Şekil 4.1., biriktirilmiş saf ZnO, Mangan ve Kobalt katkılı ZnO filmlerinin X-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. Tüm pikler (010), (002), (011), (012), (110), (013), (112) miller indislerine sahip altıgen yapılı wurtzit çinko oksit ile iyi indekslenmiştir. Tüm filmlerde Mn veya Co'a ait hiçbir kırınım tepesi gözlenmemiştir. Kobalt ve Mangan katkısı ile (010), (002), ve (011) piklerinin şiddetlerinde önemli derecede bir azalma meydana gelmiş ve spektrumda bulunan bazı pikler Kobalt veya Mangan katkısına bağlı olarak kaybolmuştur. (Co,Mn) ortak katkılı ZnO nanokristalin filmlerde tespit edilen ikincil fazlar bulunmadığından, $Co^{2+}$ ve $Mn^{2+}$ katkı maddeleri ya $Zn^{2+}$ 'nın yerini almış veya ZnO konak yapısında gözle görülür bir değişiklik olmaksızın ara sitelerin içine entegre edilmiş olduğu düşünülmektedir (Yahmadi, 2020).




Şekil 4.1. Saf ve (Co,Mn) katkılı ZnO filmlerin X-ışını kırınım deseni

Filmlerin tane büyüklüğü değeri (D) Debye-Scherrer bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1.). Filmlerin elde edilen tane büyüklüğü değerleri genel olarak nm seviyesinde elde edilmiştir. Bu değerlerde katkı oranına bağlı olarak düzenli bir artış veya azalış görülmemiştir. Ancak, bu sonuçlara göre, (Co,Mn) içeriğinin (D) değeri üzerinde önemli bir etkisinin olduğu açıktır. D, katkısız ZnO numunesi için 311.9 nm'ye ve (Co,Mn) birlikte katkılı ZnO numuneleri için 45.2–333.9 nm'ye eşittir. 05ZnO katkısında (yani en fazla kobalt oranında) en büyük değere sahipken (333.89 nm), 14ZnO katkısında en küçük değere (45 nm) sahip olduğu görülmüştür. (Co,Mn) katılmasıyla tane boyutunda meydana gelen azalmanın, $Co^{2+}$ ve $Mn^{2+}$ katkı maddelerinin varlığı ile indüklenen ZnO nanokristal filmlerin büyüme hızındaki bir azalma ile birlikte çekirdeklenme hızındaki bir azalmanın yanı sıra, konukçu ZnO kafesindeki yabancı safsızlıklar tarafından oluşturulan bozulmadan kaynaklandığı ileri sürülmüştür (Yahmadi, 2020).

Filmlerin hesaplanan örgü parametreleri aynı tablo içerisinde verilmiştir. Katkı oranı farklılaştıkça örgü parametrelerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Bu değişim kristal büyümesi sırasında farklı türde dislokasyonlar veya kusurların oluşabilmesi ve dolayısıyla yapıda boşluklar ve oryantasyon bozukluğu gibi kusurların ortaya çıkmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Korshunov ve Shabanov, 2010).

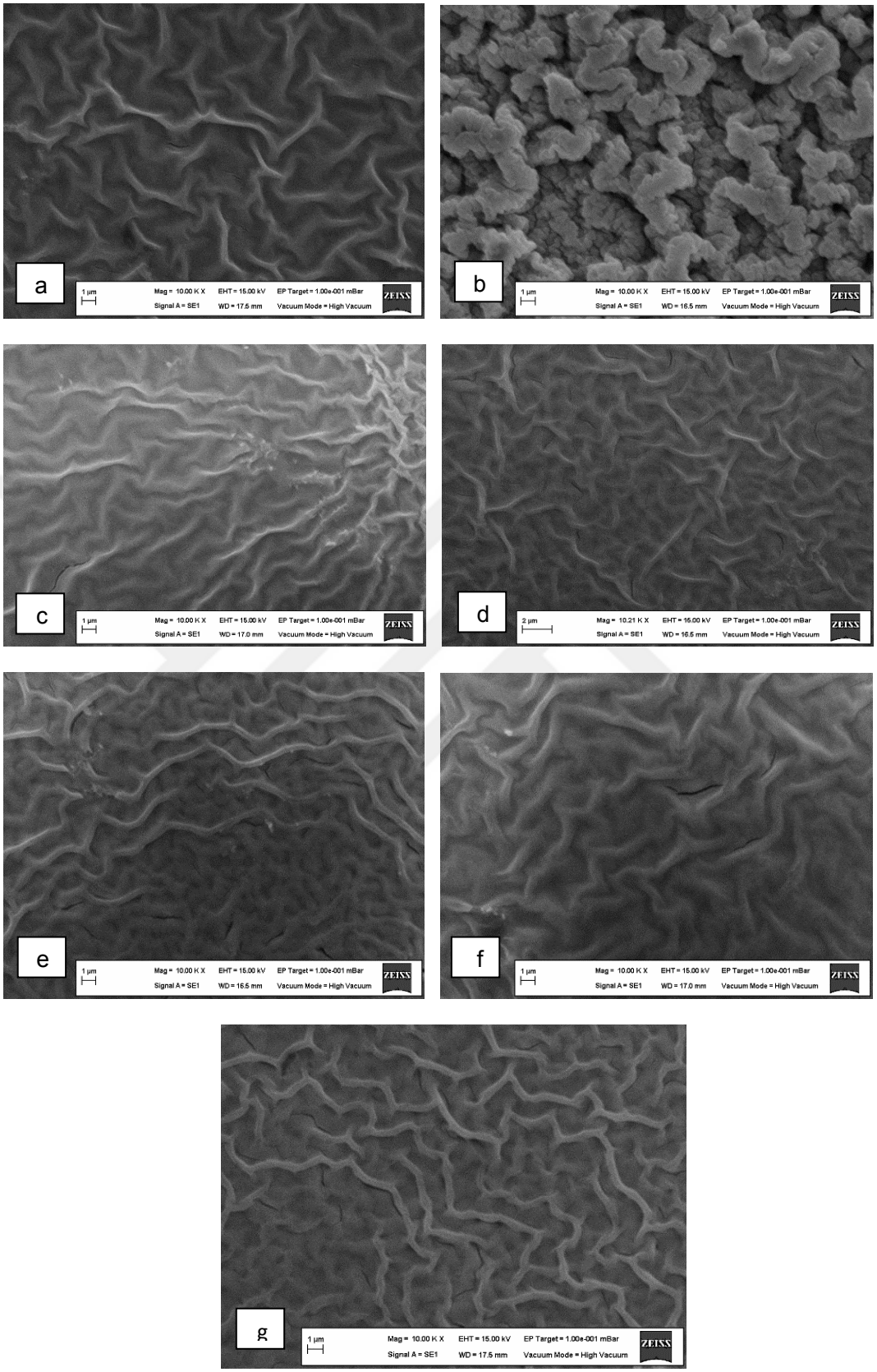
Çizelge 4.1. Hazırlanan filmlerin kalınlıkları, tane büyüklüğü, enerji bant aralığı ve birim hücre parametreleri

| Film kodu | Oran (%) | | Tane büyüklüğü (nm) | Film kalınlıkları (μm) | Birim hücre parametreleri | Eg (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mn | Co | | | | |
| 00ZnO | 0 | 0 | 311.9 | 4.09 | c=5.115<br>a=3.197 | 3.08 |
| 14ZnO | 1 | 4 | 45.2 | 2.73 | c=5.067<br>a=3.167 | 2.25 |
| 23ZnO | 2 | 3 | 241.2 | 4.73 | c=5.067<br>a=3.167 | 3.18 |
| 32ZnO | 3 | 2 | 180.9 | 2.73 | c=5.044<br>a=3.152 | 2.87 |
| 41ZnO | 4 | 1 | 87.7 | 2.20 | c=5.073<br>a=3.171 | 3.06 |
| 50ZnO | 5 | 0 | 115.8 | 2.12 | c=5.091<br>a=3.182 | 3.09 |
| 05ZnO | 0 | 5 | 333.9 | 3.49 | c=5.123<br>a=3.202 | 2.90 |

## 4.2. SEM

Mn ve Co katkılı ZnO ince filmlerin SEM ile incelenmiş mikroyapı görüntüleri Şekil 4.2.'de görülmektedir. Görüntüler 15.00 KV(KiloVolt) EHT değeriyle 10.00 K(Kere) büyütmede alınmıştır. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde Mangan ve Kobalt katkılı ZnO ince filmlerin kararlı yapıya sahip olduğu ve oda sıcaklığında cam alttaşa çok güçlü yapışma gösterdiği görülmüştür. Katkılı ZnO filmlerde kaplama sonrasında hafif çatlaklar gözlemlenmiştir. Ayrıca, katkısız ince filmde solucan tipi bir yapı varken (Co,Mn) katkılılarda nano elyaf benzeri bir yapı görülmüştür.

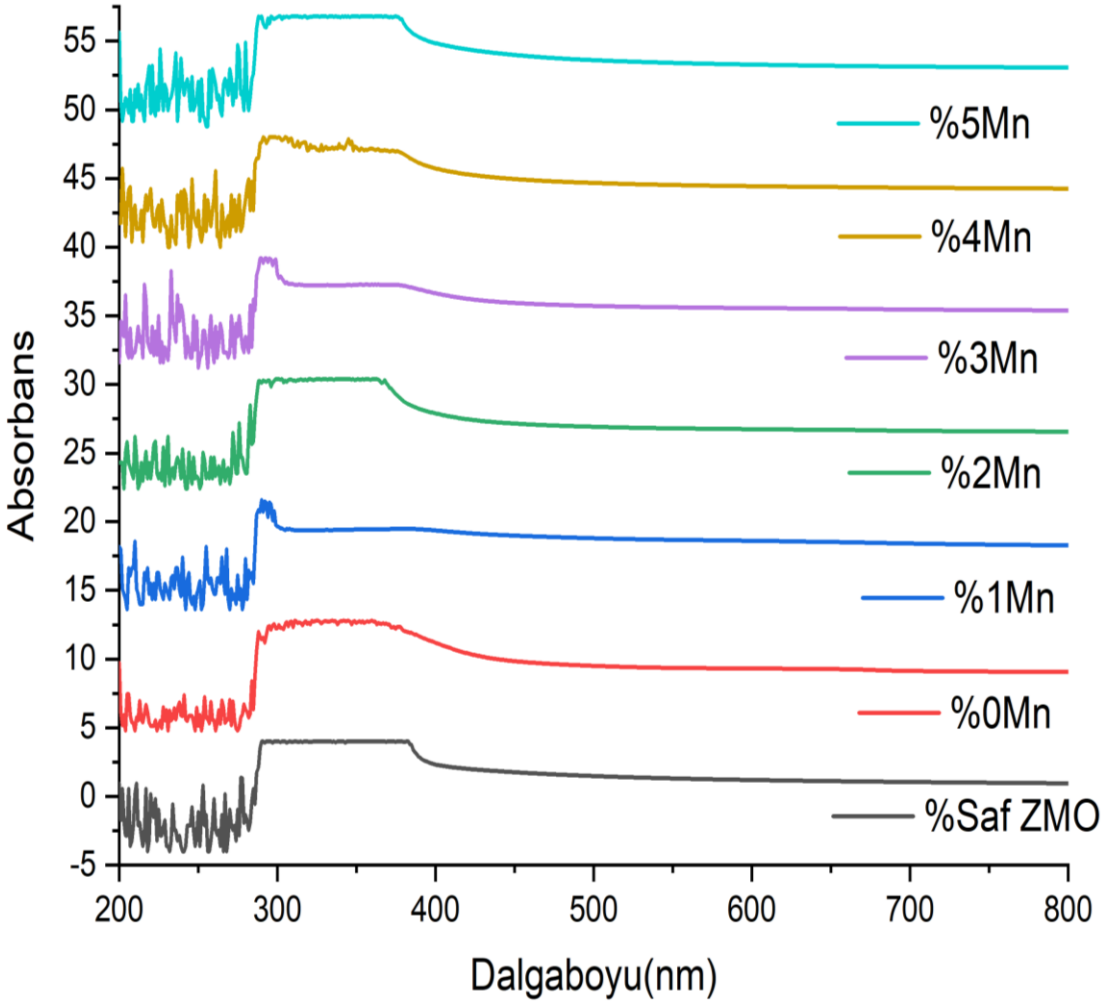
SEM incelemeleri ile ayrıca katkısız ve katkılı ince filmlerin kaplama kalınlıkları belirlenmiş ve filmlere ait kaplama kalınlığı değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Filmlerin kalınlıklarının 2.12-4.09 μm aralığında değişen bir değere sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca, tüm filmlerde kaplama sonrası elyaf kalınlığında bir azalma olduğu gözlemlenmiştir.




Şekil 4.2. (a) Saf ZnO, (b) 05ZnO, (c) 14ZnO, (d) 23ZnO, (e) 32ZnO, (f) 41ZnO ve (g) 50ZnO filmlerin SEM görüntüleri

### 4.3. UV-Vis

Mn ve Co katkılı çinko oksit filmlerinin optik özellikleri 200–900 nm aralığında yansıma spektrumları alınarak incelenmiştir. Şekil 4.3., çeşitli (Co,Mn) katkılı ZnO filmlerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Tüm filmlerin 300 nm civarında geniş bir absorpsiyon bandına sahip olduğu bulunmuştur. Gao ve ark., 400 nm'den daha az absorpsiyonun kırmızıya kayma absorpsiyonu olduğunu ve görünür ışıkla çalışan fotokatalistler için iyi bir aday olduğunu ifade etmişlerdir (Gao ve ark., 2013). (Co,Mn) katkısına bağlı olarak filmlerin UV tepe dalga boyu ve yoğunluğu herhangi bir değişiklik göstermemiştir.




Şekil 4.3. Filmlerin UV-Vis absorbsiyon spektrumları

Bant aralığı, bir katının elektriksel iletkenliğinde önemli bir faktördür ve esas olarak film kalınlığına, kristal boyutuna ve sıcaklığa bağlıdır. Filmlerin optik bant aralıkları Tauc'un ilişkisinden tahmin edilmiştir (Gao ve ark., 2013).

$$(\alpha h\nu) = A\left(h\nu - E_g\right)^{1/2} \quad (4.1)$$

Burada; A bir sabit, hν foton enerjisi ve α ise absorpsiyon katsayısıdır.

Tüm filmler için %1, %2, %3, %4 ve %5 oranlarında farklı (Co,Mn) katkıları ile hazırlanan tüm filmlerin optik bant aralığı Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Optik bant aralığı saf ZnO için 3.08 eV'dir ve tüm filmlerin enerji bant aralığı 2.25-3.18 eV arasındadır. Bu enerji bant aralığı değerleri Kobalt ve Mangan katkılarına bağlı olarak farklılık göstermiştir. Hazırlanan filmler 2.25 eV' luk en küçük enerji bant aralığı değerini %1 Mangan ve %4 Kobalt katkılı çinko oksit film için göstermiştir. Film kalınlığı ve partikül boyutun filmlerin enerji bant aralığı üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Demircan, 2021). Daha düşük parçacık boyutu, niceleme nedeniyle daha yüksek bir bant aralığına sahiptir. Kobalt katkılı ZnO filmlerin Eg bant aralığındaki daralmanın nedeni, bu filmlerin katkılamanın daha düşük emisyon enerjisine sahip yeni rekombinasyon merkezlerinin oluşumundan kaynaklanabilir.

# 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında saf, Co, ve Mn katkılı ZnO filmler üretilmiş, yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. XRD sonuçları hazırlanan filmlerin hekzagonal wurtzite yapıda olduğunu, Co ve Mn katkısına ait herhangi bir kırınım pikinin oluşmadığını ortaya çıkarmıştır. Ancak kırınım deseninde katkı oranına bağlı olarak kırınım piklerinde azalma veya kaybolma görülmüştür. Tane büyüklüğü değerleri dalgalı bir değişiklik göstermiş ama literatürle uyumu sonuçlar elde edilmiştir. SEM mikroyapı incelemeleri ise Kobalt ve Mangan katkısının yüzey düzgün bir şekilde tutunduğunu ve homojen olduğunu göstermiştir. UV-Vis analizi filmlerin 300 nm civarında geniş bir soğurmaya sahip olduğunu ve kristal kalitesinin iyi olduğunu göstermiştir. Bant aralıkları değerleri tane büyüklüğüne bağlı olarak dalgalı bir değişim göstermiş ve %5 Mangan katkısı için literatürden de beklenildiği gibi tane büyüklüğünde azalma ve buna karşın bant aralığı değerinde bir miktar artma göstermiştir.

**Bu çalışma sonrasında;**

- Sol-jel yöntemi ile jel hazırlama aşamalarında süre, sıcaklık, film kalınlığı kaplamadaki döndürme hızı ve ısıl işlem sıcaklığı gibi birçok parametre değiştirilerek farklı özellikteki filmler elde edilebilir. Elde edilen farklı numunelerin yapısal, optik, elektrik ölçümleri alınıp kıyaslama yapılabilir.
- Hazırlanan numuneler için katkı oranları değiştirilip farklı katkı oranlarının vereceği tepkiler ölçülüp kıyaslanabilir.
- Altlık olarak mikroskop camı dışında farklı altlıklar kullanılarak filmin altlık üzerinde büyüme şeklinin ve yapısının göstereceği değişiklikler araştırılabilir.
- Hazırlanan numuneler için farklı maddeler katkılandırılarak ölçümler alınıp kıyaslama yapılabilir. İnce film oluşturmanın yanı sıra toz şeklindeki numuneler hazırlanıp bu numunelerin vereceği tepkiler ölçülüp kıyaslama yapılabilir.

## KAYNAKLAR


ABBAS, B. A., 2009. The effect of annealing on the structural and optical properties of (ZnO) the films. University of Baghdad, M.Sc.Thesis, Baghdad, 29s.

AGARWAL, D. C., 2006. Journal of Applied Physics, 99(12): 123105-1.

AHMAD, M., AHMED, E., AHMED, W., ELHISSI, A., HONG, Z. L. and KHALID, N. R., 2014. Enhancing visible light responsive photocatalytic activity by decorating Mn-doped ZnO nanoparticles on grapheme. Ceram. Int., 40: 10085-10097.

ALDULAIMI, G. S. A., 2012. Preparing thin films from a polymer-coated laser layer and measuring their thickness. Ibn Al-Haytham Journal of Pure and Applied Sciences, 25(2): 9s.

ALKARKHI, N. M. A., 2012. Study of the structural and optical properties of (ZnO:Sn) membranes prepared by the thermochemical decomposition method. Diyala University, Master's degree, Diyala, 19 pp.

ALNUAIMI, A. D. A., ALZUBAIDI, A. M. D. and HAYAT, Z. H., 2009. A study of optical properties of stannate cadmium ($Cd_2$ $SnO_4$) thin films prepared by thermochemical spraying method. Journal of Engineering and Technology, 27(14): 220-227.

BADEKER, K., 1907. Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some met allic compounds. Ann. Phys., 22: 749s.

BARICK, K. C., SINGH, S., ASLAM, M. and BAHADUR, D., 2010. Porosity and photocatalytic studies of transition metal doped ZnO nanoclusters. Microporous Mesoporous Mater., 134: 195-202.

BALAMURUGAN, A., KANNAN, S. and RAJESWARI, S., 2002. Bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for biomedical application-invitro study trends biomater. Artif. Organs, 16(1): 18-20.

BENACHOUR, M. C., 2011. Elaboration and characterization of thin layers of $TiO_2$ doped with erbium, at different temperatures and thicknesses. Universite of Mentouri, Master's degree, Constantine, 24s.

BOUHSSIRA, N., 2013. Elaboration of thin zinc oxide films by evaporation and magnetron spraying and study of their properties. Universite of Constantine 1, Doctoral thesis, Constantine, 47pp .

BOULMELH, S., 2015. Elaboration and characterization of a deposit of thin layers of zinc oxide by spray pyrolysis. Universite of Brothers Mentouri, Master's thesis, Constantine, 35s.

BOUOUDINA, M., OMRI, K., ELHILO, M., ELAMIRI, A., LEMINE, O. M., ALYAMANI, A., HLIL, E. K., LASSRI, H. and ELMIR, L., 2014. Structural and magnetic properties of Mn doped ZnO nanocrystals. Physica, E56: 107-112.

CAGLAR, Y., 2013. Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies. Journal of Alloys and Compounds, 560: 181–188, www.elsevier.com/locate/jalcom.

CHOPRA, K., PAULSON, P. and DUTTA, V., 2004. Thin-film solar cells: an overview. Prog. Photovoltaics, 12(2-3): 69-92.

ÇAVAŞ, M., 2017. Investigation morphological, electrical, and optical properties of Mn doped ZnO thin film by sol gel spin coating method. Journal of Theoretical and Applied Physics, 11: 325–331, https://doi.org/10.1007/s40094-018-0274-3.

DAWOOD, Z. A., NAJM, L. A. and JAMIL, N. Y., 2013. Study of the effect of gamma rays and neutrons on the physical properties of zinc oxide membranes. Al-Rafidain Journal of Science, 24(4): 85-98.

DEMIRCAN, G., GURSES, E. F., ACIKGOZ, A., YALCIN, S. ve AKTAS, B., 2020. Effects of spin coating parameters on stress, electrical and optical properties of multilayer ZnO thin film prepared by sol-gel. Molecular crystals and liquid crystals, 709(1): 61–69.

DODD, A., MCKINLEY, A., TSUZUKI, T. and SAUNDERS, M., 2009. Tailoring the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide by transition metal oxide doping. Mater. Chem. Phys., 114: 382-386.

DOUAYAR, A., 2013. Contribution to the study of the structural, optical and electrical properties of thin layers of zinc (ZnO) oxide dope (Fluorine, Indium, Aluminum and Neodymium). Mohammed V University, Doctoral thesis, Agdal, 62s.

EBOTHÉ, J., ELHICHOU, A., VAUTROT, P. and ADDOU, M., 2003. Flow rate and interface roughness of zinc oxide thin films deposition by spray pyrolysis technique. Journal of Applied Physics, 93: 632-637.

ECHEGOYEN, Y., FABRA, M., CASTRO-MAYORGA, J., CHERPİNSKİ, A. and LAGARON, J., 2017. High throughput electro-hydrodynamic processing in food encapsulation and food packaging applications. Trends Food Sci. Technol., 60: 71-79.

FAROOQI, M. M. H. and SRIVASTAVA, R. K., 2019. Effect of annealing temperature on structural, photoluminescence and photoconductivity properties of ZnO thin film deposited on glass substrate by sol-gel spin coating method. Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. APhys. Sci., https://doi.org/10.1007/s40010-019-00648-x.

FORTUNATO, E., 2008. Solar Energy & Solar Cells. 92(12): 1605-1610.

GAO, J., CAO, SH., TAY, Q., LIU, Y., YU, L., YE, K., MUN, P. CH. S., LI, Y., RAKESH, G., LOO, S. CH. J., CHEN, Z., ZHAO, Y., XUE, C. and ZHANG, Q., 2013. Molecule-based water-oxidation catalysts (WOCs): cluster-size dependent dye-sensitized polyoxometalates for visible-light-driven $O_2$ evolution. SCIENTIFIC REPORTS, 3: 1853s.

HAACKE, G., 1976. Journal of Applied Physics. 47: 4086s.

HAFDALLAH, A., 2007. Study of doping of thin layers of ZnO developed by ultrasonic spray. University of Constantine, Master's thesis, Constantine, 50s.

HAN, M., GAO, X., SU, J. Z. and NIE. S., 2001. Nature Biotechnol. 19: 631s.

HASIM, S. N., 2009. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 70(12): 333-338.

HE, R., HOCKING, R. K. and TSUZUKI, T., 2012. Co-doped ZnO nanopowders: Location of cobalt and reduction in photocatalytic activity. Mater. Chem. Phys., 132: 1035-1040.

HE, R., HOCKING, R. K. and TSUZUKI, T., 2012. Local structure and photocatalytic property of sol-gel synthesized ZnO doped with transition metal oxides. J. Mater. Sci., 47: 3150-3158.

IJSEBAERT, J. C., GEERSE, K. B., MARIJNISSEN, J. C., LAMMERS, J. W. J. and ZANEN, P., 2001. Electrohydrodynamic atomization of drug solutions for

inhalation purposes. J. Appl. Physiol. 91(6): 2735-2741.
JIA, T., WANG, W., LONG, F., FU, Z., WANG, H. and ZHANG, Q., 2009. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires. J. Alloys Compd., 484: 410-415.
JANG, J. S., KIM, E. S., CHOI, S. H., KIM, D. H., KIM, H. G. and LEE, J. S., 2012. Synthesis electronic property and photocatalytic applications of mesoporous cobalt-doped ZnS and ZnO nanoplates. Appl. Catal. A: General, 427-428, 106-113.
KAUR, J. and SINGHAL, S., 2014. Facile synthesis of ZnO and transition metal doped ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of methyl orange. Ceram. Int., 40: 7417-7424.
KESKENLER, E. F., DOĞAN, S., TURGUT, G. ve GÜRBULAK, B., 2012. Evaluation of structural and optical properties of Mn-doped ZnO thin films synthesized by sol-gel technique. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 43A: 5089s.
KORSHUNOV, M. A. and SHABANOV, V. F., 2010. Size effects on dynamics of a dibromobenzene lattice. Nanotechnologies in Russia, 5(1–2): 73–77.
KURIAKOSE, S., SATPATI, B. and MOHAPATRA, S., 2014. Enhanced photocatalytic activity of Co doped ZnO nanodisks and nanorods prepared by a facile wet chemical method. Phys. Chem. Chem. Phys., 16: 12741-12749.
LEKIKET, H., 2008. Elabortion and characterization of heterojunction based on thin films of ZnO and ZnS. Universite of Constantine, Master's degree, Constantine, http://www.wfhschem.com/en/web/news_mini.asp?id=237.
LI, X., ZHU, X., JIN, K. and YANG, D., 2020. Study on structural and optical properties of Mn-doped ZnO thin films by sol-gel method. Optical Materials, 100: 109657s, http://www.elsevier.com/locate/optmat.
LIMA, M. K., FERNANDES, D. M., SILVA, M. F., BAESSO, M. L., NETO, A. M., DEMORAIS, G. R., NAKAMURA, C. V., DEOLIVEIRA, A., HECHENLEITNER, A. A. W. and PINEDA, E. A. G., 2014. Co-doped ZnO nanoparticles synthesized by an adapted sol-gel method: Effects on the structural, optical, photocatalytic and antibacterial properties. J. Sol-Gel Sci. Technol., 72: 301-309.
MAHMOOD, M. A., BARUAH, S. and DUTTA, J., 2011. Enhanced visible light photocatalysis by manganese doping or rapid crystallization with ZnO nanoparticles. Mater. Chem. Phys., 130: 531-535.
MARTINU, L. and POITRAS, D., 2000. Plasma deposition of optical films and coatings: A review. J. Vac. Sci. Technol., 18(6): 2619-2645.
MAY, J. W., MA, J., BADAEVA, E. and LI, X., 2014. Effect of excited-state structural relaxation on midgap excitations in $Co^{2+}$-doped ZnO quantum dots. J. Phys. Chem. C., 118: 13152-13156.
MEYERHOFER, D., 1978. J. Appl. Phys., 49(7): 3993s.
NAM, G. M. and KWON, M. S., 2009. Al-doped ZnO via sol-gel spin-coating as a transparent conducting thin film. Journal of Information Display, 10(1) March.
NATSUME, Y. and SAKATA, H., 2000. Thin Solid Films, 372: 30pp.
PANKOVE, J. I., 1975. Optical processes in semiconductors. Dover Publications Inc., New York, 344s.

PENG, Y., QIN, S., WANG, W. S. and XU, A. W., 2013. Fabrication of porous Cd-doped ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and stability. Cryst. Eng. Comm., 15: 6518-6525.

QIU, X., LI, G., SUN, X., LI, L. and FU, X., 2008. Doping effects of $Co^{2+}$ ions on ZnO nanorods and their photocatalytic properties. Nanotechnology, 19: 215703-215710.

RAHAL, A., 2013. Development of conductive glasses by deposition of ZnO on ordinary glasses. University of Eloud, Thesis by Magister, Eloud, 54s.

RAHAL, A., 2013. Elaboration of conductive glasses by deposition of ZnO on ordinary glasses. University of ElOued, Master's degree, ElOued, 57s.

RAJBONGSHI, B. M. and SAMDARSHI, S. K., 2014. ZnO and Co-ZnO nanorods-Complementary role of oxygen vacancy in photocatalytic activity of under UV and visible radiation flux. Mater. Sci. Eng. B: Solid State M., 182: 21-28.

RAMAMOORTHY, K., ARIVANANDHAN, M., SANKARANARAYANAN, K. and SANJEEVIRAJA, C., 2004. Materials Chemistry and Physics, 85: 257s.

REHMAN, S., ULLAH, R., BUTT, A. M. and GOHAR, N. D., 2009. Strategies of making $TiO_2$ and ZnO visible light active. J. Hazard. Mater, 170: 560-569.

REKHA, K., NIRMALA, M., NAIR, M. G. and ANUKALIANI, A., 2010. Structural, optical, photocatalytic and antibacterial activity of zinc xide and manganese doped zinc oxide nanoparticles. Physica B Condens. Matter, 405: 3180-3185.

RUDINA, S., 2011. The study of the optical and structural properties of membranes $Ni_{(1-x)}Zn_xO$, prepared by the thermochemical decomposition method. Diyala University, Master's degree, Diyala, 22pp.

SEFARDJELLA, H., 2015. Opto-electrical properties of thin films of tin dioxide. University 20 August 1955-Skikda, Doctoral thesis, Skikda, 71s.

SHAHMORADI, B., NAMRATHA, K., BYRAPPA, K., SOGA, K., ANANDA, S. and SOMASHEKAR, R., 2011. Enhancement of the photocatalytic activity of modified ZnO nanoparticles with manganese additive. Res. Chem. Intermed., 37: 329-340.

SIVAKUMAR, T., VENKATACHALAM, M., SAROJA, M. and MAHENDRAN, R., 2014. Characterisation of the magnetic property of the cobalt (transition metal) doped with zinc oxide using spin coating technique. Journal of NanoScience and NanoTechnology, Spring Edition, 2(1) ISSN 2279–0381.

SERVI, A. T., GUILLEN-BURRIEZA, E., WARSINGER, D. M., LIVERNOIS, W., NOTARANGELO, K., KHARRAZ, J., ARAFAT, H. A. and GLEASON, K. K., 2017. The effects of iCVD film thickness and conformality on the permeability and wetting of MD membranes. J. Membrane Sci., 523: 470-479.

SOMEKH, R., 1984. The thermalization of energetic atoms during the sputtering process. J. Vac. Sci. Technol., 2(3): 1285-1291.

SÖNMEZOĞLU, S., KOÇ, M. ve AKIN, S., 2012. İnce film üretim teknikleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5): 389-401.

STANIMIROVA, T. J., 2005. Investigation on the structural and optical properties of tin oxide films grown by pulsed laser deposition. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 7: 1335-1340.

STEFENELLI, M., TODT, J., RIEDL, A., ECKER, W., MÜLLER, T., DANIEL, R., BURGHAMMER, M. and KECKES, J., 2013. X-ray analysis of residual stress

gradients in TiN coatings by a Laplace space approach and cross-sectional nanodiffraction: a critical comparison. J. Appl. Crystallogr., 46(5): 1378-1385.
STORHOFF, J. J., ELGHANIAN, R., MUCIC, R. C., MIRKIN, C. A. and LETSINGER. R. L., 1959. J. Am. Chem. Soc., 120(19), 441-449.
SUBRAMANYAM, T. K., SRINIVASULU, B. and UTHANNA, S., 2000. Physical properties of zinc oxide films prepared by Dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures. Crystal Reserch Technology, 35: 1193-1202.
TATON, T. A., 2003. Nature Mater. Bibliography 251, 2: 73s.
TAUNK, P. B., DAS, R., BISEN, D. P. and TAMRAKAR, R. K., 2015. Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin films. Karbala International Journal of Modern Science, (1): 212-222.
TEMEL, S., NEBİ, M. ve PEKER, D., 2017. Sol-gel döndürerek kaplama tekniği ile saydam iletken ZnO ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu. GU J Sci, Part C, 5(3): 51-59, dergipark.gov.tr/http-gujsc-gazi-edu-tr.
THENNARASU, G. and SIVASAMY, A., 2013. Metal ion doped semiconductor metal oxide nanosphere particles prepared by soft chemical method and its visible light photocatalytic activity in degradation of phenol. Powder Technol., 250: 1-12.
ULLAH, R. and DUTTA, J., 2008. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. J. Hazard. Mater., 156: 194-200.
VIJAYAPRASATHA, G., MURUGANA, R., RAVIA, G., MAHALINGAMB, T. and HAYAKAWA, Y., 2014. Characterization of dilute magnetic semiconducting transition metaldoped ZnO thin films by sol-gel spin coating method. Applied Surface Science, 313: 870–876, www.elsevier.com/locate/apsusc.
VOICU, G., OPREA, O., VASILE, B. S. and ANDRONESCU, E., 2013. Photoluminescence and photocatalytic activity of Mn-doped ZnO nanoparticles. Dig. J. Nanomater. Bios., 8: 667-675.
WANG, J. X., SUN, X. W., YANG, Y., LEE, Y. C., TAN, O. K. and VAYSSIERES, L., 2006. Nanotechnology, 17: 462-471.
WANG, J. D., LIU, J. K., TONG, Q., LU, Y. and YANG, X. H., 2014. High degradation activity and quantity production of aluminum-doped zinc oxide nanocrystals modified by nitrogen atoms. Ind. Eng. Chem. Res., 53: 2229-2237.
WU, C., SHEN, L., ZHANG, Y. C. and HUANG, Q., 2011. Solvothermal synthesis of Cr-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity. Mater. Lett., 65: 1794-1796.
XIAO, Q. and OUYANG, L., 2009. Photocatalytic photodegradation of xanthate over $Zn_{1-x}Mn_xO$ under visible light irradiation. J. Alloys Compd., 479: L4-L7.
XIAO, Q., ZHANG, J., XIAO, C. and TAN, X., 2007. Photocatalytic decolorization of methylene blue over $Zn_{1-x}Co_xO$ under visible light irradiation. Mater. Sci. Eng. B: Solid State M., 142: 121-125.
XIE, Q., LIU, X. and LIU, H., 2020. Fastly steady UV response feature of Mn-doped ZnO thin films. Superlattices and Microstructures, 139: 106391, www.elsevier.com/locate/superlattices.
XU, C., CAO, L., SU, G., LIU, W., QU, X. and YU, Y., 2010. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders. J. Alloys Compd., 497: 373-376.

YAHMADI, B., KAMOUN, O., ALHALAILI, B., ALLEG, S., VIDU, R. and TURKI, N. K., 2020. Physical investigations of (Co,Mn) Co-doped ZnO nanocrystalline films. Nanomaterials, 10: 1507; doi:10.3390/nano10081507.

YANG, Y., LI, Y., ZHU, L., HE, H., HU, L., HUANG, J., HU, F., HE, B. and YE, Z., 2013. Shape control of colloidal Mn doped ZnO nanocrystals and their visible light photocatalytic properties. Nanoscale, 5: 10461-10471.

YOUSEFI, M., AZIMIRAD, R., AMIRI, M. and MOSHFEGH, A. Z., 2011. Effect of annealing temperature on growth of Ce-ZnO nanocomposite thin films: X-ray photoelectron spectroscopy study. Thin Solid Films, 520: 721-725.

YOUSSEF, L., 2011. Elaboration and characterization of conductive and transparent thin layers for Tco/Zns/Cis type solar cells. Oran University of Science and Technology, Master's thesis, Oran, 74s.

ZHAO, J., ZHAO, X. J., NI, J. M. and TAO, H. Z., 2010. Structural electrical and optical properties of p-type transparent conducting $SnO_2$: Al film derived from thermal diffusion of Al/$SnO_2$/Al multilayer thin films. Acta Materialia, 58: 6243- 62.